

ФЛУКТУАЦИОННО-ШУМОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.С. Денисов

Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева-КАИ
Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 10

Аннотация. В работе рассматриваются оригинальные методы неразрушающего контроля и диагностики твердополимерных водородных топливных элементов. Показано, что большим потенциалом обладают методы, основанные на анализе релаксационных откликов на слабые возмущения режимов работы и флукуационно-шумовых процессов, наблюдающихся в процессе естественного функционирования водородных топливных элементов. Предложенные методы позволяют диагностировать критические режимы увлажнения мембранно-электродного блока, неравномерное распределение тока по поверхности мембраны, а также оценивать особенности протекания физико-химических процессов. Показана перспективность применения искусственных нейронных сетей для повышения точности контроля и диагностики.

Ключевые слова: флукуации, электрический шум, релаксационный процесс, топливный элемент, твердый полимерный электролит, неразрушающий контроль, диагностика

1. Введение

Высокие удельная мощность и КПД, возможность запасаения энергии во внешних резервуарах и экологичность процессов ее преобразования определяют возрастающую востребованность водородных твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) в области портативных, мобильных и стационарных источников электрической энергии. Одним из основных факторов, ограничивающих расширение области и объема их приложений, является необходимость повышения надежности и срока службы. Для решения этой проблемы требуется обеспечить получение достоверной информации об особенностях внутренних физико-химических процессов и техническом состоянии компонентов. Такая информация позволит обнаруживать на ранних этапах развитие критических режимов работы и ускорение процессов деградации. Системы контроля и диагностики ТПТЭ традиционно строятся на анализе поляризационной кривой [1] и электрохимической импедансной спектроскопии [1, 2-5]. При этом измерение поляризационной кривой и частотной характеристики импеданса сложно осуществлять в режимах функционирования из-за необходимости возмущения работы ТПТЭ, дороговизны соответствующего аппаратного обеспечения. Дополнительным требованием является необходимость повышения оперативности получения диагностической информации для реализации более эффективных систем управления режимами работы ТПТЭ. Известный метод прерывания тока [1] удовлетворяет большинству указанных выше требований, но имеет ограниченную информативность, позволяющую оценивать только сопротивление полимерной мембраны.

В настоящее время для решения поставленной задачи наиболее перспективны методы на основе анализа релаксационных [6-9] и флукуационно-шумовых [10-15] характеристик. Исследованию диагностических возможностей и особенностей применения этих методов посвящена данная статья.

2. Контроль топливных элементов по релаксационным характеристикам

Из теории электрических цепей известно, что отклик линейной системы на скачкообразное воздействие по своей информативности эквивалентен частной характеристике импеданса. Однако, измерение такого отклика позволяет упростить систему возбуждения особенно для мощных электрохимических источников энергии. Развитие соответствующего подхода позволит удешевить и уменьшить массогабаритные характеристики системы контроля и диагностики. Показано, что анализ отклика системы на ступенчатое воздействие позволяет оценивать импеданс электрохимических систем [16]:

$$\dot{Z}(j\omega) = \frac{\text{FFT}(w(t)u(t))}{\text{FFT}(w(t)i(t))}, \quad (1)$$

где FFT – быстрое преобразование Фурье, $w(t)$ – оконная функция. Анализ полученных для модельной системы ферри-ферроцианид: $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в эквимольной концентрации 25 моль/м^3 с фоновым электролитом K_2SO_4 300 моль/м^3 и платиновым рабочим электродом площадью $0,03 \text{ см}^2$ (рис. 1) показывает, что при использовании коммерчески доступных аппаратных средств возможно изготовление встроенных систем оценки импеданса с погрешностью менее 3% [17].

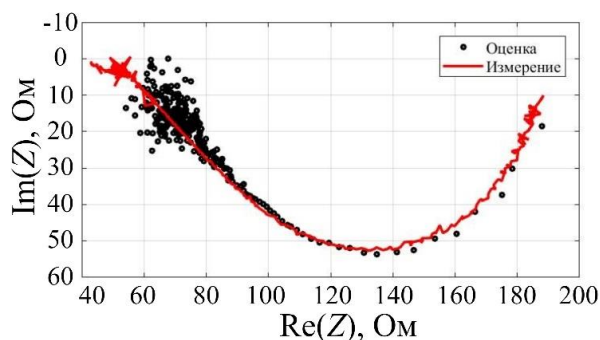


Рис. 1. Годограф частотной характеристики импеданса модельной ячейки твердполимерного топливного элемента, измеренной посредством предложенной методики анализа отклика на широкополосное воздействие

Экспериментальное исследование импедансных характеристик ТПТЭ подтвердило их высокую чувствительность к режимам работы и техническому состоянию. Например, на рис. 2 показаны частотные характеристики импеданса при изменении температурных режимов и давления в газотранспортных каналах мембранно-электродного блока.

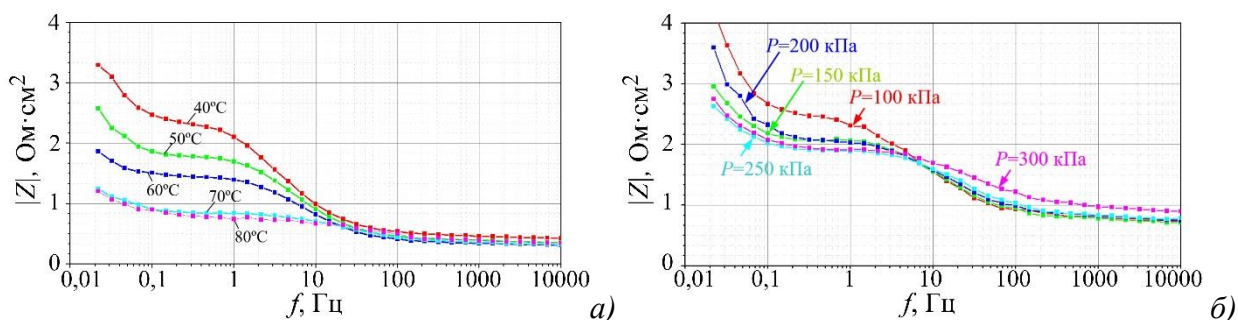


Рис. 2. Модули частотных характеристик импеданса твердполимерных ТЭ $|Z_{\text{FC}}(f)|$ при изменении температуры T_{FC} (а) и давления газообразных реагентов P (б)

Одним из наиболее эффективных способов интерпретации импедансных характеристик является идентификация параметров малосигнальной электрической эквивалентной схемы [18]. Наиболее распространена схема Рэндлса-Эршлера. При этом одним из основных технических вызовов является сложность формирования высокоточного воздействующего сигнала высокой мощности, что приводит к существенному удорожанию измерительного оборудования. Кроме того, требуется повысить оперативность получения диагностической информации.

Преодоление этих недостатков и повышение эксплуатационных характеристик систем контроля и диагностики может быть обеспечено посредством анализа релаксационных процессов (рис. 3) [8, 19], вызванных скачкообразным изменением тока или напряжения ТПТЭ. Такой подход позволяет снизить требования к измерительной аппаратуре вследствие упрощения воздействующего сигнала, а также повысить оперативность посредством использования широкополосных сигналов. Соответствующий подход был опробован на литиевых электрохимических источниках тока (ЭХИТ) из-за их доступности и схожести физико-химических процессов.

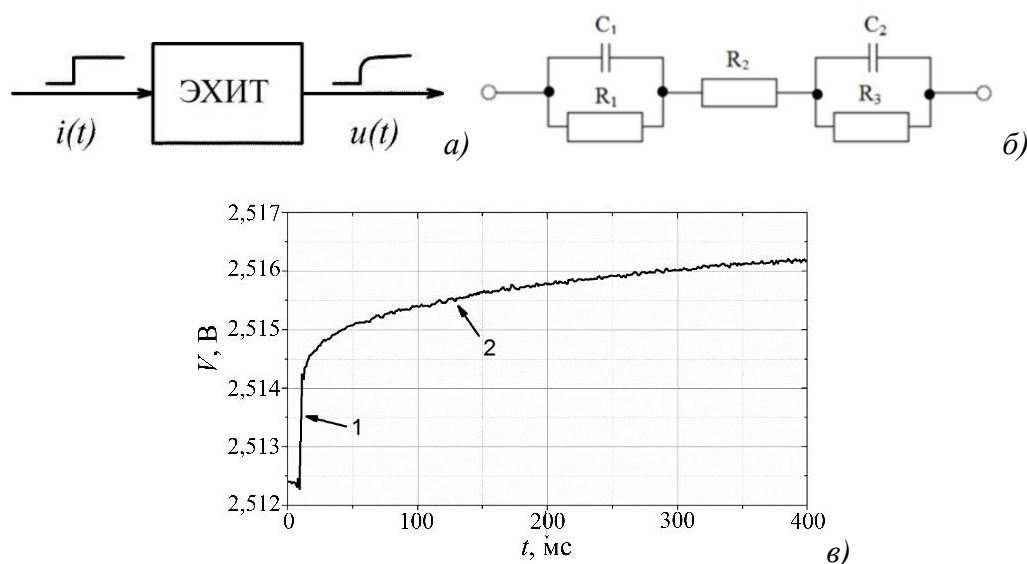


Рис. 3. Формирование релаксационного процесса ЭХИТ (а), пример эквивалентной схемы для его описания (б) и типовая временная зависимость (в)

Для обработки релаксационного сигнала (рис. 3, в) показана возможность реализации вычислительно эффективного алгоритма идентификации параметров упрощенной эквивалентной схемы в форме RC-цепи второго порядка (рис. 3, б), включающего в себя двухэтапную компьютерную подгонку двухэкспоненциальной модели переходного процесса и решение системы линейных уравнений [19]. Такой подход позволяет получить параметры, характеризующие особенности протекания физико-химических процессов в электрохимических источниках тока, такие как сопротивление электролита и сопротивление, характеризующее интегральный вклад процессов диффузии и переноса зарядов, а также емкость двойного электрического слоя. Усложнение модели, например, использование схемы Рэндлса-Эршлера позволит получать более точные оценки технического состояния и процессов в ТПТЭ. Предложенные технические решения могут найти свое применение в перспективных средствах контроля и диагностики электрохимических источников тока.

3. Контроль топливных элементов по флуктуационно-шумовым характеристикам

Особенность рассмотренных выше методов контроля на основе анализа релаксационных процессов предусматривает этап воздействия на анализируемую систему в форме скачкообразного изменения тока или напряжения. Еще одним вариантом совершенствования этого метода является использование естественных флуктуаций тока и напряжения ТПТЭ, наблюдающихся в процессе их функционирования:

$$V_{TЭ} = V_0 + u(t), I_{TЭ} = I_0 + i(t). \quad (1)$$

Проведенные экспериментальные исследования электрических флуктуаций и шумов ТПТЭ в различных режимах работы позволили установить [13, 20] их фликкер-шумовой характер (рис. 4) и сильную зависимость от технического состояния и режимов работы. Анализ спектральных характеристик этих стохастических сигналов позволяет обнаруживать критические режимы работы такие как: избыточное или недостаточное увлажнение мембранно-электродного блока, неравномерная плотность тока, неправильный подбор стехиометрических соотношений и другие.

В ходе экспериментальных исследований [21, 22] было установлено, что наиболее информативный и удобный для измерения частотный диапазон расположен в полосе 0,1-100 Гц. На более высоких частотах флуктуационный сигнал имеет малую амплитуду из-за шунтирующего действия емкости двойного электрического слоя, а использование более низкочастотных сигналов требует увеличения продолжительности измерительных процедур и приводит к снижению оперативности принятия диагностических решений. Для идентификации источников изменения спектральных флуктуационно-шумовых характеристик и, как следствие, решения задачи диагностики предлагается использовать информационные признаки в виде среднеквадратического значения флуктуаций напряжения в трех частотных диапазонах: 0,1-1 Гц, 1-10 Гц и 10-100 Гц [20-22].

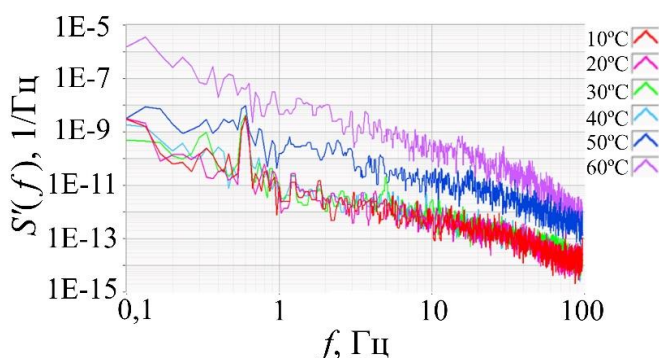


Рис. 4. Спектральная плотность мощности приведенных флуктуаций и шумов $S'(f)$ при изменении температуры катодной системы увлажнения

Экспериментальные исследования [23] позволяют подтвердить применимость использования подхода на основе анализа электрических флуктуаций для контроля и диагностики батарей ТПТЭ (БТПТЭ), являющихся основой большинства соответствующих энергетических систем. Соответствующие исследования были проведены для БТПТЭ из 8 ячеек с общей номинальной мощностью 600 Вт, произведенные СЕА (Commissariat à l'Énergie Atomique), Гренобль, Франция. В процессе работы (рис. 5) на временной зоне T_2 возникла неисправность системы подачи водорода, вызвавшая остановку БТПТЭ и его техническое обслуживание.

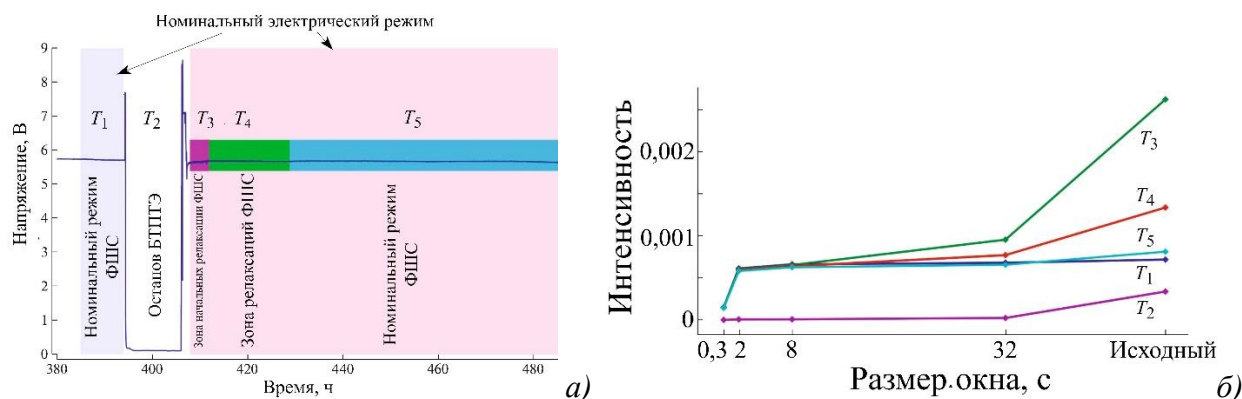


Рис. 5. Временные зоны экспериментального исследования электрических флуктуаций БППЭ (а) и изменение параметров приведенного среднеквадратического отклонения от размера временного окна для различных временных зон (б)

После устранения неисправности наблюдалась релаксация приведенного среднеквадратического отклонения (интенсивности) электрических флуктуаций к своему номинальному значению, наблюдавшемуся до возникновения неисправности. Стоит отметить, что более медленная релаксация соответствует более продолжительным временным окнам анализа. Это можно объяснить тем, что низкочастотные флуктуации демонстрируют более высокую чувствительность к изменениям особенностей протекания физико-химических процессов в ТПЭ.

4. Интеллектуализация систем контроля и диагностики водородных топливных элементов

Большая вариативность режимов работы и сложные диагностические взаимосвязи между техническим состоянием и измеряемыми релаксационными и флуктуационно-шумовыми характеристиками ТПЭ делают актуальным для их описания внедрение современных средств машинного обучения, таких как искусственные нейронные сети [24-26]. При этом вектор входной информации нейронной сети формируется на основе предварительно обработанных (подготовленных) релаксационных и/или флуктуационно-шумовых характеристик, а также параметров, характеризующих текущие режимы работы ТПЭ. Выходной сигнал нейронной сети используется для принятия контролирующих, диагностических или прогностических решений. Подготовка входных и дополнительная обработка выходных данных позволяют упростить нейросетевой алгоритм и повысить унификацию данных.

На основе предложенной структуры интеллектуальной системы диагностики ТПЭ предложен нейросетевой алгоритм для оценки параметров электрической модели ТПЭ по релаксационным характеристикам. Набор данных для обучения нейронной сети формировался программой, написанной на языке Python 3.7. При формировании набора данных использовался диапазон изменения параметров, характерный для реально работающих ТПЭ, используемых в лаборатории PRIME, Университет города Пуатье (Франция). Набор включал в себя релаксационные характеристики с частотой дискретизации 5 кГц и длительностью 10 сек для 10000 различных режимов работы ТПЭ. Поставленная задача была решена посредством классического многослойного перцептрона, оптимальная структура которого, определенная оптимизатором Adam, имеет следующие параметры: коэффициент отсеивания – 0,2; число эпох обучения – 8; число скрытых слоев – 6; число нейронов в слоях: 1000, 1300, 1300, 3000, 2000 и 2300.

Результат проверки работы обученной нейронной сети на тестовых данных для прогноза параметра электрической модели $R2$ [25] показал, что погрешность не превышает 2% (рис. 6, *a*). Высокая точность работы нейросетевого алгоритма идентификации параметров эквивалентной электрической схемы потенциально позволяет реализовывать эффективные средства диагностики технического состояния ТПТЭ в процессе их функционирования.

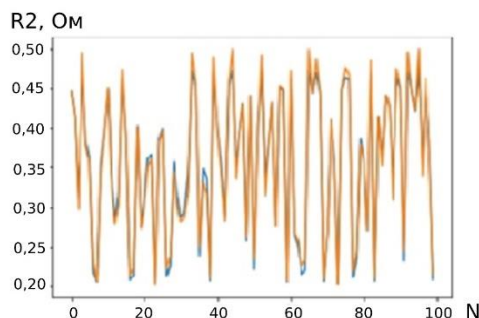


Рис. 6. Идентификация параметра электрической модели $R2$ на основе нейросетевого алгоритма (*a*)

Проведенные исследования [24, 25] показывают высокую эффективность этого подхода для решения задач контроля, диагностики и прогнозирования процессов деградации твердополимерных ТЭ.

4. Заключение

Проведенный обзор оригинальных релаксационных и флуктуационно-шумовых методов оценки технического состояния твердополимерных топливных элементов показал их высокую эффективность и возможность реализации на их основе систем оперативного контроля и диагностики. Предложенный подход к релаксационному контролю ТПТЭ позволяет сократить время получения диагностической информации и требования к измерительной аппаратуре при возрастании вычислительной сложности алгоритмов оценки параметров эквивалентной электрической схемы, являющихся диагностическими признаками технического состояния. Метод флуктуационно-шумовой диагностики позволяет реализовывать технический контроль без воздействия на ТПТЭ, что существенно облегчает построение системы контроля и диагностики для мощных источников электрической энергии.

В обоих предложенных случаях приходится использовать сложные взаимосвязи между измеряемыми характеристиками и техническим состоянием ТПТЭ. Для повышения точности контроля и диагностики показана перспективность внедрения средств машинного обучения. Предложенные в работе подходы могут быть положены в основу систем комплексной диагностики источников электрической энергии на базе твердополимерных топливных элементов.

Список литературы

1. Barbir F. PEM fuel cells: theory and practice. – Academic press, 2012.
2. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review / Yuan X., Wang H., Sun J.C. [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, No. 17. – P. 4365-4380.
3. Characterization of CO tolerance of PEMFC by ac impedance spectroscopy / J. D. Kim, Y. I. Park, K. Kobayashi [et al.] // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 140, No. 3-4. – P. 313-325.
4. Do not forget the electrochemical characteristics of the membrane electrode assembly when designing a Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack / C. Lamy, D. J. Jones, C. Coutanceau [et al.] // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 56, No. 28. – P. 10406-10423.
5. Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance / Z. Tang, Q. A. Huang, F. Zhang [et al.] // Journal of Power Sources. – 2020. – Vol. 468. – P. 228361.
6. Time Domain Diffusion Parameters Identification of Electrochemical Impedance Models Using Fractional Order System / A. Nasser Eddine, B. Huard, J.D. Gabano [et al.] // IFAC-PapersOnLine. – 2018. – Vol. 51, Iss. 15. – P. 377-382.
7. Giner-Sanz J. Montecarlo Based Quantitative Kramerse-Kronig Test for PEMFC Impedance Spectrum Validation / J. Giner-Sanz, E. Ortega, V. Perez-Herranz // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40, No. 34. – P. 11279-11293.
8. Никишин Т.П. Релаксационные процессы батарей твердо-полимерных водородных топливных элементов и оценка их диагностических свойств / Т.П. Никишин, Е.С. Денисов, Н.А. Адьютантов // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2020. – № 7. – С. 1-12.
9. Impedance Measurements of Kilowatt-Class Lithium Ion Battery Modules/Cubicles in Energy Storage Systems by Square-Current Electrochemical Impedance Spectroscopy / T. Yokoshima, D. Mukoyama, H. Nara [et al.] // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 246. – P. 800-811.
10. Денисов, Е. С. Построение систем контроля и диагностики водородного топливного элемента на основе наблюдения его электрических флуктуаций и шумов / Е. С. Денисов, Ю. К. Евдокимов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2011. – № 1. – С. 47-54.
11. Астафьев, Е. А. Сравнение различных подходов в анализе электрохимических шумов на примере водородно-воздушного топливного элемента / Е. А. Астафьев // Электрохимия. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 167-174.
12. Electrochemical noise of a hydrogen-air polymer electrolyte fuel cell operating at different loads / E. A. Astafev, A. E. Ukshe, E. V. Gerasimova [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – Vol. 22, No. 6. – P. 1839-1849.
13. Шиндор, О. В. Исследование диагностических возможностей вейвлет-преобразования для анализа электрических флуктуаций водородного топливного элемента / О. В. Шиндор, Е. С. Денисов, Ю. К. Евдокимов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2013. – № 4. – С. 120-124.
14. Electrochemical noise analysis of a PEM fuel cell stack under long-time operation: noise signature in the frequency domain / S. Martemianov, A. Thomas, N. Adiantov [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2020. – Vol. 24, No. 11-12. – P. 3059-3071.
15. Proton exchange membrane fuel cell failure mode early diagnosis with wavelet analysis of electrochemical noise / M. A. Rubio, A. Urquia, K. Bethune, J. St-Pierre // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, No. 33. – P. 14991-15001.
16. Денисов, Е. С. Система измерения электрохимического импеданса водородных топливных элементов на основе широкополосных зондирующих сигналов / Е.С. Денисов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2022. – Т. 78, № 1. – С. 92-98.
17. Оценка влияния собственных шумов измерительной аппаратуры при измерении

импеданса водородных топливных элементов на основе широкополосных зондирующих сигналов / Е.С. Денисов, Г.В. Никишина, К.В. Коньков // Южно-Сибирский научный вестник. – 2024. – № 2(54). – С. 33-39.

18. Денисов, Е.С. Малосигнальная электрическая модель твердополимерного водородного топливного элемента / Е.С. Денисов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 3(49). – С. 152-158.

19. Никишина, Г.В. Идентификация параметров электрической модели электрохимических источников тока на основе анализа переходных процессов, вызванных изменениями нагрузки / Г.В. Никишина, Т.П. Никишин, Е.С. Денисов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2022. – Т. 78, № 3. – С. 121-128.

20. Оценка диагностических свойств электрического шума водородного топливного элемента / Е.С. Денисов, А.Ш. Салахова, Н.А. Адютантов [и др.] // Нелинейный мир. – 2017. – Т. 15, № 1. – С. 71-77.

21. Spectral method for PEMFC operation mode monitoring based on electrical fluctuation analysis / E. Denisov, Y. K. Evdokimov, R. R. Nigmatullin [et al.] // Scientia Iranica. – 2017. – Vol. 24, No. 3. – P. 1437-1447.

22. Evdokimov, Y. K. Fluctuation-noise diagnostics of optical system power-supply units based on fuel cell / Y. K. Evdokimov, E. S. Denisov // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Ufa, 17–18 ноября 2012 года. – Ufa, 2013. – P. 87870E.

23. Electrochemical noise analysis of a PEM fuel cell stack under long-time operation: noise signature in the frequency domain / S. Martemianov, A. Thomas, N. Adiantov [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2020. – Vol. 24, No. 11-12. – P. 3059-3071.

24. Контроль и прогнозирование критических режимов работы водородных топливных элементов в процессе эксплуатации на основе искусственных нейронных сетей / Е.С. Денисов, Н.Р. Гайсин, Т.П. Никишин [и др.] // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2021. – № 12. – С. 11-16.

25. Денисов, Е. С. Нейросетевая система релаксационной диагностики водородных топливных элементов / Е. С. Денисов, Н. Р. Гайсин, А. Р. Хаирова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 1(47). – С. 16-22.

26. Short-Term Prognostics of PEM Fuel Cells: A Comparative and Improvement Study / H. Liu, J. Chen, H. Su [et al.] // IEEE Transactions on Industrial Electronics. – 2019. – Vol. 66, No. 8. – P. 6077-6086.

FLUCTUATION-NOISE AND RELAXATION METHODS FOR HYDROGEN FUEL CELLS NONDESTRUCTIVE TESTING

Denisov E.S.

Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI
10, st. Karl Marx, Kazan, 420111, Russian Federation

Annotation. The paper discusses original methods of non-destructive testing and diagnostics of solid polymer hydrogen fuel cells. It is shown that methods based on the analysis of relaxation responses to weak disturbances of operating modes and fluctuation-noise processes observed during the natural functioning of hydrogen fuel cells have great potential. The proposed methods make it possible to diagnose critical modes of humidification of the membrane-electrode unit, uneven distribution of current over the surface of the membrane, and also evaluate the characteristics of physical and chemical processes. The promise of using artificial neural networks to improve the accuracy of testing and diagnostics is shown.

Key words: fluctuations, electrical noise, relaxation process, fuel cell, solid polymer electrolyte, nondestructive testing, diagnostics.

Статья представлена в редакцию 18 июня 2024г.