



*Ministero dell'Istruzione,
dell'Università e della Ricerca*

UNIVERSITY OF SALERNO - UNISA
DEPARTEMENT OF INDUSTRIAL ENGINEERING - DIIN
*Dottorato di Ricerca in Ingegneria Meccanica
XII Ciclo N.S. (2011-2013)*

UNIVERSITY OF FRANCHE-COMTE - UFC
FEMTO-ST LABORATORY / FCLAB INSTITUT
*Ecole Doctorale de l'Université de Franche-Comté :
spécialité Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques*

CO-DIRECTION of the PhD. Thesis:

***“Electrochemical Impedance Spectroscopy for the on-board diagnosis of PEMFC
via on-line identification of Equivalent Circuit Model parameters”***

Ing. Raffaele Petrone

Tutors

***Ch.mo Prof. Cesare Pianese
Dr. Ing. Marco Sorrentino
M. le Pr. Daniel Hissel
M.me le Pr. Marie-Cécile Péra***

Coordinator

Ch.mo Prof. Vincenzo Sergi

ABSTRACT

Le celle a combustibile con membrana a scambio protonico (PEM – Proton Exchange Membrane) sono dei sistemi elettrochimici in grado di convertire direttamente l'energia chimica in elettrica, la cui vita utile è fortemente legata alle condizioni operative del sistema stesso. Il loro successo è dovuto all'elevata efficienza affiancata da un'accettabile densità di potenza, rapidi tempi di avvio e una buona compatibilità ambientale. Ciononostante la durata limitata di detti sistemi rappresenta la principale problematica per la loro commercializzazione. Nel 2010 il Dipartimento Americano dell'Energia (DOE) ha fissato un obiettivo di 40 mila ore di funzionamento per applicazioni in stazionario e di 5 mila ore per il dinamico. Attualmente questi standard sono considerati come principale riferimento nell'ambito della ricerca sulle PEMFC.

In caso di funzionamento a lungo termine in condizioni anomale, diversi meccanismi di degrado chimico, meccanico e termico possono compromettere in maniera irreversibile la durata di detti dispositivi. Pertanto monitorare lo stato del sistema durante il suo funzionamento e diagnosticare possibili malfunzionamenti e/o guasti (fault) in real-time risulta l'obiettivo principale.

Nei sistemi commerciali le variabili operative, quali tensione, corrente e temperatura sono solitamente monitorate ai fini del controllo. I segnali misurati sono dunque elaborati attraverso un controllore in grado di gestire il funzionamento dei dispositivi ausiliari. Tuttavia, le strategie di controllo abituali sono unicamente finalizzate a garantire il corretto funzionamento del sistema senza tener conto di eventuali azioni di recupero delle prestazioni. In questo scenario, la capacità di identificare in tempo reale lo stato di salute di una PEMFC, eventuali fault e i meccanismi di degrado connessi risulta uno degli obiettivi principali. Pertanto, la ricerca è volta allo sviluppo di un sistema di monitoraggio e di algoritmi di diagnosi efficaci, finalizzati ad incrementare sia le performance che la vita utile del sistema.

Il presente lavoro è finalizzato allo sviluppo di un algoritmo di identificazione per il rilevamento in-situ di possibili fault basato sull'EIS. L'EIS è una tecnica di misura sperimentale non-distruttiva, comunemente applicata nell'analisi di sistemi elettrochimici. Detta tecnica consiste nel perturbare il sistema in esame con un segnale di tipo sinusoidale a determinate frequenze e analizzarne la risposta. Analizzando lo spettro di impedenza misurato è dunque possibile separare le diverse perdite dovute ai processi elettrochimici in atto durante il funzionamento della cella. Al fine di estrapolare dette informazioni un modello a circuito equivalente (ECM) è stato sviluppato. Per ogni

elemento del ECM è possibile associare un determinato fenomeno fisico. Quindi, identificando i parametri del modello circuitale è possibile monitorare il sistema e rilevare eventuali malfunzionamenti.

L'attività di ricerca vuole analizzare principalmente due problematiche: l'implementazione on-board dell'EIS e l'identificazione on-line dei parametri del ECM. Il primo punto di carattere sperimentale riguarda la validità delle misure che possono essere influenzate da fattori interni ed esterni al sistema. Il secondo di carattere modellistico, fa riferimento al problema di minimizzazione di una funzione complessa non-lineare in presenza di diversi minimi locali. L'obiettivo finale risulta dunque lo sviluppo di una procedura di identificazione automatica dei parametri dell'ECM per lo sviluppo di uno strumento di diagnosi in-situ. È importante notare che la forma dello spettro varia a seconda della condizione di funzionamento del sistema e quindi il circuito elettrico equivalente impiegato per modellare l'impedenza varia di conseguenza. Ai fini dell'identificazione questo comportamento rappresenta la problematica principale per la scelta dei parametri del modello. Per automatizzare la procedura è stato sviluppato un algoritmo di preselezione dei parametri, chiamato Geometrical First Guess (GFG).

Nel presente lavoro è possibile individuare due fasi per la diagnosi: la simulazione e l'identificazione online. Nel primo caso, un semplice modello circuitale di Randles è utilizzato per monitorare lo stato del sistema. Per simulare lo spettro d'impedenza equivalente l'ECM di Randles necessita dei valori dei parametri riferiti alle condizioni operative del sistema. A tal fine, delle regressioni matematiche sono state ricavate off-line sulla base dei parametri identificati in condizioni di funzionamento normali. In questa prima fase la norma 2 è impiegata per valutare lo scostamento tra lo spettro misurato e quello simulato col modello semplificato alla Randles. Se il valore della norma 2 è inferiore ad una data percentuale (circa il 10%), il sistema opera in condizioni normali, altrimenti la procedura di identificazione assistita dal GFG ha inizio. In questa seconda fase, una volta identificati i parametri, i residui sono calcolati confrontando i parametri identificati in linea con i valori attesi. Tali valori sono ottenuti mediante le regressioni precedentemente introdotte. Quando uno o più residui superano i rispettivi limiti è possibile individuare un sintomo. Il legame tra i sintomi e i malfunzionamenti sono invece contenuti in una matrice, detta Fault to Symptom Matrix (FSM). Confrontando il vettore dei sintomi con le righe di detta matrice è dunque possibile individuare il malfunzionamento correlato. Si sono riportati i casi di funzionamento in condizioni di disidratazione e di incipiente allagamento.

Il presente lavoro rientra nell'ambito del progetto D-CODE (<https://dcode.eifer.uni-karlsruhe.de>) finanziato dalla Comunità Europea (Settimo Programma Quadro - FP7/2007-2013 per le celle a combustibile e idrogeno, iniziativa tecnologica congiunta nel quadro di accordi di sovvenzione n ° 256673). L'obiettivo del progetto è lo sviluppo di uno strumento di diagnosi on-board per celle a combustibile PEM basato sulla tecnica EIS. Nell'ambito del progetto il presente lavoro di ricerca ha principalmente analizzato le problematiche relative alla realizzabilità delle misure, all'analisi e alla modellazione degli spettri di impedenza.