

# System diagnostyczny ogniw paliwowych

Ogniwa paliwowe – czy jeszcze wiza futurystów, czy już powszedniość? Z pewnością to drugie. Wynalazek z XIX wieku doczekał się praktycznego zastosowania dopiero w latach 60-tych XX wieku, gdy były już możliwości technologiczne jego realizacji. Ogniwa paliwowe sprawdziły się w kosmosie na statkach Gemini, Apollo i stacji Skylab, dostarczając kosmonautom ciepła, prądu i wody pitnej.

Intrygujące jeszcze do niedawna doniesienia prasowe o samochodach na wodę spowszedniały, bo dostarczające prądu do ich napędu ogniwa paliwowe, w których paliwem jest wodór czy metanol, wchodzą już do codziennej eksploatacji. Powstało wiele organizacji propagujących takie źródła, a wiele zespołów naukowych prowadzi nad nimi intensywne prace badawczo – konstrukcyjne. Wiele firm z dziedziny energetyki, przemysłu środków transportu (samochodowy, okrętowy) stosuje już w swoich wyrobach takie źródła, bądź ma je w planach wdrożeniowych. Uważa się, że ogniwa paliwowe są obiecującą alternatywą czystych źródeł energii, w przeciwieństwie do dominujących obecnie źródeł opartych o węgiel i ropę naftową.

O tym, że jest to problematyka ważna i aktualna świadczą, między innymi oferty przyrządów do pomiaru parametrów elektrycznych ogniw paliwowych, które trzeba wykonywać w celu określenia ich właściwości eksploatacyjnych. Postanowiliśmy przyrzeć się profesjonalnym systemom pomiarowym do badania ogniw paliwowych japońskiej firmy KIKUSUI, która oferuje zarówno odpowiednie przyrządy z niezbędnymi akcesoriami jak i oprogramowanie pomiarowe i obliczeniowe.

## Ogniwa paliwowe

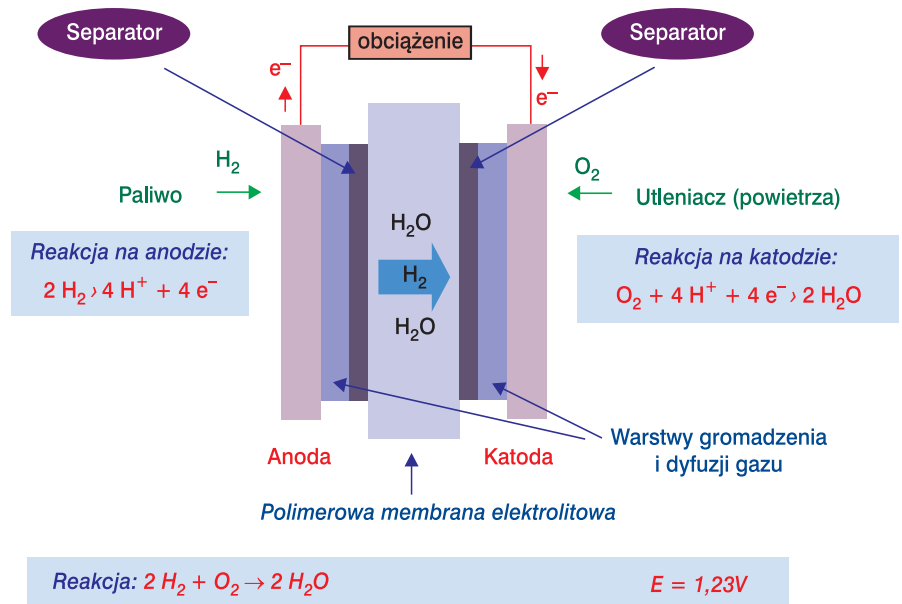
Ogniwo paliwowe jest generatorem chemicznym energii elektrycznej i ciepła. Nie oddaje ładunku, który w nim zakumulowano podczas ładowania (jak akumulator, magazyn energii) czy „wprowadzono” w procesie pro-



dukcyjnym (jak ogniwo elektrochemiczne, nazywane potocznie baterią), lecz na bieżąco wytwarza prąd i wydziela ciepło wskutek reakcji elektrochemicznych między paliwem i tlenem, które to media muszą być do niego nieprzerwanie dostarczane. Czyli ogniwo podczas pracy jest ciągle zasilane przez paliwo i tlen z powietrza.

Każde ogniwo zawiera jakiś „elektrolit” (jego rodzaj określa rodzaj ogniwa), membranę przepuszczającą jony zjonizowanego (kationy) paliwa, zazwyczaj wodoru, a zatrzymującą (nie przewodzącą) powstałe

wskutek jonizacji elektrony. Membrana zintegrowana jest z porowatymi (aby uzyskać dużą powierzchnię) anodą i katodą. Zależnie od rodzaju ogniwa, czysty wodór (lub zawierające go związki węglowodorowe, z których powstaje po reakcji reformingu) jonizowany jest na anodzie pod wpływem katalizatora, a jego jony przenikają przez membranę do katody i tam reagują z tlenem, w wyniku czego powstaje woda i wytwarzane jest ciepło. Oddzielone od kationów wodoru elektrony mogą jedynie dopłynąć do katody w obwodzie zewnętrznym, dlatego takie ogniwo jest

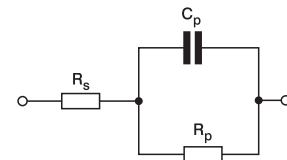


Rys. 1. Uproszczony schemat ogniwa paliwowego

Tab. 1. Porównanie rodzajów ogniw paliwowych

Parametry	PEMFC	DMFC	SOFC	MCFC	PAFC
Elektrolit	Membrana polimerowa	membrana polimerowa	ceramika	stopiony węgiel	kwas fosforowy
Przenoszone kationy	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>
Temperatura pracy	90°C	80°C	800°C	650°C	100°C
Paliwo	H <sub>2</sub>	metanol	H <sub>2</sub> , metanol, biogaz, LPG	H <sub>2</sub> , metanol, biogaz, LPG	H <sub>2</sub>
Czas życia (godz.)	>5000	>5000	>40000	>40000	>30000
Sprawność	<35%	<40	<45%	<50%	49%
Moc	do 150 kW	kW	5-250 kW	MW	5-250 kW

PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell  
 DMFC – Direct Metanol Fuel Cell  
 SOFC – Solid Oxide Fuel Cell  
 MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell  
 PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell



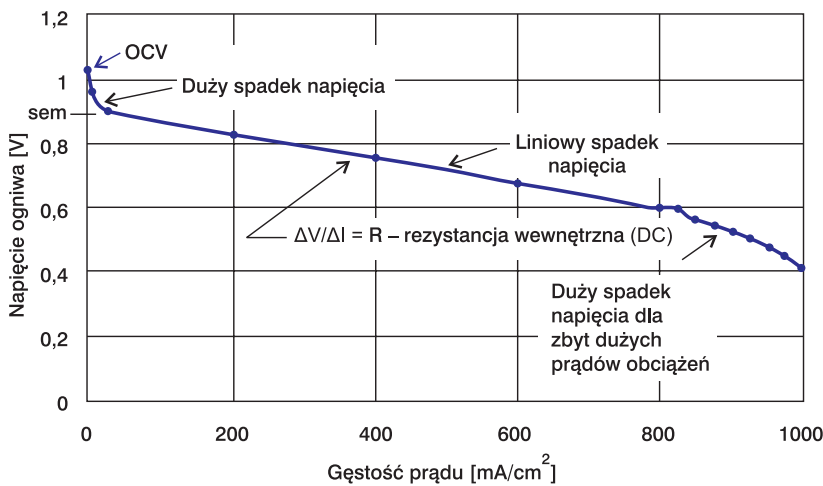
Rys. 3. Schemat zastępczy ogniwa paliwowego

DMFC i z ceramiki tlenkowej SOFC uważane są za takie, które mogą znaleźć szerokie zastosowanie. Te technologie cechują się bowiem najmniejszym kosztem wytwarzania. O ich atrakcyjności rynkowej może świadczyć duże zainteresowanie producentów (General Electric, Siemens Westinghouse, Toyota, Ballard i inni) i miliardy dolarów wydawane rocznie na prace badawczo – projektowe nad nimi.

W tab. 1 zamieszczono warunki eksploatacji, paliwo i inne kluczowe parametry ogniw paliwowych różnych technologii. Każda z nich wymaga unikatowych materiałów i rozwiązań technicznych. Świadczy o różnorodności procesów chemicznych i temperatury pracy ( od 80°C dla PEMFC do 800°C dla ceramiki cyrkonowej SOFC) oraz właściwościach chemicznych i mikrostrukturze elektrod zintegrowanych z elektrolitem (membraną).

Szeroki zakres mocy uzyskiwanej z ogniw paliwowych predysponuje je do wielu zastosowań począwszy od nisko energetycznego sprzętu przenośnego (telefony komórkowe, laptopy), zasilaczy awaryjnych (UPS), aż po duże stacje energetycznych zasilające okręty podwodne, szpitale, centrale telefoniczne czy duże osiedla mieszkaniowe. Hitem ostatnich lat są samochody z napędem elektrycznym i paliwowymi generatorami prądu, nad konstrukcją których pracują liczne zespoły konstruktorów wiodących producentów samochodów. Dużym powodzeniem rynkowym cieszą się także genera-

Charakterystyka



Rys. 2. typowa charakterystyka napięciowo – prądowa ogniwa paliwowego

bezpośrednim źródłem elektronów, czyli prądu, a więc źródłem energii elektrycznej. Trzy w jednym: prąd, woda i ciepło. A wszystko bardzo ekologiczne, bo nie występują szkodliwe dla środowiska produkty reakcji. Gotowa, ekologiczna elektrociepłownia nie wydzielająca paskudztw szkodzących środowisku naturalnemu jak: tlenki siarki, azotu, węgla (tlenek i dwutlenek) i wodorowęglany siarki.

Ogniwa paliwowe łączone są w większe zespoły (baterie, stopy), przede wszystkim szeregowo w celu uzyskania odpowiednio wysokiego napięcia, bądź równolegle w celu zapewnienia odpowiedniej wydajności prądowej.

Zależnie od budowy i rodzaju zastosowanego medium paliwowego, ogniwa paliwowe dzielone są na kilka rodzajów, lecz generalnie są złożone z (rys. 1):

- membrany elektrolitowej o dużej przepuszczalności jonów paliwowych,
- anody (elektrody od strony paliwa) o budowie umożliwiającej dyfuzję jonów paliwa w kierunku membrany, o dużej powierzchni reakcji i zawierającej katalizator zapewniający jonizację gazu na kationy i elektrony,
- katody (elektrody od strony utleniacza, to jest powietrza) mającej podobną budowę jak anoda, na której następuje zobojętnianie kationów (ponowne połączenie

ich z elektronami) i reakcja z tlenem, w wyniku której powstaje woda,

- separatora o strukturze umożliwiającej przepływ gazu do elektrod i jednocześnie oddzielającego elektrody przewodzące elektrony.

Obecnie, ogniwa paliwowe z polimerowymi membranami elektrolitowymi PEMFC,





tory CHP (Combined Heat & Power) na przykład kanadyjskiej firmy Ballard, które mogą służyć zarówno do ogrzewania i oświetlenia niewielkich siedlisk mieszkaniowych, jak i całych osiedli.

### Główne parametry elektryczne ogniw paliwowych

Do podstawowych parametrów elektrycznych ogniw paliwowych zalicza się:

- **Napięcie w stanie nieobciążenia** (napięcie obwodu otwartego) – jest to napięcie występujące na wyprowadzeniach ogniwa, gdy prąd obciążenia jest równy zero (OCV – *Open Circuit Voltage*). Jego wartość zależy od grubości membrany oraz jej perforacji i wynosi około 1 V (rys. 2). Różnica między wartością tego napięcia, a napięciem efektywnej siły elektromotorycznej *sem* jest nazywana napięciem aktywacji i wskazuje, czy czynnik katalityczny (katalizator) pracuje efektywnie. W pewnym stopniu prognozuje też czas życia ogniwa.
- **Rezystancję wewnętrzną** ogniwa  $R$  określającą jego jakość jako źródła napięciowego. Im mniejsza jest jej wartość, tym mniejszy jest spadek napięcia na źródle następujący wraz ze wzrastającym prądem obciążenia. Można ją określić z nachylenia statycznej charakterystyki prądowo – napięciowej w zakresie roboczym (liniowa część charakterystyki na rys. 2).

- **Impedancję wewnętrzną** ogniwa (parametr mało sygnałowy), zależną od jego rezystancji, pojemności wewnętrznej i częstotliwości. Jest modelowana dwójnikiem jak na rys. 3 ( $R_p$  – składowa równoległa rezystancji wewnętrznej  $R$ ,  $C_p$  – Pojemność wewnętrzna ogniwa,  $R_s$  – składowa szeregową rezystancji  $R$ ).

Znajomość rezystancji wewnętrznej źródła określona w warunkach ustalonego obciążenia statycznego, czyli z charakterystyki V-I, jest w wielu zastosowaniach praktycznych niewystarczająca, gdy ważna jest wówczas znajomość bezwładności źródła przy obciążeniu dynamicznym, określana jego reaktancją pojemnościową  $1/(j\omega C_p)$  ( $\omega$  – częstotliwość kątowna), czyli składową urojoną impedancji wewnętrznej.

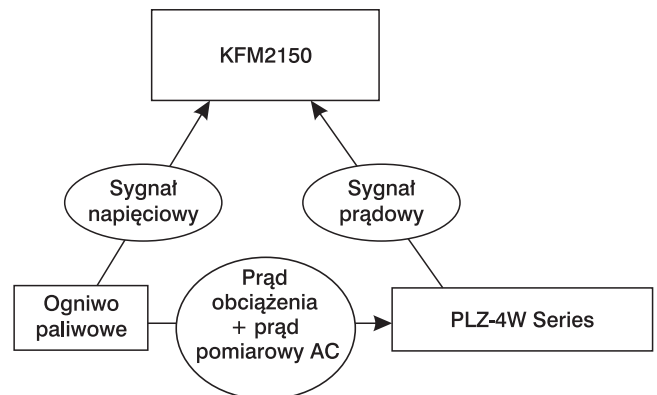
### System KFM firmy KIKUSUI

System KFM jest przeznaczony do badania jakości ogniw paliwowych poprzez pomiar ich parametrów elektrycznych. Zawiera następujące przyrządy pomiarowe:

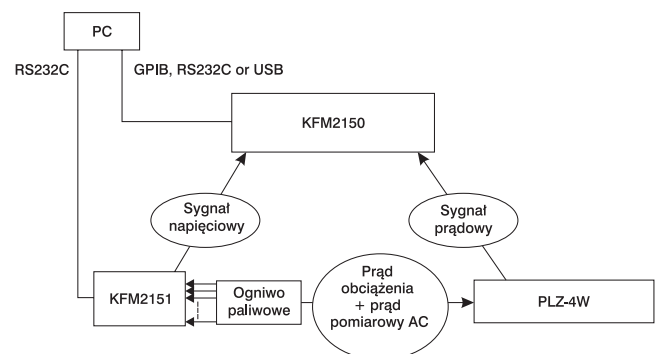
- miernik impedancji KFM2150,
- sterowany elektronicznie układ obciążenia serii PZL-4W,
- skaner (opcjonalny) KFM2151.

Podstawowy schemat blokowy użycia systemu do badania ogniwa przedstawiono na rys. 4, natomiast na rys. 5 jego rozszerzenie o skaner KFM2151 umożliwiające monitorowanie spadku napięcia na poszczególnych ogniwach baterii.

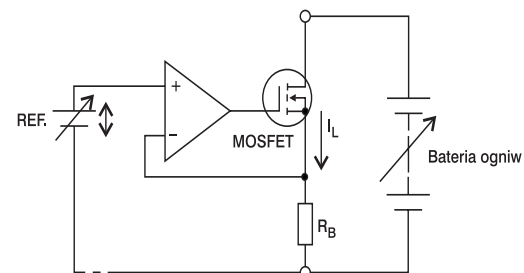
KMF2150 jest przyrządem pomiarowym wielu parametrów i różnych charakterystyk ogniwa (w tym charakterystyk impedancyjnych), zależnie od zastosowanego oprogramowania aplikacyjnego, za pomocą którego są realizowane właściwe obliczenia. Wytrzymuje



Rys. 4. Podstawowy schemat blokowy użycia systemu do badania ogniwa

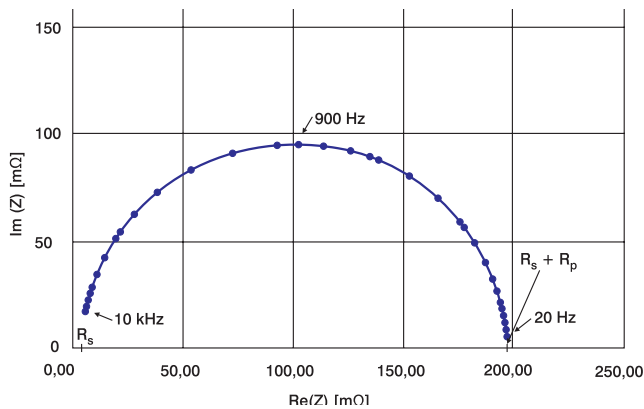


Rys. 5. Schemat blokowy użycia systemu do badania poszczególnych ogniw w baterii z dołączonym skanerem KFM2151

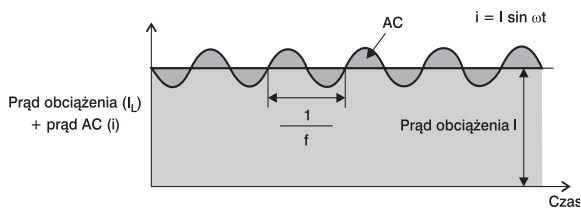


Rys. 6. Schemat ideowy układu obciążenia





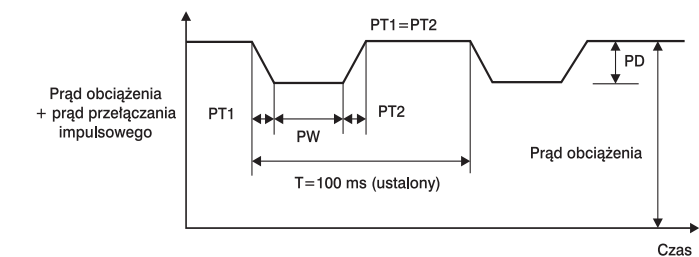
Rys. 7. Przykładowy wykres Cole-Cole impedancji ogniwa paliwowego



Rys. 8. Wymuszenie prądu obciążenia przy pomiarze impedancji ogniwa metodą sinusoidalnej zmiany prądu pomiarowego

duże wartości napięcia (do 150 V – mogą więc być badane baterie wielu ogniów) i umożliwia pomiar dużych wartości prądu obciążenia do 1800 A (zależnie od typu). System pomiarowy zawiera ponadto układ obciążenia elektronicznego PLZ-4W, który zapewnia odpowiedni dla danego ogniwa i przeprowadzanych badań prąd obciążenia. Uproszczony schemat ideowy układu takiego regulowanego obciążenia przedstawiono na rys. 6.

Oprócz możliwości wykonania wspomnianych wyżej pomiarów, system służy przede wszystkim do pomiaru impedancji ogniwa (lub impedancji poszczególnych ogniów w baterii), a także do wyznaczania jego charakterystyki impedancyjnej w zależności od częstotliwości. Charakterystyka ta jest



Rys. 9. Wymuszenie prądu obciążenia przy pomiarze impedancji ogniwa metodą impulsową

wykreślana w postaci wykresu Cole-Cole, to jest wykresu w prostokątnym układzie współrzędnych, utworzonym przez punkty, których współrzędnymi na osi odciętych są wartości składowej rzeczywistej impedancji  $Re(Z)$ , a na osi rzędnych składowej urojonej  $Im(Z)$ , wyznaczone dla różnych częstotliwości pomiarowych (rys. 7). Można z niego wyznaczyć parametry schematu zastępczego (modelu) ogniwa.

Do pomiaru impedancji zastosowano w systemie metodę pomiaru zmiennoprądowego (AC impedance method) oraz metodę impulsowego wyłączania prądu obciążenia (current interrupt method). Wymuszenie zmiennego prądu pomiarowego zapewnia sterowany układ obciążenia aktywnego o schemacie jak na rys. 6. Ponieważ spadek napięcia na boczniku  $R_B$  (proporcjonalny do prądu obciążenia ogniwa  $I_L$ ) musi kompensować napięcie referencyjne  $V_{REF}$  to za pomocą zmiany napięcia referencyjnego można zmieniać prąd obciążenia. Wystarczy do napięcia referencyjnego dodać niewielki sygnał zmienny o określonej częstotliwości, aby uzyskać odpowiadające mu zmiany prądu obciążenia (zmieniane w zakresie do

10% wartości prądu obciążenia) – rys. 8. Znając parametry  $(I, \omega)$  przebiegu tego prądu ( $I \sin \Omega t$ ) oraz parametry  $(E, \Omega, \phi)$  przebiegu spadku napięcia zmierzonego bezpośrednio na zaciskach ogniwa ( $E \sin(\Omega t + \phi)$ ), można obliczyć impedancję ogniwa ze wzoru:

$Z = E \sin(\Omega t + \Phi) / I \sin \Omega t = Re(Z) + jIm(Z)$  gdzie  $E$  i  $I$  są odpowiednio amplitudą napięcia i prądu,  $\Omega$  jest częstotliwością kątową, a  $\Phi$  przesunięciem fazowym między przebiegiem w czasie ( $t$ ) prądu i napięcia. Należy tu podkreślić, że w obliczeniach impedancji, wartości chwilowe napięcia i prądu powinny być reprezentowane liczbami zespolonymi.

W metodzie impulsowej modulacji prądu obciążenia (impulsowego wyłączania prądu pomiarowego) stosowane jest wymuszenie prądu obciążenia jak na rys. 9. Na podstawie takiego wymuszenia i odpowiadającego mu spadku napięcia, mierzonego bezpośrednio na wyprowadzeniach ogniwa, wyznaczana jest jego impedancja wewnętrzna.

Oprogramowanie aplikacyjne systemu diagnostycznego umożliwi obliczenie wielu parametrów i przeprowadzenie różnych testów:

- wyznaczenie charakterystyki napięciowo – prądowej, na podstawie której można określić napięcie ogniwa w stanie rozwarcia oraz rezystancję wewnętrzną ogniwa dla warunków obciążenia statycznego,
- wyznaczenie charakterystyki prądowo – napięciowej (w warunkach statycznych),
- pomiar impedancji metodą AC,
- pomiar impedancji metodą impulsowego wyłączania prądu (impulsowej modulacji prądu obciążenia),
- wykreślenie wykresu Cole-Cole, na podstawie którego można określić parametry schematu zastępczego ogniwa,
- przeprowadzenie testu stałym prądem obciążenia,
- przeprowadzenie testu ze stałym napięciem wyjściowym.

Wiele obserwowanych przedsięwzięć badawczych, produkcyjnych i biznesowych podejmowanych ostatnio wskazuje, że w niedalekiej przyszłości ogniwa paliwowe mogą, obok atomowych źródła energii, wyeliminować trujące środowisko elektrociepłownie węglowe i mazutowe. Czyżby to początek nowej ery energetycznej?

JJP

