

Modul za sprotno diagnostiko PEM gorivnih celic

Andrej Debenjak¹, Bojan Musizza¹, Matej Gašperin^{1,2}, Janko Petrovčič^{1,3}

¹**Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana**

²**Zahodnočeska univerza Plzen, Fakulteta za elektrotehniko/RICE, Plzen, Češka**

³**Center odličnosti nizkoogljične tehnologije – CO NOT, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana
andrej.debenjak@ijs.si**

PEM fuel cell diagnostic module

PEM fuel cells are an emerging technology for environment-friendly electric power conversion. The PEM fuel cells are utilizable in various stationary and transportation applications. They can be used in personal vehicles, light-weight machinery and interruptible or emergency power supplies. Despite all the technology's advantages, the PEM fuel cells have not yet find their way into applications of mass-production as would be expected. The reasons for the situation can be found in insufficient reliability and durability of the PEM fuel cells, where the main issues are connected with water management faults. One way to address the problem is by using diagnostics tools in order to detect cell flooding and membrane drying through measuring fuel cell's impedance. This paper presents an in-house developed diagnostic module, which provides the means for measurements of individual cell's voltage inside larger PEM fuel cell stack. The measurements are further used inside electrochemical impedance spectroscopy diagnostics method, which provides the final information about possibly present faults.

Kratek pregled prispevka

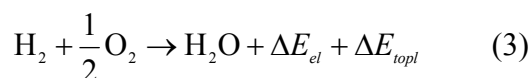
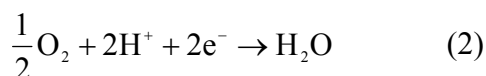
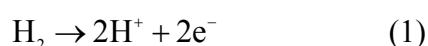
PEM gorivne celice so prodirajoča tehnologija, ki omogoča okolju prijazno generiranje električne energije. Zanimive so za uporabo tako v transportnih kot tudi stacionarnih aplikacijah, kot so osebna prevozna sredstva, delovni stroji manjših moči in sistemi za brezprekinitveno napajanje. Kljub njihovim prednostim se PEM gorivnih celic v komercialnih aplikacija še vedno ne uporablja tako množično, kot bi se pričakovalo. Razloge za to gre iskati predvsem v njihovi zanesljivosti delovanja, kjer eno izmed večjih težav predstavljajo napake povezane s stanjem vlažnosti znotraj gorivnih celic. Rešitev opisanega problema se skriva v uporabi diagnostike, ki omogoča odkrivanje poplavljenosti gorivnih celic in izsušenosti PEM membran s pomočjo merjenja impedance. Prispevek predstavlja razviti diagnostični modul, ki omogoča zajem ustreznih meritev napetosti celic, katere se na podlagi diagnostične metode elektrokemične impedančne spektroskopije obdela in v končni fazi pridobi informacijo o prisotnosti napak povezanih s stanjem vlažnosti.

1 Uvod

Vodikove gorivne celice so elektrokemične naprave, ki vezano kemično energijo vodika neposredno pretvarjajo v električno energijo z visokim izkoristkom. Tekom delovanja gorivnih celic se porabljata vodik in kisik ter kot edini produkt nastaja voda. Zaradi tega jih uvrščamo med okolju prijazne načine pridobivanja električne energije.

Izmed več vrst gorivnih celic predstavljajo gorivne celice s protonsko prevodno membrano (PEM gorivne celice) najprimernejšo alternativo današnjim motorjem z notranjim izgorevanjem. Za uporabo v raznoraznih stacionarnih in transportnih aplikacijah manjših moči do 100 kW jih delajo zanimive njihove lastnosti kot so nizka obratovalna temperatura, tiho delovanje, kratki zagonski in ustavitveni časi ter visoka specifična gostota moči.

Najpomembnejši del PEM gorivne celice je ravno PEM membrana, ki je hkrati protonski prevodnik za vodikove protone in električni izolator, pri čemer mora biti membrana, zato da pravilno deluje, ustrezno navlažena [1]. Elektrokemične reakcije, ki potekajo na anodi (oksidacija vodika) in katodi (redukcija kisika) PEM gorivne celice opisujeta enačbi (1) in (2). Enačba (3) pa opisuje celotno redox elektrokemično reakcijo.



Kljub vsem dobrim lastnostim in prednostim PEM gorivnih celic, se le-te še vedno ne uporabljajo v aplikacijah vsakodnevnne uporabe tako množično, kot bi bilo pričakovati. To pa zato, ker se tehnologija PEM gorivnih celic še vedno sooča s težavami povezanimi z zagotavljanjem zanesljivosti delovanja in vzdržljivosti [2]. Vzrok težav gre iskati predvsem v množici možnih napak, ki se lahko zgodijo znotraj celice tekom delovanja. Dogodijo se lahko napake kot so:

- pomanjkanje reagenta na anodni ali katodni strani,
- lokalno uničenje PEM membrane s čimer lahko vodik in kisik prideta v neposreden stik,
- električni kratek stik,
- lokalno preveliko povečanje temperature ali preveč agresivno odvajanje nastale vode, ki vodita v izsušitev PEM membrane in
- poplavljanje plinskih kanalčkov za dovod reagentov, zaradi neučinkovitega odvajanja vode.

Vse našteje napake se navzven odražajo z bolj ali manj znižano izhodno napetostjo. Ker se torej napake navzven manifestirajo z istim pojavom je odkrivanje in diagnosticiranje vrste napake le na podlagi napetosti v večini primerov neučinkovita – odpravimo lahko le resnejše okvare kot sta raztrgana membrana ali električni kratek stik, kar pomeni, da lahko takšne vrste diagnostiko uporabimo za zaznavanje kritičnih okvar in varnostno zaustavitev sistema. Ne moremo pa je uporabljati za odkrivanje napak, ki sicer ne vodijo v uničenje celic, vseeno pa drastično vplivajo na kvaliteto delovanja gorivnih celic. Takšni dve napaki sta izsuševanje PEM membran in poplavljanje gorivnih celic.

Kot je že bilo omenjeno, mora biti PEM membrana dovolj navlažena, da omogoča protonsko prevodnost. Za optimalno delovanje bi bilo torej potrebno spremljati vlažnost le-te in z regulacijskim sistemom poskrbeti, da se vlažnost membrane neprestano nahaja znotraj optimalnih vrednosti. Na žalost neposredno merjenje vlažnosti membrane ni izvedljivo, zato se za ocenjevanje stanja v celicah (ali je membrana preveč izsušena, oziroma je prišlo do poplavljanja) uporablja napredna diagnostika, ki zagotavlja sistemu vodenja ustrezne informacije.

Za izvajanje diagnostike na PEM gorivnih celicah je potrebna ustrezna merilna oprema, katera je podvržena marsikaterim omejitvam, če jo želimo uporabljati v komercialnih aplikacijah. V tem prispevku je predstavljen diagnostični modul za PEM gorivne celice, ki omogoča izvajanje meritev primerne za

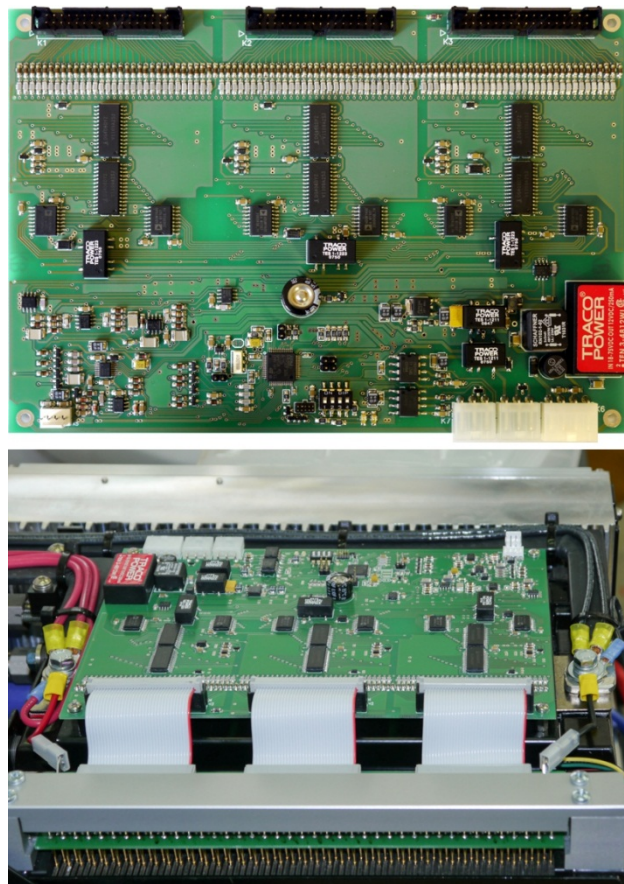
sofisticirane diagnostične metode, katere omogočajo diagnosticiranje več vrst napak. Poleg samega modula prispevek podaja tudi primer izvedenih meritev na realnem sistemu s PEM gorivnimi celicami.

2 Diagnostični modul

V nasprotju z laboratorijskimi meritvami, kjer je navadno potrebno meriti le napetost samostojne celice, je pri komercialno orientiranih aplikacijah s PEM gorivnimi celicami potrebna takšna merilna oprema, ki je zmožna meriti napetosti vseh posameznih celic znotraj večjega sklada, tipično sestavljenega iz nekaj deset gorivnih celic. Na trgu razpoložljiva namenska (laboratorijska) oprema za merjenje napetosti celic znotraj večjih skladov omogočajo takšne meritve, kljub temu pa uporabljene konstrukcijske rešitve in merilni koncepti zaradi previsoke cene niso primerni za uporabo v komercialnih aplikacijah [3]. Poleg tega so zahteve glede zanesljivosti, velikosti in teže, v primeru komercialnih aplikacij veliko strožje. Z namenom, da bi izpolnili te zahteve, proizvajalci merilne opreme uporabljajo konstrukcijske rešitve, pri katerih se meri le skupne napetosti dveh ali več sosednjih celic z dokaj nizko resolucijo [4]. Takšen pristop je sicer učinkovit v primeru, ko je potrebno zaznati večje napake oziroma okvare, ampak popolnoma odpove, ko je potrebna nekoliko bolj detajlna informacija o trenutnem stanju sklada ali v primeru ko bi bilo potrebno izvesti meritve za kakršnokoli bolj sofisticirano diagnostično metodo.

Z razvojem merilne opreme – diagnostičnega modula za PEM gorivne celice so bile odpravljene vse prej naštete pomanjkljivosti trenutno na trgu dostopne merilne opreme. Razviti diagnostični modul, ki je prikazan na sliki 1, je nizkocenovna in splošno namenska merilna in diagnostična oprema, ki omogoča natančne diagnostične meritve napetostnih signalov znotraj sklada, ki ga sestavlja do 90 PEM gorivnih celic.

Najzahtevnejši problem pri merjenju napetosti posameznih celic znotraj večjega sklada je povezan z visokim sofaznim



Slika 1: Diagnostični modul za PEM gorivne celice. Zgoraj samostojno tiskano vezje, spodaj primer priključitve na sklad gorivnih celic.

potencialom, kateri je glavni krivec za kompleksnost in posledično visoko ceno trenutno dostopne laboratorijske opreme. Na trgu dostopen sklad s PEM gorivnimi celicami je tipično sestavljen iz od 50 do 100 serijsko vezanih celic, kar pomeni da je celotna napetost s tokom neobremenjenega sklada med 60 in 120 V. Tako visoka sofazna napetost pa omejuje uporabo integriranih vezij z multiplekserji, katerih najvišja dovoljena pripeta sofazna napetost ne sme prekoračiti 44 V. Z namenom, da se obide to omejitev integriranih multiplekserjev je vhodna stopnja diagnostičnega modula zasnovana s pomočjo treh parov multiplekserjev, izmed katerih je vsak par nadalje povezan z diferencialnim ojačevalnikom. Pari multiplekserjev so s stališča napetostnih razmer postavljeni en nad drugim tako, da vsak par plava na za eno tretjino celotne napetosti sklada višjem napetostnem potencialu od spodnjega para. Tako je

maksimalna pritisnjena napetost na posamezen multiplekser 36 V. Konstruktivna rešitev s pari multiplekserjev je uporabljena z namenom, da se razpolovi potrebno število multiplekserjev, diferencialnih ojačevalnikov in AD pretvornikov ter posledično zniža cena. Elementi, ki dejansko opravijo s sofazno napetostjo so diferencialni ojačevalniki, kateri izločijo sofazno komponento ter diferencialne signale pretvorijo v enopolne (single-ended), primerne za AD pretvorbo.

Diagnostični modul lahko obratuje v enem izmed dveh različnih načinov. Prvi način – nadzorni način omogoča preprosto spremljanje vseh napetosti celic znotraj sklada, drugi način – diagnostični način pa omogoča natančno merjenje sprememb v napetosti posamezne celice sklada.

V nadzornem načinu je mogoče spremljati absolutne vrednosti napetosti vseh posameznih celic znotraj sklada sestavljenega iz do 90 celic. V tem načinu je resolucija napetostnih meritev 0,8 mV, pri čemer se meritve osvežujejo na 400 ms. Poleg meritev napetosti posameznih celic, diagnostični modul omogoča tudi meritev napetosti in toka celotnega sklada z resolucijama 24 mV in 10 mA, pri čemer se za merjenje toka uporablja tokovni pretvornik s Hallovim pojavom.

Nadzorni način je torej primeren za nezahtevno spremljanje napetosti gorivnih celic, s pomočjo katerega lahko sklepamo na trenutno stanje sistema in odkrivamo večje napake, ki se lahko zgodijo tekom delovanja (npr. nezadostna količina reagentov, uničena membrana, kratek stik...). Za ta namen je pridobljene podatke moč prenesti na zunanjo napravo (npr. namizni računalnik, nadzorniški terminal ali regulator) preko CAN ali RS-485 povezave. Poleg pošiljanja surovih podatkov, diagnostični modul v primeru, ko je nanj priključen industrijski nadzorniški terminal, simulira delovanje PLC krmilnika in s tem terminalu omogoča, da samostojno dostopa do podatkov o celicah. Primer takšnega delovanja je na sliki 3, kjer se na HMI terminalu prikazuje trenutni napetostni profil celotnega sklada.



Slika 3: Prikaz napetosti PEM gorivnih celic večjega sklada na HMI terminalu.

V drugem načinu, diagnostični modul omogoča meritve primerne za bolj sofisticirane diagnostične metode, ki omogočajo odkrivanje napak, ki jih samo s spremljanjem napetosti ni mogoče odkriti. Bolj natančno, diagnostični modul je namensko prilagojen opravljanju meritev, ki jih zahteva metoda EIS. EIS diagnostika temelji na preciznih meritvah sprememb v napetosti in toku gorivne celice, zato sta potrebni visoka resolucija in frekvenca vzorčenja meritev [5, 6]. Visoka resolucija je potrebna, ker amplituda superponirane vzbujaalne komponente, ki je edina relevantna za metodo EIS, znaša le nekaj mV. Prav tako je tudi visoka frekvenca vzorčenja povezana s superponirano komponento, katere frekvence segajo do nekaj 100 Hz.

V diagnostičnem načinu, diagnostični modul doseže visoko resolucijo tako, da se vhodni signali dodatno analogno obdelajo, preden so posredovani na AD pretvornik. Tako se celotni napetosti celice najprej analogno odšteje enosmerno komponento, preostali del pa analogno ojači s faktorje 10. Tako obdelan signal je nato posredovan AD pretvorniku, ki v zadnjem koraku poskrbi za pretvorbo.

V diagnostičnem načinu se meritve napetosti posamezne celice znotraj sklada izvajajo s frekvenco vzorčenja 5 kHz, pri čemer se sočasno zajema napetosti treh individualnih celic in napetost ter tok celotnega sklada. Resolucija meritev napetosti celic je v primeru diagnostičnega načina 80 μ V, resoluciji meritve

napetosti in toka celotnega sklada pa sta enaki kot pri nadzornem načinu.

Zaradi velike količine zajetih podatkov v primeru diagnostičnega načina, je podatke na zunanjo napravo moč prenašati le s pomočjo CAN povezave, ki se hkrati uporablja tudi za upravljanje diagnostičnega modula. Modul sprejema ukaze o tem v katerem načinu naj deluje ter na katerih celicah znotraj sklada naj izvaja meritve.

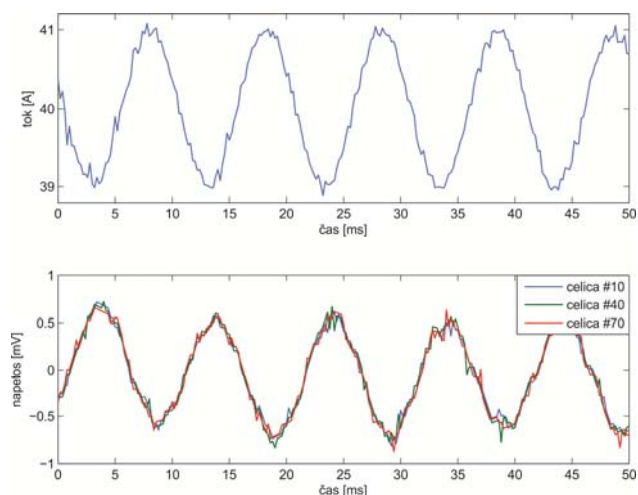
Diagnostični modul poleg merilnih zmogljivosti ponuja tudi možnost za obdelavo podatkov in izvajanje diagnostičnih algoritmov na vgrajenem mikrokontrolerju z jedrom ARM M3.

3 Primer diagnostičnih meritev

Predstavljeni diagnostični modul je bil primarno zasnovan za izvajanje diagnostike s pomočjo metode EIS. Jedrna ideja metode je, da na podlagi meritev impedančne gorivne celice lahko sklepamo na to, kaj se znotraj celice dogaja – celica normalno obratuje, je njena membrana preveč izsušena ali je celica poplavljenjena [5, 7]. Da lahko pridobimo impedanco celice, je to potrebno ustrezno vzbuhati ter pri tem posneti vzbuhalni signal in odziv. Celice je potrebno v primeru EIS diagnostike vzbuhati z ustreznim tokovnim signalom, sama celica pa se na to vzbuhanje odzove z ustreznim napetostnim odzivom. Zaradi preproste nadaljnje obdelave se kot vzbuhalne signale uporablja sinusne signale, ki jih je potrebno superponirati na enosmerni odjemni tok celice.

Diagnostične meritve so bile izvedene na večjem skladu sestavljenem iz 80 PEM gorivnih celic. Sklad je bil povezan na elektronsko breme, katero nam je omogočilo upravljanje odjemnega toka in superponiranje vzbuhalnega signala. Diagnostični modul je bil povezan na namizni računalnik, s pomočjo katerega smo upravljali sam modul in na katerega smo prenašali podatke meritev za nadaljnjo obdelavo, saj na modul trenutno še ni implementiranih algoritmov obdelave signalov in diagnostike.

Tekom samega poskusa smo meritve opravljali na treh celicah znotraj sklada. Na podlagi predhodnih ugotovitev smo sklad vzbuhati s sinusnimi signali frekvenc 10, 30, 100 in 300 Hz [8]. Vrednost enosmerne komponente odjemnega toka je bila 40 A, pri čemer je bila amplituda superponirane sinusne komponente 1 A. Primer zajetih signalov je predstavljen na sliki 4, iz katere je razvidno tudi, da je napetostni odziv celice v območju nekaj milivoltov. Z namenom, da pridobimo impedanco celic pri normalnih obratovalnih pogojih in pri prisotnih napakah izsušenosti oziroma poplavljenosti, smo tekom poskusa načrtno izvali nastanek omenjenih napak. Izsuševanje smo dosegli tako, da smo celici dovajali le popolnoma suh zrak. V nasprotnem primeru pa smo poplavljanje izvali tako, da smo celici dovajali popolnoma vlažen zrak.



Slika 4: Meritve toka celotnega sklada in sprememb v napetosti treh gorivnih celic znotraj sklada.

Pridobljene meritve smo nato obdelali tako, da smo pridobili posamezne impedančne vrednosti. Posamezne signale je potrebno najprej ustrezno predobdelati, nato pa s pomočjo FFT transformacije signale preslikamo v frekvenčni prostor, kjer nato na preprost način izračunamo vrednost impedanče. Natančen postopek obdelave in izračuna je predstavljen v [8].

Rezultati meritev so predstavljeni na sliki 5, kjer so horizontalno predstavljeni rezultati posamezne celice, vertikalno pa so predstavljeni

rezultati vseh treh celic pri isti frekvenci vzbujanja. Posamezne barve in oblike točk ponazarjajo pri katerih pogojih je bila meritve opravljena: črni krogi ponazarjajo meritve pri normalno obratujočem skladu, rdeče zvezdice ponazarjajo meritve pri prisotnem izsuševanju in modri križci ponazarjajo meritve pri prisotnem poplavljanju.

Dobljeni rezultati dokazujejo dve pomembni zadevi. Prvič, razvidno je, da je diagnostični modul zmožen opravljati dovolj natančne meritve, ki jih zahteva metoda EIS in s tem izpolnjuje zastavljene zahteve. In drugič, iz slike 5 je jasno vidno, da je na podlagi vrednosti impedance moč diagnosticirati napaki poplavljanja in izsuševanja. Kljub vsemu je potrebno omeniti, da je diagnosticiranje izsuševanja veliko zahtevnejše od diagnosticiranja poplavljanja, saj ima očitno izsuševanje precej manjši vpliv na impedanco od poplavljanja in se zato impedančne meritve precej prekrivajo v primeru normalno delujočih celic in izsušenih celic. Hkrati pa je diagnosticiranje izsuševanja s stališča zaščite celic pred mehanskimi okvarami veliko pomembnejše, saj v nasprotju s poplavljanjem, izsuševanje lahko vodi v mehanske okvare.

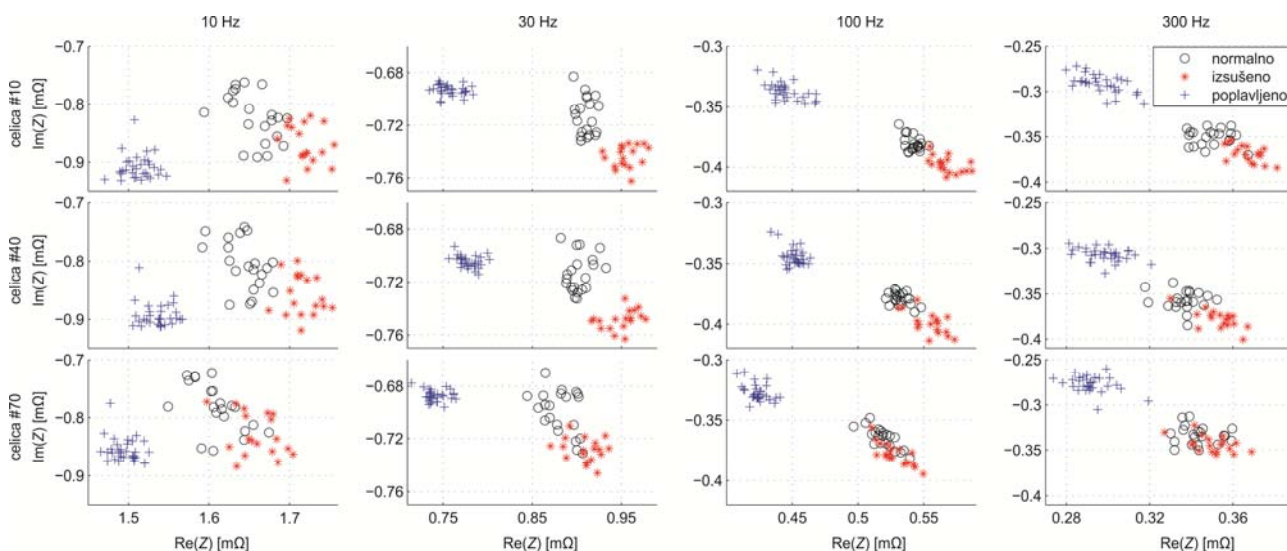
4 Zaključek

Za izboljšanje zanesljivosti delovanja PEM gorivnih celic, ki je en izmed glavnih zaviralcev prodora PEM tehnologije v komercialne aplikacije, so nujne rešitve na področju diagnosticiranja in odpravljanja napak, ki se dogajajo tekom obratovanja celic. Zaradi tega je bil razvit diagnostični modul za PEM gorivne celice, ki je predstavljen v tem prispevku.

Diagnostični modul je bil zasnovan tako, da omogoča več načinov diagnostičnih meritev. Hkrati, kar je s stališča komercialne uporabe izredno pomembno, je njegova cena neprimerljivo nižja od trenutno dostopne ostale diagnostične opreme za PEM gorivne celice.

Diagnostični modul trenutno omogoča le izvajanje meritev, ne omogoča pa obdelave signalov in izvajanja diagnostičnih algoritmov. Te funkcionalnosti bo potrebno v prihodnosti implementirati v programsko kodo diagnostičnega modula, saj lahko le tako na koncu dobimo popolnoma funkcionalen in samostojen diagnostični modul.

Na podlagi poskusnih meritev smo dokazali, da je diagnostični modul ustrezno zasnovan in



Slika 5: Impedance treh celic pri frekvencah vzbujalnega signala 10, 30, 100 in 300 Hz v primeru normalo obratujočega sklada (črni krogi) ter v primeru prisotnega izsuševanja (rdeče zvezdice) in poplavljanja (modri križci).

da omogoča opravljanje meritev, ki jih zahteva metoda EIS, pri čemer smo se posvetili diagnosticiranju napak izsuševanja in poplavljanja. Pri tem smo prišli do zaključka, da je s pomočjo diagnostičnega modula in metode EIS mogoče diagnosticirati poplavljanja in izsuševanje.

V nadaljevanju dela bo potrebno razviti odločitveni algoritem, ki bo poskrbel za pravilno odločitev, če se je napaka zares zgodila. Le-tega pa bo nadalje potrebno skupaj z obdelavo signalov in izračunom impedance implementirati v programsko opremo diagnostičnega modula.

5 Literatura

- [1] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier, 2005.
- [2] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *Journal of Power Sources*, 184(1), str. 104-119, 2008.
- [3] S. Wasterlain, D. Candusso, F. Harel, D. Hissel, X. François, Development of new test instruments and protocols for the diagnostic of fuel cell stacks, *Journal of Power Sources*, 196(12), str. 5325-5333, 2011.
- [4] M. Vale, B. Epp, B. Masse, N.I. Joos, Fuel Cell Voltage Monitoring System and Associated Electrical Connectors, US Patent, no. US2005/0215124, 2005.
- [5] X. Yuan, H. Wang, J. Sun and J. Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis – A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17), str. 4365-4380, 2007.
- [6] X. Z. Yuan, C. Song, H. Wang and J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications*, Springer, London, 2010.
- [7] J.M. Le Canut, R. M. Abouatallah and D. A. Harrington, Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by EIS, *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5), str. A857-A864, 2006.
- [8] A. Debenjak A, M. Gašperin, B. Pregelj, M. Atanasijević-Kunc, J. Petrovčič, V. Jovan, Detection of flooding and drying inside a PEM fuel cell stack, *Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering*, 59(1), str. 56-64, 2013.