

Релаксационный контроль топливных элементов с применением эквивалентной электрической *RC*-схемы

Е.С. ДЕНИСОВ,
канд. техн. наук,
Ю.К. ЕВДОКИМОВ,
д-р техн. наук,
И.Д. ШАФИГУЛЛИН,
Г.В. НИКИШИНА,
канд. техн. наук,
Р.Р. ЕНИЛИЕВ,
аспирант
(КНИТУ-КАИ, Казань)
genia-denisov@yandex.ru

Рассматривается возможность использования релаксационного отклика на скачкообразное изменение тока для решения задач оперативного контроля водородных твердополимерных топливных элементов. Установлено, что характер данного отклика с достаточной точностью аппроксимируется моделью, включающей три экспоненциальные составляющие. Представлены результаты экспериментального исследования эквивалентной модельной системы и реального топливного элемента, подтверждающие эффективность применения предложенного метода релаксационного контроля. Экспериментально подтверждено, что медленная экспоненциальная составляющая предложенной модели позволяет обнаруживать дефицит водорода в мембранно-электродном блоке топливного элемента.

Водородный топливный элемент, твердый полимерный электролит, релаксационный процесс, контроль, диагностика

Твердополимерные топливные элементы с протонообменной мембраной в настоящее время являются наиболее перспективным источником электрической энергии для летательных аппаратов разных классов [1–4], что обусловлено их высокой удельной мощностью, использованием твердого электролита и массогабаритными характеристиками. Кроме того, твердополимерные топливные элементы характеризуются практически полным отсутствием негативного воздействия на окружающую среду в процессе эксплуатации. Вместе с тем при эксплуатации твердополимерных топливных элементов могут проявиться серьезные функциональные недостатки, в частности недостаточная надежность, связанная со сложным управлением водным балансом и режимами работы твердополимерных топливных элементов, а также деградацией его основных компонентов. В связи с этим актуально использование систем оперативного контроля режимов работы и технического состояния топливных элементов, позволяющих на ранних этапах выявлять критические режимы работы и процессы деградации компонентов. Для лабораторных применений твердополимерных топливных элементов разработано большое количество эффективных диагностических инструментов, которые чаще всего основываются на анализе ключевых электрических параметров или стандартных электрохимических характеристик (поляризационная кривая, импеданс, переходные процессы) [5–7]. Диагностические данные, полученные с использованием указанных методов, характеризуются уникальными возможностями и сферами применения. Один из подходов, основывающийся на анализе поляризационной кривой, позволяет оценивать параметры процессов переноса заряда внутри ячейки, включая потери, связанные с диффузией, активацией и омической поляризацией [8]. Однако его применение ограничено необходимостью выведения твердополимерных топливных элементов из рабочего режима. Как следствие, невозможно его использование для оперативного мониторинга. Перспективное направление развития методов диагностики связано с использованием слабых возмущений рабочего режима. В эту группу входят электрохимическая импедансная спектроскопия [9], метод прерывания тока [10] и электрохимическая импедансная спектроскопия во временной области [11, 12]. Импедансная спектроскопия предназначена для изучения реакции системы на синусоидальный возмущающий сигнал, включает оценку и интерпретацию импеданса, например, на основе эквивалентных электрических схем. Этот подход эффективно применяется для исследования внутренних процессов в электрохимических системах, их моделирования и диагностики. Несмотря на высокую информативность и достоверность методов импедансной спектроскопии, их практическое применение ограничено необходимостью использования дорогостоящего оборудования и значительных временных затрат на проведение измерений, что осложняет диагностику технического состояния топливных элементов в условиях быстрого формирования критических режимов увлажнения мембранно-электродных блоков. Внутреннее сопротивление можно оценить с помощью метода прерывания тока. Несмотря на сравнительно низкую

информативность данного метода (определяется, по сути, только сопротивлением мембраны), он отличается хорошей временной локализацией и простотой испытательного оборудования. Комбинация высокой информативности импедансной спектроскопии и хорошей временной локализации метода прерывания тока реализуется в электрохимической импедансной спектроскопии во временной области. В последние десятилетия активно развивается перспективный метод диагностики на основе флуктуационно-шумовых характеристик [13–17]. Существенным преимуществом данного подхода является отсутствие его влияния на работу топливного элемента, что позволяет проводить диагностику во время его функционирования. В то же время возникает необходимость использования сложного и дорогостоящего измерительного оборудования, а также существенных временных ресурсов для сбора необходимой статистики. Таким образом, можно утверждать, что существует разрыв между дорогостоящими и трудоемкими лабораторными методами, которые обеспечивают точную информацию о состоянии твердополимерных топливных элементов, и относительно простыми методами, обеспечивающими возможность организации встроенных систем контроля и диагностики твердополимерных топливных элементов. Этот разрыв ограничивает возможности внедрения диагностических средств в энергетические системы на основе водородных топливных элементов.

Для устранения этой проблемы в рамках данной работы рассматривается возможность использования релаксационных характеристик, возникающих в ответ на изменение рабочего тока, для оперативного контроля технического состояния и рабочих режимов твердополимерных топливных элементов.

Для использования релаксационных характеристик в задаче технического контроля твердополимерных топливных элементов требуется ее модельное описание. Традиционно при исследовании электрических динамических характеристик твердополимерных топливных элементов используется малосигнальная электрическая модель Эршлера – Рэндлса (рис. 1, а). Однако данная модель включает диффузионный импеданс, который обычно аппроксимируется импедансом Варбурга. Это обстоятельство существенно усложняет аналитическое описание релаксационного процесса во временной области. Упростить вычислительную сложность возможно при использовании электрического эквивалента диффузионного импеданса в форме схемы замещения Кауэра конечного порядка [18]. Точность и частотный диапазон аппроксимации диффузионного импеданса Z_D зависит от порядка RC -цепи. Модель второго порядка имеет относительно низкую погрешность (менее 0,5 %) [18] аппроксимации диффузионного импеданса Варбурга. В связи с этим для экспериментального исследования метода оперативного контроля технического состояния и рабочих режимов твердополимерных топливных элементов на основе релаксационных характеристик произведем упрощение малосигнальной электрической модели Эршлера – Рэндлса посредством замены диффузионного импеданса RC -схемой Кауэра второго порядка (рис. 1, б).

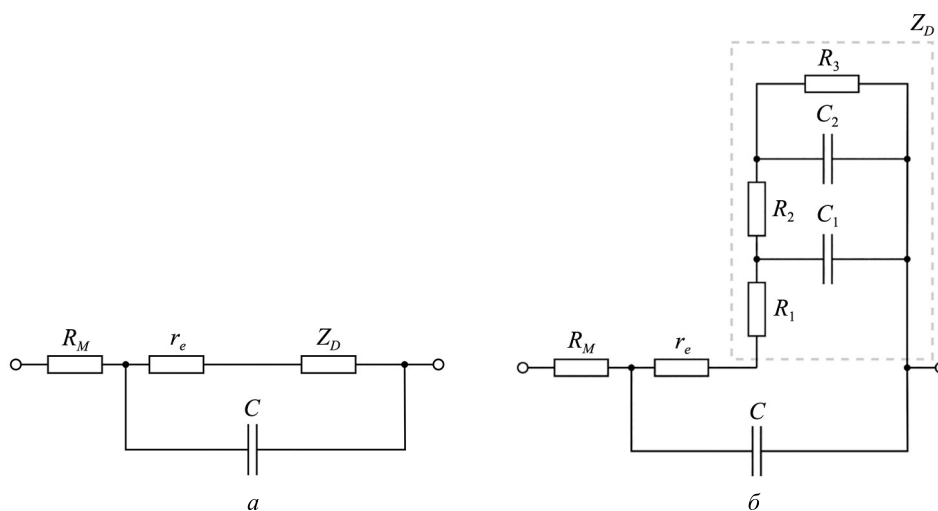


Рис. 1

Импеданс цепи Кауэра второго порядка, аппроксимирующей импеданс Варбурга в диапазоне 0,1...5000 Гц, определяется следующим образом:

$$Z_D = R_1 + 1/\left(pC_1 + 1/\left(R_2 + 1/\left(pC_2 + 1/R_3\right)\right)\right), \quad (1)$$

где $p = j\omega$ – переменная Лапласа. При этом сопротивления R_1, R_2, R_3 и емкости C_1, C_2 определяются двумя параметрами диффузионного импеданса R_D и τ_D :

$$R_i = R'_i R_D; C_i = C'_i \frac{\tau_D}{R_D}, \quad (2)$$

где R'_i, C'_i – безразмерные коэффициенты, приведенные в работе [18].

Полный импеданс эквивалентной схемы (см. рис. 1, б) находится по формуле

$$Z = \frac{R_M + r_e + Z_D + pCR_M(r_e + Z_D)}{1 + pC(r_e + Z_D)}. \quad (3)$$

Импеданс (3) можно представить в виде рациональной дроби:

$$Z(p) = \frac{a_3 p^3 + a_2 p^2 + a_1 p + a_0}{b_3 p^3 + b_2 p^2 + b_1 p + b_0}, \quad (4)$$

где $a_0, a_1, a_2, a_3, b_0, b_1, b_2, b_3$ – коэффициенты, определяемые параметрами эквивалентной электрической цепи (см. рис. 1, б). Изображение по Лапласу релаксационного отклика на скачок тока $I_0(p)$ может быть найдено по формуле

$$U(p) = Z(p) \frac{I_0(p)}{p}. \quad (5)$$

Поскольку рассматриваемая электрическая цепь содержит только резистивные и емкостные элементы, полюса функции $U(p)$ будут действительными числами. Следовательно, рассматриваемый релаксационный процесс будет описываться следующей экспоненциальной моделью:

$$u(t) = U_0 + U_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + U_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + U_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right), \quad (6)$$

где U_0, U_1, U_2, U_3 – амплитуды; τ_1, τ_2, τ_3 – постоянные времени.

Использование данной модели позволяет выделить быстрые и медленные релаксационные процессы твердополимерных топливных элементов и рассмотреть возможность их использования для решения задач контроля и диагностики.

Для проведения экспериментальных исследований релаксационных характеристик твердополимерных топливных элементов была разработана измерительная установка (рис. 2), включающая потенциостат-гальваностат Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия) со встроенным модулем измерения импеданса, высокоточный модуль аналогового ввода NI PXI-5299 (National Instruments, США) с частотой дискретизации 50000 Гц и разрешением 24 бит. Оба устройства управляются компьютером, который также обеспечивает функции сбора и обработки данных. Потенциостат-гальваностат предназначен для задания электрических режимов работы объекта исследования и измерения электрохимического импеданса. Измерение релаксационного отклика осуществляется с помощью модуля аналогового ввода.

Для оценки параметров релаксационного отклика (6) разработано программное обеспечение на языке Python с использованием функции `curve_fit` из библиотеки SciPy.

Для проверки возможностей экспериментальной установки и разработанного программного обеспечения проведены исследования модельной электрической системы, собранной из дискретных электрических элементов по схеме (см. рис. 1, б). Номиналы элементов выбирались с учетом соотношений (2).

Для определения параметров электрической схемы проведены измерения импеданса в частотном диапазоне 0,1...50000 Гц с обработкой полученных данных в программе EIS Spectrum Analyzer [19]. Результаты подгонки частотных характеристик импеданса в этой программе показали высокую точность (рис. 3).

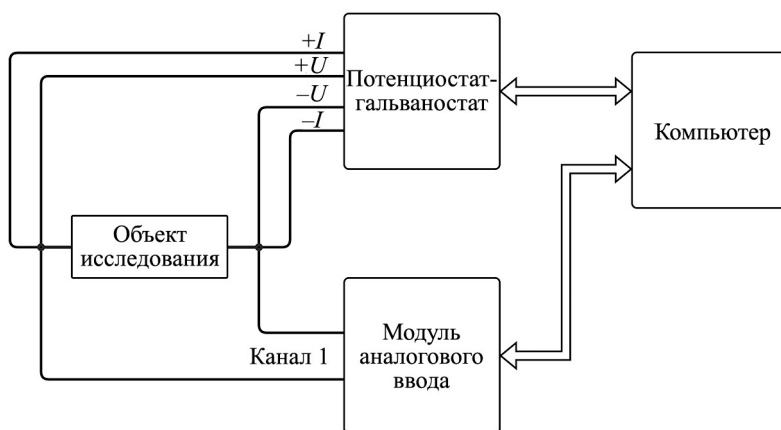


Рис. 2

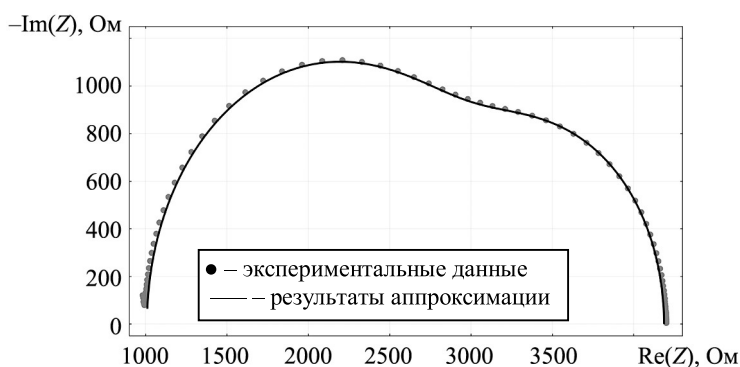


Рис. 3

Подстановка полученных значений ($R_M = 1009 \text{ Ом}$; $r_e = 1999 \text{ Ом}$; $R_1 = 70,6 \text{ Ом}$; $R_2 = 402,9 \text{ Ом}$; $R_3 = 705 \text{ Ом}$; $C = 235 \text{ нФ}$; $C_1 = 1,8 \text{ мкФ}$; $C_2 = 3,95 \text{ мкФ}$) в формулу (3) позволяет оценить постоянные времени модели релаксационного процесса (6): $\tau_1 = 4,56 \text{ мс}$; $\tau_2 = 0,61 \text{ мс}$; $\tau_3 = 0,35 \text{ мс}$.

Для экспериментальной оценки параметров модели релаксации (6) модельной электрической системы получен релаксационный отклик на ступенчатое изменение электрического тока между величинами 0,175 и 0,2 мА. Измеренный отклик и результаты его аппроксимации представлены на рис. 4.

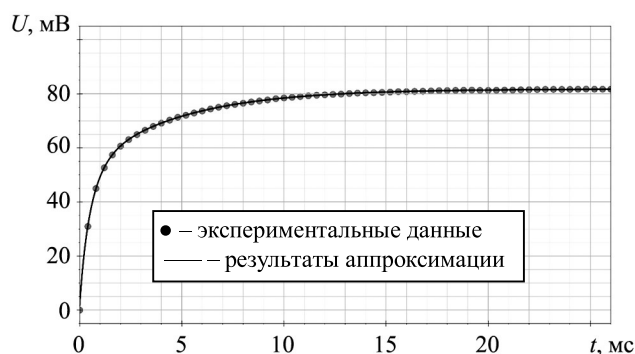


Рис. 4

При аппроксимации модели (6) с помощью разработанного программного обеспечения получены следующие результаты: $U_0 = 81,7 \text{ мВ}$; $U_1 = 30,4 \text{ мВ}$; $U_2 = 41,9 \text{ мВ}$; $U_3 = 7,86 \text{ мВ}$; $\tau_1 = 4,52 \text{ мс}$; $\tau_2 = 0,61 \text{ мс}$; $\tau_3 = 0,22 \text{ мс}$.

При сопоставлении результатов анализа релаксационного отклика с данными, полученными на основе аппроксимации импеданса, установлено совпадение постоянных времени τ_1 , τ_2 с погрешностью менее 1 %. При этом достаточно большая погрешность определения τ_3 может быть объяснена недостаточно высоким быстродействием измерительной аппаратуры. Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность применения предложенного метода для оценки параметров релаксационного отклика и их потенциального использования для диагностики и контроля твердополимерных топливных элементов.

Для подтверждения диагностических свойств параметров модели (6) проведены экспериментальные исследования релаксационных процессов твердополимерного топливного элемента с номинальной мощностью 0,5 Вт. При работе твердополимерного топливного элемента периодически раз в 2 мин измерялся релаксационный отклик, вызываемый переключением токов между величинами 100 и 125 мА. Начиная с тринадцатого цикла измерения был уменьшен ток электролизера с целью создания дефицита водорода в мембранно-электродном блоке твердополимерного топливного элемента. Для каждого цикла измерений оценивались параметры модели (6).

Приведем зависимость амплитуд (рис. 5, а) и постоянных времени (рис. 5, б) экспоненциальных составляющих модели (6) от номера измерения.

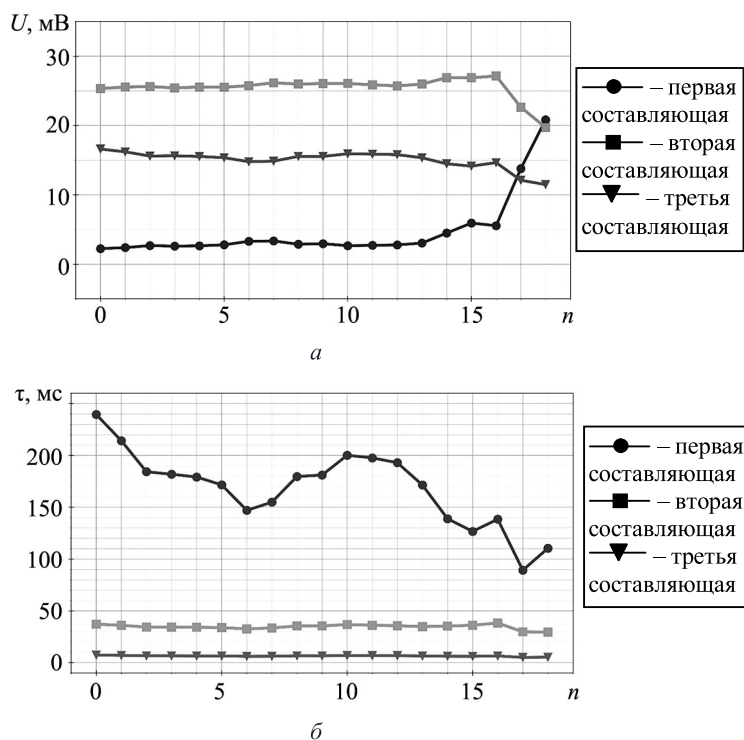


Рис. 5

Согласно полученным результатам к недостатку водорода в мембранно-электродном блоке наиболее восприимчива самая медленная (первая) экспоненциальная составляющая, амплитуда которой начинает возрастать сразу после уменьшения тока электролизера. При этом скорость возрастания амплитуды данной составляющей увеличивается по мере снижения количества водорода, подаваемого в мембранно-электродный блок. Другие экспоненциальные составляющие начинают реагировать уже при сильном дефиците водорода.

Полученные результаты хорошо коррелируют с базовыми принципами функционирования твердополимерных топливных элементов. Большая инерционность диффузионных процессов, по сравнению с другими физико-химическими процессами, определяющими доставку реагентов в зону протекания электрохимической реакции, проявляется в наибольшей чувствительности амплитуды медленной (первой) экспоненциальной составляющей к снижению концентрации водорода. Это позволяет использовать по-

роговую обработку сигнала амплитуды данной экспоненциальной составляющей для решения задачи контроля дефицита водорода.

Таким образом, в рамках данной работы показано, что релаксационный отклик твердополимерных топливных элементов на скачкообразное изменение электрического тока может использоваться для оценки особенностей режимов работы. Для описания релаксационного процесса предложена трехэкспоненциальная модель, полученная на основе анализа и упрощения электрической динамической модели твердополимерных топливных элементов. На основе экспериментальных исследований электрической модельной системы подтверждена работоспособность и достаточная точность разработанных аппаратных и программных средств релаксационного контроля. Возможность применения рассматриваемого подхода для решения задачи контроля технического состояния твердополимерных топливных элементов экспериментально продемонстрирована на примере обнаружения дефицита водорода в мембранно-электродном блоке. Предложенный подход в дальнейшем может быть использован для создания перспективных средств оперативного контроля и диагностики твердополимерных топливных элементов.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского национального исследовательский технического университета им. А.Н. Туполева-КАИ («Приоритет-2030»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marinero G., Di Lorenzo G., Pagano A.* From a Battery-Based to a PEM Fuel Cell-Based Propulsion Architecture on a Lightweight Full Electric Aircraft: A Comparative Numerical Study // *Aerospace*. 2022. Vol. 9. № 8. Article № 408.
2. *Азульник А.Б. и др.* Оценка диапазона возможных параметров гибридного газотурбинного двигателя с твердооксидными топливными элементами для среднемагистрального самолета // *Изв. вузов. Авиационная техника*. 2022. № 2. С. 126–131.
3. *Massaro M.C. et al.* Optimal Design of a Hydrogen-Powered Fuel Cell System for Aircraft Applications // *Energy Conversion and Management*. 2024. Vol. 306. Article № 118266.
4. *Anto Nickhil Antony Ramesh et al.* Hydrogen Storage Vessel for a Proton-Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Auxiliary Power Unit for Commercial Aircraft // *Applied Sciences*. 2025. Vol. 15. № 14. P. 8006.
5. *Zhu D. et al.* High-Precision Identification of Polarization Processes of Distribution of Relaxation Times by Polarization Curve Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cell // *Energy Conversion and Management*. 2022. Vol. 268. Article № 115994.
6. *Yuan H. et al.* Internal Polarization Process Revelation of Electrochemical Impedance Spectroscopy of Proton Exchange Membrane Fuel Cell by an Impedance Dimension Model and Distribution of Relaxation Times // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 418. Article № 129358.
7. *Chen W. et al.* Experimental Study on Dynamic Response Characteristics and Performance Degradation Mechanism of Hydrogen-Oxygen PEMFC during Loading // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. Vol. 48. Iss. 12. P. 4800–4811.
8. *Kandidayeni M. et al.* Adaptive Parameter Identification of a Fuel Cell System for Health-Conscious Energy Management Applications // *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*. 2021. Vol. 23. Iss. 7. P. 7963–7973.
9. *Tang Z. et al.* Recent Progress in the Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement, Monitoring, Diagnosis and Optimization of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance // *Journal of Power Sources*. 2020. Vol. 468. Iss. 25. Article № 228361.
10. *Rubio M.A.G., Urquia A., Dormido S.* Diagnosis of PEM Fuel Cells through Current Interruption // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 171. № 2. P. 670–677.
11. *Jiang P. et al.* Adaptive Condition Monitoring for Fuel Cells Based on Fast EIS and Two-Frequency Impedance Measurements // *IEEE Transactions on Industrial Electronics*. 2023. Vol. 70. № 8. P. 8517–8525.
12. *Nasser-Eddine A. et al.* Fast Time Domain Identification of Electrochemical Systems at Low Frequencies Using Fractional Modeling // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020. Vol. 862. Article № 113957.
13. *Denisov E. et al.* Spectral Method for PEMFC Operation Mode Monitoring Based on Electrical Fluctuation Analysis // *Scientia Iranica*. 2017. Vol. 24. № 3. P. 1437–1447.
14. *Martemianov S. et al.* Electrochemical Noise Analysis of a PEM Fuel Cell Stack under Long-Time Operation: Noise Signature in the Frequency Domain // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2020. Vol. 24. Iss. 11. P. 3059–3071.
15. *Astafev E.A. et al.* Electrochemical Noise of a Hydrogen-Air Polymer Electrolyte Fuel Cell Operating at Different Loads // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018. Vol. 22. № 6. P. 1839–1849.
16. *Maizia R. et al.* Proton Exchange Membrane Fuel Cell Diagnosis by Spectral Characterization of the Electrochemical Noise // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 342. P. 553–561.

17. *Maizia R. et al.* Statistical Short-Time Analysis of Electrochemical Noise Generated within a Proton Exchange Membrane Fuel Cell // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018. Vol. 22. № 6. P. 1649–1660.
18. *Денисов Е. С.* Малосигнальная электрическая модель твердополимерного водородного топливного элемента // *Южно-Сибирский научный вестник*. 2023. № 3 (49). С. 152–158.
19. *Bondarenko A.S., Ragoisha G.A.* Inverse Problem in Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Progress in Chemometrics Research* / Ed. A.L. Pomerantsev. N.Y: Nova Science Publishers, 2005. P. 89–102.

Поступила в редакцию 5.09.25

После доработки 9.09.25

Принята к публикации 9.09.25

Relaxation-Based Monitoring of Fuel Cells Using an Equivalent Electrical RC Circuit

E.S. DENISOV, YU.K. EVDOKIMOV, I.D. SHAFIGULLIN,
G.V. NIKISHINA, AND R.R. ENILIEV

Tupolev Kazan National Research Technical University, Kazan

This study investigates the feasibility of using the relaxation response to a stepwise change in load current for real-time monitoring of hydrogen proton exchange membrane fuel cells. It is showing that the relaxation response accurately describes by a model consisting of three exponential components. The results of experimental studies on an equivalent model system and a real fuel cell confirmed the effectiveness of the proposed relaxation-based monitoring method. Experimental evidence demonstrated that the slow exponential component of the proposed model enables the detection of hydrogen deficiency within the membrane–electrode assembly of the fuel cell.

Hydrogen fuel cell, polymer electrolyte membrane, relaxation process, monitoring, diagnostics