Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева-КАИ»

На правах рукописи

Денисов Евгений Сергеевич

ФЛУКТУАЦИОННО-ШУМОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ ВОДОРОДНЫХ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, профессор
Евдокимов Юрий Кириллович

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 5
1. Водородные топливные элементы: основные проблемы разработки и эксплуатации, современные методы и средства технического контроля и диагностики 16
1.1. Современное состояние и перспективы развития водородной энергетики ... 16
1.2. Водородные топливные элементы: понятие, типы, области применения ... 18
1.3. Конструкция и принцип работы твердополимерного топливного элемента ... 20
1.4. Типовые неисправности водородных топливных элементов 31
1.5. Методы контроля и диагностики топливных элементов 37
1.6. Шумовая диагностика электрических и электрохимических систем 52
1.7. Диагностические сигналы водородных топливных элементов 64
1.8. Методы обработки диагностических сигналов топливных элементов с твердым полимерным электролитом 68
1.9. Выводы по главе. Постановка цели и задач исследования 71
2. Теоретические основы средств диагностики и контроля водородных топливных элементов на основе анализа их малосигнальных характеристик 75
2.1. Постановка задач контроля и технического диагностирования водородных топливных элементов 75
2.2. Малосигнальная электрическая модель твердополимерного топливного элемента 80
2.3. Экспериментальная верификация малосигнальной электрической модели твердополимерного топливного элемента 83
2.4. Аппроксимация диффузионного импеданса на основе RC-схемы замещения Кауэра 85
2.5. Аппроксимация элемента постоянной фазы схемой замещения Кауэра 90
2.6. Флуктуационно-шумовая модель твердополимерного водородного топливного элемента 91
2.7. Основные направления выявления диагностических признаков твердополимерных топливных элементов 96
2.8. Выводы по главе 2 98
3. Исследования диагностических свойств динамических импедансных и релаксационных характеристик твердополимерных топливных элементов и разработка методических основ их применения 100

3.1. Измерение электрохимического импеданса на основе широкополосных зондирующих сигналов 100
3.2. Исследование электрохимического импеданса при различных рабочих режимах твердополимерного топливного элемента 115
3.3. Релаксационные процессы электрохимических источников электрической энергии и анализ их применимости для разработки средств диагностики и контроля топливных элементов 120
3.4. Выводы по главе 3 145
4. Электрические шумы и флуктуации твердополимерных водородных топливных элементов и исследование их диагностических свойств 147
4.1. Электрические флуктуации и шумы водородного топливного элемента ... 147
4.2. Методы и алгоритмы оценки спектра электрических флуктуационно-шумовых процессов твердополимерного топливного элемента 151
4.3. Диагностический потенциал флуктуационно-шумовых процессов твердополимерных топливных элементов 162
4.4. Экспериментальное исследование флуктуационно-шумовых процессов твердополимерных топливных элементов и их диагностических свойств... 171
4.5. Диагностика твердополимерных топливных элементов на основе количественного описания квазипериодических флуктуаций 196
4.6. Выводы по Главе 4 205
5. Малосигнальные методы контроля и диагностики батарей твердополимерных топливных элементов 207
5.1. Электрические флуктуации и шумы батарей твердополимерных топливных элементов и их диагностические свойства 207
5.2. Переходные характеристики батарей твердополимерных водородных топливных элементов и оценка их диагностических свойств 224
5.3. Выводы по главе 5 233
6. Комплексные интеллектуальные системы контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы твердополимерных топливных элементов . 235
6.1. Методы машинного обучения в малосигнальных методах контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы топливных элементов 235
6.2. Двухканальная система оценки спектральной плотности мощности электрических флуктуаций с компенсацией собственных токовых шумов 250

6.3. Контроль, диагностика и прогнозирование режимов работы топливных элементов на основе вейвлет-анализа электрических флуктуаций и шумов ... 254
6.4. Применение распределенных измерительных сред для диагностики водородных твердополимерных топливных элементов ... 264
6.5. Прогнозирование деградации твердополимерных топливных элементов на основе анализа малосигнальных параметров ... 281
6.6. Особенности реализации распределенных систем контроля и диагностики водородных топливных элементов с удаленным доступом ... 286
6.7. Выводы по Главе 6 ... 295
Заключение ... 297
Список основных публикаций автора ... 302
Список литературы ... 314
Приложение А ... 360
Приложение Б ... 362
Приложение В ... 364
Приложение Г ... 366
Приложение Д ... 367
Приложение Е ... 369
Приложение Ж ... 371
Приложение З ... 372
Приложение И ... 374
Приложение К ... 376

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Согласно Концепции развития водородной энергетики в Российской Федерации, утвержденной Распоряжением Правительства РФ №2162-р от 05.08.21, водород рассматривается в качестве перспективного энергоносителя, позволяющего решить задачу по развитию низкоуглеродной экономики и снижению антропогенного влияния на климат. Активный рост водородной энергетики (ВЭ) является объективной общемировой тенденцией, что подтверждается принятием ведущими государствами стратегий и дорожных карт по ее развитию, а также формированием крупного рынка, который по оценкам достигнет 40-170 млн. тонн водорода к 2050 году. Один из ключевых факторов глобального внедрения ВЭ – развитие технологий применения водородных энергоносителей, в том числе топливных элементов (ТЭ). Согласно Концепции, ТЭ относятся к технологиям, приоритетным для разработки и доведения до промышленного внедрения.

Одними из наиболее перспективных типов ТЭ для стационарных, портативных и транспортных приложений в настоящее время являются твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) с протонообменной мембраной. Перспективность таких элементов обусловлена уникальной совокупностью характеристик: внешний накопитель водорода, низкие рабочие температуры 60-90°С, высокие КПД и плотность мощности, быстрый запуск и малые массогабаритные характеристики. ТПТЭ имеют ряд существенных ограничений к их широкому внедрению: высокая стоимость и деградация катализаторов, сложное управление режимами увлажнения, недостаточные надежность и долговечность. Несмотря на достижения в совершенствовании конструкции и оптимизации физико-химических процессов ТПТЭ, полностью преодолеть указанные недостатки в настоящее время не удалось, что привело к формированию научно-технической проблемы повышения надежности и срока безотказной работы таких элементов. Учитывая особенности внутренних физико-химических принципов работы ТПТЭ, решение этой проблемы требует разработки и применения новых маловозмущающих и оперативных средств контроля и диагностики. При этом под оперативностью понимается получение диагностической информации в реальном масштабе времени, когда задержка принятия диагностических решений существенно ниже характерных времен развития неисправностей и критических режимов работы, а под малыми возмущениями – воздействие на ТПТЭ, которое не приводит к его выходу за пределы линейного изменения режима работы.

Диагностика ЭХИТ традиционно реализуется на базе классических методов электрохимического анализа: вольтамперометрических, импедансных, импульсных и других. Применимость этих методов может быть ограничена вследствие недостаточной информативности, необходимости вывода объекта из рабочего режима или дороговизны и сложности аппаратного и программного обеспечения.

Перспективным направлением для решения таких задач является использование информационных свойств электрических шумов и флуктуаций, наблюдающихся в процессе работы объекта. Такой подход хорошо известен при исследовании дефектов и отбраковки компонентов в электронике и электротехнике. При этом во многих работах отмечается высокая информативность фликкер-шумовых составляющих. В этой области можно выделить труды ученых A. Van der Ziel, L.K.J. Vandamme, M.J. Buckingham, Ш.М. Когана, Б.М. Графова, С.Ф. Тимашева, Г.П. Жигальского, А.В. Якимова, Р.М. Юльметьева, В.С. Пряникова. Высокая эффективность шумовых методов исследования электрохимических систем была установлена и подтверждена в работах В.А. Тягая, G.C. Barker, F. Huet, Б.М. Графова, Р.Р. Нигматуллина, С.А. Мартемьянова, А.Е. Укше и других авторов. Работы этих ученых заложили теоретические и экспериментальные основы применения электрохимических флуктуаций для исследования процессов коррозии, электроосаждения и газовыделения.

Исследования электрических шумов ТПТЭ освещены в современной научной литературе гораздо слабее из-за сложности экспериментальных исследований, построения моделей и обработки данных вследствие малого уровня сигналов, продолжительности измерительных процедур, большого количества воздействующих факторов и разнообразия режимов работы. Существенный вклад в развитие этой области внесли С.А. Мартемьянов, Ю.К. Евдокимов, Л.С. Каневский, А.Е. Укше, Б.М. Графов, Е.А. Астафьев, С.А. Григорьев *J.H. Miller*, *A. Thomas*, *D. Hissel*, *Y. Bultel*, *M. Rubio*, *L. Jackson*. Большинство из соответствующих работ применительно к ТПТЭ выполнены в последние два десятилетия. Несмотря на все возрастающий интерес к этой области и успехи в понимании природы электрических флуктуаций и влияния на них режимов работы, систематических исследований электрошумовых методов недостаточно для разработки и организации комплексных систем контроля и диагностики ТПТЭ. В научно-технических источниках информации отсутствуют данные по измерениям, анализу электрических флуктуаций батарей ТПТЭ и их диагностической ценности.

Большое количество параметров, определяющих функционирование ТПТЭ и разнообразие режимов работы, приводят к накоплению больших объемов экспериментальных данных, извлечение диагностических признаков из которых является сложной задачей. Решение этой проблемы может быть найдено повышением уровня интеллектуализации приборов и систем диагностики и контроля путем внедрения методов машинного обучения.

Таким образом, проведение систематических исследований электрических флуктуаций, шумов и релаксационных процессов ТПТЭ, а также их применение для создания и разработки перспективных методов оперативного контроля и диагностики является актуальной научно-технической проблемой. Приложение этих методов позволит решить важную задачу повышения надежности функционирования и стабильности режимов работы источников электрической энергии на основе ТПТЭ.

Объект исследования – методы контроля и диагностики технического состояния водородных твердополимерных топливных элементов.

Предмет исследования – диагностические свойства флуктуационно-шумовых и релаксационных процессов водородных твердополимерных топливных элементов для улучшения эксплуатационных характеристик методов контроля и диагностики технического состояния водородных топливных элементов и их батарей.

Цель работы – создание и разработка научно-методологических основ контроля и диагностики водородных твердополимерных топливных элементов по их электрическим флуктуационно-шумовым и релаксационным характеристикам и построение соответствующих маловозмущающих и оперативных диагностических систем.

Научная проблема состоит в создании методов и приборов флуктуационно-шумового и релаксационного контроля водородных твердополимерных топливных элементов, позволяющих реализовывать оперативное обнаружение и прогнозирование критических режимов работы и деградации компонентов при минимальном уровне воздействия на объект контроля, а также в их интеллектуализации на основе технологии искусственных нейронных сетей.

Для достижения поставленной цели и решения научной проблемы необходимо решить следующие задачи:

1. Анализ существующих подходов к построению систем технического контроля и диагностики водородных твердополимерных топливных элементов; выявление резервов для повышения функциональных возможностей соответствующих методов и их приборной реализации.

2. Разработка и исследование системной диагностической модели водородного топливного элемента. Выбор и обоснование направлений поиска диагностических признаков режимов работы. Разработка флуктуационно-шумовой модели ТПТЭ как источника диагностической информации и экспериментальных методов для их исследования.

3. Теоретическое и экспериментальное исследование повышения эффективности релаксационных методов исследования ТПТЭ. Исследование диагностических свойств релаксационных характеристик, вызванных изменением нагрузки, и разработка соответствующего метода контроля и диагностики ТПТЭ.

4. Разработка экспериментальных стендов для исследования диагностических свойств электрических флуктуационно-шумовых характеристик ТПТЭ. Теоретические и экспериментальные исследования электрических шумов и флуктуаций водородных ТПТЭ. Выявление статистически значимых закономерностей и диагностических признаков для оценки режимов работы, технического состояния и процессов деградации.

5. Экспериментальные исследования флуктуационно-шумовых и релаксационных характеристик батарей ТПТЭ при их продолжительной работе. Адаптация методов контроля и диагностики для батарей ТПТЭ. Разработка методов оценки долговременных временных трендов и их использования для исследования процессов деградации.

6. Разработка научно-методических основ интеллектуализации контроля и диагностики ТПТЭ на основе нейросетевых технологий. Разработка методик и алгоритмов оперативного и маловозмущающего контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы и деградации компонентов ТПТЭ, а также соответствующих структур приборов и систем, их аппаратного, алгоритмического и программного обеспечения.

Научная новизна работы состоит в следующем:

Впервые комплексно решена проблема оперативной диагностики режимов работы ТПТЭ на основе нового класса методов флуктуационно-шумового и релаксационного контроля, развитая от стадии теоретических исследований до практической реализации приборов контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы:

1. Предложен новый класс маловозмущающих оперативных методов флуктуационно-шумового и релаксационного контроля и диагностики

твердополимерных топливных элементов и создана научно-методологическая основа их применения для оценки режимов работы и технического состояния узлов ТПТЭ, позволяющие в 2-10 раз повысить оперативность принятия диагностических решений и существенно упрощающем аппаратную реализацию предложенных методов по сравнению с конкурентами.

2. Найдены диагностические свойства и статистические характеристики электрических шумов и флуктуаций, позволяющие реализовывать маловозмущающие методы контроля избыточного и недостаточного увлажнения мембранно-электродных блоков, неравномерности распределения плотности тока, избыточных диффузионных потерь и эффективности работы катализатора, а также технического состояния основных узлов ТПТЭ и их батарей.

3. Предложена и разработана диагностическая флуктуационно-шумовая модель ТПТЭ, связывающая статистические характеристики измеряемых случайных сигналов с режимами работы, техническим состоянием и процессами деградации.

4. Предложены методики и алгоритмы оценки деградации, прогнозирования остаточного ресурса и планирования технического обслуживания ТПТЭ, позволяющие оценивать и уточнять динамику деградации отдельных компонент мембранно-электродного блока и его эффективной площади по мере накопления данных о текущих режимах эксплуатации.

5. Предложены научные и методические основы построения алгоритмического, аппаратного и программного обеспечения интеллектуальных систем контроля и диагностики ТПТЭ по флуктуационным, шумовым и релаксационным процессам, позволившие разработать нейросетевые модели, обеспечивающие оценку диагностических параметров с погрешностью менее 2% и прогнозирование режимов работы ТПТЭ с упреждением до 10 секунд при надежности прогноза свыше 93%.

Теоретическая значимость работы:

Разработаны и экспериментально подтверждены теоретические основы использования флуктуационно-шумовых и релаксационных характеристик для оперативной диагностики режимов работы и прогнозирования развития деградационных процессов ТПТЭ.

Практическая значимость работы:

1. Предложены и разработаны экспериментальные установки с улучшенными метрологическими характеристиками, позволяющие измерять и исследовать

шумовые, флуктуационные и релаксационные процессы для выявления диагностических признаков ТПТЭ.

2. Разработана система оценки частотных характеристик импеданса по релаксационному отклику на скачкообразное возмущение электрического тока с погрешностью амплитудно-частотных характеристик менее 1,6%, обеспечивающая меньшую в 4-10 раз продолжительность измерения.

3. Предложена и разработана система оценки спектральной плотности мощности электрических флуктуаций с компенсацией собственных токовых и потенциальных шумов входных измерительных каскадов и режекцией электромагнитных сетевых помех, позволяющая увеличить более чем на порядок информативную составляющую частотного диапазона флуктуационно-шумового сигнала.

4. Предложено и разработано оригинальное аппаратное, алгоритмическое и программное обеспечение приборов контроля и диагностики ТПТЭ и их батарей по электрическим флуктуационно-шумовым или релаксационным характеристикам.

5. Нейросетевые модели для построения интеллектуальных систем контроля и прогнозирования режимов работы ТПТЭ по флуктуационным, шумовым и релаксационным процессам.

Реализация и внедрение результатов работы. Основные результаты работы были использованы при выполнении Государственного задания Минобрнауки РФ № 8.2568.2011 «Разработка теоретического и алгоритмического обеспечения интегрированного комплекса моделирования специализированных программно-определяемых радиоэлектронных инфокоммуникационных систем» (2011-2013 гг.), Государственного задания Минобрнауки РФ по Соглашению № 075-03-2020-051/6 от 06.11.2020 (номер темы fzsu-2020-0020), Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение № 075-15-2021-1140), 2021-2022, грантов Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) №16-38-00464 мол_а «Технический контроль электрохимических источников энергии и прогнозирование их критических режимов работы» (2016-2017 гг.), НИР в рамках международного российско-французского гранта РФФИ-CNRS № 07-08-92167 НЦНИ_а и проекта PICS (INTERNATIONAL PROJECTS OF SCIENTIFIC COOPERATION 2007) «Изучение нестационарных и флуктуационных явлений в топливных элементах с протонообменной мембраной», проекта PROPICE (Prognostics et Health Management de Systemes Piles a Combustible de Type PEMFC, ANR-12-PRGE-0001), поддержанного French National Research Agency (2013-2016), гранта Академии наук Республики

Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (Соглашение от 16.12.2024 № 139/2024-ПД). Результаты диссертационной работы внедрены в научно-исследовательскую деятельность и образовательный процесс КНИТУ-КАИ, а также на предприятиях ООО «АЙ ДЖИ ЭФ-ИНЖИНИРИНГ» (г. Казань), ООО «СТЕМ Инструментс» (г. Москва), ООО «НПП РИСАЛ» (г. Казань), Всероссийский научно-исследовательский институт расходометрии – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (г. Казань), ООО «ИРЗ ТЭК» (г. Ижевск), ФГУП «Федеральный НПЦ «Радиоэлектроника» имени В.И. Шимко (г. Казань), АО «Казанское приборостроительное конструкторское бюро» (г. Казань), ОП «ТАТНЕФТЬ-ДОБЫЧА» ПАО «ТАТНЕФТЬ» им. В.Д. Шашина.

Методология и методы исследования. Методология работы базируется на известных математических, физических и электрохимических моделях, экспериментальных результатах и методах измерений слабых сигналов, цифровой обработки сигналов. Полученные в работе данные, а также выявленные закономерности не противоречат фундаментальным принципам и данным, известным из научно-технической литературы. В работе использовались методы математической статистики, методы математического моделирования, методы параметрической идентификации, а также методы исследования электрохимических систем.

Электрические шумовые, флуктуационные и релаксационные процессы регистрировались путем измерения на экспериментальных установках на основе разработанных и сертифицированных измерительных средств. Для обработки данных и моделирования использовались лицензионные программные пакеты MATLAB, Anaconda Spyder, Jupyter Notebook, NI Multisim, NI LabVIEW.

Достоверность и обоснованность полученных научных результатов подтверждается независимой экспертизой, проведенной при рецензировании опубликованных статей и регистрации объектов интеллектуальной собственности, корректностью использования статистических методов, применением высокоточной измерительной аппаратуры, совпадением результатов моделирования, теоретических и экспериментальных исследований, а также совпадением результатов с опубликованными данными других исследователей.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных семинарах и конференциях: Научный семинар (НС) «Физико-химические методы

мониторинга окружающей среды» (Казань, 2023 г.), Республиканский НС «Методы моделирования» (Казань, 2023 г.), Всероссийская научно-техническая конференция (НТК) «Информационные технологии в электротехнике и электроэнергетике» (Чебоксары, 2018, 2020, 2022 гг.), International Conference on Advances in Electrical, Computing, Communication and Sustainable Technologies (Бхилаи, Индия, 2023 г.), Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2021 г.), Международный форум «Kazan Digital Week» (Казань, 2020, 2021 гг.), Молодежная международная НТК (МНТК) «Прикладная электродинамика, фотоника и живые системы» (Казань, 2015, 2021 гг.), Всероссийская НТК «Динамика нелинейных дискретных электротехнических и электронных систем» (Чебоксары, 2009, 2010, 2019, 2021, 2023 гг.), Международная научно-практическая конференция (НПК) «Перспективы развития энергетических систем: декарбонизация экономики, водородная энергетика» (Казань, 2021 г.); International Conference on Electrotechnical Complexes and Systems (Уфа, 2021 г.), Молодежная МНК «Туполевские чтения» (Казань, 2013, 2015, 2021 гг.), European conference on renewable energy systems (Анталия, 2015 г., Сараево, 2017 г., Стамбул, 2018, 2021 гг., Мадрид, 2019 г.), Ural Symposium on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology (Екатеринбург, 2019, 2020 гг.), ВНК «Наука, технологии, инновации» (Новосибирск, 2020 г.), МНТК «Проблемы и перспективы развития энергетики, электротехники и энергоэффективности» (Чебоксары, 2019), МНТК «Научный форум телекоммуникации: теория и технологии, ТТТ» (Казань, 2008, 2012, 2014, 2017, 2019, 2023 гг.), International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering (Саратов, 2018 г.), МНК «Нигматуллинские чтения» (Казань, 2018, 2023 гг.), МНТК Systems of Signal Synchronization, Generating and Processing in Telecommunications (Казань, 2017 г.), International Conference on Materials, Alloys and Experimental Mechanics (Казань, 2013, 2014, 2017 г.), International Siberian Conference on Control and Communications (Москва, 2016 г.), Actual Problems of Electron Devices Engineering (Саратов, 2016, 2022 гг.), МНТК «Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики» (Казань, 2015 г.), International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells (Toulouse, France, 2015 г.), 225 th Electrochemical Society Meeting (Orlando, USA, 2014), International Congress on Ultra Modern Telecommunications and Control Systems (Санкт-Петербург, 2014 г.), Hydrogène, Systèmes et Piles à Combustible (Poitiers, France, 2014 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 101 печатная

работа, в том числе 17 статей в журналах из перечня рекомендованных ВАК РФ по специальности 2.2.8. (Категории К1 и К2), 8 статей в журналах, входящих в международные наукометрические базы Scopus/WoS, приравниваемых к категория К1/К2 журналов, рекомендованных ВАК РФ, 13 статей в других изданиях наукометрических баз Scopus и WoS, 1 статья в журнале ВАК по смежной специальности, 4 раздела в коллективных монографиях, 6 патентов РФ на изобретение, 15 свидетельств на программы для ЭВМ и 37 публикаций в трудах и сборниках конференций. Автор имеет более 12 единоличных публикаций, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК по специальности 2.2.8, 1 свидетельство на программу для ЭВМ, 7 работ в материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 376 страницах машинописного текста, содержит 205 рисунков, 9 таблиц, 293 формулы, 10 приложений, список использованной литературы из 536 источников отечественных и зарубежных авторов и 10 приложений.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.2.8. «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» по следующим пунктам:

п. 1. «Научное обоснование новых и совершенствование существующих методов, аппаратных средств и технологий контроля, диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, способствующее повышению надежности изделий и экологической безопасности окружающей среды» (разработаны научно-технические основы применения флуктуационно-шумовых и релаксационных характеристик для оперативного контроля и диагностики технического состояния и критических режимов работы твердополимерных топливных элементов);

п. 6. «Разработка математических моделей, алгоритмического и программно-технического обеспечения обработки результатов регистрации сигналов в приборах и средствах контроля и диагностики с целью автоматизации контроля и диагностики, подготовки их для внедрения в цифровые информационные технологии» (разработаны нелинейная и линейная системные, линейная электрическая и флуктуационно-шумовая модели твердополимерного топливного элемента, алгоритмическое и программное обеспечение приборов и систем контроля и диагностики на основе анализа флуктуационно-шумовых и

релаксационных характеристик);

п. 7. «Автоматизация технологий, приборов контроля и средств диагностирования, способствующая снижению трудоемкости, увеличению оперативности и достоверности оценки эксплуатационного ресурса изделий, повышению уровня экологической безопасности окружающей среды» (разработаны типовые структуры локальных и распределенных автоматизированных систем интеллектуального оперативного контроля и диагностики твердополимерных топливных элементов).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В ходе исследований обоснован новый класс методов и систем неразрушающего контроля и диагностики водородных твердополимерных топливных элементов, основанный на использовании собственных электрических шумов и флуктуаций ТПТЭ, позволивший обогатить существующие методы возможностями обнаружения критических режимов увлажнения, неравномерного распределения плотности тока, изменения интенсивности процессов диффузионного транспорта реагентов и скорости электрохимической реакции без применения возмущающих сигналов.

2. Системные нелинейная и линейная модели и электрическая флуктуационно-шумовая модель ТПТЭ, позволившие разработать научные основы построения методов маловозмущающего контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы ТПТЭ по наблюдениям широкополосных электрических флуктуационно-шумовых и релаксационных сигналов, повышающих оперативность принятия решений в 2-10 раз.

3. Выявленные в результате теоретических и экспериментальных исследований электрических шумов и флуктуаций ТПТЭ взаимосвязи спектральных и корреляционных характеристик с внутренними физико-химическими процессами ТПТЭ и техническим состоянием его основных компонентов, позволившие разработать методики обнаружения и различения критических режимов избыточного и недостаточного увлажнения, блокирования поверхности мембранно-электродного блока, кислородного и водородного голодания, неравномерности плотности тока, избыточных потерь переноса заряда при использовании сигналов, измеряемых в диагностически информативном частотном диапазоне 0,1Гц-1кГц.

4. Метод алгоритмического повышения точности оценки спектра мощности электрических флуктуаций на основе двухканального способа компенсации

внутренних шумов измерительного оборудования, способа режекции сетевых наводок, а также способа формирования маловозмущающего воздействия на ТПТЭ, основанного на модуляции нагрузки, позволивший разработать маловозмущающие экспериментальные методы и стенды для измерения флуктуационно-шумовых и релаксационных характеристик и расширить диагностически информативный частотный диапазон более чем на порядок.

5. Закономерности долговременных режимов работы ТПТЭ для разработки моделей деградации параметров линейной модели с возможностью уточнения в процессе накопления статистики для прогнозирования технического состояния компонентов мембранно-электродного блока, эффективной площади мембраны, эксплуатационных характеристик и остаточного ресурса ТПТЭ и их батарей.

6. Экспериментальный материал и систематизированная база данных по электрическим релаксационными и флуктуационно-шумовым характеристикам ТПТЭ в различных режимах эксплуатации и научно-практические подходы, полученные на их основе, для построения интеллектуальных систем оперативного контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы ТПТЭ.

7. Результаты исследования и апробации экспериментальных образцов устройств для измерения релаксационных и флуктуационно-шумовых сигналов, а также приборов контроля и диагностики на их основе для локальных и распределенных систем управления энергетическими установками на базе ТПТЭ с возможностью получения оперативной диагностической информации и прогнозирования режимов работы.

Личный вклад автора заключается в научно-техническом обосновании и развитии теории и техники систем диагностики водородных ТПТЭ на основе электрических шумовых, флуктуационных и релаксационных процессов; определении направлений развития научных исследований по указанной тематике и в смежных отраслях; в апробации, опубликовании и внедрении результатов исследований. Все теоретические и экспериментальные результаты получены автором лично или при его определяющем участии. Работы, отражающие основные результаты диссертации, написаны автором лично или при его непосредственном взаимодействии с членами научного коллектива.

Глава 1. ВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ, СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ

Основной целью данной главы является анализ существующих методов и приборов контроля и диагностики водородных твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) и выявление резервов для повышения их функциональных возможностей. Для достижения этой цели решаются следующие задачи: 1. Анализ принципов работы, основных конструктивных элементов, особенностей эксплуатации и типовых неисправностей ТПТЭ; 2. Критический анализ, существующих методов контроля и диагностики ТПТЭ; 3. Выявление перспективных путей совершенствования методов оперативного контроля и диагностики ТПТЭ.

Результаты Главы 1 опубликованы в следующих работах автора [A56, A61, A64, A71, A73, A75, A98].

1.1. Современное состояние и перспективы развития водородной энергетики

В основе мировой энергетики на современном этапе развития лежит использовании энергетических ресурсов углеводородов. По оценке компании Лукойл в 2019 году [1] более 80% первичной энергии было получено из невозобновляемых ископаемых источников (газ, нефть, уголь). Из этих же ресурсов изготавливается подавляющая часть топлива для современных систем, машин и механизмов. Ограниченность запасов углеводородов и их сильное влияние на экологическую обстановку и климат повышают интерес к альтернативным источникам энергии. Мировым трендом является развитие технологий снижающих выбросы парниковых газов. Этот тренд поддерживается правительствами большинства стран на законодательном уровне путем внедрения так называемых углеродных налогов.

В этих обстоятельствах интерес к водороду как к источнику, накопителю и переносчику энергии стремительно возрастает. В последние годы активно разрабатываются и внедряются стратегии развития водородных технологий в наиболее развитых странах мира: Японии [2], Германии [3], Франции [4], Австралии [5], Европейском Союзе [6], США [7], Китае [8], России [9] и др. Одной из основных причин внедрения водородных технологий в энергетику является борьба с выбросами парниковых газов, однако на данный момент большая часть водорода в мире производится из ископаемых углеводородов, поскольку это обеспечивает самую низкую

себестоимость, составляющую 1-3 доллара США за килограмм [10]. Существует большое количество других технологий получения водорода, отличающихся углеродным следом при его производстве. Для учета этого фактора используется цветовая кодировка [11]: серый (коричневый/черный) водород получают из ископаемого топлива (природный газ и уголь) с выделением большого количества диоксида углерода; синий водород получают аналогично серому водороду, но с применением технологий улавливания и хранения углерода для удаления большей части выбросов парниковых газов; бирюзовый водород получают посредством пиролиза ископаемого топлива с получением побочного продукта в форме нелетучего углерода; зеленый водород получают путем электролиза на основе энергии от возобновляемых источников энергии; желтый водород получают путем электролиза на основе энергии атомных электростанций. Выбор конкретной технологии производства водорода определяется целой совокупностью факторов: доступностью ресурсов, геополитическими и законодательными факторами. При этом в большинстве случае наблюдается вектор в сторону уменьшения выбросов парниковых газов в процессе производства.

В настоящее время водород является одним из самых многообещающих альтернативных источников, накопителей и переносчиков электрической энергии, что обусловлено практически неограниченными ресурсами, высокими удельными энергетическими характеристиками, технологичностью изготовления, малыми габаритами и минимальным воздействием на экологию процессов преобразования энергии. Потенциально водородные технологии могут занять большую долю энергетического рынка, однако для этого требуется решить ряд технических и технологических проблем: 1. Получение чистого водорода с минимальным углеродным следом; 2. Эффективное хранение водорода; 3. Разработка средств доставки до потребителя; 4. Эффективное использование энергии водородного топлива.

Основными средствами получения электрической энергии в рамках водородной энергетики являются топливные элементы (ТЭ), обладающие высокими удельной мощностью и КПД, проблема повышения эффективности, стабильности и надежности которых является актуальной задачей. Для коммерчески успешных продуктов по оценке Департамента по энергетике США (*US Department of Energy*, *DOE*) [12] необходимо достижение следующих технических характеристик:

- для стационарных энергетических установок топливные элементы должны иметь ресурс 40000 ч и 8000 ч интервал между техническими обслуживаниями при уровне отдаваемой энергии более 80% от максимума.

• для автобусов и автомобилей ресурс более 20000 ч и интервал между техническими обслуживаниями свыше 6000 ч.

В настоящее время существует значительный разрыв между целевыми характеристиками и техническими возможностями имеющихся образцов топливных элементов [13-16]. Одному из наиболее перспективных путей решения научно-технической проблемы преодоления указанного технологического разрыва – *разработке технологий и приборов контроля режимов работы, а также диагностики критических режимов и обнаружения неисправностей на ранних этапах развития в процессе функционирования топливных элементов посвящена данная работа.*

1.2. Водородные топливные элементы: понятие, типы, области применения

В настоящее время ТЭ рассматриваются как один из наиболее перспективных типов электрохимических источников энергии (ЭХИЭ). Работа таких элементов, как и других ЭХИЭ, основывается на преобразовании энергии химических связей в электрическую. Однако для ТЭ характерен подвод топлива и окислителя из внешних резервуаров, это позволяет преодолеть ограничение запаса энергии размером ячейки, характерное для других типов ЭХИЭ. В случае ТЭ мощность определяется размером ячейки, а запас энергии размером и эффективностью устройства для хранения топлива. Топливом для ТЭ в большинстве случаев является молекулярный водород высокой чистоты, но могут также применяться жидкие и газообразные углеводороды. При этом в качестве окислителя может использоваться очищенный и компримированный атмосферный воздух.

Работа ТЭ определяется управляемой электрохимической реакцией окисления водорода (H_2) кислородом (O_2) с образованием воды (H_2O) и выделением электрической и тепловой энергии. Прямое преобразование химической энергии в электрическую определяет высокий КПД энергетических установок на ТЭ. Теоретический КПД достигает величины 83% [17, 18], реальные системы демонстрируют КПД до 60% и выше в комбинированных системах, использующих производимую попутно тепловую энергию. В отличие от традиционных источников энергии, при работе ТЭ не выделяются парниковые газы.

Выделяют шесть основных типов ТЭ: 1. Щелочной топливный элемент (ЩТЭ); 2. Расплавной карбонатный топливный элемент (РКТЭ); 3. Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ); 4. Фосфорнокислый топливный

элемент (ФКТЭ); 5. Топливный элемент с прямым окислением метанола (ТЭПОМ); 6. Твердополимерный топливный элемент (ТПТЭ). Указанные типы ТЭ имеют разные конструкции, диапазоны выходных мощностей, катализаторы, рабочие температуры и области применения (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Сравнение эксплуатационных характеристик различных типов топливных элементов

Тип топливного элемента (ТЭ)	Электролит (ионы, перено-сящие заряд)	Катализатор	Топливо	Окислитель	Температура, °С	Мощность, Вт	КПД, %	Область применения
Щелочной ТЭ, *Alkaline Fuel Cell*	Раствор KOH (OH^-)	Ni, Pt-Pd	H_2	O_2	60-90	1-10	60-70	космос, транспорт
Твердополимерный ТЭ, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*	Полим. мембрана (H^+)	Pt	H_2	O_2, воздух	60-100	1-$3\cdot10^5$	50-68	портат.устр-ва, транспорт, стационарные источники
ТЭ с прямым окислением метанола *Direct Methanol Fuel Cell*	Полим. мембрана (H^+)	Pt, Pt/Ru	CH_3OH	O_2, воздух	60-120	0,1-1000	20-30	портативные устройства
Фосфорнокислый ТЭ *Phosphoric Acid Fuel Cell*	H_3PO_4 (H^+)	Pt	H_2	O_2, воздух	150-200	до 10^6	55	транспорт, стационарные источники
Расплавной карбонатный ТЭ *Molten Carbonate Fuel Cell*	Li_2CO_3 и K_2CO_3 (CO_3^{2-})	Ni-Cr	H_2-CH_4	O_2, воздух	600-650	10^4-10^8	55	стационарные источники энергии
Твердо-оксидный ТЭ *Solid Oxide Fuel Cell*	ZrO_2 и Y_2O_3 (O^{2-})	Ni, LSM, LSF, LSC, LSCF	H_2-CH_4	O_2, воздух	800-1200	10^3-$5\cdot10^8$	60-65	стационарные источники энергии

Несмотря на то, что максимальную выходную мощность и КПД обеспечивают высокотемпературные РКТЭ и ТОТЭ, наиболее широкую область применения получают ТПТЭ. Это факт объясняется там, что ТПТЭ имеет наибольшую удельную плотность генерируемой электрической мощности 45-500 кВт/м^3 (до 541 кВт/т) [19] и быстрые процессы выхода на рабочий режим и остановки. Перспективность ТПТЭ подтверждается также интересом к ним ведущих мировых автопроизводителей. Уже сейчас серийно выпускаются легковые автомобили *Honda Clarity FCV* и *Toyota Mirai*. В Российской Федерации в этой области развития энергетических установок активно работают такие крупные компании как ГК «Росатом», АФК «Система», ПАО «КАМАЗ» и другие. С учетом всех аспектов технологичности производства, удобства эксплуатации,

простоты обслуживания и эффективности функционирования топливные элементы являются наиболее перспективным и технологически совершенным типом ТЭ.

1.3. Конструкция и принцип работы твердополимерного топливного элемента

1.3.1. Принципы работы твердополимерного топливного элемента

Рассмотрим подробнее основные принципы работы ТПТЭ (рисунок 1.1). Топливо в форме газообразного водорода через газодиффузионный слой пористого анода поступает в его активную зону, где оно окисляется на частицах катализатора:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-. \qquad (1.1)$$

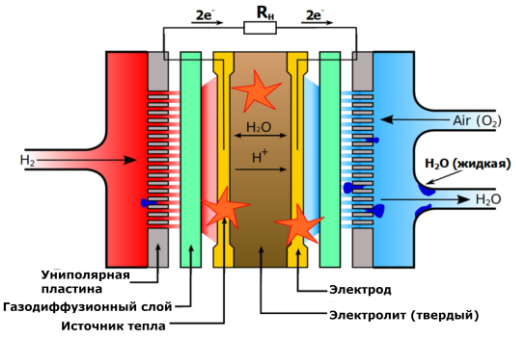


Рисунок 1.1 – Принципы работы твердополимерного топливного элемента [20]

В следствии протекания реакции (*1.1*) в анодной области растет концентрация протонов, возникающий при этом градиент концентрации H^+ приводит к их диффузии сквозь полимерную мембрану в катодную область, где они на трехфазной границе электрод-электролит-газ (рисунок 1.2) на частицах катализатора вступают в реакцию с кислородом и электронами, прошедшими через нагрузку под действием электрических сил:

$$½O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O. \qquad (1.2)$$

Вода, являющаяся продуктом реакции (1.2), выводится из ТПТЭ потоком газообразного окислителя. Полимерная мембрана, обеспечивающая разделение реагентов и протонную проводимость [21, 22], является одним из основных элементов ТПТЭ. Свойствам протонообменных мембран посвящено большое количество обзорных работ [22-26]. Наиболее известными и эффективными полимерными мембранами являются перфторированные сульфокатионные мембраны *Nafion*, разработанные фирмой *DuPont* и их аналоги: *Flemion* (*Asahi Glass*), *Aciplex* (*Asahi Chemical*), "*C*" *membranes* (*Chlorine Engineers*), МФ-4СК (ОАО «Пластполимер») и др. Активно исследуются новые типы протонообменных мембран, основанные на *Polybenzimidazole* (*PBI*) или фосфорнокислых полимерах

[27, 28]. Такие мембраны позволят повысить рабочие температуры ТПТЭ до 220°С, что упростит систему поддержания водного баланса в МЭБ и повысит устойчивость к отравлению катализатора оксидом углерода CO.

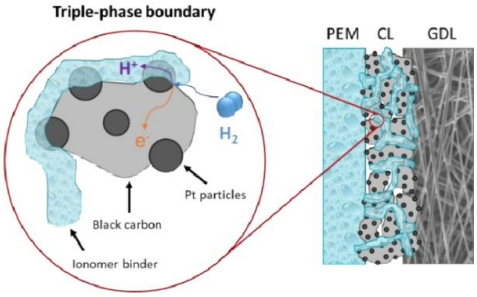


Рисунок 1.2 – Трехфазная граница электрод-электролит-газ с частицами катализатора [29]

Химическая формула материала Nafion имеет следующий вид:

$$[-(CF_2-CF_2)_x-(CF_2-\underset{\displaystyle|}{CF})-]_y$$
$$(O-CF_2-\underset{\displaystyle|}{CF})_m-O-(CF_2)_n-SO_3H \qquad (1.3)$$
$$CF_3$$

Протонная проводимость *Nafion* объясняется кластерно-канальной моделью Гирке [30], согласно которой при увлажнении мембраны происходит самоорганизация полимерной матрицы с группировкой воды вблизи гидрофильных кислотных групп [26] и образованием заполненных водой наноразмерных кластеров (рисунок 1.3). Между соседними кластерами образуются каналы [26, 30], обеспечивающие транспорт протонов за счет их перехода от одной сульфогруппы к другой [31] (рисунок 1.3). Цепочки из последовательно соединенных кластеров образуют протонопроводящие каналы (рисунок 1.4). Электрическая проводимость мембраны определяется числом таких каналов N_K. При уменьшении влагосодержания мембраны ее проводимость уменьшается из-за обрыва части протонопроводящих каналов (рисунок 1.5). Поэтому для поддержания высокой эффективности ТПТЭ полимерная мембрана должна быть хорошо увлажнена.

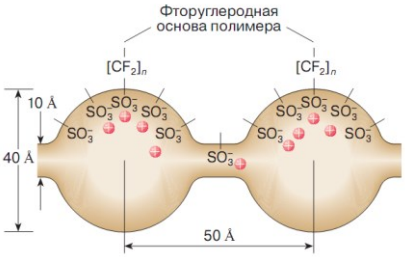


Рисунок 1.3 – Кластерно-канальная структура мембраны Nafion [26]

В ряде случае количество воды, производимой в результате электрохимической реакции, недостаточно, поэтому повышение увлажненности мембраны обеспечивают путем добавления водяного пара в подводимые газообразные топливо и окислитель. Транспорт водяных паров и реагентов должен быть обеспечен электродами, к которым также предъявляются требования: высокой электропроводности, удаления избыточной воды, а также эффективного распределения катализатора.

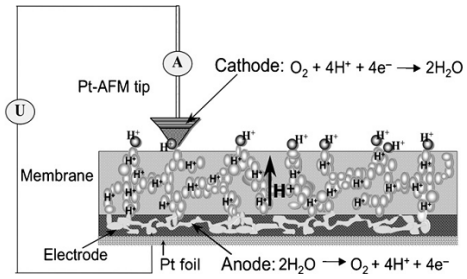


Рисунок 1.4 – Образование протонопроводящих каналов в мембране Nafion [32]

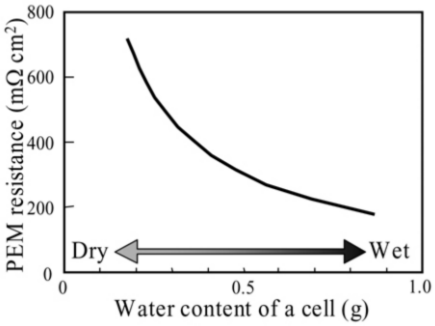


Рисунок 1.5 – Типовая зависимость удельного сопротивления протонообменной мембраны от содержания воды [33]

Для водородных ТПТЭ процесс электрохимического восстановления кислорода на катоде значительно медленнее реакции окисления водорода на аноде [22]. Это хорошо иллюстрируется плотностями тока обмена для реакции окисления водорода $j_а$=0,1 А/см^2 и восстановления кислорода $j_{0к}$=6 мкА/см^2 [34]. Дополнительно, электрохимические реакции на катоде могут образовывать промежуточные продукты, вызывающие коррозионные процессы. Таким образом, деградационные и эксплуатационные характеристики ТПТЭ во многом определяются процессами на катоде. Во многих случаях при анализе анодными процессами можно пренебречь.

Для ускорения анодных и катодных электрохимических реакций применяются катализаторы. Наибольшую эффективность в настоящее время демонстрируют катализаторы на основе платины и ее сплавов [35-39], многие из этих работ направлены на увеличение эффективности и уменьшение содержание платины в катализаторе. В первых образцах ТПТЭ использовалось до 30 мг/см^2 Pt

в платиновой черни, в последствии содержание платины удалось уменьшить, путем увеличения активной поверхности и подбора оптимальных величин размеров платиновых агломератов, более чем на два порядка до величин меньших 0,3 мг/см^2. Большие усилия тратятся различными научными группами по всему миру для полной или частичной замены дорогих платиновых катализаторов [40-45]. Однако в настоящее время характеристики неплатиновых катализаторов уступают платиновым аналогам и пока представлены в основном в лабораторных образцах.

Коммерчески доступные катализаторы, как правило, основаны на платине или ее сплавах, диспергированных на носителе с развитой поверхностью – саже. Размеры металлических агломератов платины чаще всего имеют величину 2,5-5 нм, а содержание металла варьируется в пределах 5-80 % массовых долей.

Основными недостатками платиновых катализаторов ТПТЭ являются: деградация в процессе функционирования из-за растворения, агрегации частиц, отравления угарным газом или кислородсодержащими группами. Дополнительной сложностью является окисление углеродных носителей катализатора.

1.3.2. Энергетические характеристики электрохимической реакции в твердополимерных топливных элементах

Реакция, протекающая в ячейке ТПТЭ, является экзотермической:

$$H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O + Q. \qquad (1.4)$$

Количество теплоты Q, выделяющееся в процессе реакции, согласно следствию из закона Гесса, может быть оценено через изменение энтальпии равной разности энергии разрываемых и образующихся химических связей:

$$Q = -\Delta H = -(H_f(H_2O) - H_f(H_2) - H_f(½O_2)). \qquad (1.5)$$

Учитывая стандартные энтальпии образования, при атмосферном давлении и температуре 25ºС количество теплоты экзотермической реакции (1.2) составляет $Q = 286{,}02$ кДж/моль при образовании жидкой воды и $Q = 241{,}98$ кДж/моль – газообразной. Получаемая электрическая энергия определяется свободной энергией Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \qquad (1.6)$$

где ΔS – изменение энтропии, вызывающее необратимую потерю энергии:

$$\Delta S = S_f(H_2O) - S_f(H_2) – ½S_f(O_2), \qquad (1.7)$$

Учитывая данные из таблицы 1.1, изменение энтропии в процессе реакции образования жидкой воды составляет ΔS = -0,16296 кДж/моль·К. Тогда необратимая

потеря энергии при температуре 25ºС составит 48,56 кДж/моль, а свободная энергия Гиббса реакции (1.2) с образованием жидкой воды ΔG=237,28 кДж/моль.

Из этих соотношений можно оценить теоретически достижимый КПД водород-кислородного топливного элемента:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,28\ кДж/моль}{285,84\ кДж/моль} = 0,83. \quad (1.8)$$

Таблица 1.1 Стандартные энтальпии и энтропии образования реагентов и продуктов реакции в ТПТЭ

Вещество	Стандартная энтальпия образования, H_f, кДж/моль	Стандартная энтропия образования, S_f, кДж/моль·К
Водород, H_2	0	0,13052
Кислород, O_2	0	0,20504
Вода H_2O (жидкая)	-285,84	0,07008
Вода H_2O (газообразная)	-241,83	0,18872

Предположив, что вся свободная энергия Гиббса преобразуется в электрическую, можно записать соотношение:

$$\Delta G = qE, \quad (1.9)$$

где E – электрический потенциал, $q = nF$ – электрический заряд [Кл/моль], F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль), n – количество электронов участвующих в электрохимической реакции. Для рассматриваемой реакции $n = 2$. Тогда теоретически достижимый потенциал водород-кислородного ТЭ равен:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H}{nF} + T\frac{\Delta S}{nF}, \quad (1.10)$$

и для температуры 25ºС составит 1,23 В. Для низкотемпературных топливных элементов, работающих при температурах менее 100ºС, изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса не превышают 5% и ей можно пренебречь. Таким образом, теоретический потенциал E (1.10) имеет отрицательную температурную зависимость, например, при температуре 50ºС он составит 1,2 В, а при 75ºС – 1,184 В. В реальных топливных элементах, как правило, наблюдается положительная температурная зависимость потенциала, что обусловлено преобладанием потерь напряжений ТЭ, уменьшающихся с ростом температуры.

На практике ТЭ работают при повышенном давлении реагентов до 6-7 атмосфер, что приводит к увеличению энергии Гиббса.

$$\mathrm{d}G = V_m \mathrm{d}P, \quad (1.11)$$

где V_m – молярный объем, P – давление. Учитывая уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$PV_m = RT\,, \tag{1.12}$$

соотношение (1.11) можно представить в следующем виде:

$$\mathrm{d}G = RT\frac{\mathrm{d}P}{P}\,, \tag{1.13}$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Интегрируя (1.13) оценим увеличение свободной энергии Гиббса:

$$G = G_0 + RT\ln\left(P / P_0\right), \tag{1.14}$$

где G_0 – свободная энергия Гиббса при стандартных условиях. Используя (1.14) для оценки изменения энергии Гиббса для реакции (1.2), получим:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT\ln\left(p_{\mathrm{H_2O}} / \left(p_{\mathrm{H_2}} p_{\mathrm{O_2}}^{0,5}\right)\right), \tag{1.15}$$

где p – парциальное давление реагентов и продуктов реакции. Подставляя полученное соотношение в (1.10), получим оценку потенциала топливного элемента, известную также как уравнение Нернста:

$$E = E_0 + \left(RT / mF\right)\ln\left(p_{\mathrm{H_2}} p_{\mathrm{O_2}}^{0,5} / p_{\mathrm{H_2O}}\right), \tag{1.16}$$

где m – число электронов, участвующих в реакции.

Скорость электрохимической реакции (1.2) определяется энергией активации, которую должны потратить носители заряда при перемещении из электролита в твердый электрод и оценивается электрическим током. Для удобства сравнения различных электрохимических систем при оценке скорости используют плотность электрического тока, величина которой пропорциональна расходу реагента:

$$j = nFC'\,, \tag{1.17}$$

где nF – удельный заряд [Кл/моль], C' - поток реагента через единицу площади [моль/с·см^2]. Таким образом, скорость реакции может оцениваться по результатам измерения электрического тока. Однако, окислительно-восстановительные реакции обычно являются обратимыми и протекают в разные стороны

$$\mathrm{Ox} + ne \leftrightarrow \mathrm{Red}\,. \tag{1.18}$$

Стандартными приборами мы можем измерить только разность между прямым и обратными токами. В случае динамического равновесия, когда скорости окислительной и восстановительной реакций равны будет фиксироваться нулевой ток. Потоки реагентов прямой $C'_{\mathrm{пр}}$ и обратной $C'_{\mathrm{обр}}$ реакций можно описать как:

$$C'_{пр} = k_{пр}C_o\,,\ C'_{обр} = k_{обр}C_в\,, \tag{1.19}$$

где $k_{\text{пр}}$, $k_{\text{обр}}$ – константы скорости прямой и обратной реакций, C_o, $C_в$ – концентрации окислителя и восстановителя соответственно. Тогда результирующая плотность электрического тока может быть оценена как:

$$j = nF(C'_{пр} - C'_{обр}) = nF(k_{пр}C_o - k_{обр}C_в). \quad (1.20)$$

Согласно теории переходного состояния, константа скорости электрохимической реакции является функцией свободной энергии Гиббса:

$$k = \left(k_B T / h\right)\exp\left(-\Delta G / RT\right), \quad (1.21)$$

где k_{B} – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка.

Изменение свободной энергии Гиббса для электрохимической реакции включает в себя химическую и электрическую компоненты. В случае реакция восстановления (прямой):

$$\Delta G = \Delta G_x + \alpha_в FE, \quad (1.22)$$

и для реакции окисления (обратной):

$$\Delta G = \Delta G_x - \alpha_o FE, \quad (1.23)$$

Здесь индекс x означает химическую составляющую свободной энергии Гиббса, α – коэффициент переноса, F – постоянная Фарадея, E – электрический потенциал. Тогда константы скорости прямой (пр) и обратной (обр) можно оценить как:

$$k_{пр} = k_{0,пр}\exp\left(-\alpha_в FE / RT\right),\ k_{обр} = k_{0,обр}\exp\left(\alpha_o FE / RT\right). \quad (1.24)$$

Подставляя коэффициенты (1.24) в (1.20) получим оценку плотности электрического тока:

$$j = nF\left(k_{0,пр}\exp\left(-\alpha_в FE / RT\right)C_o - k_{0,обр}\exp\left(\alpha_o FE / RT\right)C_в\right). \quad (1.25)$$

При равновесном потенциале $E_{\text{р}}$, когда суммарная плотность электрического тока (1.25) становится равна нулю, величина токов реакций восстановления и окисления называется плотностью тока обмена:

$$j_0 = nFk_{0,пр}C_o\exp\left(-\alpha_в FE_p / RT\right) = nFk_{0,обр}C_в\exp\left(\alpha_o FE_p / RT\right). \quad (1.26)$$

Учитывая (1.26) и (1.25), связь между плотностью тока и потенциалом можно представить в виде уравнения Батлера-Фольмера:

$$j = j_0\left(\exp\left(-\alpha_в F(E - E_p) / RT\right) - \exp\left(\alpha_o F(E - E_p) / RT\right)\right), \quad (1.27)$$

которое справедливо для реакций на обоих электродах (катоде и аноде):

$$j_a = j_{0,a}\left(\exp\left(-\alpha_{в,a} F(E_a - E_{p,a}) / RT\right) - \exp\left(\alpha_{o,a} F(E_a - E_{p,a}) / RT\right)\right), \quad (1.28)$$

$$j_к = j_{0,к}\left(\exp\left(-\alpha_{в,к}F(E_к - E_{р,к})/RT\right) - \exp\left(\alpha_{о,к}F(E_к - E_{р,к})/RT\right)\right). \quad (1.29)$$

Равновесный потенциал анода по определению равен нулю, а катода – определяется согласно выражению (1.16). Учитывая, что анод имеет положительное перенапряжение $E_а > E_{р,а}$, а катод отрицательное $E_к < E_{р,к}$, можно пренебречь первым слагаемым в уравнении (1.28) и вторым в (1.29).

$$j_а = -j_{0,а}\exp\left(\alpha_{о,а}F(E_а - E_{р,а})/RT\right),\ j_к = j_{0,к}\exp\left(-\alpha_{в,к}F(E_к - E_{р,к})/RT\right). \quad (1.30)$$

Следует отметить, что выражения (1.30) не справедливо для очень малых плотностей тока j. Плотность тока обмена j_0 зависит от температуры и давления реагентов:

$$j_0 = j_0^{ном} s_{кат} L_{кат}\left(P_{реаг}/P_{реаг}^{ном}\right)^{\gamma}\exp\left(-E_C/RT\left(1 - T/T_{ном}\right)\right), \quad (1.31)$$

где $j_0^{ном}$ – номинальная плотность тока обмена при нормальных условиях, $s_{кат}$ – удельная поверхность катализатора, $L_с$ – загрузка катализатора, $P_{реаг}$ – парциальное давление реагента, $P_{реаг}^{ном}$ - номинальное давление реагента, γ - безразмерный коэффициент (0,5-1,0), E_c – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, $T_{ном}$ – номинальная температура.

Поскольку в ТПТЭ плотность тока обмена анода (~10^{-3} А/см^2) намного выше, чем у катода (~10^{-9} А/см^2), катодное перенапряжение намного выше анодного. По этой причине при практическом рассмотрении электрохимических процессов в ТПТЭ анодными процессами пренебрегают и для описания вольтамперных характеристик используют только правое соотношение в (1.30).

При подаче реагентов ТПТЭ начинает формировать ЭДС. Однако даже при разомкнутой электрической цепи наблюдаемая величина ЭДС будет меньше теоретической оценки (1.16). Такой эффект объясняется наличием потерь, возникающих даже при отсутствии внешнего электрического тока: внутренние токи утечки и кроссовер реагентов. При подключении нагрузки и появлении электрического тока возникают потери, связанные с кинетикой электрохимической реакции, внутренним электрическим сопротивлением, сложностью доставки реагентов в область электрохимической реакции. Используя соотношение (1.30), оценим зависимость величины активационных потерь от плотности тока:

$$\Delta V_{акт,к} = E_{р,к} - E_к = \left(RT/\alpha_к F\right)\ln\left(j_к/j_{0,к}\right). \quad (1.32)$$

Упрощенной формой представления активационных потерь является установленная феноменологически уравнения Тафеля:

$$\Delta V_{акт} = A\lg\left(j / j_0\right), \tag{1.33}$$

где A – коэффициент Тафеля. В рассматриваемом случае $A = 2{,}3RT / \alpha F$. Из уравнения (1.32) получим выражение для оценки потенциала ТПТЭ

$$E_{ТЭ} = E_p - A\lg\left(j / j_0\right). \tag{1.34}$$

Величину плотности тока можно представить как сумму формируемого ТПТЭ тока внешней цепи $j_{вн}$ и внутреннего тока утечки $j_{ут}$:

$$E_{ТЭ} = E_p - A\lg\left(\left(j_{вн} + j_{ут}\right) / j_0\right). \tag{1.35}$$

Тогда потенциал холостого хода ТПТЭ может быть оценен по следующей формуле:

$$E_{ТЭ,0} = E_p - A\ln\left(j_{ут} / j_0\right), \tag{1.36}$$

где величина тока утечки учитывает также возможный кроссовер реагентов.

Омические потери в ТПТЭ определяются совокупным сопротивлением R электроно- и ионопроводящих компонентов и оцениваются на основе закона Ома:

$$\Delta V_{Ом} = jR. \tag{1.37}$$

Концентрационная (диффузионная) поляризация может описываться следующим соотношением:

$$\Delta V_{конц} = \left(RT / nF\right)\ln\left(j_{пр} / \left(j_{пр} - j\right)\right). \tag{1.38}$$

где $j_{пр} = nFDC_b/\delta$ – предельный ток, D – коэффициент диффузии, C_b – концентрация реагента, δ – толщина диффузионного слоя. Тогда величина напряжения на выводах ТПТЭ может быть оценена по следующей формуле:

$$E_{ТЭ} = E_p - \frac{RT}{\alpha F}\ln\left(\frac{j}{j_0}\right) - jr - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{j_{пр}}{j_{пр} - j}\right). \tag{1.39}$$

Соотношение (1.39), по своей сути, является моделью поляризационной характеристики ТПТЭ.

1.3.3. Типовая конструкция ТЭ с твердым полимерным электролитом

Рассмотренные в предыдущем разделе основные принципы работы определяют конструктивные решения, лежащие в основе реальных ТПТЭ. Типовая конструкция ТПТЭ (рисунок 1.6) содержит следующие компоненты: мембранно-электродный блок (МЭБ), униполярные пластины с газотранспортными каналами; коллекторы тока, механические обкладки, уплотнительные прокладки. Рассмотрим устройство и функциональное назначение компонентов.

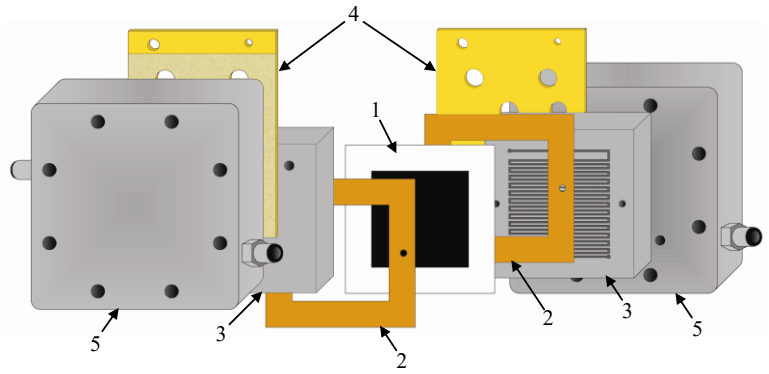


Рисунок 1.6 – Типовая конструкция ТПТЭ: 1. – мембранно-электродный блок; 2. – уплотнительные прокладки; 3. – униполярные пластины с газотранспортными каналами; 4. – коллекторы тока; 5 – обкладки

МЭБ является основой ТПТЭ, во многом определяющей эффективность его работы. МЭБ состоит из полимерной мембраны с протонной проводимостью и двух пористых электродов с каталитическими слоями. Основными функциями МЭБ являются: разделение и предотвращение прямого контакта топлива и окислителя, обеспечение протекания анодной (1.1) и катодной (1.2) реакций, доставки реагентов в зоны электрохимических реакций, электронного и протонного транспорта, теплопроводности, а также отвода продуктов реакции.

Разделение реагентов и обеспечение протонного транспорта выполняется полимерной мембраной. Протонная проводимость зависит от степени увлажненности мембраны. Для обеспечения эффективной ее работы обеспечивается подвод водяных паров через пористые электроды. Электроды с нанесенным на них катализатором являются одними из самых технологически сложных элементов, поскольку помимо транспорта реагентов и воды в газообразной форме, требуется обеспечивать равномерное распределение катализатора, отвод избыточной воды, необходимые режимы работы мембраны и катализатора, электронную проводимость между областью протекания электрохимической реакции и внешними электрическим цепями. В структуре электродов выделяют две области: каталитический и газодиффузионный слои. Газодиффузионный слой (ГДС) – пористая структура с высокой электрической и термической проводимостью, как правило, изготавливаемая из углеродной ткани или бумаги. Основные функции ГДС: доставка реагентов к каталитическому слою, эффективный отвод продуктов реакции и электрическое соединение электродной системы с внешними цепями. Каталитический слой располагается между протонообменной мембраной и ГДС и обеспечивает

размещение частиц катализатора на трехфазной границе «газ - электролит - полимерная мембрана» для обеспечения протекания электрохимических реакций.

Униполярные пластины, заключающие между собой МЭБ, обеспечивают следующие функции: обеспечение электрического контакта; подвод реагентов и отвод продуктов реакции; механическая поддержка МЭБ и теплообмен. Доставка реагентов и вывод продуктов реакции обеспечивают газотранспортные каналы, расположенные в униполярных пластинах. В реальных ТПТЭ могут использоваться различные варианты геометрии газотранспортных каналов (рисунок 1.7), определяющие равномерность распределения реагентов и эффективность эвакуации избыточной воды. Выбор конкретного варианта геометрии происходит исходя из особенностей конструкции МЭБ и условий эксплуатации ТПТЭ.

К материалу униполярных пластин предъявляются требования коррозионной стойкости, высоких электрической и термической проводимостей. Традиционно для этих целей используется мелкозернистый графит [18], однако его хрупкость и слабый потенциал снижения себестоимости при массовом производстве делают актуальными работы по поиску новых материалов. В настоящее время ведутся работы по разработке униполярных пластин на основе металлов с защитными покрытиями [46, 47] и композитных материалов [48-50].

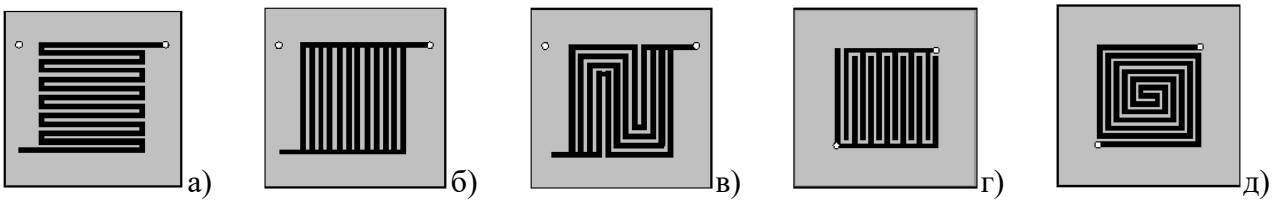


Рисунок 1.7 – Геометрии газотранспортных каналов: а) змеевидная; б) параллельная; в) параллельно змеевидная; г) чередующаяся; д) спиральная

Коллекторы тока должны обеспечивать хороший тепловой и электрический контакт с униполярными пластинами и электрический контакт с внешними цепями. Пластины обычно изготавливаются из металлов с покрытием улучшающими их электро- и теплопроводность, а также надежность и долговечность. Уплотнительные прокладки используются в основном для предотвращения утечек газообразных реагентов. Обкладки обеспечивают механическую прочность всей системы, а также равномерность механических напряжений в различных элементах ТПТЭ. Форма и механические характеристики обкладок могут существенно изменяться в зависимости от конкретной конструкции ТПТЭ.

1.3.4. Типовая конструкция батареи водородного топливного элемента

В практически значимых приложениях ТПТЭ объединяются в батареи (БТПТЭ) для обеспечения необходимого уровня напряжений и электрического тока. При этом максимальная величина тока обеспечивается в основном увеличения активной поверхности МЭБ, а напряжение – увеличением числа ячеек ТПТЭ в батарее.

Структура типовой БТПТЭ представлена на рисунке 1.8.

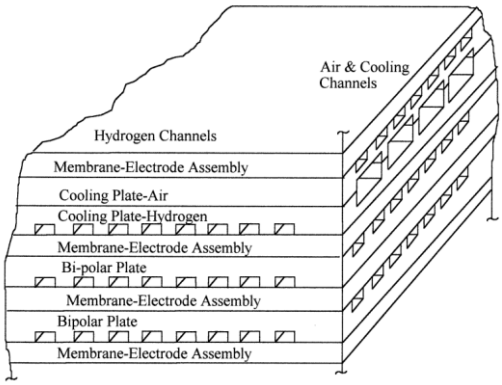


Рисунок 1.8 – Типовая конструкция батареи ТПТЭ [51]

МЭБ, общая структура которых совпадает с описанными в предыдущем разделе МЭБ одиночных ячеек ТПТЭ, образуют слоистую структуру с биполярными пластинами специальной формы. Пластины должны обеспечивать проводимость электрического тока, формируемого МЭБ, а также обеспечивать эффективный транспорт реагентов к зонам электрохимических реакций в областях контакта электродов и полимерной мембраны. В структуре БТПТЭ могут включаться элементы охлаждения, как правило, это специализированные биполярные пластины с высокой теплопроводностью. Эти элементы позволяют осуществлять управление температурными режимами работы батареи.

Для БТПТЭ актуальность разработки систем диагностики технического состояния становится еще более важной, поскольку эффективной работы внешней системы управления требуется информация о состоянии всех МЭБ, образующих батарею. Кроме того, неправильные режимы работы отдельных МЭБ будут приводить к повышенной нагрузке и ускоренной деградации остальных.

1.4. Типовые неисправности водородных топливных элементов

Все неисправности ТПТЭ можно разделить на две большие группы: неисправности, обусловленные деградацией компонентов и неправильным выбором рабочих режимов (например, неправильные режимы увлажнения МЭБ, нехватка реагентов и др.). Рассмотрим их более подробно.

1.4.1. Неисправности полимерной мембраны

В ряде работ [52, 53] отмечается, что одним из наиболее восприимчивых к деградации элементов ТПТЭ является полимерная мембрана, что обуславливает тот факт, что время безотказной работы ТПТЭ во многом определяется надежностью полимерной мембраны [53]. При этом выделяется пять типов ее деградации [54]: химическая, механическая, термическая, электрический пробой (замыкание) мембраны и взаимное проникновение газов.

Химическая (электрохимическая) деградация полимерной мембраны в первую очередь связана с атакой уязвимых связей полимера агрессивными радикалами, формирующимися в процессе функционирования ТПТЭ. Хотя полимерные мембраны на основе перфторсульфоновой кислоты, применяемые в ТПТЭ, отличаются высокой химической стабильностью, они теряют значительную часть инертности при циклических изменениях электрического напряжения и влажности, наблюдаемых в процессе функционирования ТПТЭ. Такая деградация приводит к частичному разрушению полимера, утоньшению мембраны и появлению в выпускных газах следов таких веществ как плавиковая кислота HF, углекислый газ CO_2 и серная кислота H_2SO_4. Уменьшение толщины мембраны вызывает возрастание взаимного проникновения газов и уменьшение ее механической прочности. Химическая деградация, вызванная активными радикалами, появляющимися при функционировании ТПТЭ, может быть оценена путем измерения количества плавиковой кислоты в выходных газах и по величине взаимного проникновения (кроссовера) водорода.

Кроме того, деградация мембраны может быть обусловлена влиянием внешних радикалов при использовании недостаточно чистых реагентов. Например, катионы некоторых примесей могут взаимодействовать с активными сульфогруппами, замещая протоны, что приводит к уменьшению протонной проводимости. Химическая деградация будет ускоряться при эксплуатации ТПТЭ в режимах с низкой увлажненностью мембраны и высокими потенциалами. В работе [54] сделан вывод, что химическая деградация является одним из наиболее важных факторов, ограничивающих время ее безотказной работы.

Механическая деградация в основном связана с увеличением или уменьшением толщины зажатой между униполярными или биполярными пластинами мембраны при изменении температуры и режимов увлажнения. Сильные флуктуации соответствующих режимов могут быть вызваны переменным

характером потребляемой нагрузкой ТПТЭ мощности. Работа в таких условиях приводит к гидротермической усталости мембраны [52, 55, 56], которая вызывает механическую деградацию и, как ее следствие, развитие микроскопических трещин и возникновение кроссовера реагентов. Механическая деградация может усиливаться при работе в режимах со слабой увлажненностью, приводящей к ухудшению механической прочности и появлению хрупкости, а также при сильной химической деградации, вызывающей уменьшение толщины мембраны.

Температурная деградация может проявляться при работе в области высоких температур (>80°C). При этих температурах начинаются процессы стеклования, которые могут приводить к критическим разрушениям мембраны [57].

Электрический пробой или замыкание мембраны, когда электроны проходят от анода к катоду непосредственно через мембрану, а не внешнюю электрическую цепь, являются одними из основных типов неисправностей ТПТЭ. Как правило, такое замыкание [58, 59] имеет локальный характер и соответствующие электрические токи намного меньше, тока через внешнюю цепь, что затрудняет обнаружение этого явления на ранних этапах развития. Возникновение локального замыкания приводит к ухудшению отдаваемого в нагрузку тока ТПТЭ, а также к локальному нагреву и повреждению мембраны. В случае сильного развития замыкание мембраны может приводить к сильному перегреву мембраны и нарушению работы ячейки. Это может проявляться в резком повышении сопротивления полимерной мембраны [54].

Взаимное проникновение (кроссовер) газов сквозь полимерную мембрану может наблюдаться при ее старении. Из-за размера частиц чаще всего наблюдается кроссовер водорода. При интенсивном проникновении водорода в катодную область и смешивании его с кислородом происходит высокоинтенсивная реакция, приводящая к выходу ячейки из строя. В большинстве работ [60-62] описывается экспоненциальный характер развития кроссовера водорода.

1.4.2. Неисправности электродов

Для электродов будем отдельно рассматривать неисправности, связанные с деградацией катализатора, углеродного носителя катализатора и газодиффузионного слоя. Деградационные процессы в этих элементах вызывают уменьшение эффективной активной поверхности электродов и, как следствие, уменьшение эффективности работы всего ТПТЭ. Среди механизмов деградации следует выделить: растворение и диффузия платины [63, 64]; окисление углеродных материалов [65, 66] с образование углекислого газа, приводящая к

нарушениям в структурах газодиффузионного слоя, углеродного носителя, которая уменьшает эффективность работы катализатора из-за образования агломераций Pt [64]; образование активных соединений [52], таких как перекись водорода H_2O_2, гидропероксид-ионы HO_2^- и гидроксид-ионы OH^-, вызывающие деградацию мембраны, обратимая и необратимая адсорбция примесей [64, 67] из газообразных реагентов или продуктов деградации других компонентов; потеря гидрофобных свойств изменение пористости, электрической и тепловой проводимости ГДС [68].

Следует отметить, что факторы деградации по-разному влияют на анод и катод. Анод практически невосприимчив к растворению, окислению и агломерации платины во всех практически используемых режимах работы. Тогда как эти же процессы присутствуют на катоде и существенно снижают активную площадь электрода. Скорость деградационных процессов на электродах существенно зависит от режимов работы ТПТЭ. Кроме того, на эффективность работы платинового катализатора сильное влияние оказывают загрязняющие примеси газовых смесей, такие как CO, SO_2, H_2S, NO_2, NO, NH_3, которые образуют соединения с Pt в результате обратимых и необратимых химических реакций.

1.4.3. Неисправности униполярных / биполярных пластин и уплотнителей

К типовым неисправностям биполярных пластин чаще всего относят [57, 69]: окисление с образованием катионов различной валентности, которые могут оказывать сильное влияние на полимерную мембрану и каталитический слой; появление резистивного поверхностного слоя; трещины и повреждения пластин в результате неправильной сборки, температурных циклов, неравномерного распределений температур или электрического тока.

При деградации уплотнительных прокладок могут наблюдаться потеря компрессии и утечки реагентов. В работе отмечается наличие продуктов распада уплотнительных прокладок в полимерной мембране и электродах [57].

1.4.4. Неисправности, обусловленные некорректными режимами работы

Поддержание высокой эффективности и стабильности работы ТПТЭ во многом зависит от правильности использования рабочих режимов. Некорректное управление водным балансом МЭБ, снижающее выработку электрической энергии [70-74], является наиболее распространенной неисправностью ТПТЭ.

Избыток влаги приводит к затоплению каталитического и газодиффузионного слоев [71, 75, 76], а, в особо сильных случаях, даже газотранспортных каналов. Затопление вызывает уменьшение мощности ТПТЭ из-

за замедления диффузионного транспорта реагентов и снижения эффективности каталитического слоя. Недостаток увлажненности МЭБ приводит к осушению мембраны и сильному возрастанию ее сопротивления.

При некорректной стехиометрии реагентов возможна ситуация, при которой в некоторой области возникает дефицит топлива или окислителя. В этом случае снижается эффективность работы ТПТЭ из-за уменьшения плотности тока в области нехватки реагентов [77].

При неправильном управлении режимами работы ТПТЭ возможно появление неравномерности плотности тока в мембране, приводящей к ускоренной деградации элементов ТПТЭ. Неравномерное распределение тока может быть вызвано некорректным водным балансом, стехиометрией, распределением катализатора или другими причинами.

1.4.5. Классификация неисправностей водородных топливных элементов

Для разработки методов диагностики необходимо провести систематизацию сведений о неисправностях твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ). В прошлой главе были рассмотрены основные типы неисправностей и причины их возникновения. Анализ этих неисправностей позволяет разделить их на два больших класса (рисунок 1.9):

1. Устранимые (обратимые) неисправности;
2. Неустранимые (необратимые) неисправности.

Под устранимыми неисправностями будем понимать такие неисправности, которые можно устранить без демонтажа топливного элемента, например, путем изменения режимов работы энергетической установки. К таким неисправностям в первую очередь следует отнести: затопление МЭБ и газотранспортных каналов, пересыхание полимерной мембраны, водородное или кислородное голодание ТЭ. Соответствующие неисправности вызывают существенное снижение эффективности работы, мощности и стабильности работы. Своевременное диагностирование соответствующих режимов работы позволит повысить надежность и эксплуатационные характеристики ТПТЭ. Особенностью этого класса неисправностей также является достаточно быстрое их развитие, что приводит к возникновению необходимости их оперативного контроля.

К другому классу неисправностей относятся необратимые неисправности, устранение которых требует остановки ТЭ и в большинстве случаев его демонтажа и замены поврежденных элементов. К таким неисправностям в первую очередь следует

отнести: отравление или деградация катализатора, коррозию токопроводящих элементов, проколы и деградация (механическая, температурная, химическая) полимерной мембраны, взаимное проникновение газов (кроссовер), уменьшение скорости транспорта реагентов и гидрофобных свойств материалов в газодиффузионном и каталитических слоях, разрушение и деформация униполярных или биполярных пластин, механические повреждения уплотнительных прокладок и другие. Эти неисправности оказывают различное влияние на работу ТЭ, такое как уменьшение отдаваемой энергии и КПД, сокращение ресурса, нарушение стабильности работы и безопасности работы установки. Более подробно механизм развития соответствующих неисправностей освещен выше. Большинство из указанных выше неисправностей развиваются медленно, приводя к постепенному ухудшению эксплуатационных характеристик ТЭ, поэтому для их обнаружения как правило требуется проводить анализ долговременных трендов с отслеживанием диагностических признаков, показывающих достижения критического уровня.

Рисунок 1.9 – Классификация неисправностей ТПТЭ

Рассмотрим статистические данные скорости деградации напряжения ТПТЭ, вызванными различными неисправностями (таблица 1.2). Анализ показывает, что наиболее быстрое уменьшение напряжения ТПТЭ вызывают неисправности, связанные с дефицитом топлива и окислителя, такие как кислородное и водородное голодание. Меньшую скорость деградации вызывают неисправности связанные с замедлением доставки реагентов к областям протекания электрохимической реакции: деградация газодиффузионного слоя, повреждение и деградация мембраны. Следом идут неисправности водного баланса в МЭБ. Следует отметить, что в критических случаях затопления МЭБ и пересыхания полимерной мембраны, скорости уменьшения напряжения сопоставимы со скоростями при кислородном и водородном голодании, поскольку в этой ситуации транспорт реагентов к области протекания электрохимической реакции сильно затруднен. Другие типы неисправностей, приведенных в таблице 1.2, вызывают замедление электрохимической реакции и приводят к меньшим усредненным скоростям деградации напряжения [78-80].

Таблица 1.2 – Типовые неисправности ТПТЭ и соответствующая им усредненная деградация напряжения

№	Неисправность	Источник данных
1	Избыточное увлажнение и затопление МЭБ	[78, 79]
2	Пересыхание полимерной мембраны	[78, 79]
3	Водородное голодание	[80]
4	Кислородное голодание	[80]
5	Отравление или деградация катализатора	[78, 79]
6	Деградация газодиффузионного слоя	[78]
7	Механические повреждения и деградация мембраны	[78]
8	Взаимное проникновение газов	[78]
9	Деградация униполярных / биполярных пластин	[78]

Логично предположить, что большая скорость деградации напряжения ТПТЭ вызывает требование повышения приоритета и скорости обнаружения неисправности. Возможность обнаружения соответствующих неисправностей и способы повышения оперативности будут представлены в следующих разделах данной работы.

1.5. Методы контроля и диагностики топливных элементов

Рассмотрим и проведем сопоставительный анализ возможностей и областей применения наиболее распространенных методов контроля и диагностики ТПТЭ.

1.5.1. Вольтамперометрические методы контроля и диагностики

Вольтамперометрические методы основываются на анализе зависимости токов поляризации электрохимической ячейки от потенциала, прикладываемого к ней. Типовая поляризационная характеристика (рисунок 1.10) включает в себя три области [18, 81, 82]:

1. В области малых плотностей электрического тока напряжение на нагрузке ТПТЭ V_{FC} резко снижается из-за роста активационной поляризации;

2. При росте плотности тока j_{FC} в области средних его значений V_{FC} уменьшается линейно из-за увеличения омических потерь;

3. Большие плотности тока вызывают дополнительную концентрационную поляризацию, связанную с ограниченной скоростью диффузии реагентов.

Все три области поляризационной кривой достаточно точно описываются соотношением (1.39) [83, 84], которое позволяет количественно связать измеренную поляризационную кривую с особенностями протекания электрохимической реакции (активационная поляризация), омическим сопротивлением мембраны и токопроводящих элементов (омическая поляризация) и скоростью диффузионного массопереноса (концентрационная поляризация). Экспериментальная оценка поляризационной кривой реализуется посредством последовательного измерения тока и напряжения в различных электрических рабочих точках ТПТЭ. При этом рабочая точка может задаваться посредством изменяемой электрической нагрузки, гальвано- или потенциостата. Продолжительность измерений определяется задачей эксперимента и варьируется от нескольких секунд до десятков минут.

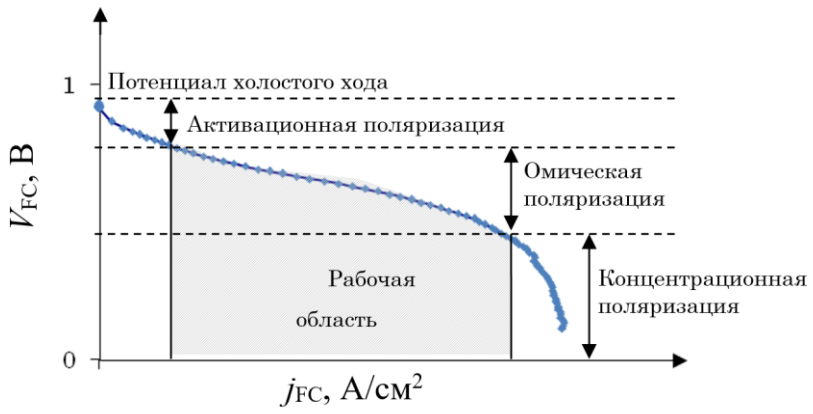


Рисунок 1.10 – Типовая поляризационная кривая топливного элемента

Поляризационные кривые могут применяться как для оценки текущего состояния ТПТЭ, так и для оптимизации конструктивных элементов и режимов работы. В работе [81] на основе идентификации параметров уравнения (1.39) по

экспериментальным данным, было установлено соответствие между идентифицируемыми параметрами и характеристиками физико-химических процессов ТПТЭ и подтверждена возможность их использования для контроля и диагностики ТПТЭ. В работе [85] поляризационная кривая (рисунок 1.11) является информативным признаком при оптимизации параметров изготовления МЭБ (фр. *AME*). Исследование показало [85], что наименьший уровень потери соответствует МЭБ *AME*2, следовательно параметры его изготовления (горячее прессование при температуре T=100ºС и давлении P = 50 кг/см^2 продолжительностью 120 секунд) можно считать оптимальными.

Поляризационная характеристика является одним из наиболее естественных инструментов для анализа процессов деградации ТПТЭ. В работе [86] проводится анализ деградации ТПТЭ при ускоренном старении (рисунок 1.12), обусловленным сильным неустановившимся режимом работы при переключении потенциала между 0,9 и 0,7В каждые 30 с. Анализ поляризационных характеристик позволяет авторам [86] делать вывод о деградации ТПТЭ, обусловленной ограничениями массопереноса вследствие плохого водного баланса МЭБ.

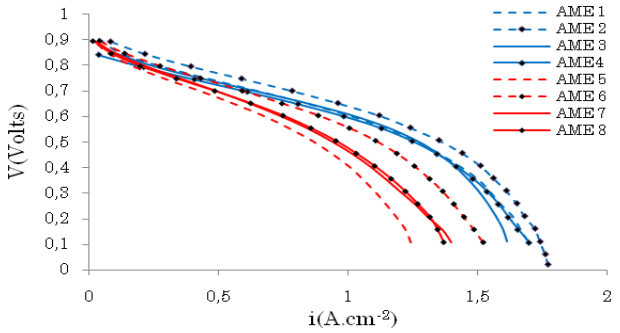


Рисунок 1.11 – Применение поляризационной характеристики для оптимизации параметров МЭБ [85]

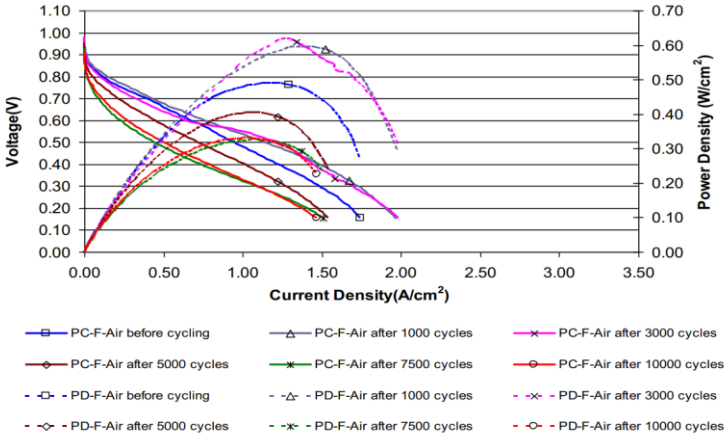


Рисунок 1.12 – Пример исследования процессов ускоренной деградации ТПТЭ посредством анализа поляризационных характеристик [86]

Эффективное обнаружение и оценка кроссовера водорода и появление проводящих каналов в полимерной мембране возможно на основе хроноамперометрии с линейной разверткой потенциала [58, 59, 87-89]. Измерение проводится при подаче с анодной стороны водорода, а с катодной – азота или другого инертного газа. В [88] эксперимент проводился для ТПТЭ при атмосферном давлении, температуре окружающей среды 25°С, относительной влажности 30% с анодной стороны и 90% с катодной стороны. При проведении испытаний использовались потоки водорода и азота 1,5 норм.л/мин. Скорость сканирования 2 мВ/с применялась для развертки напряжения между значениями 50 мВ и 2,4 В. При этом величина тока, обусловленного кроссовером водорода, определялась по величине отрицательного наклона зависимости после достижения максимального значения. Величина сопротивления электронной утечки через электролит мембраны определялась по величине наклона зависимости в области больших напряжений. Величина плотности тока кроссовера составила 0,77 мА/см^2, а сопротивление электронной утечки через электролит 6758 Ом·см^2.

Другим эффективным методом является циклическая вольтамперометрия, представляющая собой один из стандартных методов электрохимического анализа. Этот метод позволяет оценить эффективную поверхность газодиффузионных электродов [90, 91] на основе оценки изменения электрического тока при развертке (как правило, линейной) потенциала в заданном диапазоне величин. Питание газами происходит, как и в случае хроноамперометрической зависимости: водород со стороны анода и азот или другой инертный газ со стороны катода. Обычно используются небольшие скорости развертки потенциала, например, 10 мВ/с, для того чтобы избежать проявления импедансных эффектов в пористых электродах. Эффективная площадь мембраны может быть оценена как отношение между площадью поверхности и зарядом адсорбции водорода на электроде, определяемом на основе циклической вольтамперометрии. Заряд адсорбции водорода [92] для гладкого планарного поликристаллического платинового электрода оценивается на уровне 210 мкКл/см^2 Pt. В этом случае эффективная площадь мембраны (ECA) может быть вычислена по формуле [92]:

$$ECA[см^2\text{Pt} / г\ \text{Pt}] = \frac{q_{адН2}[мкКл / см^2]}{210[мкКл / см^2\ \text{Pt}] \cdot c_{Pt}[г\ \text{Pt} / см^2]}, \qquad (1.40)$$

где $q_{адН2}$ – измеренный заряд адсорбции водорода, c_{Pt} – плотность загрузки платины. Площадь поверхности активной платины (EPSA), являющаяся оценкой поверхности платины доступной для реакции в МЭБ, пропорциональна ECA,

степени контакта между катализатором и полимерной мембраной (η_{Pt}, коэффициент использования платины) и плотности загрузки платины c_{Pt}:

$$EPSA[см^2\text{Pt} / см^2] = ECA[см^2\text{Pt} / г\ \text{Pt}] \cdot \eta_{\text{Pt}} \cdot c_{Pt}[г\ \text{Pt} / см^2]. \quad (1.41)$$

Параметр *EPSA* непосредственно показывающей качество работы катализатора может быть определен посредством анализа циклической вольтамперограммы. Обобщенный пример циклической вольтамперограммы представлен на рисунке 1.13. Два пика в области малых напряжений соответствуют процессам адсорбции и десорбции водорода на поверхности платинового катализатора. В области высоких напряжений начинают наблюдаться процессы окисления углерода, поэтому в реальных экспериментах не используются напряжения свыше 1 В. Величина накопленного заряда для вычисления (1.40) и (1.41) может определяться путем интегрирования электрического тока, полученного при измерении циклической вольтамперограммы. Недостатком данного метода является присутствие составляющих электрического тока, связанных с зарядом/разрядом емкости двойного электрического слоя и взаимодействие активных примесей с платиновым катализатором.

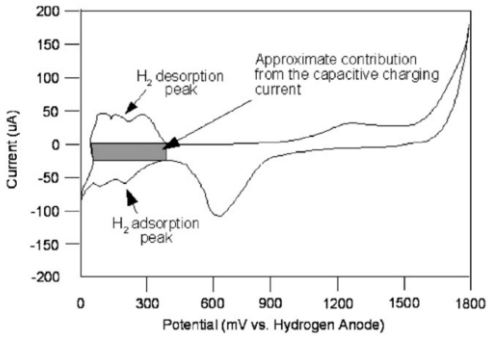


Рисунок 1.13 – Циклическая вольтамперограмма ТПТЭ [90]

Другим вариантом определения активной поверхности электродов является адсорбционная инверсионная вольтамперометрия CO [93-95]. Этот метод основан на явлении адсорбции CO на поверхности катализатора при комнатной температуре. Одна сторона ТПТЭ запитывается смесью CO и инертного газа и подключается к входу рабочего электрода потенциостата, а второй электрод, на который подается увлажненный водород H_2, к входу электрода сравнения. Во время адсорбции CO, смесь газов подается с определенным расходом, при поддержании разности потенциалов электродов равным 0,1 В. После этого газ переключается на аргон высокой чистоты для удаления CO из газовой фазы. Для записи адсорбционной инверсионный вольтамперометрической характеристики производится изменение потенциала от потенциала адсорбции до 0,9 В со скоростью сканирования 5 [94] или

10 мВ/с [95]. При оценке эффективной активной площади электрода ECA может использоваться формула (1.40) при заряде адсорбции CO равным 424 мКл/см^2 для твердого поликристаллического платинового электрода.

Несмотря на широкое распространение и высокую информативность, метод поляризационной кривой и другие вольтамперометрические методы требуют изменения рабочего режима ТПТЭ и, учитывая его большую мощность и инерционность процессов, достаточно сложной измерительной аппаратуры; длительного времени измерения. Поляризационная кривая не позволяет получать информацию о динамике физических и электрохимических процессов ТПТЭ.

1.5.2. Метод прерывания тока

Несмотря на эффективность, применение вольтамперометрических методов анализа приводит к необходимости вывода ТПТЭ из стационарного режима работы и значительным временным и энергетическим затратам. Этих недостатков лишен метод прерывания тока [18, 96, 97], основанный на анализе отклика ТПТЭ на прерывание электрического тока. Одним из наиболее распространенных приложений этого метода является оценка сопротивления полимерной мембраны и, как следствие, оценка режимов увлажнения МЭБ. Этот метод основан на определении величины быстрого скачка напряжения ТПТЭ ΔV до начала релаксационного процесса при прерывании тока I_0 через нагрузку. Тогда величина электрического сопротивления мембраны может быть оценена как

$$R_{\text{М}} = \Delta V / I_0. \qquad (1.42)$$

Принцип измерения может быть проиллюстрирован со ссылкой на упрощенную эквивалентную электрическую схему ТПТЭ (рисунок 1.14) [18]. Здесь резистор $R_{\text{М}}$ соответствует полному активному сопротивлению ячейки ТПТЭ, величина которого в основном определяется сопротивлением полимерной мембраны. Второй резистор $r_{\text{е}}$, соединенный параллельно с емкостью двойного электрического слоя C, представляет собой сопротивление переноса зарядов. При размыкании электрической цепи (рисунок 1.14) происходит прерывание электрического тока через нагрузку и скачкообразное изменение напряжения ТПТЭ $\Delta V = I_0 \cdot R_{\text{М}}$ с последующим релаксационным процессом разряда емкости двойного электрического слоя C через сопротивление $r_{\text{е}}$ (рисунок 1.15).

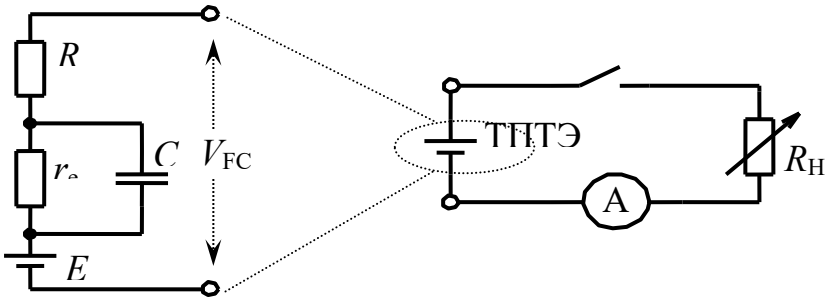


Рисунок 1.14 – Эквивалентная схема ТПТЭ и схема прерывания тока

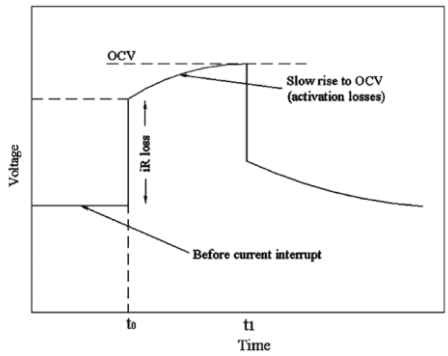


Рисунок 1.15 – Переходные характеристики ТПТЭ при прерывании тока [18]

По результатам измерения величин электрического тока I_0 и скачка потенциала ΔV на основе (1.42) оценивается величина сопротивления полимерной мембраны. Недостатками метода прерывания тока являются относительно малая информативность, сложность измерения величины скачка на фоне релаксационного процесса, учет влияния паразитных реактивных элементов.

1.5.3. Импедансная спектроскопия

Одним из самых информативных методов исследования электрохимических систем является импедансная спектроскопия, работа которой основывается на анализе откликов системы на слабое синусоидальные воздействия в диапазоне частот. Импедансная спектроскопия позволяет изучать свойства межфазных границ, коррозию, кинетику электрохимических и биохимических процессов [98-101]. «Слабое» воздействие требуется для предотвращения выхода системы за пределы линейного режима работы, поскольку в противном случае будут появляться дополнительные гармоники и теоретические положения, полученные для линейных систем, перестанут быть справедливыми. Это требование вызывает дополнительные требования к чувствительности аппаратуры для импедансных измерений.

При приложении гармонического напряжения

$$u(t) = U_0\cos(\omega t + \psi_U), \qquad (1.43)$$

к линейному двухполюснику Z через него будет протекать электрический ток

$$i(t) = I_0\cos(\omega t + \psi_I), \qquad (1.44)$$

где $u(t)$, $i(t)$ – мгновенные значения напряжения и тока, U_0 и I_0 – амплитуды напряжения и тока, ψ_U и ψ_I – начальные фазы напряжения и тока.

Комплексные амплитуды тока $\dot{I}(j\omega) = I_0 \cdot e^{-j\psi_I}$ и напряжения $\dot{U}(j\omega) = U_0 \cdot e^{-j\psi_U}$ на конкретной частоте ω связаны между собой через закон Ома:

$$\dot{I}(j\omega) = \dot{U}(j\omega) / Z(j\omega), \qquad (1.45)$$

здесь $Z(j\omega)$ – комплексная величина электрического импеданса на рассматриваемой частоте ω. При рассмотрении этой величины в некотором диапазоне частот получим частотную характеристику (спектр) импеданса.

В настоящее время в диапазоне частот до 100 кГц, в котором, как правило, измеряются частотные характеристики импеданса ТПТЭ, могут применяться следующие методы измерения импеданса: метод вольтметра-амперметра, мостовой метод и метод автоматической балансировки моста.

Метод вольтметра-амперметра использует оценку импеданса по результатам измерения комплексных амплитуд тока $\dot{I}(j\omega)$ и напряжения $\dot{U}(j\omega)$. Рассмотрим этот метод более подробно. Выходной сигнал источника формирует синусоидальное изменение тока в цепи: R_1–Z_X (рисунок 1.16). Сигнал напряжения $u(t)$ измеряется на контактах объекта измерения Z_X, а тока $i(t)$ – через падение напряжения на токосъемном сопротивлении: $i(t) = u_{R1}(t)/R_1$. По сигналам $u(t)$ и $i(t)$ оцениваются комплексные амплитуды $\dot{U}(j\omega)$, $\dot{I}(j\omega)$ и искомый импеданс:

$$Z_X(j\omega) = \dot{U}(j\omega) / \dot{I}(j\omega). \qquad (1.46)$$

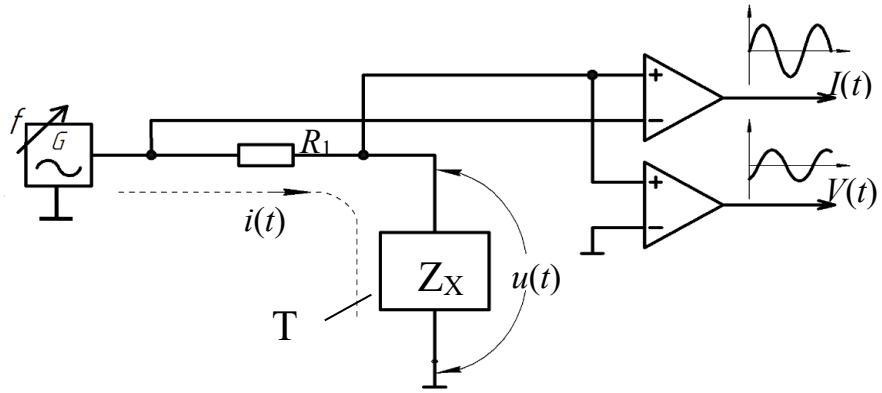


Рисунок 1.16 – Методу «вольтметра-амперметра» для измерения импеданса

Мостовой метод измерения импеданса (рисунок 1.17) основан на балансировке на переменном токе измерительной схемы из четырех элементов: Z_1, Z_2, Z_3 и Z_x. При балансе моста, когда выполняется условие:

$$Z_X \cdot Z_2 = Z_1 \cdot Z_3, \qquad (1.47)$$

несмотря на переменный сигнал генератора, потенциалы точек a и b выравниваются и ток через нуль-индикатор (НИ) прекращается. Баланс моста обеспечивается изменением элементов Z_1, Z_2 и Z_3. Искомый импеданс Z_x находится при нулевом токе НИ из следующего соотношения:

$$Z_X = Z_1 \cdot Z_3 / Z_2. \qquad (1.48)$$

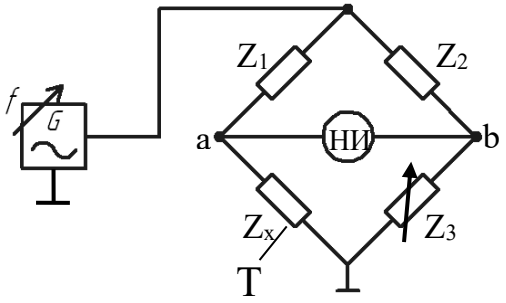


Рисунок 1.17 – Мостовой метод измерения импеданса

При балансировке моста на переменном токе необходимо соблюсти два условия баланса амплитуд и баланса фаз, поэтому требуется как минимум два регулируемых элемента. Сложная и продолжительная процедура балансировки моста, требующая сложных схемотехнических решений для автоматизации перестройки импеданса в больших пределах ограничивает применимость мостового метода. Упростить измерения позволяют мосты с автоматической балансировкой [102-104] (рисунок 1.18).

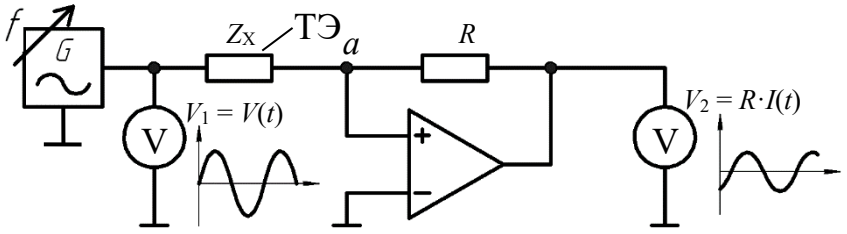


Рисунок 1.18 – Измерительный мост с автоматической балансировкой

Мост с автоматической балансировкой удерживает потенциал точки *a* равным нулю $\varphi_a = 0$, а ток через резистор *R* равным току через объект измерения Z_X. В этом случае сигнал первого измерителя напряжения соответствует напряжению на объекте измерения $V_1 = V(t)$, а второго – электрическому току объекта измерения $V_2 = R \cdot I(t)$. Импеданс может быть оценен согласно (1.46) по результатам оценки комплексных амплитуды $\dot{U}(j\omega)$ и $\dot{I}(j\omega)$ сигналов $V(t)$ и $I(t)$.

В качестве возбуждающего сигнала чаще всего используется синусоидальный сигнал, последовательно перестраиваемый по частоте, для оценки

всего интересующего диапазона частот. Однако в литературе встречаются сигналы с более богатым спектром для ускорения процедуры измерения импеданса: наборы гармоник, шумоподобные и импульсные сигналы [105-107].

Однако рассмотренные выше методы измерения импеданса имеют низкую эффективность при работе с электрохимическими источниками электрической энергии с низким внутренним сопротивлением из-за высоких требований к мощности и точности источника зондирующего сигнала. Эффективность измерения импеданса таких систем может быть повышена при использовании метода модуляции нагрузки (рисунок 1.19). В этом случае синусоидальное возмущение формируется модуляцией электрической нагрузки:

$$R_{\mathrm{L}} = R_0 + R_{\sim}\sin(\omega t), \tag{1.49}$$

где R_0 – постоянная составляющая, $R_{\sim}$ – амплитуда переменной составляющей. Изменяющееся сопротивление нагрузки R_{L} вызывает изменение электрических режимов работы ТПТЭ:

$$I_{\mathrm{FC}} = I_0 + I_{\sim}\sin(\omega t + \psi_{\mathrm{I}}), \tag{1.50}$$

$$V_{\mathrm{FC}} = V_0 + V_{\sim}\sin(\omega t + \psi_{\mathrm{V}}), \tag{1.51}$$

здесь ψ_{I}, ψ_{V} – начальные фазы, $I_{\sim}$, $V_{\sim}$ - амплитуды, I_0 V_0 – постоянные составляющие.

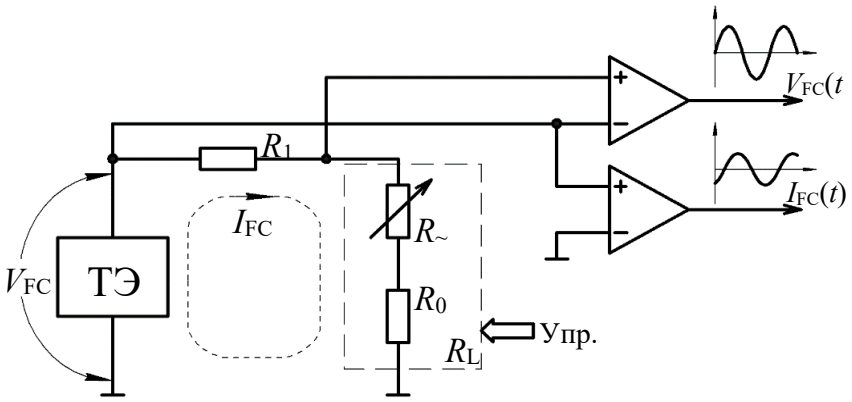


Рисунок 1.19 – Измерение импеданса по методу модуляции нагрузки

В этом случае, импеданс $Z_{\mathrm{FC}}(\omega)$ оценивается как отношение комплексных амплитуд тока I_{FC} (1.50) и напряжения V_{FC} (1.51):

$$Z_{\mathrm{FC}}(\omega) = V_{\sim} \cdot e^{-j\psi_V} \,/\, I_{\sim} \cdot e^{-j\psi_I}. \tag{1.52}$$

Метод модуляции нагрузки является одним из наиболее эффективных методов измерения импеданса топливного элемента. Анализ изменения импеданса от частоты позволяет получить информацию о физико-химических процессах, протекающих внутри ТПТЭ, таких как электрохимическая реакция, проводимость протонообменной мембраны, диффузионный транспорт реагентов и шунтирующее действие емкости

двойного электрического слоя [108, 109]. Количественная оценка параметров этих процессов осуществляется путем оценки величин импеданса на характерных частотах [109], распределения времен релаксации [110, 111] или путем идентификации параметров электрической модели на основе импедансных характеристик [112-116]. Задача идентификации параметров электрической модели относится к классу обратных задач, имеющих высокую вычислительную сложность, эффективности ее решения может быть повышена при применении методов машинного обучения [117-120].

При использовании эквивалентных схем импедансному спектру ставится в соответствие математическая модель, описывающая электрическую цепь, составленную из типовых (сопротивление, емкость, индуктивность) и специализированных (импеданс Варбурга, элемент постоянной фазы и др.) электронных элементов [108, 121]. Подбор эквивалентной схемы и параметров ее элементов осуществляется с целью минимизации ошибки описания измеренного импедансного спектра в исследуемом частотном диапазоне. При этом каждый элемент эквивалентной схемы ставится в соответствие с каким-либо физико-химическим процессом (перенос заряда, диффузия, шунтирующее действие двойного электрического слоя, протекание тока через проводящие элементы и др.) в электрохимической ячейке. Параметры элементов служат показателями особенностей протекания соответствующих им физико-химических процессов.

В методе анализа распределения времен релаксации каждому физико-химическому процессу ставится в соответствие постоянная времени [110, 122]. Согласно этому методу, проводится оценка функции $\gamma(\tau)$ распределения времен релаксации, связанной с измеренным импедансом интегральным уравнением:

$$Z(\omega) - Z(\infty) = R_{pol} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau . \qquad (1.53)$$

где $Z(\infty)$ – омическое сопротивление, R_{pol} – общее сопротивление поляризации. В этом случае импеданс можно представить в виде последовательной полубесконечной цепи элементов Войта с сопротивлениями и емкостями, зависящими от $\gamma(\tau)$. Функция распределения времен релаксации $\gamma(\tau)$ обычно представляет собой последовательность пиков различной ширины, положение которых определяет характерное время релаксации соответствующих физико-химических процессов, а площадь под ними – величину парциальных поляризационных сопротивлений, соответствующих этим процессам [122]. Не смотря на высокую разрешающую способность метода и отсутствие

необходимости создания эквивалентной схемы и решения задачи идентификации ее параметров, к недостаткам этого подхода является отсутствие общепринятых подходов по определению функции $\gamma(\tau)$ [123].

Анализ импедансных характеристик позволяет реализовать комплексные системы диагностики ТПТЭ [112], позволяющие оценивать техническое состояние его компонентов полимерной мембраны, каталитического слоя, электродов и др. Кроме того анализ импедансных характеристик позволяет осуществлять контроль физических и химических процессов ТПТЭ и обнаруживать критические режимы его работы. Ярким примером диагностических приложений импедансной спектроскопии является обнаружение неправильных режимов увлажнения МЭБ. На рисунке 1.20 приведен пример частотных характеристик импеданса батареи ТПТЭ, работающей при плотности тока 0,4 А/см^2, температуре 57°С и атмосферном давлении, для различных относительных влажностей реагентов в диапазоне 25-122%. Сильное изменение импедансных характеристик в частотном диапазоне 0,05-2000 Гц, подтверждает возможность обнаружения режимов недостаточного и избыточного увлажнения МЭБ.

Импедансная спектрометрия является наиболее информативный методом контроля и диагностики ТПТЭ в лабораторных условиях. Особенностью этого метода является необходимость в технически сложной и дорогостоящей аппаратуре, представляющей собой в самом простом случае потенциостат с низким уровнем внутренних шумов и генератор с перестраиваемой частотой. Основными техническими сложностями при этом являются: формирование высокоточного и мощного сигнала для воздействия на объект с малым входным сопротивлением; длительное время измерения, позволяющее производить измерения только в стабильных режимах работы; измерение отклика по напряжению малого уровня.

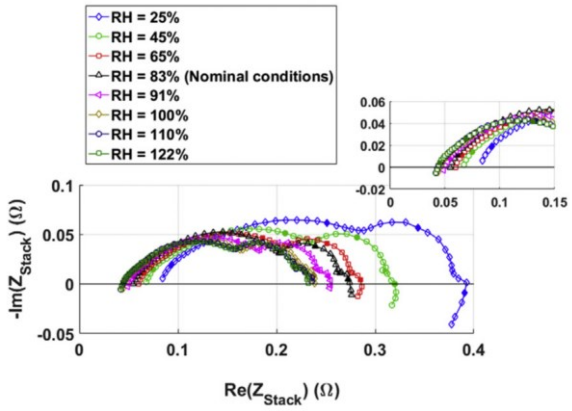


Рисунок 1.20 – Пример импедансных характеристик ТПТЭ при разных величинах относительной влажности (RH) реагентов для плотности тока 0,4 А/см^2 [124]

В последнее десятилетия стали развиваться методы измерения импеданса во временной области [107, 125, 126]. Основной идеей использования этих методов является использование периодических сигналов, позволяющих производить измерения сразу на нескольких частотах, соответствующих частотам кратным основной [127], псевдослучайные сигналы [125] или непрерывные сигналы с широким частотным спектром [128]. Использование таких подходов позволяет существенно сократить время измерений, что особенно важно для систем типа ТПТЭ, режимы работы которых могут быть неустойчивыми. Однако при этом существенно повышаются требования к чувствительности и собственным шумам измерительной аппаратуры, поскольку в этом случае нельзя использовать методы фильтрации, которые могут использоваться в традиционных методах измерения импеданса на основе чистых синусоидальных воздействий.

1.5.4. Бесконтактные и неэлектрические методы неразрушающего контроля твердополимерных топливных элементов

Компания *General Motors* в 2000 году получила патент на метод обнаружения затопления топливного элемента и коррекции [129]. В основе предложенного метода обнаружения режима затопления МЭБ лежит тот факт, что при появлении воды в жидкой фазе аэродинамическое сопротивление газотранспортных каналов и пористых электродов возрастает. В этом случае, при сохранении постоянного объемного расхода питающих газов, наблюдается повышение перепада давления между входом и выходом газотранспортных каналов. Сравнение величины перепада давления с пороговым значением позволяет обнаруживать режим избыточного увлажнения МЭБ. Эффективность метода диагностики по перепаду давления подтверждается большим количеством исследовательских групп [130-133], в которых метод используется либо как самостоятельный диагностический инструмент, либо как вспомогательное средство для оценки эффективности других методов диагностики. Недостатком такого метода диагностики является необходимость установки дополнительных датчиков давления, увеличивающих стоимость и габариты аппаратуры, и относительно низкая информативность, позволяющая диагностировать только один тип неисправности ТПТЭ.

Другим методом, позволяющим исследовать процессы водного баланса в МЭБ ТПТЭ, является нейтронная радиография [18, 134], типовая схема которой изображена на рисунке 1.21. Анализ ослабления пучка нейтронов, прошедшего через ячейку ТПТЭ, позволяет оценить и визуализировать распределение жидкой

воды в МЭБ и газотранспортных каналах. Такие измерения позволяют осуществлять непосредственную оценку наличия процессов затопления газотранспортных каналов и диагностировать избыточное увлажнение топливного элемента. Схожие подходы для оценки степени увлажненности и оценки технических параметров и деградации компонентов были разработаны на основе рентгеновской томографии [135-137] или оптически прозрачных топливных элементов [138, 139].

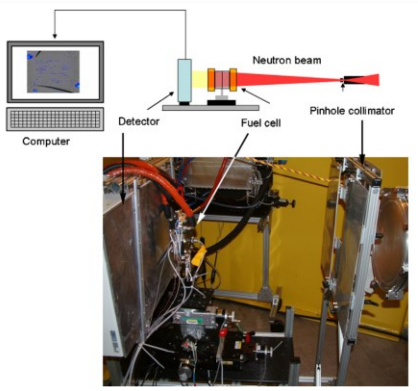


Рисунок 1.21 – Пример установки для нейтронной радиографии ТПТЭ [134]

Недостатки указанных сканирующих методов заключаются в необходимости использования громоздких и дорогостоящих систем в области рентгеновской томографии и нейтронной радиографии, а также изменения режимов работы МЭБ и газотранспортных каналов при использовании оптически прозрачных ТПТЭ.

Эффективные методы диагностики технического состояния могут быть реализованы на основе анализа внешних магнитных полей, формируемых в процессе работы ТПТЭ. В работе [140] показано применение измерений магнитного поля для обнаружения режимов избыточного и недостаточного увлажнения МЭБ. В работах [141, 142], выполненных под руководством J.H. Miller, показана возможность обнаружения загрязнения полимерной мембраны и избыточного увлажнения МЭБ на основе бесконтактного измерения магнитных полей, формируемых электрическим током через мембрану, посредством сверхпроводящих квантовых интерференционных датчиков (СКВИД-магнитометров [143]). Результаты [142] показывают изменения спектральной плотностью мощности флуктуаций магнитного поля, вызванного электрическим током и напряжения ТПТЭ при деградации полимерной мембраны (рисунок 1.22).

Результаты, представленные в статье [142], можно считать одними из первых результатов подтверждающими возможность реализации систем диагностики

ТПТЭ на основе анализа электрических шумов. Более подробно соответствующие методы рассмотрены в следующим разделе.

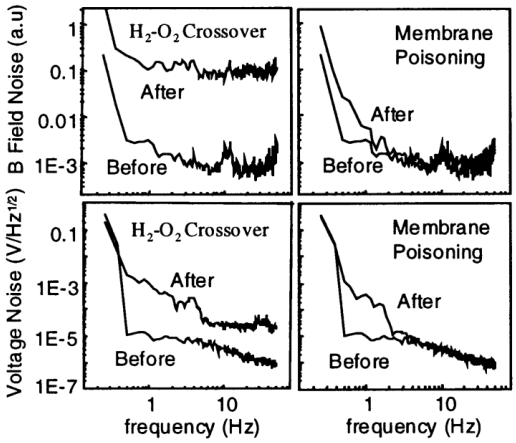


Рисунок 1.22 – Спектры флуктуаций магнитного поля и напряжения ТПТЭ, измеренные при различных состояниях полимерной мембраны [142]

Существенным недостатком методов на основе СКВИД-магнитометрии является чрезвычайно высокая сложность и стоимость измерительной аппаратуры, ограничивающими область применения лабораторными исследованиями.

1.5.5. Электрошумовые методы контроля технического состояния водородных топливных элементов

Электрические шумы является чувствительным индикатором технического состояния систем самой различной природы, начиная от пассивных электронных компонентов до сложных систем самого разного назначения, что более подробно рассмотрено в следующем разделе. В работах *J.H. Miller* и его коллег [142] по применению СКВИД-магнитометров для измерения слабых сигналов было замечено, что техническое состояние ТПТЭ влияет на параметры электрических флуктуаций. При этом возникающие неисправности приводят к возрастанию спектральной плотности мощности электрических флуктуаций.

Начиная со второй половины 2000-х годов эти работы получили развитие в трудах автора данной диссертации Денисова Е.С. совместно с профессорами Евдокимовым Ю.К. и Мартемьяновым С.А. [144-151]. В этих работах были впервые систематически исследованы характеристики и диагностические свойства электрических флуктуаций ТПТЭ. В 2011 году вышла статья французских ученых *Legros B.*, *Thivel P.-X.*, *Bultel Y.*, *Nogueira R.P.* «*First results on PEMFC diagnosis by electrochemical noise*» [152], в которой продемонстрированы первые результаты исследования электрохимических шумов ТПТЭ, полученные независимой научной группой. В работе подтвержден фликкер-шумовой характер электрических флуктуаций.

Дальнейшее исследование особенностей и диагностических свойств электрических флуктуаций водородных топливных элементов автором данной диссертации Денисовым Е.С. продолжалось совместно с профессором Евдокимовым Ю.К. (КНИТУ-КАИ, Казань, Россия), профессором С.А. Мартемьяновым и *Ass. Prof. A. Thomas* (Университета Пуатье, Франция) [153-155] параллельно с международными научными группами, работающими в ведущих лабораториях мира: *D. Hissel*, *M.-C. Péra*, *R. Gouriveau* [156, 157] (Бельфор, Франция), *M.A. Rubio* и *A. Urquia* [158, 159] (Мадрид, Испания), Е.А. Астафьев, А.Е. Укше, Ю.А. Добровольский [160-163] (Черноголовка, Россия), *Janusz Smulko* [164] (Гданьск, Польша), *L. Jackson* [165] (Лафборо, Англия) и другие. В этих работах показана возможность оценки технического состояния ТПТЭ на основе анализа статистических характеристик электрических флуктуаций при использовании традиционных принципов обработки сигналов и методов машинного обучения.

Несмотря на большие усилия по исследованию электрических флуктуаций ТПТЭ, уровень исследований их диагностических свойств с учетом большой вариативности режимов работы и сложных электрохимических и физических процессов требует дополнительных систематизированных исследований. Кроме того, следует отметить, малое количество работ по исследованию флуктуаций батарей ТПТЭ, имеющих первостепенное значение для реальных практических применений. Все это подтверждает актуальность данной работы. Более подробно статистические характеристики электрических флуктуаций и их диагностические свойства будут рассмотрены в Главах 2-4 данной работы. Общие подходы к построению систем контроля технических объектов на основе анализа электрических флуктуаций рассмотрены в следующем разделе.

1.6. Шумовая диагностика электрических и электрохимических систем

1.6.1. Основные сведения о шумовой диагностике электрических и электрохимических систем

Под электрическими шумами или флуктуациями понимают случайные изменения электрического тока или напряжения во времени. Шумы наблюдаются во всех электрических цепях и должны учитываться при разработке приборов и систем различного назначения. На начальном этапе электрические шумы рассматривались только как явление, ограничивающее возможности электронной техники, и большая часть работ была направлена на уменьшение их интенсивности

и способам защиты аппаратуры от них. Однако работы *J.B. Johnson* [166] и *W. Schottky* [167] дали начало исследованиям возможностей использования электрических шумов для получения информации об объекте исследования.

Информационные свойства электрических шумов и флуктуаций находят применение при исследованиях внутренних процессов и диагностики технического состояния в электронных [168-176], электрохимических [177-184] и других типах [185] устройств и систем. К достоинствам таких методов диагностики технического состояния и прогнозирования надежности объекта следует отнести практически полное отсутствие воздействия на целевой объект, а также демонстрируемая в указанных выше работах высокая восприимчивость к скрытым и зарождающимся дефектам и деградационным процессам. К основным недостаткам шумовых методов исследования следует отнести: сложность изготовления и эксплуатации высокоточной малошумящей измерительной аппаратуры, а также трудоемкая, как правило, эмпирическая процедура поиска достоверных диагностических признаков.

Корректная интерпретации результатов исследования электрошумовых характеристик и оценка их информационных свойств могут быть реализованы только на основе понимания природы и механизма возникновения шума. Выделяют пять механизмов [172, 176, 186] возникновения электрического шума: тепловой, дробовой, фликкер, генерационно-рекомбинационный и взрывной (телеграфный). Рассмотрим подробнее особенности электрических шумов, обусловленных разными механизмами возникновения, и их потенциальные информационные свойства.

1.6.2. Основные механизмы возникновения электрических шумов и их потенциальные диагностические свойства

Тепловой шум (шум Джонсона-Найквиста [187, 188]) связан с тепловым движением носителей зарядов. Такой шум наблюдается во всех материалах, имеющих свободные носители заряда. Влияние такого шума на электрическую цепь, как правило, оценивается на основании электрических моделей, использующих эквивалентные источники тока и напряжения (рисунок 1.23).

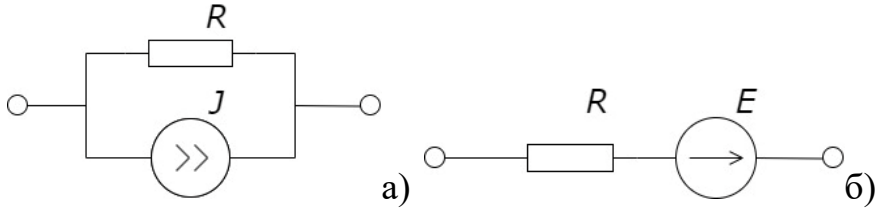


Рисунок 1.23 – Эквивалентные схемы, моделирующие воздействие теплового шума, на основе источника шумового тока (а) и шумового напряжения (б)

Спектральные плотности мощности (СПМ) эквивалентных источников шума могут быть найдены согласно следующим выражениям: для токового шума:

$$S_I(f) = 4kT / R, \tag{1.54}$$

и шума напряжения:

$$S_U(f) = 4kTR, \tag{1.55}$$

где k – постоянная Больцмана, R – активное сопротивление, T – абсолютная температура. СПМ теплового шума постоянна при изменении частоты, что экспериментально проверено для широкого частотного диапазона вплоть до 10^{12} Гц [173]. Информационные свойства теплового шума используются для построения датчиков температуры [189, 190], устойчивых к воздействию агрессивных сред.

Дробовой (пуассоновский) шум, впервые описанный *W. Schottky* [191], обусловлен дискретной природой переносчиков электрического заряда. Такой шум может моделироваться пуассоновским процессом. Число электронов, образующих электрический ток, меняется случайно в качественный конкретный момент времени, что приводит к появлению флуктуаций среднего значения тока. СПМ дробового шума определяется следующим соотношением:

$$S_I(f) = 2qI_0, \tag{1.56}$$

где I_0 – средний электрический ток, q – элементарный заряд. Формула (1.56) объясняет почему дробовой шум часто относят к классу белых шумов. Однако при образовании шума при протекании тока через потенциальный барьер, например, через p-n переход, с характерной постоянной времени τ, на частотах $f > 1/\tau$ СПМ начинает убывать обратно пропорционально квадрату частоты $\sim 1/f^2$. В качестве постоянной времени τ может выступать, например, время пролета электроном p-n перехода. Экспериментальные результаты, описанные в работах [192-194], показывают отклонение СПМ дробового шума от (1.56) при работе в области лавинного пробоя стабилитронов и лавинно-пролетных диодов. СПМ такого шума, получившего название мультипликативного, описываются полуэмпирической формулой [192, 194]:

$$S_I(f) = 2qA_m I_0^a, \tag{1.57}$$

где a – степенной показатель ($2<a<3$), A_m – константа, зависящая от особенностей p-n перехода. Мультипликативный шум используется для контроля и оценки надежности стабилитронов, лавинно-пролетных диодов и варикапов.

Генерационно-рекомбинационный шум (ГРШ) связан с флуктуациями числа носителей заряда при наличии центров генерации и рекомбинации (ЦРГ) –

ловушек. ЦРГ описываются двумя величинами: энергетическим уровнем $E_л$ и временем релаксации $\tau_{гр}$, определяемым постоянными времени захвата $\tau_з$ и генерации $\tau_г$ носителя заряда

$$\frac{1}{\tau_{гр}} = \frac{1}{\tau_з} + \frac{1}{\tau_г}. \tag{1.58}$$

СПМ ГРШ описывается функцией Лоренца (рисунок 1.24):

$$S_I(f) = \frac{A\tau_{гр}}{1 + (2\pi f \cdot \tau_{гр})^2}, \tag{1.59}$$

где A – постоянная, определяемая концентрацией ЦРГ в исследуемом образце.

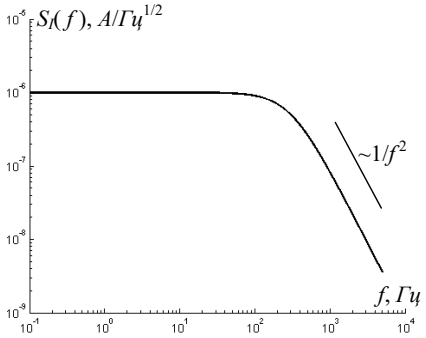


Рисунок 1.24 – Типовая СПМ генерационно-рекомбинационного шума

СПМ ГРШ (рисунок 1.24) имеет низкочастотное плато на уровне $A \cdot \tau_{гр}$, и спад на высоких частотах ~ $1/f^2$. Если в образце присутствуют m независимых типов ЦРГ с характерными временами $\tau_{грi}$, то результирующая СПМ ГРШ $S_I(f)$ описывается суммой:

$$S_I(f) = \sum_{i=1}^{m} \frac{A_i \tau_{грi}}{1 + (2\pi f \cdot \tau_{грi})^2}, \tag{1.60}$$

где A_i – константа, определяемая концентрацией ГРШ типа i. ГРШ используется для оценки качественного и количественного состава дефектов в материалах и устройствах [170, 172, 173, 192].

Взрывной или случайный телеграфный шум представляет собой случайные скачки напряжения или тока постоянной амплитуды (рисунок 1.25), характерные для некоторых электронных устройств.

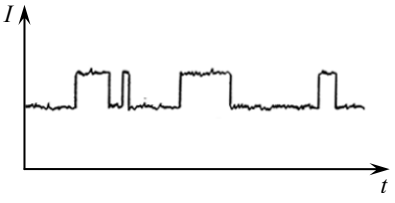


Рисунок 1.25 – Пример телеграфного шума [195]

Могут наблюдаться более сложные ступенчатые сигналы с тремя и более уровнями [195]. Такой шум имеет место в системах с ограниченным числом подвижных носителей заряда, поскольку в этом случае характеристики шума изменяют даже одиночные ловушки [192]. Форма СПМ телеграфного шума совпадает с ГРШ:

$$S_I(f) = \frac{2\Delta I^2 / \nu}{1 + (\pi f / \nu)^2}, \tag{1.61}$$

где ΔI – амплитуда флуктуаций, ν – среднее число переходов с уровня на уровень за секунду. Наличие взрывного шума у образца, как правило, говорит о наличии дефектов. Такой шум используется для оценки надежности полупроводниковых структур: диодов, транзисторов, операционных усилителей и т.д.

Фликкер-шум (избыточный шум, 1/*f*-шум) – флуктуации тока, напряжения (иногда др. физических величин), СПМ которых убывает с ростом частоты f по закону $1/f^{\gamma}$ (рисунок 1.26). Во многих экспериментальных работах отмечается, что дробно-степенной показатель γ больше или равен единице.

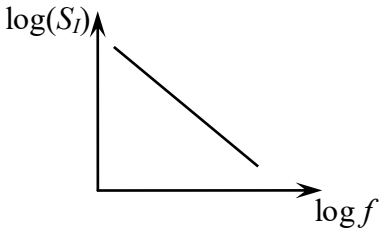


Рисунок 1.26 – Спектральная плотность мощности фликкер-шума

Фликкер-шум преобладает над другими шумовыми компонентами в низкочастотном диапазоне для большинства электронных устройств [172, 196]. Существуют два основных подхода к объяснению происхождения фликкер-шума. Первый подход объясняет фликкер-шума флуктуациями количества носителей заряда ΔN в образце [197], а второй – флуктуациями подвижности этих носителей [198]. Сравнение обоих подходов можно найти в обзорах [172, 196].

СПМ фликкер-шума можно описать эмпирической формулой Хоуге [173]:

$$S_I(f) = \frac{\alpha_H I_0^2}{Nf}, \tag{1.62}$$

где I_0 – протекающий через образец ток, N – количество подвижных носителей заряда, α_H – параметр Хоуге.

Различают равновесный (РФШ) и неравновесный (НФШ) фликкер-шумы [199, 200]. РФШ – это фундаментальная шумовая компонента, обусловленная равновесными флуктуационными процессами, которые не зависят от протекающего тока, а лишь выявляются им [199]. РФШ имеют величину дробно-

степенного показателя γ близкую к единице. НФШ процессы возникают при некотором внешнем воздействии на образец, например, при протекании тока [199]. Дробно-степенной показатель НФШ γ принимает значения γ≥2.

Информационные свойства фликкер-шума широко используются для контроля и оценки надежности различных типов электронной компонентной базы и устройств [171, 173, 192, 195, 201, 202].

1.6.3. Шумовая диагностика пассивных элементов

Исследование диагностики и оценки надежности резистивных элементов на основе анализа низкочастотных электрических фликкер-шумов ведутся, начиная с работы *Hooge F.N.* и *Hoppenbrouwers A.M.H*. [203]. Разработано большое количество методов диагностики пленочных сопротивлений, применяемых в современных интегральных технологиях. Г.П. Жигальским [199, 201] описана взаимосвязь электромиграционной стойкости тонких пленок и измеряемым фликкер-шумом. Установлено, что при возрастании уровня неравномерного фликкер-шума уменьшается время безотказной работы образцов.

Pelz J. и *Clarke J.* [204] описали зависимость между величиной шума и количеством дефектов поликристаллических медных пленок. Зависимость подтверждена экспериментально. Было установлено, что шум растет при увеличении количества дефектов при воздействии на образец электронных пучков и уменьшается при их частичном устранении посредством термического спекания.

Исследования фликкер-шума резистивных пленок [205, 206] при разных температурах позволило разработать методы определения природы и характеристик дефектов, таких как энергия активации и плотность. К сожалению, внедрение этих методов в промышленности ограничивается сложностью модельного описания влияния температурных изменений структуры тонких пленок на характеристики фликкер-шума.

В работе [207] *Pavelka J.* с коллегами показали, что низкочастотный шум танталовых конденсаторов определяется суперпозицией взрывного и фликкер-шумов. В этой работе установлено, что СПМ низкочастотного шума позволяет получать информацию о медленных деградационных процессах в изоляционном слое танталовых конденсаторов. В работах *Vandamme L.K.J.* [208, 209] экспериментально установлено, что СПМ шумов электрических контактов пропорциональна квадрату тока и показана возможность использования электрических шумов для прогнозирования их надежности.

1.6.4. Шумовая диагностика полупроводниковых диодных структур

Первые исследования шумов кремниевых полупроводниковых диодов [210, 211] и причин их возникновения были проведены *Grove A.S.* и *Fitzgerald D.J.* в 60х годах XX века. В последствии эти подходы получили широкое распространение. Например, в работах [212, 213] предложено использовать величину низкочастотного мультипликативного шума для оценки надежности стабилитронов и лавинно-пролетных диодов. В работе [192] описан метод диагностики стабилитронов по зависимости мощности электрического шума от напряжения рабочей точки. *Jevtic M.M.* [193, 192] показал, что идеальный полупроводниковый диод имеет только один максимум этой зависимости, обусловленный токовой зависимостью динамического сопротивления, а наличие второго и последующих экстремумов объясняется наличием внутренних дефектов p-n перехода. Было установлено феноменологическое правило [192],: что при увеличении количества m максимумов токовой зависимости мощности шума $S_I(I)$, снижается надежность структуры.

Н.Б. Лукьянчикова [214] обнаружила связь между параметром Хоуге α_H фликкер-шума полупроводника и характерным временем удержания заряженных частиц τ ЦРГ или процессов диффузии:

$$\alpha_H = \beta \cdot \tau, \tag{1.63}$$

где $\beta \approx 10^2 \ldots 5 \cdot 10^3$ с$^{-1}$ – коэффициент пропорциональности. *C. Clayes* с коллегами [215] установил, что соотношение (1.63) справедливо для относительно малых времен τ, и найдено, что для большого числа видов кремниевых полупроводниковых диодов, спектральная плотность мощности электрического шума определяется соотношением:

$$S_I(f) = C \frac{I_0^{\beta}}{\tau^{0,2} f^{\gamma}}, \tag{1.64}$$

где $1,5<\beta<2$, $0,7<\gamma<1,3$, C – константа. Характерное время τ позволяет обнаруживать и определять тип дефектов в образце.

В [213] описана процедура отбраковки стабилитронов при возникновении негауссовских флуктуаций. Появление таких флуктуаций объясняется возникновением локальных пробоев в p-n-переходе («микроплазм»), которые могут образовываться при повышенной локальной концентрации примесей, механических напряжениях, наличии металлических включений и т.д.

Механические напряжения и обусловленные ими нарушения кристаллической структуры, приводят к появлению фликкер-шума и увеличению

неизлучающих рекомбинаций в светоизлучающих структурах [216]. Уровень фликкер-шума увеличивается при росте количества нарушений кристаллической решетки и уменьшения времени жизни носителей заряда, что позволяет проводить диагностику надежности лазерных диодов по уровню фликкер-шума [216, 217]. Для повышения точности диагностики А.В. Якимовым и его коллегами [218] предлагается методика выделения компонентов фликкер и взрывного шума с применением теории обнаружения сигналов.

1.6.5. Шумовая диагностика биполярных транзисторов

Электрошумовая диагностика биполярных транзисторов начала развиваться с работ *Van der Ziel A.* и *Tong H.*, опубликованных в 1966 году. Работа [219], показавшая связь уровня шума транзистора и срок его службы, послужила триггером исследований различных научных групп, направленных на изучение характеристик и диагностических свойств низкочастотных шумов биполярных транзисторов.

В [220] показано, что фликкер-шум биполярного транзистора определяется флуктуациями сопротивления электрически нейтральной области базы. Этот эффект был объяснен моделью, предложенной *Kleinpenning T.G.M.* [221].

Дополнительная шумовая компонента появляется из-за флуктуаций населенности ЦРГ p-n-переходов транзистора [192]. Аналогично диодным структурам, рост числа ЦРГ приводит к нестабильности характеристик транзистора и повышению СПМ фликкер-шума [222]. В [223] показана восприимчивость фликкер-шумовых характеристик к поверхностным дефектам. Большим количеством работ [192, 222, 223] подтверждается снижение надежности биполярных транзисторов при увеличении мощности фликкер-шума.

Нарушения кристаллической структуры (дислокаций) эмиттерной области вызывают низкочастотный взрывной шум [224], являющийся признаком снижения надежностных характеристик транзистора [225].

Шумы современных биполярных транзисторов с поликремниевым эмиттером, сильно зависят от технологических параметров их производства [226-228]: чистоты поверхности, качества оксидирования и изготовления поликремниевого слоя, процесса термической обработки и т.д. В [226-228] выявлены следующие закономерности: увеличение электрического шума при утолщении перехода база-эмиттер, при повышении поверхностной скорости рекомбинации в области перехода база-эмиттер; зависимость шумовых характеристик от качества оксидного слоя.

Миграция или формирование дефектов в процессе работы транзистора изменяют его шумовые характеристики. Оценка динамики соответствующих изменений [229] используются для прогнозирования характеристик надежности транзистора. В [230] предлагается активный способ оперативного шумового контроля транзисторов по изменению интенсивности шума после пропускания импульса тока, амплитуда которого кратно превышает предельно допустимый постоянный ток. Высокая достоверность прогноза в этом случае, по мнению авторов, обусловлена проявлением ЦРГ при импульсном воздействии.

1.6.6. Шумовая диагностика полевых полупроводниковых структур

В полевых транзисторных структурах в низкочастотном диапазоне преобладают фликкер-шумовые составляющие, которые, как правило, описываются моделями флуктуаций числа или подвижности носителей заряда. Спектральная плотность мощности шумов обоих моделей могут описываться эмпирической формулой Хоуге (1.62) [173, 192]. В работах [231, 232] показано, что уровень фликкер-шума и показатель формы его спектра γ позволяют реализовывать системы для диагностирования МОП-транзисторов.

Vandamme L.K.J. и его коллегами [233] установлено, что фликкер-шум тока затвора информативнее тока стока при обнаружении перегрева и неисправностей арсенид галлиевых МОП-транзисторов. Авторы [233] связывают повышенную информативность шумов затвора с большим влиянием на него утечек в МОП-структуре. В работах [231, 234, 235] показано, что дефекты диэлектрического слоя МОП-транзисторов сильно влияют на низкочастотный шум.

Современные МОП-транзисторные структуры с малой площадью затвора имеют низкочастотные шумовые характеристики с преобладанием телеграфного шума [192]. Как было отмечено выше, спектральная плотность мощности таких шумов позволяет идентифицировать тип и концентрацию дефектов и производить оценку потенциальной надежности объектов. Соответствующие подходы для МОП-транзисторов представлены в [236-238]. В работах [239, 240] показано, что телеграфный шум может быть связан с поведением микроскопических ловушек на границе оксидного изолирующего слоя $Si\text{-}SiO_2$.

Дефекты контактов или канала МОП-транзистора, как правило, вызывают появление дополнительной фликкер-шумовой компоненты [241, 242]. Обнаружение такой компоненты является признаком снижения потенциальных надежности и срока службы транзистора. При этом показано, что анализ шумовых

характеристик обеспечивает повышение точности прогноза надежности транзистора по сравнению со статическими характеристиками.

1.6.7. Шумовая диагностика интегральных микросхем

Современные интегральные микросхемы являются сложными электрическими системами, содержащими большое количество функциональных элементов и до нескольких миллиардов транзисторов. Плотность транзисторов на кристалле достигает величин 10^8 мм$^{-2}$ и выше. Сложность таких устройств требует специализированных подходов к оценке технического состояния. Шумовая диагностика остается одним из наиболее эффективных и перспективных подходов для решения такой задачи. Основная проблема реализации таких подходов связана с трудностью интерпретации экспериментальных характеристик шумов для оценки технического состояния и прогнозирования остаточного ресурса интегральных микросхем со сложной структурой. Для решения этой задачи предлагается [192, 243] использовать или специальные условия проведения эксперимента или исследовать отдельные элементы интегральных микросхем (ИМС).

Наибольшее развитие получили методы шумовой диагностики, позволяющие выявлять и прогнозировать отказы, вызванные электромиграцией, наблюдаемой из-за высоких плотностей токов в проводящих элементах ИМС. *Jones B.K.* и его коллеги [243-245] установили, что избыточный электрический шум является признаком электромиграционной деградации ИМС. В [245] показано, что в равновесном образце без воздействия большого тока, наблюдается фликкер-шум со спектром вида $1/f$, который позволяет диагностировать диффузионные процессы в образце, а при большом токе через образец возникает фликкер-шум вида $1/f^2$, использующийся для диагностирования электромиграционной деградации.

Dai Y. и *Xu J.* [246] использовали низкочастотные составляющие электрического шума для диагностирования технического состояния аналоговых схем. По мнению этих авторов признаком наличия неисправности в схеме является превышение отклонения СПМ от номинальной на величину некоторого предварительно заданного порога. В работе [247] показали связь между фликкер-шумом и долговременной нестабильностью операционного усилителя, обусловленной дрейфом смещения нуля.

1.6.8. Шумовая диагностика электрохимических систем

Электрохимические шумы активно изучаются начиная с 60-х годов, когда были опубликованы первые работы В.А. Тягая и Н.Б. Лукьянчиковой [248] и *W.P. Iverson* [249]. Электрохимический шум оказался эффективным инструментом

для исследования и мониторинга процессов коррозии [250, 251]. Анализ флуктуационных процессов, наблюдаемых в таких системах, позволяет определять скорость коррозионного процесса [249] для электродов [252, 253], металлов и металлических сплавов [254, 255]. Анализ таких флуктуаций позволяет исследовать коррозионные процессы [181] различной природы: точечной [256, 257], щелевой, межкристаллической и эрозионной коррозии [181, 258], а также образование трещин вызванное коррозией [259, 260], осуществлять контроль процессов электрохимического травления [261, 262] полупроводников и металлов.

С.Ф. Тимашевым [262-264] для исследования и выявления информативных параметров электрохимических шумов разработан метод фликкер-шумовой спектроскопии. Основная идея этого подхода состоит в извлечении информационных свойств из последовательностей различных нерегулярностей (всплески, скачки, изломы производных) динамических переменных исследуемых систем.

Параметрическое описание сигналов в рамках данного подхода основывается на понятии автокорреляционной функции:

$$\psi(\tau) = \left\langle V(t)V(t+\tau)\right\rangle_{T-\tau}, \tag{1.65}$$

где τ – параметр временной задержки, а угловые скобки соответствуют операции усреднения по временному интервалу

$$\left\langle (...)\right\rangle_{T-\tau} = \frac{1}{T-\tau}\int_0^{T-\tau}(...)dt\,. \tag{1.66}$$

При этом отмечается, что для выявления информации, содержащейся в $\psi(\tau)$, целесообразно использовать спектральные характеристики, например, в форме косинус-преобразования:

$$S(f) = 2\int_0^{T_M}\left\langle V(t)V(t+t_1)\right\rangle_{T-\tau}\cos(2\pi f t_1)dt_1\,. \tag{1.67}$$

и разностные моменты (переходные структурные функции Колмогорова) $\Phi^{(p)}(\tau)$ порядка p:

$$\Phi^{(p)}(\tau) = \left\langle (V(t)-V(t+t_1))^p\right\rangle_{T-\tau}. \tag{1.68}$$

Предложенный метод позволяет характеризовать динамические флуктуационные процессы в сложных нелинейных системах, при этом особое внимание уделяется всплескам и скачкообразным изменениям наблюдаемой динамической переменной, как вносящим основной вклад в энергетику флуктуационно-шумового процесса. Совместное использование спектральных

характеристик (1.67) и разностных моментов (1.68) позволяют осуществлять раздельную оценку вкладов нерегулярностей типов всплеск и скачок [265]. Для реализации такого подхода в работах Тимашева С.Ф. [266, 267] разработаны модели соответствующих характеристик флуктуационных процессов, позволяющие идентифицировать параметры по экспериментальным данными, и оценивать эволюцию, связанную с изменением состояния системы. Такой подход позволил разработать эффективные методы [268] для анализа турбулентных потоков, шумов электрохимических мембранных систем и других систем различной природы. В работе [269] показано эффективное применение фликкер-шумовой спектроскопии для оценки деградации платинового катализатора ТПТЭ.

Методы на основе анализа электрохимических шумов показывают высокую информативность для исследования комплексных процессов в электрохимических системах [182, 183, 270-273]. В работах [274, 275] демонстрируется возможность использования электрохимических шумов при изучении процессов газовыделения на электродах, например, при сравнении эффективности катализаторов [275].

В целом электрохимические шумы можно охарактеризовать как один из наиболее эффективных инструментов для изучения электродных процессов, поскольку он не требует какого-либо возмущения объекта исследования. В одной из первых работы в этой области [182] на основе анализа электрических шумов показали возможность определения числа электронов n, участвующих в реакции на электроде, и выделить две фазы электрохимической реакции осаждения йода на поверхности CdS-электрода: медленный разряд и диффузия ионов йода. Это позволило существенно улучшить понимание электродной кинетики. Работы Каневского Л.С., Графова Б.М. и Астафьева М.Г. [270, 276] посвящены исследованию влиянию электрохимических процессов, протекающих на литиевом электроде в органическом электролите, на характеристики электрических шумов. Работы позволили установить возможность использования шумов для диагностирования систем с литиевыми электродами, что имеет большое практическое значение, поскольку позволяет производить контроль и диагностику при производстве и эксплуатации одного из наиболее эффективных современных накопителей энергии – литиевых аккумуляторов.

В работах профессоров С.А. Мартемьянова и его коллег [183, 277] проведено исследование электрических шумов для коммерчески доступных литий ионных аккумуляторов. В работе показано, что среднеквадратическое отклонение электрических флуктуаций, полученное после полиномиального устранения тренда,

позволяет оценивать уровень заряда, кроме того, делается вывод о потенциальной возможности оценки технического состояния. Важность процедуры устранения тренда при исследовании электрохимических шумов подтверждается работами многих групп авторов [278-283]. Это объясняется тем, что низкочастотная область электрохимических флуктуаций непосредственно примыкает и во многих случаях пересекается с частотной областью процессов изменения среднего значения потенциала электрохимических источников энергии, вызываемых процессами разряда, деградации, управления режимами работы и другими причинами.

Существенный вклад в развитие шумовых методов диагностики первичных и вторичных литиевых источников тока по электрическим шумам сделан в цикле работ Астафьева Е.А. [184, 271, 284-290], который был систематизирован в его диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук «Электрохимические шумы химических источников тока» [291]. В рамках этого цикла работ установлено влияние технического состояния и условий работы химического источника тока на параметры и характеристики электрохимического шума, предложена обобщенная модель электрохимического шума с распределенными источниками, разработана методика оценки остаточной емкости первичных элементов, а также показана возможность мониторинга процессов деградации литиевых аккумуляторов.

Электрохимические шумы также позволяют диагностировать техническое состояние и других типов химических источников, например, кислотных аккумуляторов [292]. *S. Martinet* и его коллеги [180] показали, что уровень электрических флуктуаций Ni-Cd, Ni-Mn и Li-ion аккумуляторов являются надежным и удобным для измерения, признаком высокого уровня заряда аккумулятора.

Электрошумовые методы контроля и диагностики водородных топливных элементов рассмотрены в разделе 1.5.5.

1.7. Диагностические сигналы водородных топливных элементов

Для оценки технического состояния водородных топливных элементов используются различные типы диагностических сигналов, которые более подробно рассмотрены выше. Все методы можно разделить на два класса на основе природы диагностических сигналов: электрические и неэлектрические методы. К неэлектрическим методам диагностики следует отнести методы по скачку давления в газотранспортных каналах, нейронная радиография, метод на основе измерения количества воды в газовых смесях [293], методы на основе измерения

температурных полей [294], магнитных полей [295] и другие. Как правило неэлектрические методы контроля имеют ограниченную функциональность и требуют установки дополнительного измерительного оборудования непосредственно в корпус ТПТЭ или в непосредственной близости от него, что существенно ограничивает применимость подобных методов.

К электрическим методам следует отнести методы на основе измерения:

1. Стационарных величин напряжений и токов, позволяющих определять отклонения параметров тока и напряжения от номинальных для заданного режима работы значений. К этой же группе методов следует отнести контроль распределения плотности электрического тока, например, при использовании сегментированных электродов [296, 297]. Как правило, методы этой группы имеют достаточно простую программно-аппаратную реализацию, но при этом ограниченную информативность. Использование сегментированных электродов во многом искажает протекающие электрохимические процессы;

2. Вольтамперометрических сигналов, позволяющих рассматривать ТПТЭ как нелинейную систему во всем диапазоне возможных напряжений и токов. Методы на основе анализа вольтамперометрических сигналов позволяют непосредственно оценивать активационные, омические и диффузионные потери, максимальную мощность элемента и другие характеристики. Однако для получения вольтамперометрических сигналов требуется выводить ТПТЭ из рабочего режима. Кроме того, их измерение требует мощной и высокоточной измерительной аппаратуры, а также значительных временных затрат для обеспечения установления рабочих режимов в каждой рабочей точке. Ускоренное измерение вольтамперометрических сигналов приводит к появлению гистерезиса, который во многих случаях можно использовать для оценки степени увлажненности МЭБ ТПТЭ [18, 298]. Соответствующие этой группе сигналов диагностические методы рассмотрены в разделе 1.5.1;

3. Откликов на малосигнальные воздействия, позволяющие использовать линейные модели ТПТЭ. Для обеспечения корректности линейного приближения требуется обеспечить малость изменения параметров системы, что приводит к первой сложности аппаратной реализации таких методов – обеспечение высокой точности измерения токов и напряжений. Для оценки высокочастотных эффектов требуется использование высокой частоты дискретизации. Среди наиболее разработанных методов, использующих отклики на малосигнальные воздействия, следует выделить

импедансную спектроскопию [112], которая использует анализ отклика системы на синусоидальное воздействие в широком диапазоне частот. Как правило электрохимические системы исследуются в частотном диапазоне от сотых долей до десятков тысяч Герц. При оценке классическими методами требуется время наблюдения кратное периоду синусоидального воздействия, что приводит к длительной процедуре измерения, во время которой объект измерения не должен менять свое состояние. Последнее особенно сложно реализовать для таких систем как ТПТЭ, что ограничивает применимость метода импедансной спектроскопии для анализа технического состояния несмотря на его высокую информативность. Для уменьшения времени измерения используют сигналы с богатым спектральным составом и более сложной процедурой обработки сигналов [126, 299]. Такая группа методов получила название быстрой импедансной спектроскопии. Другая группа методов основана на анализе релаксационных процессов во временной области [106, 300-302]. Одним из наиболее эффективных способов оценки сопротивления полимерной мембраны является частный случай методов анализа релаксационных процессов – метод прерывания тока [18, 96]. Соответствующие этой группе сигналов диагностические методы рассмотрены в разделе 1.5.2 и 1.5.3;

4. Флуктуационных и шумовых сигналов, наблюдающихся в процессе функционирования ТПТЭ. Отличием этой группы методов является отсутствие необходимости в каком-либо воздействии на объект измерения. Недостатком диагностики на основе флуктуационно-шумовых сигналов является отсутствие достаточного уровня систематизированных исследований, а также необходимость высокоточного оборудования и продолжительных экспериментальных процедур. Среди этой группы методов различают диагностику на основе анализа электрохимических шумов, обусловленных непосредственно протеканием электрохимических процессов в ТПТЭ; электрических флуктуаций, связанных с действием неэлектрохимических факторов; анализ нестационарных процессов; анализ квазипериодических режимов работы и уникальных одиночных сигналов. Флуктуационно-шумовые подходы к диагностике ТПТЭ кратко рассмотрены в разделах 1.5.5 и 1.6.

Классификация измерительных диагностических сигналов водородных топливных элементов в графическом виде представлена на рисунке 1.27.

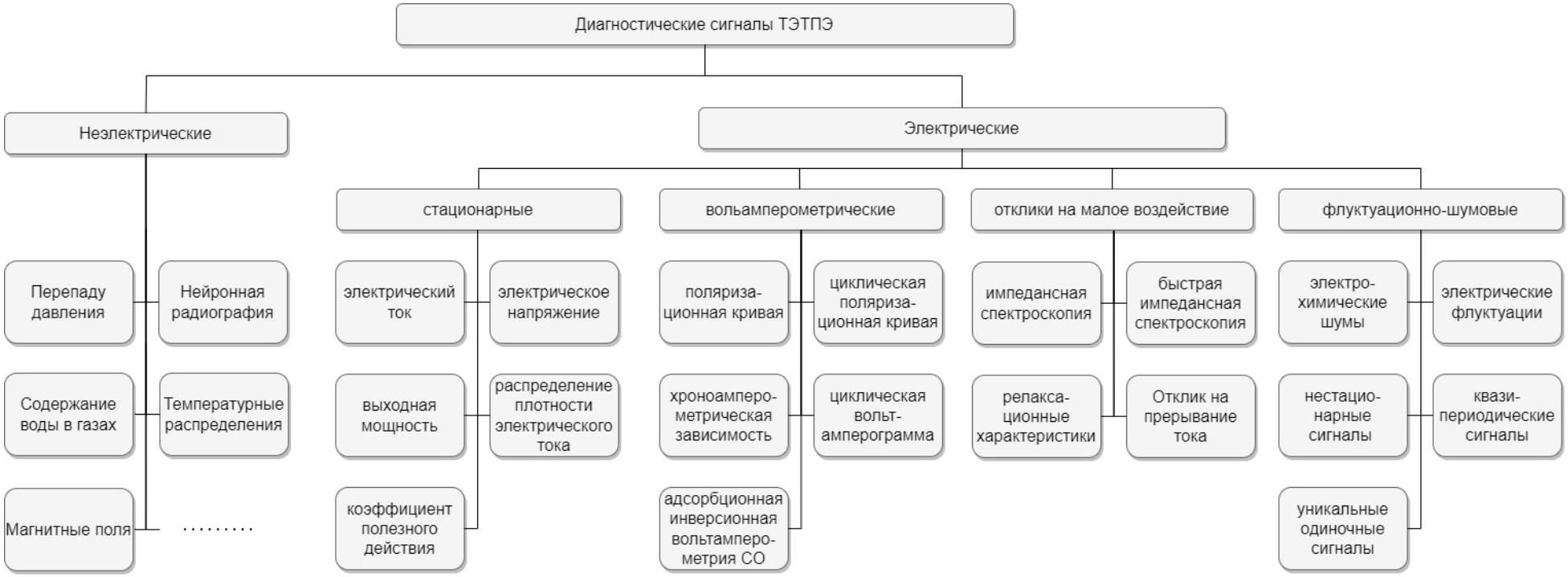


Рисунок 1.27 – Классификация диагностических сигналов водородных топливных элементов с твердым полимерным электролитом

1.8. Методы обработки диагностических сигналов топливных элементов с твердым полимерным электролитом

Рассмотрим наиболее распространенные методы обработки диагностической информации, используемые для ТПТЭ. Более подробное рассмотрение представленных в данном разделе методов будет дано в следующих главах.

1.8.1. Методы на основе идентификации параметров

Во многих случаях диагностические сигналы используются для оценки параметров некоторой диагностической модели. При этом процедура диагностики или контроля сводится к нахождению (идентификации) параметров модели по результатам измерения сигналов. В этом случае выделяют сигналы воздействующие $x(t)$ на систему и сигналы отклики $y(t)$. При этом отклик модели $y_м(t)$ и системы $y(t)$ должны быть максимально похожи друг на друга. Другими словами, ошибка $\varepsilon = f(y_м(t), y(t))$ должна быть минимизирована путем подбора коэффициентов математической модели (рисунок 1.28).

Таким образом, задача идентификации модели сводится к задаче оптимального управления ее параметрами для минимизации ошибки. При идентификации параметров воздействующие сигналы могут формироваться в процессе измерения или использоваться сигналы характерные для естественного функционирования системы. Подобные методы используются при обработке вольтамперометрических, импедансных сигналов и откликов на малосигнальные воздействия. Часто сложность физических и электрохимических процессов ТПТЭ приводит к задаче описания поведения системы без обоснованной математической модели. В этом случае используются универсальные модели, позволяющие аппроксимировать функциональные зависимости произвольной сложности.

Соответствующие методы, как правило, относятся к группе методов, традиционно называемой машинным обучением: искусственные нейронные сети, модели нечеткой логики, машины опорных векторов, байесовские сети и другие. Такие подходы позволяют прогнозировать режимы работы ТПТЭ, оценивать параметры диагностической модели или непосредственно классифицировать неисправности.

1.8.2. Методы на основе цифровой обработки сигналов

Методы цифровой обработки сигналов широко используются при обработке измерительных сигналов ТПТЭ. Наиболее часто используются методы спектрального и вейвлет-анализа, методы оценки статистических характеристик и обнаружения

шаблонов. Подобные методы используются при анализе флуктуационно-шумовых сигналов и будут рассмотрены далее.

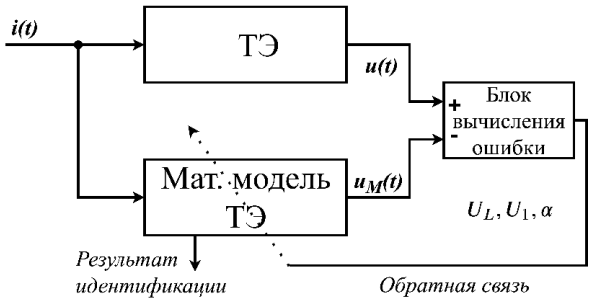


Рисунок 1.28 – Схема идентификации параметров математической модели

Корреляционная функция. Пусть временной ряд $x_k = x(k\Delta t)$ – дискретные отсчеты непрерывного случайного сигнала $x(t)$, здесь Δt – интервал дискретизации, k – целочисленный индекс ($1< k < N$), N – количество элементов в выборке. Тогда нормированная автокорреляционная функция $R_{xx}(r\Delta t)$ вычисляется как [303]:

$$R_{xx}(r\Delta t) = \frac{1}{\sigma^2 (N-r)} \sum_{k=1}^{N-r} (x_k - \bar{x})(x_{k+r} - \bar{x}), \qquad (1.69)$$

где $\sigma^2 = \frac{1}{N-1}\sum_{k=1}^{N}(x_k - \bar{x})^2$ – дисперсия; $\bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} x_k$ – математическое ожидание случайного процесса $x(t)$.

1.8.3. Оценка спектральных характеристик случайных сигналов

Существуют коррелограммный и периодограммный методы оценки спектров случайных сигналов. Помимо этих классических методов были разработаны альтернативные подходы: Юла-Уолкера [304, 305], Берга [304], Прони [306], Писаренко [307] и т.д., которые позволяют повысить точность и частотное разрешение спектрального анализа на основе априорной модельной информации об исследуемом процессе. Качество спектрального анализа этих методов определяется степенью адекватности модели. В [304] отмечается, что при достаточно больших объемах выборки классические методы спектрального анализа дают более робастные оценки даже при требовании стационарности только в широком смысле.

Коррелограммый метод позволяет вычислять спектр сигнала на основе дискретного преобразования Фурье (ДПФ) нормированной корреляционной функции (1.69) с временных оконных функции $w(r)$ [303, 304, 308]:

$$S_i(n\Delta f) = 2\Delta t R_{xx}(0) + 4\Delta t \sum_{r=1}^{m} R_{xx}(r\Delta t) \cdot w(r) \cdot \cos\frac{\pi r n}{m}. \qquad (1.70)$$

Применимость этого алгоритма ограничена из-за значительных вычислительных и временных затрат при обработке больших выборок. Более эффективными с вычислительной точки зрения оказываются алгоритмы на основе периодограммного метода с использованием быстрого преобразования Фурье (БПФ). В основе этого метода лежит следующие формальное определение [304]:

$$S_{xx}(f) = \lim_{N\to\infty}\left\{\frac{1}{(2N+1)\Delta t}\left|\Delta t\sum_{n=-N}^{N}x[n]\exp(-j2\pi fn\Delta t)\right|^2\right\}, \qquad (1.71)$$

где $x[n]$ – n-й отсчет сигнала, N – число элементов в выборке, Δt – интервал дискретизации, f – частота, $\{\ldots\}$ – операция усреднения по ансамблю реализаций. Следует отметить, что выборочный спектр [304]

$$S_{xx}(f) = \frac{\Delta t}{N}\left|\sum_{n=0}^{N}x[n]\exp(-j2\pi fn\Delta t)\right|^2 \qquad (1.72)$$

без усреднения по ансамблю реализации статистически неустойчив. Для получение устойчивых оценок спектра на практике используют методы «псевдоусреднения» [304]: Даньелла [309], Бартлетта [310] и Уэлча [311].

В периодограммах Даньелла флуктуации выборочного спектра (1.72) уменьшаются путем усреднения амплитуд соседних частотных отсчетов. Другими словами, выборочный спектр пропускается через сглаживающий фильтр $H(f)$. Результирующий спектр определяется как свертка [304]:

$$S_D(f) = S_{xx}(f) * H(f). \qquad (1.73)$$

При анализе дискретных сигналов на основе алгоритма БПФ выборочный спектр также дискретен $S_{xx}(f_i)$. В этом случае спектральная оценка по Даньеллу $S_D(f)$ может находится следующим образом:

$$S_D(f_i) = \frac{1}{2k+1}\sum_{n=i-k}^{i+k}S_{xx}(f_n). \qquad (1.74)$$

Метод Даньелла увеличивает точность оценки амплитуд спектральных составляющих за счет снижения частотного разрешения.

В периодограммах Бартлетта используется усреднение выборочных спектров (1.72) по псевдоансамблю реализаций, который формируется разбиением исходной выборки из N отсчетов на K сегментов по n отчетов в каждом:

$$S_B(f) = \frac{1}{K}\sum_{k=0}^{K}\left(\frac{1}{n\Delta t}\left|\Delta t\sum_{m=0}^{n-1}x[kn+m]\exp(-j2\pi fm\Delta t)\right|^2\right), \qquad (1.75)$$

где $N=K\cdot n$. Периодограммы Бартлетта дают смещенные оценки спектра из-за действия прямоугольного временного окна в (1.75). Этот недостаток устраняется в периодограммах Уэлча [311], использующих оконные функции и перекрывающиеся сегменты псевдоансамбля реализаций. Как и в предыдущем случае, дискретный сигнал $x[i]$ ($0\le i\le N$-1) разделяется на K сегментов по n отсчетов. Однако они могут перекрываться, поскольку сдвигом s между соседними сегментами удовлетворяет условию $s<n$. При этом каждый сегмент умножается на временное окно $w[m]$ с получением взвешенных сегментов:

$$x^{(k)}[m] = w[m]x[s\cdot k+m]. \tag{1.76}$$

В этом случае выборочный спектр k-ого сегмента оценивается как [304]:

$$S_{xx}^{(k)}(f) = \frac{1}{Un\Delta t}X^{(k)}(f)\left[X^{(k)}(f)\right]^{*} = \frac{1}{Un\Delta t}\left|X^{(k)}(f)\right|^{2}, \tag{1.77}$$

где $X^{(k)}(f) = \Delta t\sum_{m=0}^{n-1}x^{(k)}[m]\exp(-j2\pi fm\Delta t)$ – ДПФ k-ого взвешенного сегмента, $U = T\sum_{m=0}^{n-1}w^{2}[m]$ - энергия весовой оконной функции. Итоговый спектр по Уэлчу S_W находится путем усреднения по псевдоансамблю оценок (1.77):

$$S_W(f) = \frac{1}{K}\sum_{k=0}^{K-1}S_{xx}^{(k)}(f). \tag{1.78}$$

Метод Уэлча позволяет уменьшить смещение и дисперсию спектральных оценок за счет использования весовых временных оконных функций и усреднения по псевдоансамблю реализаций. Величина дисперсии оценки уменьшается обратно пропорциональна количеству сегментов K псевдоансамбля [304].

1.9. Выводы по главе. Постановка цели и задач исследования

Аналитический обзор подтвердил перспективность использования водородные твердополимерных топливные элементы в качестве источников электрической энергии для портативных, транспортных и стационарных применений из-за уникальной совокупности эксплуатационных характеристик: высокие КПД и удельная плотность энергии, низкие рабочие температуры, технологичность конструкции, экологичность, отсутствие акустических шумов. Выявлены факторы, замедляющие развитие и внедрение соответствующих энергетических систем: снижение стоимости, повышение стабильности, надежности и времени безотказной работы. Сдерживающие факторы в основном обусловлены несовершенством

технологии производства и конструктивными особенностями, требующими применения сложных алгоритмов управления и поддержания рабочих режимов. Энергетическая эффективность и стабильность ТПТЭ определяются техническим состоянием и рабочими режимами мембранно-электродного блока (МЭБ) и газотранспортных каналов.

Установлено, что более широкого внедрения ТПТЭ необходимы новые решения, позволяющие обнаруживать критические режимы работы и неисправности, что делает актуальной задачу разработки методов и средств технического контроля, диагностики и прогнозирования технического состояния ТПТЭ в процессе функционирования. Соответствующие методы и приборы должны обнаруживать на ранних стадиях развития и прогнозировать: пересыхание и переувлажнение МЭБ, деградацию катализатора и полимерной мембраны, нарушение работы газодиффузионного слоя, неоднородную плотность тока и т.п.

Критический анализ существующих методов и приборов контроля и диагностики ТПТЭ показал, что они не в полной мере удовлетворяют требованиям оперативности диагностических решений, минимального воздействия на объект, высокой информативности и обеспечения контроля и диагностики непосредственно в процессе функционирования ТПТЭ. Наиболее перспективными методами преодоления указанных недостатков являются подходы, использующие информационные свойства электрических флуктуационно-шумовых и релаксационных процессов ТПТЭ. Эффективность этих подходов обусловлена высокой информативностью за счет широкополосности используемых флуктуационно-шумовых сигналов (ФШС).

Большинство работ по исследованию ФШС в ТПТЭ посвящены исследованию внутренних физико-химических процессов, оптимизации конструктива и выбора материалов, оставляя в стороне вопросы создания научно-методических основ методов и приборов контроля и диагностики ТПТЭ. Сравнительно небольшое число исследований, посвященных вопросам диагностики ТПТЭ по ФШС во многом являются продолжением работ, инициированных в Научной школой Р.Ш. Нигматуллина электрохимических преобразователей информации Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева-КАИ, а также в результате научного сотрудничества с лабораторией *LET UMR CNRS* 6608 Университетом Пуатье (Франция), и положенных в основу данной диссертации [144, 145, 312-314]. Кроме того, следует отметить практически полное отсутствие

работ по исследованию ФШС большой совокупности ячеек ТПТЭ (батареи) и их диагностической связи с режимами работы и техническим состоянием применительно к созданию приборов контроля и диагностики.

Измерения характеристик ФШС и сигналов релаксации, содержащих диагностическую информацию, осуществляются при слабых возмущениях режимов работы или без них, что позволяет предложить малоинвазивные методы контроля и диагностики. Такой подход обеспечивает своевременное обнаружение неисправностей и критических режимов работы, а также разработку рекомендаций для поддержания высокого КПД и стабильности номинального режима работы.

Таким образом, в результате исследований, проведенных в первой главе, были выявлены пути повышения эффективности систем технической диагностики топливных элементов, сформулирована цель и определены частные задачи дальнейших исследований:

Цель работы: создание и разработка научно-методологических основ контроля и диагностики водородных твердополимерных топливных элементов по их электрическим флуктуационно-шумовым и релаксационным характеристикам и построение соответствующих маловозмущающих и оперативных диагностических систем.

Научная проблема состоит в создании методов и приборов флуктуационно-шумового и релаксационного контроля водородных твердополимерных топливных элементов, позволяющих реализовывать оперативное обнаружение и прогнозирование критических режимов работы и деградации компонентов при минимальном уровне воздействия на объект контроля, а также их интеллектуализации на основе технологии искусственных нейронных сетей.

Для достижения поставленной цели и решения научной проблемы необходимо проведение исследований по следующим направлениям:

1. Анализ существующих подходов к построению систем технического контроля и диагностики водородных твердополимерных топливных элементов; выявление резервов для повышения функциональных возможностей соответствующих методов и их приборной реализации.

2. Разработка и исследование системной диагностической модели водородного топливного элемента. Выбор и обоснование направлений поиска диагностических признаков режимов работы. Разработка флуктуационно-шумовой модели ТПТЭ как источника диагностической информации и экспериментальных

методов для их исследования.

3. Разработка экспериментальных стендов и экспериментальное исследование релаксационных характеристик ТПТЭ. Разработка и экспериментальная проверка методов оценки импедансных характеристик и идентификации параметров эквивалентной схемы по релаксационному отклику. Исследование диагностических свойств релаксационных характеристик и методик их применения для оценки технического состояния компонентов ТПТЭ.

4. Разработка экспериментальных стендов для исследования диагностических свойств электрических флуктуационно-шумовых характеристик ТПТЭ. Теоретические и экспериментальные исследования электрических шумов флуктуаций водородных ТПТЭ. Выявление статистически значимых закономерностей и диагностических признаков для оценки режимов работы, технического состояния и процессов деградации.

5. Экспериментальные исследования флуктуационно-шумовых и релаксационных характеристик батарей ТПТЭ при их продолжительной работе. Адаптация методов контроля и диагностики для батарей ТПТЭ. Разработка методов оценки долговременных временных трендов и их использования для исследования процессов деградации.

6. Разработка научно-методических основ интеллектуализации контроля и диагностики ТПТЭ на основе нейросетевых технологий. Разработка методик и алгоритмов оперативного и маловозмущающего контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы и деградации компонентов ТПТЭ, а также соответствующих структур приборов и систем, их аппаратного, алгоритмического и программного обеспечения.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СРЕДСТВ ДИАГНОСТИКИ И КОНТРОЛЯ ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ИХ МАЛОСИГНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Основной целью второй главы является разработка малосигнальных диагностических моделей ТПТЭ, позволяющих выявить направления поиска диагностических признаков флуктуационно-шумовых, релаксационных и импедансных характеристик ТПТЭ. Для достижения этой цели решаются следующие основные задачи: 1. Разработка и анализ нелинейной и линейной системных моделей ТПТЭ; 2. Разработка и анализ малосигнальной электрической модели системы; 3. Разработка и анализ флуктуационно-шумовой модели ТПТЭ; 4. Выбор и обоснование направлений поиска диагностических признаков режимов работы ТПТЭ по малосигнальным электрическим характеристикам.

Результаты Главы 2 опубликованы в следующих работах автора [А17, А18, А56, А61, А64, А78, А84, А97].

2.1. Постановка задач контроля и технического диагностирования водородных топливных элементов

Согласно ГОСТ 20911-89 техническое диагност8ирование вводится как определение технического состояния объекта. При этом различают три задачи:

1. Контроль технического состояния – проверка соответствия параметров объекта контроля установленным техническим требованиям и определение на этой основе одного из заданных видов технического состояния: исправное, работоспособное, неисправное, неработоспособное и другие.
2. Техническое диагностирование – определение места и конкретного вида неисправности (отказа), а также его причин.
3. Прогнозирование технического состояния – определение технического состояния объекта с заданными вероятностными характеристиками на предстоящий интервал времени.

Реализация указанных выше задач основывается на проведении измерения и анализа технических параметров, характеризующих работу ТПТЭ. Рассмотрим системную модель ТПТЭ (рисунок 2.1), работающего без рециркуляции, выходными сигналами которой являются электрическая мощность $P_Э$, тепловой поток $Q_Т$ и скорость производства воды в результате электрохимической реакции

$\dot{m}_{H2O}$. Влияющих на работу системы факторов очень много, однако наиболее важными являются: расход топлива $\dot{m}_{\text{а}}$ и окислителя $\dot{m}_{\text{с}}$, давление на анодной и катодной сторонах МЭБ $P_{\text{а}}$ и окислителя $P_{\text{с}}$, увлажненности топлива $H_{\text{а}}$ и окислителя $H_{\text{с}}$, температура ячейки ТПТЭ $T_{\text{я}}$. Влияющие факторы будем называть независимыми входными переменными.

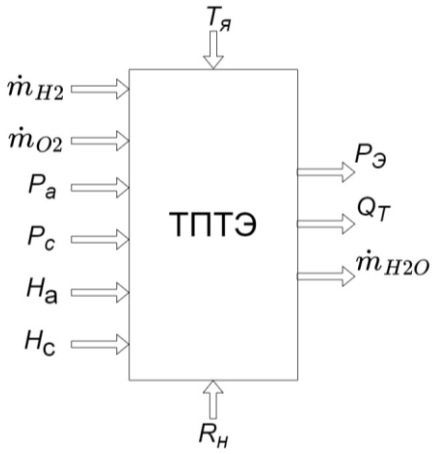


Рисунок 2.1 – Нелинейная системная модель ТПТЭ работающего без рециркуляции

В общем случае, выходные сигналы $P_{\text{Э}}$, $Q_{\text{Т}}$ и $\dot{m}_{\text{H2O}}$ будут иметь сложную нелинейную параметрическую зависимость от воздействующих величин:

$$\begin{cases} P_Э = f_p(R_H, T_я, \dot{m}_a, \dot{m}_c, P_a, P_c, H_a, H_c); \\ Q_T = f_q(R_H, T_я, \dot{m}_a, \dot{m}_c, P_a, P_c, H_a, H_c); \\ \dot{m}_{H2O} = f_m(R_H, T_я, \dot{m}_a, \dot{m}_c, P_a, P_c, H_a, H_c). \end{cases} \quad (2.1)$$

В общем случае модель (*2.1*) включает в себя сложные нелинейные функциональные зависимости. Выходной сигнал $P_{\text{Э}}$ может выражаться через измеряемые параметры тока $I_{\text{Н}}$ и напряжения $U_{\text{Н}}$ нагрузки, которые представляют собой в некоторой рабочей точке нелинейной характеристики сумму средней и флуктуационно-шумовой составляющих $I_H(t) = \overline{I_H} + i'_H(t)$, $U_H(t) = \overline{U_H} + u'_H(t)$.

Существует большое количество методов диагностики ТПТЭ, использующих подобные нелинейные зависимости, например, методы диагностики на основе анализа поляризационной кривой. Однако использование таких зависимостей является сложной задачей, поскольку требуют больших экспериментальных и теоретических исследований для восстановления сложных зависимостей. С другой стороны, работа ТПТЭ в стационарных режимах в некоторой рабочей точке:

$$\mathbf{x_0} = \left[R_{H0}, T_{я0}, Q_{a0}, Q_{c0}, P_{a0}, P_{c0}, H_{a0}, H_{c0}\right]^T \quad (2.2)$$

характеризуются только небольшими изменениями воздействующих $\Delta R_H, \Delta T_я, \Delta \dot{m}_a, \Delta \dot{m}_c, \Delta P_a, \Delta P_c, \Delta H_a, \Delta H_c$ и выходных $\Delta P_Э$, $\Delta Q_Т$ и $\Delta \dot{m}_{H2O}$ параметров водородного топливного элемента. Такие изменения будем называть слабыми возмущениями или флуктуациями. При малых возмущениях нелинейные соотношения (2.1) могут быть линеаризованы путем использования разложения Тейлора для функции многих переменных и линейной (главной) части ее полного дифференциала в рабочей точке $\vec{x_0}$. В этом случае соотношения между воздействующими и выходными сигналами могут быть описаны следующими линейными соотношениями (линейная модель для слабых возмущений):

$$\begin{cases} \Delta P_Э = K_{PR}\Delta R_H + K_{PT}\Delta T_я + K_{PQa}\Delta \dot{m}_a + K_{PQc}\Delta \dot{m}_c + K_{PPa}\Delta P_a + K_{PPc}\Delta P_c + K_{PHa}\Delta H_a + K_{PHc}\Delta H_c; \\ \Delta Q_T = K_{QtR}\Delta R_H + K_{QtT}\Delta T_я + K_{QtQa}\Delta \dot{m}_a + K_{QtQc}\Delta \dot{m}_c + K_{QtPa}\Delta P_a + K_{QtPc}\Delta P_c + K_{QtHa}\Delta H_a + K_{QtHc}\Delta H_c; \\ \Delta \dot{m}_{H2O} = K_{mR}\Delta R_H + K_{mT}\Delta T_я + K_{mQa}\Delta \dot{m}_a + K_{mQc}\Delta \dot{m}_c + K_{mPa}\Delta P_a + K_{mPc}\Delta P_c + K_{mHa}\Delta H_a + K_{mHc}\Delta H_c. \end{cases} \quad (2.3)$$

Здесь малосигнальные коэффициенты передачи K_i показывают, как связаны между собой малые изменения влияющих параметров и вызванные ими изменения выходных параметров (сигналов). Малосигнальные коэффициенты передачи K_i находятся как частные производные от функций по соответствующим переменным:

$$\begin{aligned} &K_{PR} = \left.\frac{\partial f_p}{\partial R_H}\right|_{x_0}; \quad K_{PT} = \left.\frac{\partial f_p}{\partial T_я}\right|_{x_0}; \quad K_{PQa} = \left.\frac{\partial f_p}{\partial Q_a}\right|_{x_0}; \quad K_{PQc} = \left.\frac{\partial f_p}{\partial Q_c}\right|_{x_0}; \\ &K_{PPa} = \left.\frac{\partial f_p}{\partial P_a}\right|_{x_0}; \quad K_{PPc} = \left.\frac{\partial f_p}{\partial P_c}\right|_{x_0}; \quad K_{PHa} = \left.\frac{\partial f_p}{\partial H_a}\right|_{x_0}; \quad K_{PHc} = \left.\frac{\partial f_p}{\partial H_c}\right|_{x_0}; \\ &K_{QtR} = \left.\frac{\partial f_q}{\partial R_H}\right|_{x_0}; \quad K_{QtT} = \left.\frac{\partial f_q}{\partial T_я}\right|_{x_0}; \quad K_{QtQa} = \left.\frac{\partial f_q}{\partial Q_a}\right|_{x_0}; \quad K_{QtQc} = \left.\frac{\partial f_q}{\partial Q_c}\right|_{x_0}; \\ &K_{QtPa} = \left.\frac{\partial f_q}{\partial P_a}\right|_{x_0}; \quad K_{QtPc} = \left.\frac{\partial f_q}{\partial T_я}\right|_{x_0}; \quad K_{QtHa} = \left.\frac{\partial f_q}{\partial Q_a}\right|_{x_0}; \quad K_{QtHc} = \left.\frac{\partial f_q}{\partial Q_c}\right|_{x_0}; \\ &K_{mR} = \left.\frac{\partial f_m}{\partial R_H}\right|_{x_0}; \quad K_{mT} = \left.\frac{\partial f_m}{\partial T_я}\right|_{x_0}; \quad K_{mQa} = \left.\frac{\partial f_m}{\partial Q_a}\right|_{x_0}; \quad K_{mQc} = \left.\frac{\partial f_m}{\partial Q_c}\right|_{x_0}; \\ &K_{mPa} = \left.\frac{\partial f_m}{\partial P_a}\right|_{x_0}; \quad K_{mPc} = \left.\frac{\partial f_m}{\partial T_я}\right|_{x_0}; \quad K_{mHa} = \left.\frac{\partial f_m}{\partial Q_a}\right|_{x_0}; \quad K_{mHc} = \left.\frac{\partial f_m}{\partial Q_c}\right|_{x_0}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Малосигнальные коэффициенты передачи (2.4) в общем случае будут зависеть от рабочей точки, определяемой текущим набором параметров,

характеризующих текущий режим работы ТПТЭ. Таким образом, в заданной рабочей точке линейная системная модель для малых возмущений.

Соотношения (2.3) можно представить в матричной форме:

$$\mathbf{y} = \mathbf{K}(\mathbf{x_0}, \omega, t)\mathbf{x}, \tag{2.5}$$

где $\mathbf{x} = \left[\Delta R_H, \Delta T_я, \Delta Q_a, \Delta Q_c, \Delta P_a, \Delta P_c, \Delta H_a, \Delta H_c\right]^T$ – вектор возмущений входных сигналов, $\mathbf{y} = \left[\Delta P_Э, \Delta Q_T, \Delta m_{H2O}\right]^T$ – вектор возмущений выходных сигналов ТПТЭ,

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} K_{PR} & K_{PT} & K_{PQa} & K_{PQc} & K_{PPa} & K_{PPc} & K_{PHa} & K_{PHc} \\ K_{QtR} & K_{QtT} & K_{QtQa} & K_{QtQc} & K_{QtPa} & K_{QtPc} & K_{QtHa} & K_{QtHc} \\ K_{mR} & K_{mT} & K_{mQa} & K_{mQc} & K_{mPa} & K_{mPc} & K_{mHa} & K_{mHc} \end{pmatrix}$$ – матрица малосигнальных коэффициентов передачи.

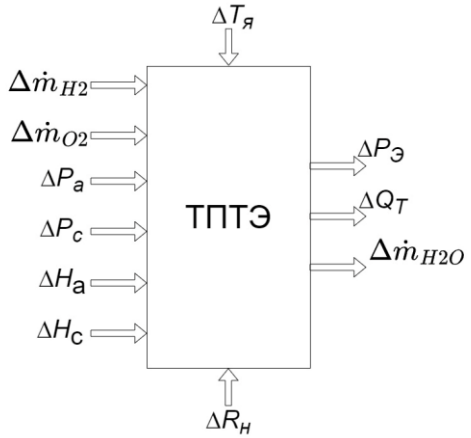


Рисунок 2.2. – Линейная системная модель ТПТЭ для малых возмущений

В общем случае малосигнальные коэффициенты передачи $\mathbf{K}(\mathbf{x_0}, \omega)$ зависят от текущего режима работы $\mathbf{x_0} = \left(R_{H0}, T_{я0}, Q_{a0}, Q_{c0}, P_{a0}, P_{c0}, H_{a0}, H_{c0}\right)^T$ и частоты ω, что обусловлено нелинейным характером зависимостей (2.1) и инерционностью физических и химических процессов в ТПТЭ. Каждая из таких частотных зависимостей несет диагностическую информацию о различных элементах ТПТЭ и протекающих в них процессах. Основным преимуществом использования таких коэффициентов для целей диагностирования и контроля является отсутствие необходимости сильного отклонения от текущего режима работы, что обеспечивает возможность обеспечения работы в режиме нормального функционирования ТПТЭ.

Формированием слабых воздействий на объект исследования, обеспечивается возможность получения необходимого объема диагностической информации, касающейся критически важных узлов ТПТЭ и процессов, протекающих в них. Работа любого ТПТЭ сопровождается наличием собственных

случайных флуктуаций указанных выше параметров, вызванных множеством случайных внешних и внутренних факторов. Непременным атрибутом любой электрической системы также являются шумы, имеющие тепловую, дробовую и фликкер-шумовую природу. Электрические шумы и флуктуации, вызванные внутренними факторами, зависят от технического состояния (рисунок 2.3), и поэтому быть положены в основу технологии контроля и диагностики.

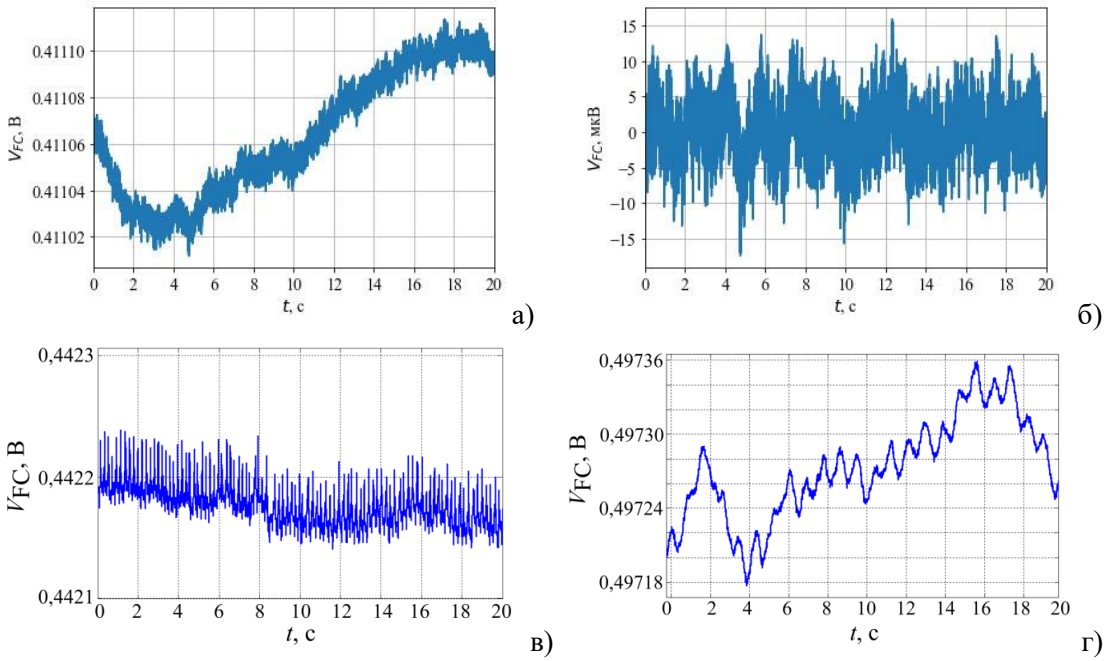


Рисунок 2.3 – Примеры шумовых и флуктуационных сигналов напряжения ТПТЭ, измеренных на нагрузке 0,4 Ом: измеряемый флуктуационно-шумовой сигнал (а), шум в номинальном режиме работы (б), электрические флуктуации в режимах избыточного (в) и недостаточного (г) увлажнения мембранно-электродного блока

Кроме того, слабые возмущения могут возникать без внешнего вмешательства, вследствие естественных флуктуаций указанных выше параметров.

$$\boldsymbol{\delta y} = \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}}\boldsymbol{\delta x} + \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{K}}\boldsymbol{\delta K} + \boldsymbol{\delta u}, \qquad (2.6)$$

где $\boldsymbol{\delta x}$ – вектор флуктуаций воздействующих сигналов, $\boldsymbol{\delta O}$ – вектор флуктуаций выходных сигналов ТПТЭ, $\boldsymbol{\delta K}$ – матрица флуктуаций малосигнальных коэффициентов передачи, $\boldsymbol{\delta x}$ – вектор, обусловленный влиянием шумов ТПТЭ. Отклонение компонентов указанных векторов и матриц флуктуаций от их стандартных значений может служить признаком изменения режимов работы и/или возникновения неисправностей и использоваться для целей диагностики.

Несмотря на тот факт, что при использовании естественных флуктуаций не требуются дополнительные усилия для формирования малых изменений воздействующих параметров, здесь необходимо решить целый ряд сложных задач для

получения надежной диагностической информации: случайный характер флуктуаций требует накопление статистической информации с учетом их взаимного влияния и возможных корреляционных зависимостей, кроме того величины таких сигналов значительно меньше, что приводит к необходимости использовать более чувствительную аппаратуру и сложные алгоритмы обработки данных.

Матрица малосигнальных коэффициентов может изменяться во времени $\mathbf{K}(\mathbf{x}_0, \omega, t)$, что может быть обусловлено изменением технического состояния вследствие возникновения неисправности или наличия деградационных процессов. Обнаружение, оценка и интерпретация этих изменений сигнала во времени является основой построения систем технического контроля и диагностики ТПТЭ.

Поведение элементов матрицы малосигнальных коэффициентов может описываться посредством аналитических или статистических зависимостей, функционала искусственных нейронных сетей и других подходов. Более подробно эти подходы будут рассмотрены в следующих разделах настоящей диссертации.

В целом, дальнейшая работа будет посвящена исследованию электрических методов контроля, т.е. будут рассматриваться диагностические электрические сигналы системы в форме напряжения или электрического тока, их флуктуационные, частотные, статистические и временные характеристики.

2.2. Малосигнальная электрическая модель твердополимерного топливного элемента

Для разработки электрических методов контроля ТПТЭ на основе их малосигнальных характеристик требуется надежная малосигнальная диагностическая модель. Для построения такой модели рассмотрим малосигнальную электрическую модель, которая позволяет рассматривать ТПТЭ как линейную систему при условии слабого воздействия.

Обычно для электрохимических систем малосигнальные модели описывают процессы на всех электродах. Однако в ТПТЭ процесс электрохимического восстановления кислорода на катоде значительно медленнее окисления водорода на аноде [22], поэтому анодными процессами можно пренебречь.

Одной из наиболее удобных для измерения, точно описывающих физические и электрохимические процессы, а также хорошо интерпретируемых малосигнальных моделей является эквивалентная электрическая схема

(электрическая модель). Для идентификации параметров такой модели могут использоваться электрохимический импеданс и другие электрические методы.

Рассмотрим одну из наиболее часто используемых эквивалентных схем – модель Рэндлса-Эршлера (рисунок 2.4). Более подробное рассмотрение этой традиционной модели электрохимической ячейки можно найти в работах [315-317]. Здесь емкость двойного электрического слоя C отражает распределение зарядов в прикатодной области. Сопротивление электрохимической реакции r_e и диффузионный импеданс Z_D определяют влияние ограниченной скорости процессов переноса зарядов и диффузии в МЭБ ТПТЭ. Сопротивление R_M соответствует полному активному электрическому сопротивлению токопроводящих элементов, включая протонообменную мембрану, электроды, токосборные пластины и соответствующие контактные сопротивления. Для правильно спроектированного, собранного и эксплуатируемого ТПТЭ R_M определяется мембраной, сопротивление остальных токопроводящих элементов всегда может быть обеспечено меньше этой величины. Следует подчеркнуть, что элементы эквивалентной *схемы*, в общем случае, зависят от напряжения и могут считаться линейными только в малосигнальном приближении.

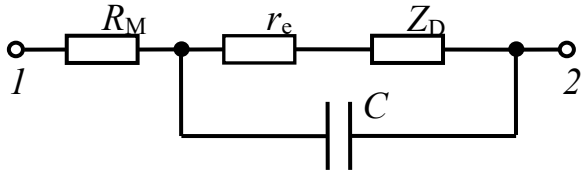


Рисунок 2.4 – Линейная электрическая модель ТПТЭ

С учетом указанных выше ограничений, модели элементов малосигнальной электрической модели (рисунок 2.4) представляют собой общепринятые модели электрических сопротивлений для элементов R_M и r_e и емкостного элемента для емкости двойного электрического слоя C.

Диффузионный импеданс Z_D для слоя конечной толщины δ_D описывается следующим образом [318, 319]:

$$Z_D(p,U) = R_D \,\mathrm{th}(\sqrt{p \cdot \tau_D}) / \sqrt{p \cdot \tau_D}\,, \qquad (2.7)$$

где $R_D = RT\delta_D / n^2F^2c_0SD$, $\tau_D = \delta_D^2 / D$ – сопротивление и постоянная времени диффузии, δ_D – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии, c_0 – концентрация электрохимически активного вещества, S – площадь электрода, p – частота по Лапласу. Для анализа Z_D разложим в ряд Тейлора сомножитель th( ) в (2.7), при удержании в нем линейного члена, полагая $\delta_D^2 p / D < 1$, получим:

$$Z_{\mathrm{D}}(p,U) \cong RT\delta_{\mathrm{D}} / n^2F^2c_0SD\,. \qquad (2.8)$$

Другими словами, диффузионный импеданс Z_{D} на низких частотах $p < D / \delta_{\mathrm{D}}^2$ пропорционален толщине диффузионного слоя δ_{D}. Поскольку эта величина δ_{D} определяется гидро- и газодинамическими режимами в приэлектродной области [320], то Z_{D} является параметрическим импедансом $Z_{\mathrm{D}} = Z_{\mathrm{D}}(p, U, \psi_{\mathrm{F}})$, зависящим от внешнего управляющего поля $\psi_{\mathrm{F}}(x)$, например, полем скоростей реагентов. Соответствующая параметрическая зависимость является основой построения электрохимических методов исследования, контроля и диагностики потоков [321-324] и кинетики электрохимических систем [325, 326].

При полубесконечной диффузии ($\delta_{\mathrm{D}} \to \infty$), характерной для неподвижной среды, импеданс Z_{D} (2.7) вырождается в импеданс Варбурга [325, 327]:

$$Z_{\mathrm{D}}(p,U) \to Z_{\mathrm{W}} = \sigma_{\mathrm{W}} / \sqrt{pD}\,. \qquad (2.9)$$

В высокочастотной области ток и напряжение диффузионного импеданса Z_{D} соотносятся между собой через оператор полудифференцирования:

$$\dot{I}(p) = \dot{U}(p) / Z_{\mathrm{D}} \sim p^{1/2}\,. \qquad (2.10)$$

Сопоставляя (2.9) с импедансом полубесконечной *RC*-линии [328, 329]:

$$Z_{\mathrm{s}}(p) = \sqrt{R / pC}\,, \qquad (2.11)$$

можно найти электрический аналог диффузионного сопротивления (2.9) – короткозамкнутую распределенную *RC*-структуру (рисунок 2.5) конечной длины, определяемой толщиной диффузионного слоя δ_{D}.

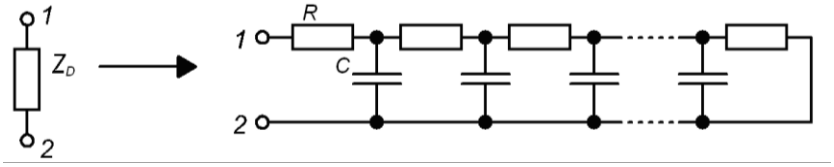


Рисунок 2.5 – Электрический аналог диффузионный импеданса в форме распределенной *RC*-структуры

Уточненное описание реальных экспериментальных данных [18, 112] возможно при представлении диффузионного импеданса обобщенным элементом Варбурга:

$$Z_{\mathrm{D}} = R_{\mathrm{D}}\,\mathrm{th}\left(\left[j\omega\tau_{\mathrm{D}}\right]^{\nu}\right) / \left[j\omega\tau_{\mathrm{D}}\right]^{\nu}, \qquad (2.12)$$

где ν – дробно-степенной показатель ($0<\nu<1$). Величина ν отличная от 0,5 может появляться, например, при диффузии к нерегулярным поверхностям с фрактальной структурой [330, 331].

В [330] показано повышение точности описания импеданса при замене емкости двойного слоя C элементом постоянной фазы Z_{CPE}:

$$Z_{CPE} = 1 / Q_{CPE} (j\omega)^{\mu}, \quad (2.13)$$

где μ – дробно-степенной показатель (0<μ<1).

Полный импеданс линейной электрической модели (рисунок 2.4) определяется как:

$$Z_{FC}(j\omega) = R_M + (r_e + Z_D) Z_C / (r_e + Z_D + Z_C), \quad (2.14)$$

где R_M – активное сопротивление мембраны, r_e – сопротивление переноса зарядов, Z_D – диффузионный импеданс, Z_C – импеданс двойного электрического слоя.

При работе с предложенной эквивалентной схемой в аналитических и численных расчетах могут возникать сложности при работе с диффузионным импедансом. В работе [96, 332] предложена аппроксимация сопротивления импеданса Варбурга в информативном диапазоне частот посредством более простых RC-цепей. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

2.3. Экспериментальная верификация малосигнальной электрической модели твердополимерного топливного элемента

Линейная модель (2.14) определяется пятью основными параметрами: R_M, r_e, R_D, τ_D и C. В данном случае рассматриваются модели диффузионного импеданса (2.7). При удовлетворительной точности подгонки экспериментальных частотных характеристик импеданса будем считать, что упрощенной модели с 5 параметрами достаточно для описания характеристик ТПТЭ. Для этих целей использовался ТПТЭ [113, 151, 333], изготовление и измерения частотных характеристик которого были проведены в лаборатории *P'prime* Университета Пуатье (Франция). Измерения проводились при разных рабочих токах ТПТЭ с использованием экспериментального стенда *Fuel Cell Test Station* (*FCTS*), производимой *Fuel Cell Technologies*, *Inc*. Стенд обеспечивает возможность задания рабочих режимов ТПТЭ [334] и более подробно будет рассмотрена в следующей главе.

С использованием FCST произведено измерение импеданса ТПТЭ $Z_{FC}(\omega)$ в частотном диапазоне 0,1Гц-40кГц с погрешностью, не превышающей 1 %, при различных рабочих режимах, задаваемых рабочим потенциалом V_{FC}. Потенциал задавался рядом значений: 0,3В; 0,4В; 0,5В; 0,6 В; 0,7В; 0,8 В. Другие рабочие параметры ТПТЭ были заданы в соответствии с рекомендациями позволяющими обеспечить его стабильные режимы работы [333, 335]: температура ячейки ТПТЭ –

65ºС; давление на выходе газотранспортных каналов – 200 кПа; объемный расход топлива и окислителя – 600 мл/мин; температура анодной системы увлажнения – 50ºС; без дополнительного увлажнения окислителя. Активная площадь электродов 5 см^2.

Результаты измерения импеданса ТПТЭ $Z_{FC}(\omega)$, изображенные на рисунке 2.6, показывают кратное изменение действительной и мнимой составляющих импеданса при изменении режима работы. Идентификация параметров малосигнальной электрической модели ТПТЭ была выполнена посредством программы *ZVIEW* 2.80 фирмы *Solartron Inc*. Погрешность оценки параметров модели не превышала следующих значений: $\varepsilon_{RM} = 3{,}5$ %; $\varepsilon_{re} = 1{,}5$ %; $\varepsilon_{Rw} = 15$ %; $\varepsilon_{Tw} = 2{,}5$ %; $\varepsilon_C = 3{,}5$ %. Зависимости параметров малосигнальной модели от напряжения ТПТЭ V_{FC} показаны на рисунке 2.7.

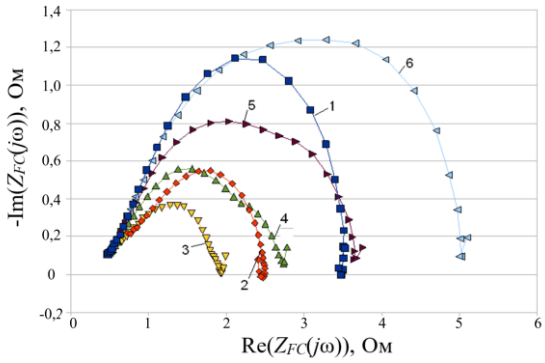


Рисунок 2.6 – Годограф импеданса ТПТЭ Z_{FC} при различных напряжения ячейки: 1 – 0,8 В; 2 – 0,7 В; 3 – 0,6 В; 4 – 0,5 В; 5 – 0,4 В; 6 – 0,3 В

Сильную зависимость от электрической рабочей точки демонстрируют четыре параметра линейной модели: сопротивление электрохимической реакции r_e, сопротивление R_D и постоянная времени τ_D диффузионного импеданса, емкость двойного электрического слоя C. При этом сопротивление мембраны R_M изменяется слабо в пределах 9-16% (рисунок 2.7). Емкость двойного электрического слоя C демонстрирует максимальное значение 0,014 мкФ/см^2 при напряжении V_{FC}=0,5 В и снижается до 0,01 мкФ/см^2 на границах диапазона напряжений 0,3-0,8 В. Более чем двухкратный спад постоянной времени τ_D от 1,8 до 0,8 с соответствует уменьшению толщины диффузионного слоя при работе в области больших токов (рисунок 2.7, г). Сопротивление электрохимической реакции r_e (рисунок 2.7, б) монотонно убывает с 1,3 до 0,5 Ом·см^2, что говорит о росте потерь из-за ограниченной скорости процесса переноса заряда при увеличении интенсивности электрохимической реакции. Сопротивление R_D (рисунок 2.7, в) изменяется более чем в 20 раз в рассматриваемом диапазоне изменений напряжения ТПТЭ, что говорит о возрастании диффузионных потерь при увеличении нагрузки.

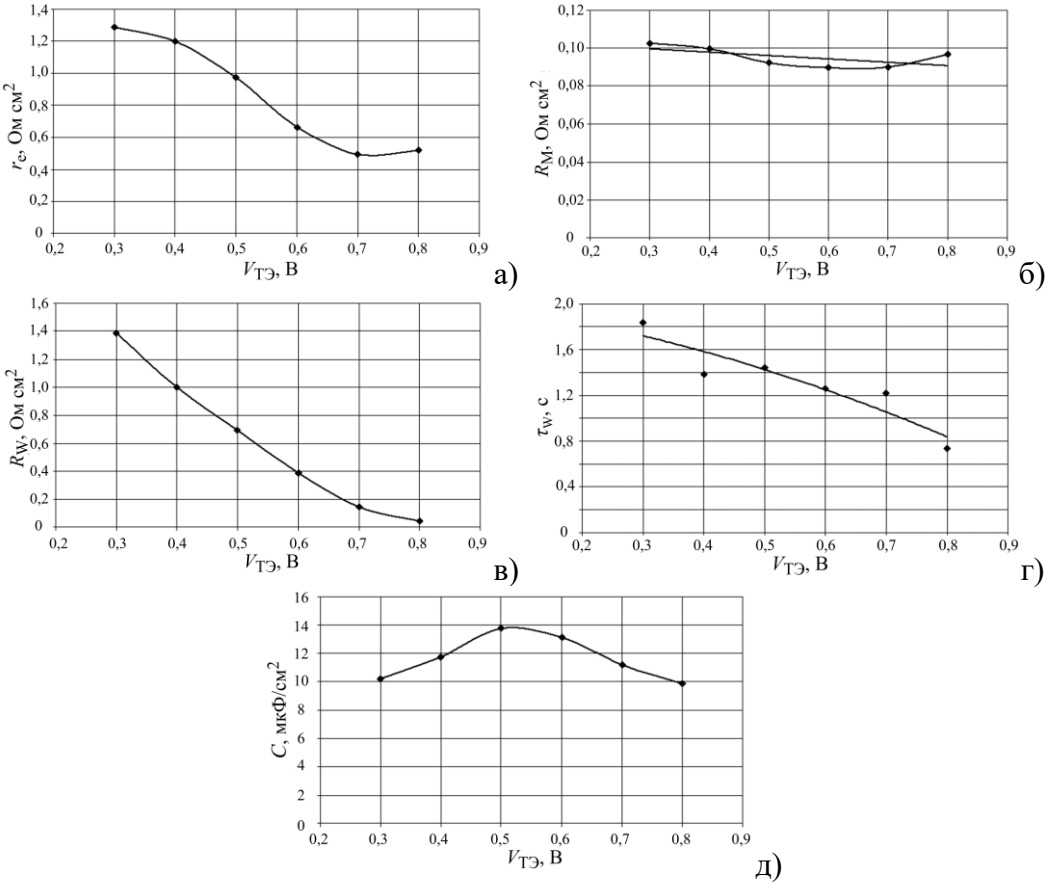


Рисунок 2.7 – Зависимости параметров модели ТПТЭ от напряжения V_{FC}: а) сопротивление мембраны R_M; б) сопротивление переноса заряда r_e; в) сопротивление диффузионного импеданса R_D; г) постоянная времени диффузионного импеданса τ_D; д) емкость двойного слоя C

Все полученные экспериментальные зависимости имеют ясное объяснение на основе физико-химических процессов в ТПТЭ, что доказывает адекватность предложенной модели и методов ее идентификации.

2.4. Аппроксимация диффузионного импеданса на основе RC-схемы замещения Кауэра

Идентификация параметров электрической эквивалентной схемы и оценка отклика на произвольное малосигнальное воздействие связаны с высокой сложностью вычислительных процедур [325, 336-339], в том числе из-за наличия нестандартных с точки зрения классической теории цепей элементов: импеданса Варбурга, элемента с постоянной фазой и других. Многие существующие схемы замещения на основе резистивно-емкостных (*RC*) моделей содержат большое количество элементов и, как следствие, увеличивают количество идентифицируемых параметров. Кроме того, идентифицированные таким образом параметры имеют сложную связь с параметрами замещаемых элементов. В данной работе решается подобная задача для схем

замещения Кауэра, что позволит расширить функциональные возможности и упростить вычислительные задачи при реализации перспективных методов идентификации параметров моделей электрохимических источников энергии в частотной [108, 113, 340-342] и временной областях [343-347].

В работе [96] показана возможность описания диффузионного импеданса Варбурга в широком диапазоне частот посредством *RC* схемы замещения Фостера второго порядка, при этом параметры модели зависят только от параметров замещаемого элемента. Однако существует потребность в разработке рекомендаций по выбору параметров подобных схем для интересующего частотного диапазона и необходимой точности описания модели.

Рассмотрим эквивалентную схему Рэндлса-Эршлера (рисунок 2.4), позволяющую установить связь между физико-химическими процессами ТПТЭ и идентифицируемыми параметрами данной малосигнальной электрической модели [113, 332, 348]: R_{M} – сопротивление полимерной мембраны, r_{e} – сопротивление переноса заряда, Z_{D} – диффузионный импеданс и C – емкость двойного электрического слоя. Данная модель позволяет оценивать состояние полимерной мембраны, качество протекания электрохимической реакции, особенности протекания процессов диффузии, а также структуру двойного электрического слоя.

Описанный подход, основанный на идентификации параметров электрической модели, является традиционным для решения задачи технического контроля и диагностики ТПТЭ. Однако при этом возникает проблема реализации этой задачи с минимальными вычислительными затратами и стоимостью измерительного оборудования. Стоимость измерительного оборудования может быть снижена путем использования новых методов формирования зондирующих сигналов на основе модуляции нагрузки [343, 346-350]. При этом для сокращения вычислительные затрат требуется упростить описание диффузионного импеданса, который, как правило, для ТПТЭ описывается короткозамкнутым импедансом Варбурга (2.7) в рамках модели линейной диффузии в слое конечной толщины δ_{D}. Анализ выражения (2.7) показывает, что идентификация параметров диффузионного импеданса является задачей, требующей повышенной вычислительной нагрузки. Особенную трудность эта задача вызывает при попытке ее решения во временной области, поскольку аналитическое описание релаксационного процесса становится очень сложным. Для устранения этого недостатка найдем аппроксимацию диффузионного импеданса в диапазоне частот, ограниченном сверху его пренебрежимо малым вкладом в полный

импеданс электрической модели (рисунок 2.4), а снизу – продолжительностью измерительной процедуры.

Для полного описания диффузионного импеданса во всем диапазоне частот можно использовать полубесконечную цепь Кауэра (рисунок 2.8).

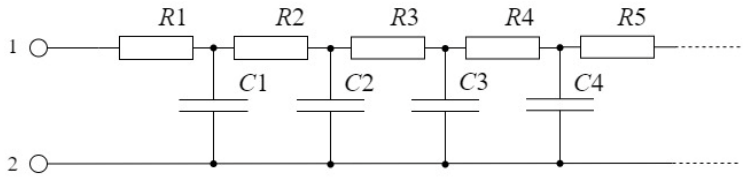


Рисунок 2.8 – Полубесконечная *RC*-цепь Кауэра

Однако такая реализация схемы замещения нецелесообразна ввиду больших вычислительных затрат и невозможности ее практической реализации. Поэтому с практической точки зрения интерес вызывают схемы Кауэра конечного порядка [351-353] (рисунок 2.9). Предложенные схемы Кауэра будут иметь различные точность и частотный диапазон аппроксимации диффузионного импеданса. Рассмотрим этот вопрос более подробно. Диффузионный импеданс, согласно модели (2.7), описывается двумя параметрами R_D и τ_D. Следовательно, эквивалентная схема также должна зависеть от этих двух параметров.

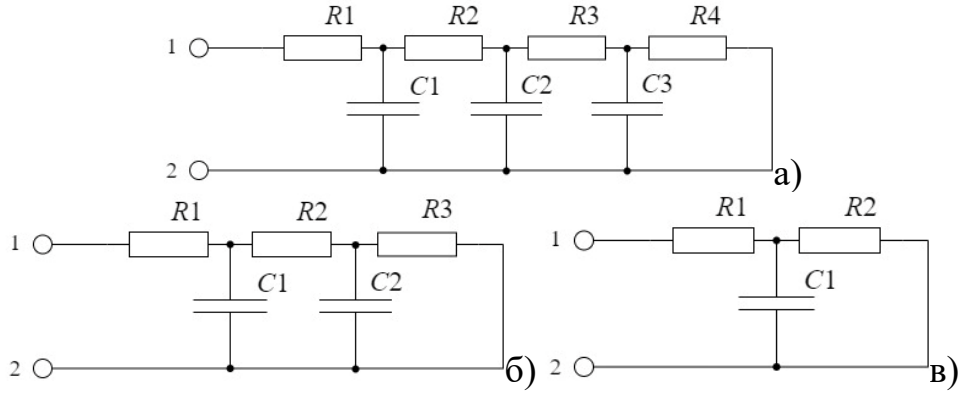


Рисунок 2.9 – Цепи Кауэра третьего (а), второго (б) и первого (в) порядков

Импеданс Z_{Cn} цепи Кауэра порядка n будет иметь вид:

$$Z_{Cn} = R_1 + 1/(j\omega C_1 + 1/(R_2 + 1/(j\omega C_2 + ... + 1/(j\omega C_n + 1/R_{n+1})...))). \quad (2.15)$$

Выражение (2.15) можно представить в следующей форме:

$$Z_{Cn} = R_D(R'_1 + 1/(j\omega C'_1\tau_D + 1/(R'_2 + 1/(j\omega C'_2\tau_D + ... + 1/(j\omega C'_n\tau_D + 1/R'_{n+1})...)))), \quad (2.16)$$

где $R'_i = R_i / R_D$, $C'_i = C_i R_D / \tau_D$ – безразмерные параметры. При этом будет выполняться условие:

$$\sum_{i=1}^{n+1} R'_i = 1 \quad (2.17)$$

Рассмотрим возможность аппроксимации диффузионного импеданса посредством модели (2.16). Для этого была написана программа на языке *Python* с использованием функции *curve_fit* модуля *optimize* библиотеки *SciPy*. С использованием данной программы решалась задача компьютерного фитинга модели (2.16) по экспериментальным данным диффузионного импеданса в частотном диапазоне $[0{,}1/\tau_D;\ 5000/\tau_D]$ посредством минимизации критерия ошибки:

$$\min_{R_i,C_i} \sum_{f=f_н}^{f_к} \left(|Z_D|^2 - |Z_{Cn}|^2 \right)^2, \qquad (2.18)$$

где $f_н$, $f_к$ – начальное и конечное значение дискретной сетки частот, на которой происходит оптимизация. Результаты идентификации безразмерных параметров моделей (2.16) Z_{C1}, Z_{C2}, Z_{C3}, Z_{C4} и Z_{C5} короткозамкнутого импеданса Варбурга (2.7) представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Безразмерные параметры моделей короткозамкнутого импеданса на основе цепей Кауэра Z_{C1}, Z_{C2}, Z_{C3}, Z_{C4} и Z_{C5}

Параметр модели	Z_{C1}	Z_{C2}	Z_{C3}	Z_{C4}	Z_{C5}
R_1'	0,14237	0,08656	0,06107	0,04577	0,03515
C_1'	0,43524	0,20665	0,14019	0,10401	0,02571
R_2'	0,84765	0,28845	0,17904	0,12973	0,01753
C_2'		0,40419	0,22119	0,15472	0,08330
R_3'		0,62475	0,26763	0,17766	0,12699
C_3'			0,33255	0,20094	0,15335
R_4'			0,49225	0,22969	0,17668
C_4'				0,27902	0,20009
R_5'				0,41714	0,22877
C_5'					0,27776
R_6'					0,41488

Результаты аппроксимации короткозамкнутого диффузионного импеданса Варбурга с параметрами $R_D = 5$Ом, $\tau_D = 1$с цепями Кауэра с первого до пятого порядков представлены на рисунке 2.10, а соответствующие им погрешности в таблице 2.2. Для других параметров импеданса Варбурга (2.7) результаты будут аналогичными.

Таблица 2.2 – Оценка среднеквадратической погрешности аппроксимации короткозамкнутого импеданса Варбурга

Порядок модели	Диапазон частот, Гц	Погрешность, %
1	0,1-5000	10,7
2	0,1-5000	0,47
3	0,1-5000	$4{,}82\cdot10^{-3}$
4	0,1-5000	$9{,}18\cdot10^{-5}$
5	0,1-5000	$9{,}13\cdot10^{-5}$

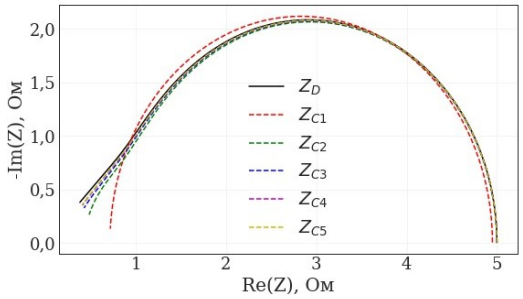


Рисунок 2.10 – Аппроксимации короткозамкнутого импеданса Варбурга цепями Кауэра первого, второго, третьего, четвертого и пятого порядков

Анализ полученных результатов показывает, что начиная с модели второго порядка погрешность аппроксимации становится менее 0,5% в рассматриваемом широком диапазоне частот. Такой точности достаточно для многих практических применений импедансной спектроскопии и для моделирования поведения электрохимической системы. Если требуется более точное описание поведения диффузионного импеданса, то рекомендуется использовать модели третьего или четвертого порядка. Применение же модели пятого порядка в рассматриваемом частотном диапазоне не целесообразно, поскольку не дает существенного увеличения точности, но приводит к существенному усложнению вычислительных процедур идентификации параметров и моделирования. При этом следует отметить, что главным источником погрешности является высокочастотная часть импеданса, которая в реальных электрохимических источниках электрической энергии преимущественно определяется другими элементами малосигнальной электрической модели (рисунок 2.4). Следовательно, для реальных применений целесообразно использовать цепи Кауэра второго или третьего порядков.

Для экспериментальной верификации предложенных моделей было проведено измерение импедансных характеристик ТПТЭ на основе установка *BANC TEST* фирмы *Fuel cell technologies, Inc*. Данная установка позволяет выбирать тип окислителя: воздух или кислород и задавать семь рабочих параметров топливного элемента: температуру ячейки топливного элемента T_{FC}, температура систем увлажнения топлива T_{HA} и окислителя T_{HC}, объемный расход топлива Q_A и окислителя Q_C, давление на выходе анодного P_A и катодного P_C газотранспортных каналов. Система измерения импеданса (*IMS*) основана на встроенном в установку *BANC TEST* импедансметре, позволяет измерять частотные характеристики импеданса топливного элемента в частотном диапазоне 0,01 Гц – 40 кГц, с относительной погрешностью измерения реальной и мнимой составляющих не более 0,25%.

С использованием указанной выше установки проводилось измерение импеданса (рисунок 2.11) водород-воздушного ТПТЭ, изготовленного в институте *PPrime*, Университет Пуатье (Франция). Использовался платиновый катализатор и протонообменная мембрана Nafion 117. Площадь активной поверхности квадратных электродов составляла 5 см^2. Импеданс измерялся в следующем рабочем режиме: T_{FC} = 60°C; T_{HA} = 20°C; T_{HC} =50°C; $P_A = P_C$ = 200 кПа; Q_A = 150 мл/мин; Q_C = 300 мл/мин. Более подробно особенности работы экспериментальной установки и используемые режимы работы будут рассмотрены в Главе 3.

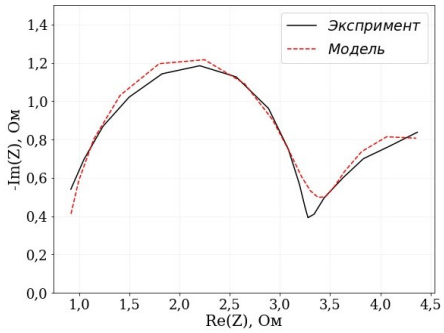


Рисунок 2.11 – Импеданс ТПТЭ и результат идентификации малосигнальной электрической модели

Идентификация по экспериментальным данным параметров модели (2.14) с аппроксимацией диффузионного импеданса цепью Кауэра второго порядка показала, что импедансная кривая описывается с погрешностью 2,2% при параметрах R_M = 0,85 Ом; r_e = 2,3 Ом; C = 0,24 Ф; R_D = 1,9 Ом; τ_D = 140,6 с. Достаточно высокая точность аппроксимации модели позволяет сделать вывод о возможности использования предложенного подхода для модельного описания и параметрической идентификации ТПТЭ для решения задач контроля, диагностики и управления.

2.5. Аппроксимация элемента постоянной фазы схемой замещения Кауэра

Еще одним элементом часто используемым в малосигнальных эквивалентных схемах электрохимических источников энергии является элемент постоянной фазы (англ. *Constant Phase Element*, *CPE*). Рассмотрим возможность аппроксимации импеданса CPE на основе схем замещения Кауэра (рисунок 2.9). Представим импеданс цепи Кауэра порядка n (2.15) в следующей форме:

$$Z_{CPEn} = \frac{1}{Q_{CPE}}(\tau_1 + 1/(j\omega C_1' + 1/(\tau_2 + 1/(j\omega C_2' + ... + 1/(j\omega C_n' + 1/\tau_{n+1})...)))), \quad (2.19)$$

Результаты аппроксимации импеданса элемента постоянной фазы, представленные на рисунке 2.12.

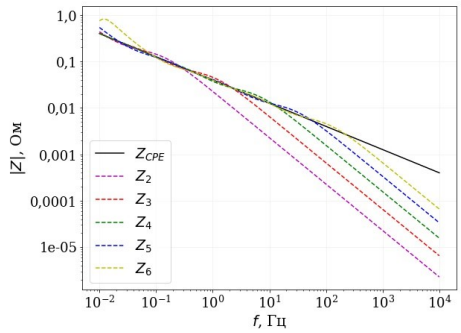


Рисунок 2.12 – Аппроксимация частотной характеристики импеданса конечной цепью Кауэра со второго по шестой порядок

Анализ рисунка 2.9 показывает, что увеличение порядка аппроксимирующей *RC*-цепи приводит к расширению частотного диапазона, на котором обеспечивается высокая точность. Соответственно выбор порядка аппроксимирующего полинома будет определяться частотным диапазоном для каждой конкретной решаемой задачи.

2.6. Флуктуационно-шумовая модель твердополимерного водородного топливного элемента

Выше показано, что поведение ТПТЭ при малосигнальных воздействиях удобно описывать посредством эквивалентной электрической схемы (рисунок 2.4), элементы которой имеют однозначную физическую интерпретацию: R_M – сопротивление полимерного электролита (протонообменной мембраны), C – емкость двойного слоя, r_e – сопротивление электрохимической реакции, Z_D – диффузионный импеданс. Рассмотрим возможность развития электрической модели для описания флуктуационных процессов и шумов.

Одним из основных источников электрических флуктуаций ТПТЭ являются случайные изменения параметров, определяющих работу его составных элементов таких как эффективная поверхность мембраны S_e, температура ячейки T, давления газов P, расход реагентов Q. Таким образом, флуктуационная модель ТПТЭ может быть представлена электрической моделью с элементами, параметры которых изменяются по случайному закону в процессе функционирования (рисунок 2.13) [354]. Очевидно, что электрические флуктуации ТПТЭ будут зависеть от большого количества различных факторов. Однако, следует отметить, что флуктуации некоторых воздействующих параметров таких температура T, давления газов P, расходов реагентов Q могут быть уменьшены до пренебрежимо малых величины путем правильного подбора режимов работы и использования высокоточной аппаратуры поддержания рабочих режимов. При этом флуктуации части факторов,

например, эффективной поверхности мембраны $\delta S_e(t)$, принципиально не могут быть устранены из-за особенностей работы ТПТЭ.

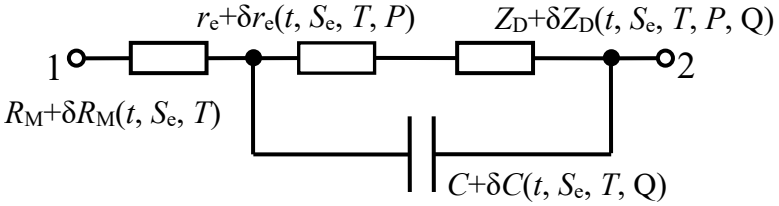


Рисунок 2.13 – Флуктуационная модель твердополимерного топливного элемента

В процессе функционирования ТПТЭ флуктуации параметров электрической модели вызывают флуктуаций электрического тока (рисунок 2.14):

$$\delta I_{FC}(t) = g(f, R_L, R_M, r_e, Z_W, C, \delta R_M(t), \delta r_e(t), \delta Z_W(t), \delta C(t)), \qquad (2.20)$$

которые зависят от параметров E_0, I_{FC}, R_L, определяющих рабочую точку и параметров линейной электрической модели ТПТЭ R_M, r_e, Z_D, C. Оценим их спектральную плотность мощности (СПМ):

$$S(f) = \mathrm{F}(\delta I_{FC}(t)) \cdot \mathrm{F}^*(\delta I_{FC}(t)), \qquad (2.21)$$

где F(…) – преобразование Фурье, * - комплексное сопряжение. В общем случае, СМП $S(f)$ может быть представлено функциональным соотношением:

$$S(f) = g(f, R_L, R_M, r_e, Z_W, C, \delta R_M, \delta r_e, \delta Z_W, \delta C, ...). \qquad (2.22)$$

Соотношение (2.22) можно использовать для оценки СПМ $S(f)$ флуктуаций, обусловленных различными причинами. Для примера рассмотрим один из возможных алгоритмов оценки электрических флуктуаций, вызванных случайными изменениями эффективной поверхности мембраны $\delta S_e(t)$. Поскольку в (2.22) входит набор случайных параметров, целесообразно использовать моделирование на основе метода Монте-Карло. Предлагаемый алгоритм состоит из следующих шагов:

1). Формирование случайной величины δS_e^i с заданным законом распределением $\delta S_e(i,j\Delta t)$;

2). Оценка случайных изменений величин δR_M^i, δr_e^i, δZ_W^i, δC^i, вызванных случайными изменениями эффективной поверхности мембраны δS_e:

$$\delta R_M^i = -R_M \frac{\delta S_e^i}{S_e},\ \delta r_e^i = -r_e \frac{\delta S_e^i}{S_e},\ \delta Z_W^i = -Z_W \frac{\delta S_e^i}{S_e},\ \delta C^i = C \frac{\delta S_e^i}{S_e}; \qquad (2.23)$$

3). Вычисление величины флуктуаций тока ТПТЭ δI_{FCi} (2.20);

4). Повторение этапов 1, 2, 3 до получения N реализаций δI_{FCi};

5). Оценка СПМ электрических флуктуаций по (2.21) в дискретной форме;

6) Повторение предыдущих этапов для получения K реализаций СПМ с целью получения более точной оценки СПМ:

$$S(f) = \frac{1}{K}\sum_{j=1}^{K} S_j(f)\,. \qquad (2.24)$$

Описанный выше алгоритм был реализован на графическом языке программирования LabVIEW 8.5. Флуктуации δS_e эффективной площади поверхности МЭБ моделировались нормальной случайной величиной с СКО $0{,}0001 S_e$.

В качестве исходных данных для моделирования использовались результаты параметрической идентификации, проведенной в [151]:

R_M = 0,01 Ом; r_e = 0,2 Ом; R_D = 0,1 Ом; τ_D = 1,2 с; ν = 0,5; C = 0,04 Ф. (2.25)

Данные были представлены для активной поверхности мембраны S_e=5 см^2.

В результате моделирования была получена оценка СПМ электрических флуктуаций ТПТЭ (рисунок 2.15). Анализ результатов показывает, что СПМ $S(f)$ имеет монотонно убывающий характер и флуктуационно-шумовые физико-химические процессы в ТПТЭ имеют характерную постоянную времени равную

$$\tau = (r_e + R_D)(R_M + R_L)C / (r_e + R_D + R_M + R_L)\,. \qquad (2.26)$$

Для рассматриваемого ТПТЭ соответствующая постоянная времени составляет τ = 5 мс, что хорошо согласовывается с СПМ, представленной на рисунке 2.15.

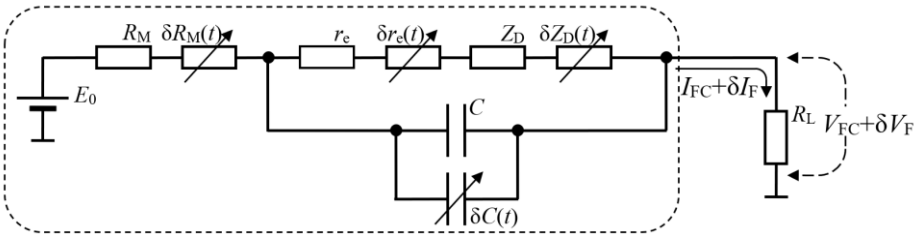


Рисунок 2.14 – Упрощенная электрическая схема для моделирования электрических флуктуаций твердополимерного топливного элемента

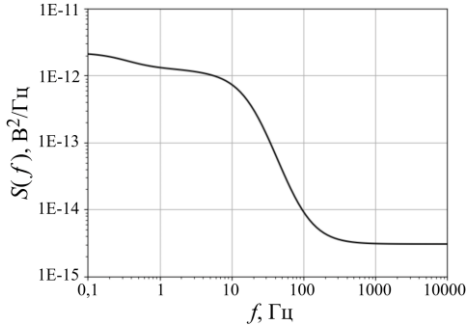


Рисунок 2.15 – Оценка СПМ электрических флуктуаций ТПТЭ на основе флуктуационной модели

В низкочастотном диапазоне $f < 1/2\pi\tau$ ($f < 30$ Гц) наблюдается относительно медленное снижение СПМ $S(f) \sim 2{,}1$ дБ/декаду, что может объясняться уменьшением величины диффузионного импеданса Z_D. В среднечастотном диапазоне $1/2\pi\tau < f < 1/20\pi\tau$ (30 Гц $< f <$ 300 Гц) скорость спада $S(f)$ увеличивается до величины 20 дБ/декаду благодаря шунтирующему действию емкости двойного электрического слоя C. На более высоких частотах $f > 1/20\pi\tau$ ($f >$ 300 Гц) СПМ $S(f)$ достигает стационарного уровня и перестает уменьшаться.

Из анализа следует, что флуктуационная модель не позволяет достаточно точно описывать флуктуационно-шумовые характеристики реальных ТПТЭ, в которых на низких частотах наблюдается ярко выраженная фликкер-шумовая компонента [144, 145, 163, 314, 355, 356]. Для преодоления этого недостатка, модель должна учитывать электрохимические шумовые процессы в ТПТЭ. Для разработки шумовой модели ТПТЭ рассмотрим подходы, используемые для шумовых моделей полупроводниковых диодов [168]. Другими словами, внедрим в существующую малосигнальную электрическую модель ТПТЭ эквивалентные шумовые источники тока и напряжения, как показано на рисунке 2.16.

Источник шумового напряжения U_N соответствует тепловому шуму, обусловленному активным сопротивлением полимерной мембраны R_M:

$$E_N = \sqrt{4kTR_M\Delta f}\,, \tag{2.27}$$

где $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, T – абсолютная температура, Δf –полосы пропускания системы.

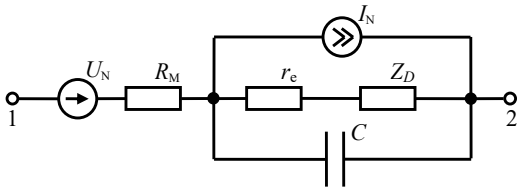


Рисунок 2.16 – Шумовая модель твердополимерного топливного элемента

Источник шумового напряжения I_N моделирует суммарные токовые электрические шумы ТПТЭ. I_N может быть представлен двумя независимыми источниками (рисунок 2.17): I_{SN} – источник дробового шума с СКО

$$I_{SN} = \sqrt{2qI_0\Delta f}\,, \tag{2.28}$$

где q – заряд подвижных носителей заряда, I_0 – постоянны ток ТПТЭ; I_{FN} – источник фликкер-шума, СПМ которого определяется дробно-степенной функцией:

$$S(f) = \frac{\alpha_H}{f^{\gamma}}\,, \tag{2.29}$$

где α_H – параметр Хоуге [172], γ – дробно-степенной показатель. Шумовая модель также не позволяет с достаточной точностью описывать СПМ реальных ТПТЭ, поэтому предложена флуктуационно-шумовая модель (рисунок 2.17), основанная на комбинации флуктуационной (рисунок 2.13) и шумовой (рисунок 2.16) моделей ТПТЭ.

Сравнение результатов моделирования СПМ электрических флуктуаций на основе флуктуационной и флуктуационно-шумовой моделей представлено на рисунке 2.18. Анализ результатов показывает, что высокочастотная часть СПМ совпадает в обоих случаях, тогда как в низкочастотной части СПМ, полученной на основе флуктуационно-шумовой модели, преобладает фликкер-шумовая компонента. Другими словами, в высокочастотной области СПМ больший вклад вносят флуктуационные процессы, а низкочастотной – шумовые.

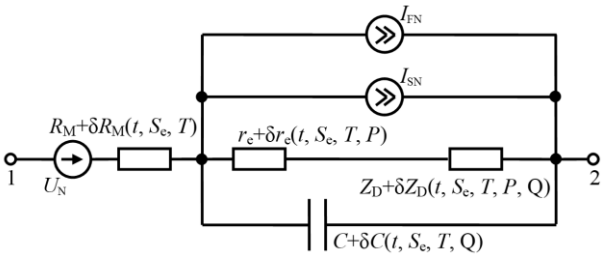


Рисунок 2.17 – Флуктуационно-шумовая модель ТПТЭ

Исследуем возможность описания реальных экспериментальных данных электрических флуктуаций. Характеристики и режимы работы ТПТЭ, а также методику измерения СПМ можно найти в работах [145, 151]. Рассмотрим типовой график приведенной к величине среднего тока СПМ $S'(f)$ электрических флуктуаций ячейки (рисунок 2.19), измеренной в частотном диапазоне 0,1-2500 Гц.

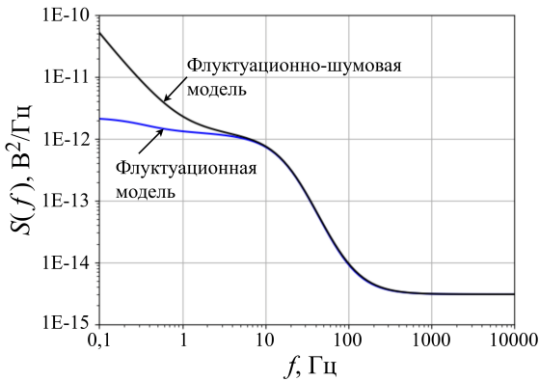


Рисунок 2.18 – Сравнение СПМ электрохимических шумов, полученных на основе флуктуационной и флуктуационно-шумовой моделей ТПТЭ

Для анализа возможности описания экспериментальных флуктуационно-шумовых характеристик ТПТЭ была выполнена процедура параметрической идентификации флуктуационно-шумовой модели (рисунок 2.17), в которой

флуктуационные изменения параметров модели (2.23) были независимы. Такое поведение флуктуационных изменений может наблюдаться в реальности из-за большого количества воздействующих факторов и сложного характера взаимодействия с ними. Полученный результаты (рисунок 2.19) показывают, что предложенная флуктуационно-шумовая модель позволяет корректно описывать флуктуационно-шумовые характеристики ТПТЭ и может быть положена в основу разработки методов флуктуационно-шумовой диагностики ТПТЭ.

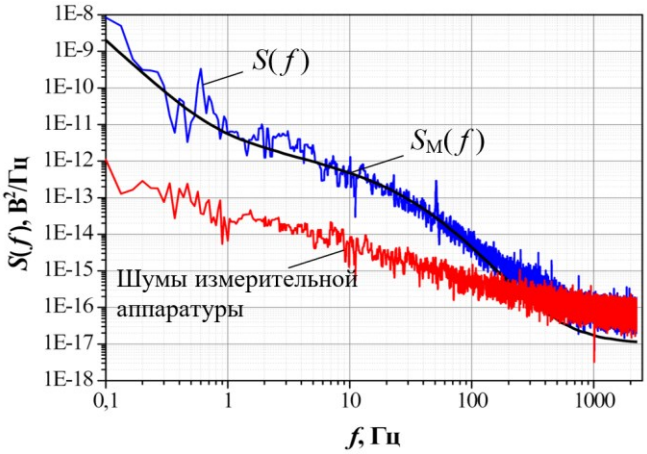


Рисунок 2.19 – СПМ $S(f)$ электрических флуктуаций ТПТЭ в номинальном режиме и ее описание с помощью флуктуационно-шумовой модели

Анализ предложенной модели показывает, что потенциально высокой информативностью обладают диагностические признаки, связанные с оценкой энергетических характеристик электрических флуктуаций и параметров электрической модели ТПТЭ. Этим перспективным с позиции разработки эффективных средств неразрушающего контроля ТПТЭ посвящены дальнейшие разделы данной работы.

2.7. Основные направления выявления диагностических признаков твердополимерных топливных элементов

В предыдущем разделе была представлена диагностическая флуктуационно-шумовая модель, которая описывает поведение ТПТЭ при малых воздействиях. Особое значение предложенная модель приобретает так как только анализ малых характеристик позволит реализовывать комплексные системы диагностики и контроля ТПТЭ в процессе функционирования без существенного возмущения режимов работы.

Первое перспективное направление для разработки систем диагностики на основе малосигнальных характеристик – хорошо известная импедансная спектроскопия. Диагностические свойства импеданса электрохимических систем, в целом, и ТПТЭ, в частности, хорошо известны [108] и могут быть быстро

адаптированы для конкретной модели ТПТЭ. Однако в этом случае возникает проблема эффективного измерения импедансных характеристик, поскольку соответствующие современные приборы имеют достаточно высокую стоимость и длительное время измерения. Анализ существующих технических решений показывает, что высокая стоимость в основном связана с необходимостью формирования мощных зондирующих сигналов высокой точности, а продолжительность измерительных процедур – с последовательным измерением низкочастотных составляющих импедансного спектра. Следовательно, для уменьшения стоимости оборудования требуется использовать более простые схемы формирования зондирующих сигналов без снижения их мощностных и точностных характеристик. Дополнительного улучшения здесь можно добиться, используя при формировании зондирующих сигналов энергии самого исследуемого электрохимического источника энергии. Для уменьшения времени измерения предлагается использовать сигналы с широким спектром, что позволит обеспечить параллельное измерение импедансных характеристик на заданном наборе частот. Более подробно эти подходы будут описаны в Главе 3 настоящей диссертации.

Еще одним перспективным направлением исследований является анализ релаксационных процессов, возникающих при искусственном или естественном малом воздействии на электрохимическую систему. В теории электрических цепей доказано, что релаксационный процесс линейной цепи, вызванный скачкообразным изменением тока или напряжения, содержит ту же самую информацию, что и импеданс этой цепи. Соответственно, анализ таких релаксационных процессов без перехода в частотную область также может выявить полезные диагностические признаки при меньших вычислительных затратах и с использованием более простой измерительной аппаратуры.

Особый интерес представляют диагностические свойства электрических шумов и флуктуаций ТПТЭ при его функционировании. Такие методы имеют существенное преимущество, поскольку не предполагают какого-либо воздействия на объект исследования и могут быть не заменимыми особенно при разработке систем контроля, диагностики и управления мощными ТПТЭ и их батарей. Диагностические связи между техническим состоянием и характеристиками электрических шумов и флуктуаций сложны и в настоящее время несмотря на большой интерес к этой тематике недостаточно систематически исследованы. Экспериментальным исследованиям и

анализу диагностических свойств электрических шумов и флуктуаций одиночных ячеек и батарей ТПТЭ посвящена Глава 4 настоящей диссертации.

2.8. Выводы по главе 2

В данной главе решена задача диссертационного исследования, связанная с разработкой и исследованием системной диагностической и флуктуационно-шумовой модели водородного топливного элемента, выбором и обоснованием направлений поиска признаков для решения задачи оперативного контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы ТПТЭ. При этом получены следующие основные результаты:

1. Предложены нелинейная и линейная системные модели твердополимерных топливных элементов, анализ которых показывает возможность использования малосигнальных параметров для решения задач контроля и диагностики.

2. Показана аппроксимация в ограниченном частотном диапазоне одного из самых сложных для моделирования и параметрической идентификации элементов эквивалентной электрической схемы - диффузионного импеданса посредством схем замещения Кауэра. Показано, что начиная со схем четвертого порядка, в интересующем на практике частотном диапазоне точность аппроксимации практически остается на постоянном уровне. Поэтому для многих практических применений достаточно модели Кауэра второго или третьего порядка, обеспечивающих среднеквадратическую погрешность аппроксимации 0,47% и 0,048% соответственно.

3. Разработана малосигнальная электрическая модель ТПТЭ, представленная через электрические емкостные и резистивные элементы с сосредоточенными параметрами. Показано, что предложенная модель позволяет описывать импедансные характеристики ТПТЭ. Проведено экспериментальное исследование зависимости параметров электрической модели от электрических режимов работы ТПТЭ. Достигнутая погрешность идентификации модели не превышает 2,5%, что говорит о практической применимости разработанной модели. Предложенная модель позволяет осуществлять параметрическую идентификацию как в частотной, так и во временной областях.

4. Предложена флуктуационно-шумовая модель ТПТЭ. Модель включает флуктуационные процессы, обусловленные случайными изменениями параметров

элементов электрической модели ТПТЭ, а также источники теплового, дробового и фликкер шумов. Параметрическая зависимость флуктуационных и шумовых процессов, позволяет решать задачи контроля и диагностики ТПТЭ и построения соответствующих приборов и систем.

5. Выявлены перспективные направления поиска диагностических признаков ТПТЭ для решения задачи оперативного контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы: 1. Импедансная спектроскопия с использованием широкополосных зондирующих сигналов для увеличения оперативности получаемой диагностической информации; 2. Анализ релаксационных процессов, вызванных изменениями рабочих режимов, в частности; 3. Флуктуационно-шумовая диагностика без возмущения режимов работы.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИНАМИЧЕСКИХ ИМПЕДАНСНЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Основной целью этой главы является теоретическое и экспериментальное исследование диагностических признаков импедансных и релаксационных характеристик ТПТЭ. Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи: 1. Разработка метода оценки импедансных характеристик и идентификации параметров эквивалентной схемы по релаксационному отклику и его экспериментальная проверка; 2. Исследование импедансных характеристик ТПТЭ и их диагностических свойств; 3. Разработка метода релаксационной диагностики ТПТЭ за счет динамического возмущения нагрузки; 4. Исследование диагностических свойств динамических релаксационных характеристик, вызванных скачкообразным изменением нагрузки; 5. Разработка методики их применения для оценки технического состояния компонентов ТПТЭ; 6. Разработка методик контроля и диагностики режимов работы ТПТЭ по импедансным и релаксационным характеристикам.

Результаты Главы 3 опубликованы в следующих работах автора [A2, A3, A6, A7, A9, A12, A22, A31, A33, A38, A41-A43, A48, A50-A53, A55, A59, A67, A69, A72, A76-A78, A82, A87-A89, A91].

3.1. Измерение электрохимического импеданса на основе широкополосных зондирующих сигналов

Эффективность, скорость и стабильность физико-химических процессов, протекающих в твердополимерных топливных элементах (ТПТЭ), зависят от технического состояния его элементов, рабочих режимов, а также наличия и характера возмущающих факторов. Эти взаимосвязанные между собой процессы распределены в широком диапазоне частот. Например, постоянные времени диффузионных процессов и процессов переноса зарядов могут отличаться более чем на три порядка. Поэтому анализ частотных характеристик импеданса позволяет получить информацию о протекании различных физико-химических процессов в ТПТЭ и, как следствие, проводить оценку его технического состояния для решения задач контроля и диагностики. Поэтому задача измерения импедансных характеристик в широком диапазоне частот является важной технической задачей.

При этом особый интерес представляет уменьшение продолжительности измерений и стоимости измерительного оборудования.

Как было описано выше, одним из наиболее развитых подходов для исследования процессов в электрохимических системах является импедансная спектрометрия. К преимуществам этого подхода следует отнести большой объем экспериментальных и теоретических работ, развитые модели и подходы к идентификации их параметров и интерпретации полученных результатов. По сути, импедансная спектрометрия в настоящее время является наиболее удобным и информативным методов для мониторинга технического состояния ТПТЭ в лабораторных условиях. Одним из основных недостатков этого подхода является сложное и дорогое измерительное оборудование, а также продолжительная процедура измерения. Последний недостаток приводит к снижению оперативности принятия решений системой управления, а также возникновению некорректных измерений, связанных с изменением рабочих режимов или состояния ТПТЭ в процессе измерения. В данном разделе проводится исследование возможности измерения электрохимического импеданса ТПТЭ на основе использования широкополосных воздействующих сигналов. Такой подход позволит уменьшить время измерения, а также упростить требования к системам формирования зондирующих сигналов.

3.1.1. Измерение электрохимического импеданса на основе широкополосных зондирующих сигналов

Электрохимический импеданс $Z(j\omega)$ традиционно определяется как отношение (1.46) комплексной амплитуды напряжения $U(j\omega)$ к комплексной амплитуде тока $I(j\omega)$ при синусоидальном изменение одного из этих параметров на разных частотах ω.

Для определения комплексной амплитуды на каждой конкретной частоте согласно методам, описанным в разделе 1.5.3, требуется дождаться окончания переходных процессов, что на практике для синусоидального воздействия соответствует времени ожидания, равному нескольким периодам воздействующего сигнала. Это обстоятельство определяет продолжительность процедуры измерения импедансных характеристик. Следует отметить, что для импедансной спектрометрии воздействие должно быть достаточно малым, чтобы связь между воздействием и откликом электрохимической системы могла описываться линейными соотношениями. Как правило, это требование соответствует условию, что амплитуда сигнала напряжения меньше величины температурного потенциала $\varphi_T = kT / e$, который при температуре 20°C составляет 26 мВ.

Из теории электрических цепей известно, что частотная характеристика импеданса $Z(j\omega)$ связывает между собой отношение спектральных плотностей мощности сигналов напряжения и тока, что математически может быть записано аналогично выражению (1.46). При этом использование сигналов с широким спектром позволит оценить импедансную характеристику не на одной частоте, а в некотором частотном диапазоне [346]. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Предположим, что сигнал тока $i(t)$ с широким спектром, например, прямоугольный импульс воздействует на ТПТЭ (рисунок 3.1). Такой сигнал вызовет сигнал-отклик по напряжению $u(t)$, тогда частотную характеристику импеданса можно найти по формуле:

$$\dot{Z}(j\omega) = \mathrm{FFT}(u(t)) / \mathrm{FFT}(i(t)), \tag{3.1}$$

где FFT – быстрое преобразование Фурье, $u(t)$ и $i(t)$ – измерительные сигналы тока и напряжения соответственно. Возможность такой оценки электрохимического импеданса и соответствующее программное обеспечение описана в [357].

Рисунок 3.1 – Формирование переходной характеристики ТПТЭ

Для получения более точных оценок будем использовать оконное преобразование Фурье:

$$\dot{Z}(j\omega) = \mathrm{FFT}(w(t)u(t)) / \mathrm{FFT}(w(t)i(t)), \tag{3.2}$$

где $w(t)$ – оконная функция.

3.1.2. Экспериментальная исследование возможности измерения электрохимического импеданса на основе широкополосных зондирующих сигналов

Для исследования возможности измерения электрохимического импеданса при использовании широкополосных зондирующих сигналов были проведены экспериментальные исследования на модельной электрохимической окислительно-восстановительной системе на основе феррицианид-ферроцианид калия. В качестве электролита в такой системе использовался раствор $K_3Fe(CN)_6$ / $K_4Fe(CN)_6$ в эквимолярной пропорции 25 моль/м^3 в деионизированной воде. В качестве поддерживающего электролита выступал сульфат калия K_2SO_4 с концентрацией 300 моль/м^3. Рабочий электрод с активной площадью 0,03 см^2

представляет собой платиновый диск, встроенный в тефлоновую трубку диаметром 2 мм. Противоэлектрод представлял собой платиновую пластину площадью 2 см^2. Все эксперименты проводились с использованием потенциостата *Solartron Multistat* 1480 при комнатной температуре.

Проводились одновременные измерения импеданса посредством встроенного импедансметра и согласно предложенной выше методике. Для измерения импеданса по методике (3.2) в качестве входного сигнала использовался прямоугольный импульс тока $i(t)$, амплитудой 125 мкА и длительностью 4 с. Измерения проводились при трех значениях напряжения смещения 0В, 100 мкВ, 200 мкВ, приложенных к электрохимической ячейке. Отклик измерялся в форме сигнала-отклика напряжения электрохимической ячейки $u(t)$. Интервал дискретизации сигналов составил Δt = 1 мс.

Типовой сигнал воздействия тока $i(t)$ и отклик модельной электрохимической системы показаны на рисунке 3.2. Для восстановления импеданса по переходным характеристикам, входной сигнал тока и отклик электрохимической системы подавались на блок быстрого преобразования Фурье. Для получения более надежных оценок спектра сигналы перед вычислением преобразования Фурье умножались на оконную функцию. Опытным путем было установлено, что наилучшие результаты получаются при использовании окна Ханнинга. Соответствующее программное обеспечение было реализовано в пакете прикладных программ *MATLAB*.

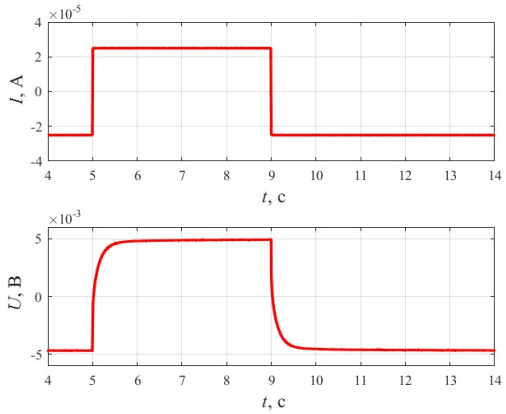


Рисунок 3.2 – Зондирующий сигнал тока $i(t)$ и сигнал-отклик $u(t)$ модельной электрохимической системы

Годограф полученной оценки электрохимического импеданса и результаты измерения с помощью импедансметра в диапазоне частот 0,1-200 Гц показаны на рисунке 3.3. В области высоких частот наблюдается флуктуационное поведение оценки, выполненной по методике (3.2). Более подробный анализ показывает, что

основное влияние на такое поведение годографа оказывают гармоники сетевых питающих напряжений. Такие гармоники имеют узкий спектр, соответствующий одному или нескольким спектральным отсчетам, и имеет высокую амплитуду. Механизмов, которые могли бы демонстрировать такое поведение импеданса в электрохимических системах не существует, поэтому возможно исключение резких и узких выбросов импедансной характеристике из результатов оценки.

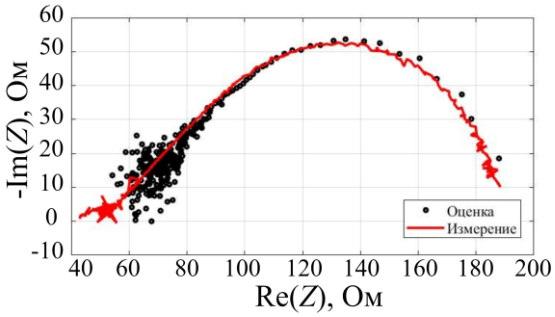


Рисунок 3.3 – Годограф результатов измерения импедансной характеристики модельной электрохимической ячейки (сплошная красная линия) и ее оценка на основании рассматриваемой методики (черные точки)

Для обнаружения выбросов предлагается использовать подход на основе процедуры оптимального линейного сглаживания (ПОЛС) [358, 359]. ПОЛС позволяет сглаживать исходные экспериментальные данные, определять оптимальный и сглаженный тренд экспериментальных данных $\tilde{y}$ (псевдо-подгонка) и отделять его от флуктуаций:

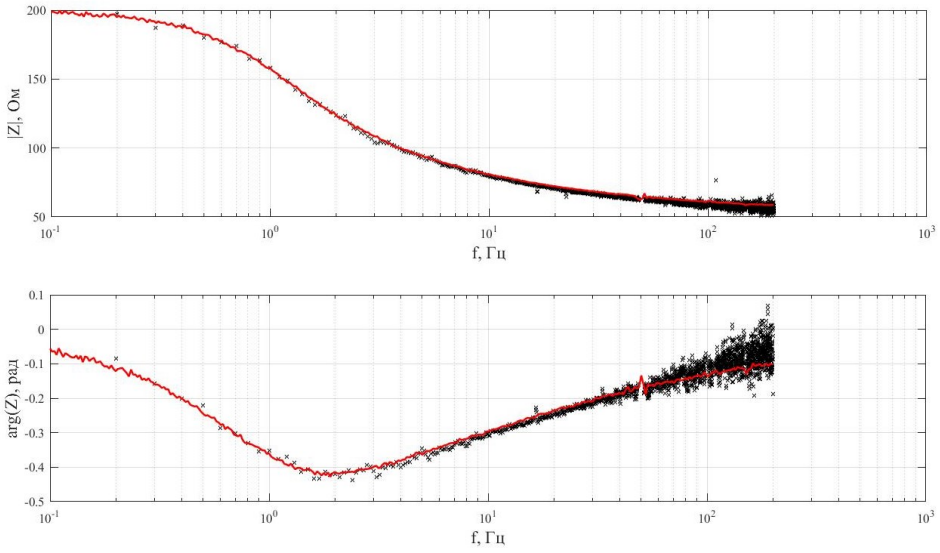
$$\tilde{y}_j(w) \equiv \frac{\sum_{j'=1}^{N} K\left(\frac{x_j - x_{j'}}{w}\right) y_{j'}}{\sum_{j'=1}^{N} K\left(\frac{x_j - x_{j'}}{w}\right)}, K(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right), \quad (3.3)$$

где x – множество значений, y – функция, w – окно оптимального сглаживания, $K(t)$ определяет гауссово ядро. Функция $\tilde{y}$ является псевдо-подгоночной, она непосредственно не связана с конкретной моделью описания исследуемого процесса. Величина начальных флуктуаций уменьшается с помощью итерационной процедуры путем уменьшения сглаживающего окна w. Окно оптимального сглаживания w_{opt} определяется путем минимизации значения относительной погрешности *RelErr*:

$$\mathrm{Re}lErr(w') \equiv \left[StDev(y_j - \tilde{y}_j(w')) / Mean(\tilde{y}(w')) \right] \cdot 100\%. \quad (3.4)$$

Программный модуль, разработанный на основе вышеперечисленных формул (3.3) и (3.4), также был реализован в MATLAB. Анализ разности между исходными данными и данными после процедуры псевдо-подгонки позволяет

обнаружить искомые выбросы посредством стандартной пороговой обработки. Частоты гармоник, соответствующие выбросам, определялись по амплитудной |Z(ω)| и фазовой arg(Z(ω)) частотным характеристикам. После процедуры устранения тренда в диапазоне частот 0,2-200 Гц были получены следующие частотные характеристики (рисунок 3.4). Анализ представленных зависимостей позволил оценить относительные приведенные погрешности оценки импеданса, согласно предложенному методу. В диапазоне частот 0,2-200 Гц она составила 2,5% для амплитудно-частотной характеристики и 7,9% – для фазо-частотной характеристики, а в диапазоне 0,2-100 Гц – 1,6% и 3,8% соответственно.



а)

б)

Рисунок 3.4 – Сравнение результатов измерения на импедансметре (красная сплошная линия) и оценки на основании анализа отклика на широкополосный зондирующий сигнал (черные крестики) для амплитудно-частотной (а) и фазо-частотной (б) характеристик модельной электрохимической системы

Полученные величины погрешностей вполне позволяют говорить о перспективах использования предложенного метода в задачах исследования, мониторинга, технического контроля и диагностики электрохимических систем в целом и ТПТЭ в частности.

Достигнутая высокая точность оценки импеданса во многом определяется высокой точностью измерительного оборудования Solartron Multistat 1480. Рассмотрим вопрос возможности проведения измерения с использованием менее точного оборудования [360]. Для этих целей использовалась модель собственных аддитивных шумов измерительной аппаратуры в форме белого гауссовского шума с нулевым средним. Выбор такой модели обусловлен предположением, что постоянное смещение может быть скомпенсировано при цифровой обработке измерительных

сигналов. Влияние аддитивных шумов при оценке импеданса в диапазоне частот 0,25-25 Гц показано на рисунке 3.5. Оценка относительной среднеквадратической погрешности полученных результатов без дополнительных шумов показывает, что погрешность составляет: для модуля импеданса – 0,6%, а для фазы – 1,5%. Результаты анализа полученных результатов показывают, что при СКО собственного шума измерительного оборудования 50 мкВ погрешность оценки в рассматриваемом диапазоне возрастает до величин 2,3% при оценке модуля и 9,1% - фазы. При этом основные искажения сосредоточены в высокочастотной области спектра, что может быть объяснено уменьшением величины импеданса вследствие шунтирующего действия емкости двойного электрического слоя и, как следствие, меньшими величинами амплитуд высокочастотных составляющих сигнала в структуре измеряемого сигнала напряжения.

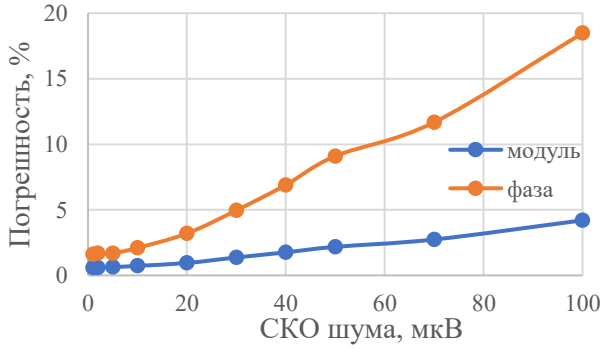


Рисунок 3.5 – Влияние собственных шумов измерительной аппаратуры на погрешность измерения амплитудных и фазовых характеристик импеданса

Рассмотрим зависимость погрешностей оценки амплитудных и фазовых характеристик импеданса от величины собственных шумов измерительной аппаратуры. Анализ результатов, представленных на рисунке 3.5, показывает, что влияние собственных шумов измерительной аппаратуры сильнее на погрешность оценки фазо-частотных характеристик электрохимического импеданса. Одним из основных выводов, которые можно сделать, является возможность существенно упростить требования к измерительной аппаратуре. Так если задаться величиной погрешности измерения характеристик равной 3%, то СКО собственных шумов измерительной аппаратуры не должен превышать 20 мкВ. Такие величины могут быть получены даже на основе недорогих широко распространенных инструментальных усилителях. При этом, если требуется измерять только амплитудную характеристику импеданса, то требования к измерительной аппаратуре могут быть еще дополнительно снижены, например до СКО 75 мкВ при той же погрешности 3%. Это позволяет сделать

вывод, что предложенный метод может быть реализован на базе недорогих серийных микросхем инструментальных и операционных усилителей.

На рисунке 3.6 приведены результаты измерения импедансных кривых для различных значений напряжения смещения модельной электрохимической системы. По мере увеличения напряжения смещения на ячейке увеличивается низкочастотная часть импеданса, которая соответствует процессам диффузии. Возрастание импеданса может быть объяснено приближением среднего тока ячейки к току насыщения.

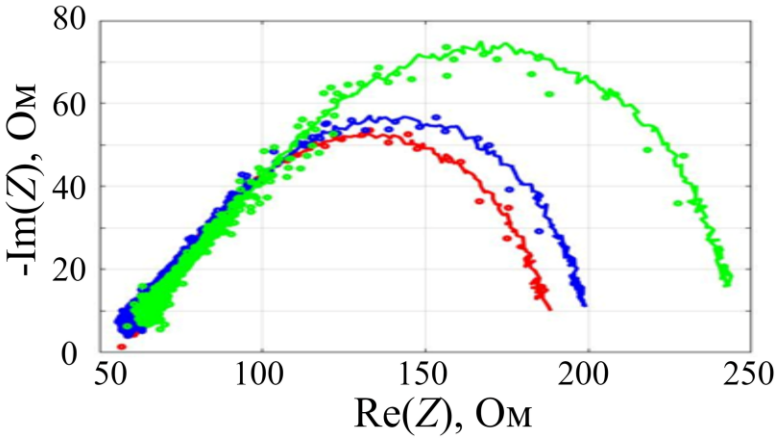


Рисунок 3.6 – Результаты измерения импедансных характеристик модельной электрохимической системы при различных напряжениях смещения: 0мВ – красные, 100мВ – синие, 200мВ – зеленые линии и точки

Таким образом, получаемые экспериментальные данные имеют четкое объяснение с позиции физико-химических процессов в модельной системе. Это факт и близость результатов измерения к данным, полученным на сертифицированном оборудовании, доказывают, что предложенная методика оценки импеданса электрохимической системы на основе применения широкополосных зондирующих сигналов позволяет оценивать процессы, протекающие внутри электрохимических систем.

Такая модификация метода измерения импеданса позволяет использовать более простые по сравнению с традиционной импедансной спектроскопией схемы формирования зондирующих сигналов и обеспечить повышенную оперативность принятия решений без снижения точностных характеристик за счет использования сигналов с широким спектром. Оценим величину выигрыша в оперативности принятия решений. Традиционная методика измерения импеданса предполагает поочередное измерение синусоидальных сигналов на логарифмической сетке частот f_i. Время оценки сигнала на каждой отдельной частоте будет обратно пропорциональное ей, соответственно полное время измерений импеданса можно оценить как:

$$t_{имп} \sim \sum_{i=1}^{N} 1/f_i = \sum_{i=1}^{N} 1/(10^{-i/n} f_1), \tag{3.5}$$

где n – количество отсчетов по частоте на одну декаду, N – общее количество точек измерения, f_1 – нижняя частота измеряемого импедансного спектра. При достаточно большом числе точек измерения N, время измерения можно оценить как сумму бесконечной геометрической прогрессии:

$$t_{имп} \sim 1/\left((1-10^{-1/n}) f_1\right), \tag{3.6}$$

Поскольку при использовании широкополосных сигналов одновременно измеряются все частотные составляющие, то время измерений можно оценить как

$$t_{шс} \sim 1/f_1. \tag{3.7}$$

Тогда выигрыш η в оперативности оценки можно оценить как

$$\eta = 1/(1-10^{-1/n}). \tag{3.8}$$

Анализируя это соотношения, можно сделать вывод, что при использовании оценок импеданса на основе широкополосных сигналов оперативность принятия решений повышается в 2-10 раз.

3.1.3. Аппаратное обеспечение систем измерения электрохимического импеданса на основе широкополосных зондирующих сигналов

Как было показано в предыдущем разделе, предложенная методика измерения электрохимического импеданса позволяет решать задачи исследования, мониторинга состояния электрохимических систем. Поэтому была предложена типовая структура (рисунок 3.7) для измерения электрохимического импеданса ТПТЭ, которая может использоваться для создания систем управления, контроля, технической диагностики, а также для исследовательских целей. Предложенная система включает в себя следующие основные блоки: система управления током (СУТ), система измерения напряжения (СИН) и модуль управления системой измерения импеданса (МУСИИ).

Работает система следующим образом. СУТ, которая управляет током отдаваемым в нагрузку ТПТЭ формирует прямоугольный импульс тока в сторону увеличения или уменьшения в зависимости от особенностей текущего режима работы и передает зависимость изменения тока во времени в МУСИИ. СИН измеряет отклик по напряжению и также передает его в МУСИИ, где выполняются функции оценки частотной характеристики импеданса и устранения гармоник на основании методики, включающей в себя ПОЛС и пороговую обработку. Результаты оценки импеданса могут передаваться на персональный компьютер ПК или на управляющий контроллер.

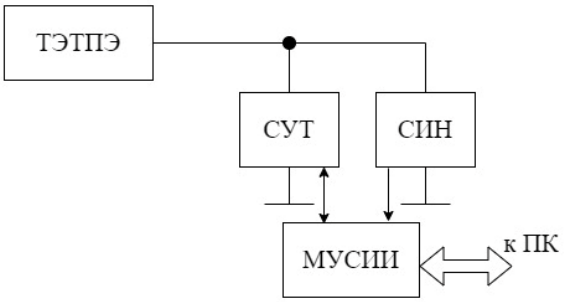


Рисунок 3.7 – Типовая структура системы измерения электрохимического импеданса ТПТЭ на основе широкополосных зондирующих сигналов

В указанной схеме для мощных электрохимических источников тока (ЭХИТ) наиболее технически сложным элементом является СУТ, который должен обеспечивать высокоточное управление током при различных режимах работы исследуемого объекта. Одной из основных сложностей здесь является формирование сигнала возбуждения с учетом высокой электрической емкости и чрезвычайно низкого сопротивления, характерных для большинства ЭХИТ. Для преодоления указанных сложностей в рамках данной работы предлагается использовать энергию самого исследуемого ЭХИТ и управление его режимами работы посредством использования транзистора, управляемого специализированной микропроцессорной системой.

Для реализации предложенного способа измерения электрохимического импеданса была разработана экспериментальная установка [361, 362], которая позволяет улучшить характеристики, рассмотренной выше, посредством использования обратной связи по току и напряжению, а также обеспечивает возможность измерения температуры ЭХИТ. Таким образом, предложенная установка (рисунок 3.8) позволяет измерять переходную характеристику напряжения/тока ЭХИТ с одновременной записью фактической температуры во время эксперимента. Установка работает следующим образом. Режим работы ЭХИТ определяется управляемой нагрузкой (УН) и схемой контроля режимов работы (СКРР). УН и СКРР обеспечивают в гальваностатический, потенциостатический и режим постоянной нагрузки. Для обеспечения автоматического управления режимом работы батареи СКРР получает информацию из каналов измерения тока (КИТ) и напряжения (КИН). Сопротивление активной нагрузки ($R_н$) также служит шунтом для измерения тока, поэтому оно изготовлено из проволоки из суперфехрали *GS SY* с очень низким температурным коэффициентом сопротивления. Сигналы измерения тока и напряжения передаются на аналого-цифровой преобразователь (АЦП1), который реализован на основе модуля *PXI*-5922 компании *National Instruments Inc*.

АЦП имеет 24-битное разрешение с собственным уровнем шума 3,4 мкВ. (среднеквадратичное значение) в диапазоне от -10 В до 10 В для частот дискретизации до 50 кГц. В реальном применении его можно заменить на менее дорогой аппарат без существенного снижения качества. Канал измерения температуры включает датчик температуры (ДТ), который опрашивается АЦП2 с частотой дискретизации 1 Гц. Общая погрешность измерения температуры не превышает 1°С.

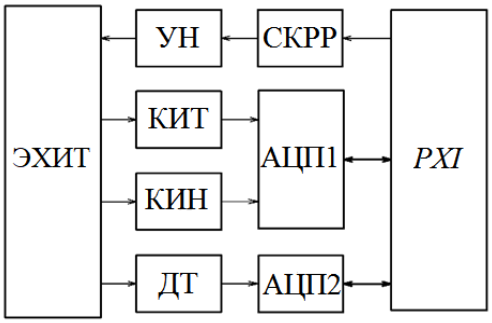


Рисунок 3.8 – Структурная схема экспериментальной установки: ЭХИТ – электрохимический источник тока, УН – управляемая нагрузка, КИН - канал измерения напряжения, КИТ – канал измерения тока, ДТ - датчик температуры, СКРР – схема контроля режимов работы, АЦП1 и АЦП2 – аналого-цифровые преобразователи, *PXI* – измерительная станция от *National Instruments Inc*.

Рассмотрим более подробно устройство УН (рисунок 3.9). Целесообразно совместить УН с датчиком канала измерения тока, представляющим собой сопротивление нагрузки и высокоточный измеритель напряжения.

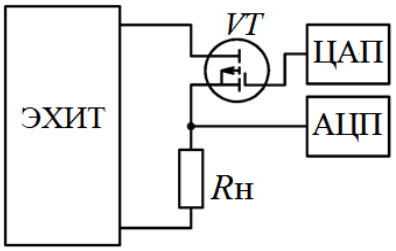


Рисунок 3.9 – Упрощенная функциональная схема управляемой нагрузки (УН)

Управляемая нагрузка была реализована на базе мощного полевого транзистора *IRFZ*44*N*, определяющего рабочий режим исследуемого ЭХИТ путем изменения полного сопротивления нагрузки равной сумме $R_{\text{Н}}$ и сопротивления канала транзистора. Управление транзистором осуществляется посредством сигнала ЦАП, подаваемого на затвор транзистора. Этот сигнал, позволяющий изменять сопротивление нагрузки, формировался микропроцессорной системой на основе алгоритма ПИД-регулятора:

$$U(t) = K_{\text{П}}\left[\varepsilon[n] + K_{\text{И}}\sum_{i=1}^{n}\varepsilon[i] + K_{\text{Д}}\left(\varepsilon[n] - \varepsilon[n-1]\right)\right], \qquad (3.9)$$

где $K_П, K_И, K_Д$ – пропорциональный, интегральный и дифференциальный коэффициенты ПИД-регулятора соответственно; $\varepsilon[n] = ИЗ - У$, где ИЗ – измеренное значение, У – уставка.

Любой входной сигнал может быть обеспечен соответствующим изменением уставки во времени. В рамках настоящей работы рассматривается сигнал возбуждения для импедансной спектроскопии во временной области, более конкретно, мы сосредоточимся на формировании ступенчатого сигнала, который рассматривался в предыдущем разделе и активно используется при исследовании ЭХИТ [302, 347, 364-366]. Для получения такого сигнала возбуждения необходимо переключаться между двумя заданными значениями уставки. Конкретные параметры сигнала возбуждения зависят от выбранных коэффициентов ПИД-регулятора и параметров изменения уставки. Чтобы проверить это предположение, СКРР на основе алгоритма ПИД-регулятора и УН были смоделированы в среде графического программирования *LabVIEW*. Без ограничения общности рассмотрим работу предложенных программно-аппаратных средств на примере одного из наиболее распространенных и широко используемых ЭХИТ – литиевых источников питания. Полученные результаты можно будет обобщить на случай ТПТЭ. Моделирование показало, что входной сигнал также зависит от напряжения питания (рисунок 3.10). Исследования показали, что переходной процесс занимает около 30 тактов микропроцессора при питании 3 В. Более высокое напряжение питания приводит к более быстрому отклику. Дальнейшее увеличение напряжения питания дает возможность уменьшить время отклика примерно до 2-3 тактов, но с перерегулированием (переходной процесс при питании 15 В). Этот факт очень важен для генерации сигнала возбуждения, потому что мы используем напряжение батареи, изменяющееся в процессе разряда, в качестве источника питания для УН.

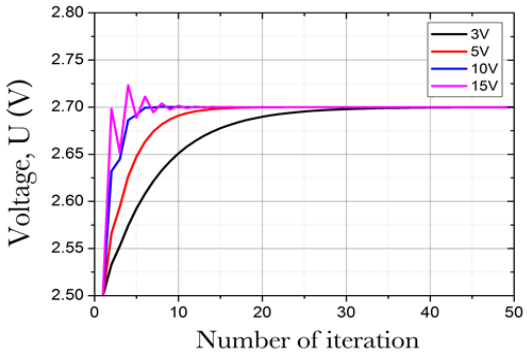


Рисунок 3.10 – Переходные процессы, формируемые при различных напряжениях

Для оценки влияния этого эффекта на реальную систему было проведено экспериментальное исследование. Для эксперимента была использована описанная выше конфигурация установки (рисунок 3.8). Она включает в себя СКРР на основе микроконтроллера *ATMega*328 и ЦАП, выполненный на *MCP*4921. УН представлен мощным полевым транзистором *IRFZ*44*N*. Проволока из суперфехрали *GS SY* служит токовым шунтирующим сопротивлением. ПИД-контроллер, реализованный на *ATMega*328 (СКРР), дает возможность создавать ступенчатый сигнал входного напряжения путем изменения уставки. Однако проблема заключается в определении коэффициентов ПИД-регулятора. Эксперимент показывает следующие результаты. В то время как ПИД-регулятор настроен на 100% *SOC* (состояние заряда) литиевой батареи (4,2 В), переходный процесс при 0% *SOC* (состояние заряда) (3,2 В) занимает 900 мкс, что более чем в десять раз превышает значение при 100% *SOC*(состояние заряда), где занимает всего 44 мкс. Зависимость времени переходного процесса от *SOC* (состояние заряда) при постоянных ПИД-коэффициентах показано на рисунке 3.11.

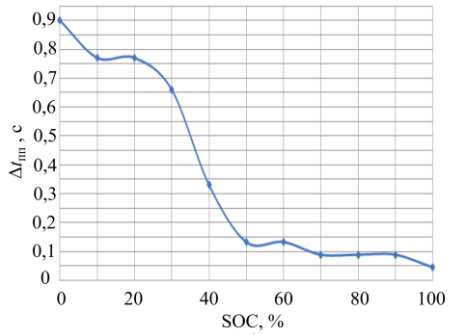


Рисунок 3.11 – Зависимость времени переходного процесса $\Delta t_{пп}$ от состояния заряда *SOC* литиевого аккумулятора

В то же время было установлено, что изменение ПИД-коэффициентов позволяет уменьшить время переходного процесса и достичь тех же 44 мкс при 0% *SOC* (состояние заряда), что и при 100% *SOC* (состояние заряда). Для более высоких значений *SOC* (состояние заряда) при данных значениях коэффициентов появляется перерегулирование. Следовательно, чтобы обеспечить соответствующий входной сигнал возбуждения, необходимо изменять коэффициенты ПИД во время разряда. Это может быть реализовано посредством использования набора коэффициентов, хранящихся в памяти микропроцессора. Подходящие коэффициенты из набора выбираются исходя из фактического напряжения батареи. Такой подход позволяет обеспечить надежный и недорогой инструмент для генерирования сигнала возбуждения для систем

электрохимической импедансной спектроскопии во временной области. Соответствующее программное обеспечение системы можно найти в [367].

Основной причиной разработки системы, представленной в этой работе, является создание недорогого и быстрого инструмента для диагностики литиевых батарей. Одним из лучших кандидатов на эту роль является электрохимическая импедансная спектроскопия во временной области. Одной из основных трудностей для такой системы является генерирование сигнала возбуждения высокого качества из-за высокой мощности и емкости, характерных для тестируемых систем (аккумуляторы, топливные элементы и т.д.). Представленный здесь подход позволяет использовать энергию тестируемого электрохимического источника энергии для генерирования сигнала возбуждения. Это позволяет снизить сложность измерительной аппаратуры. Важнейшим преимуществом представленной системы является то, что она может быть потенциально встроена в портативные устройства или в электромобиль для предоставления надежной диагностической информации без значительного увеличения стоимости. При этом следует отметить, что описанный здесь подход может реализовываться и на серийно выпускаемых потенциостатах и гальваностатах [368], например, *P*-2*X* от *Electrochemical Instruments*.

Основным недостатком предложенного способа является необходимость использования сложных алгоритмов управления транзисторной нагрузкой, параметры которой существенным образом будут изменяться при саморазогреве в процессе работы. Однако для получения оценок импеданса согласно методике, представленной в разделе 3.1.1, требуется формировать широкополосное изменение тока или напряжения и измерить отклик на него. При этом на воздействующий сигнал накладывается только условие богатого спектрального состава, а не на форму сигнала. Анализ предложенных выше технических решений показывает, что в качестве воздействующего на систему фактора можно использовать ступенчатое изменение нагрузки, которое можно сформировать путем изменения закона управления системы, представленной на рисунке 3.9 или путем коммутации дополнительной нагрузки (рисунок 3.12). В этом случае система должна проводить одновременные синхронные измерения тока и напряжения и на основании этого оценивать электрохимический импеданс согласно (3.2).

Функциональная схема системы для формирования зондирующего сигнала на основе изменения нагрузки (коммутации дополнительной нагрузки) представлена на рисунке 3.12. Здесь мы можем выделить контролируемый ЭХИТ, его основную

нагрузку, подключенную через реле *K*1 для обеспечения возможности защитного отключения аккумулятора. Параллельно основной нагрузке посредством реле *K*2 коммутируется дополнительная нагрузка $\Delta R_{\text{Н}}$. Управление обоими реле осуществляется микропроцессорной системой (МПС). Кроме этого, в систему входит персональный компьютер для осуществления обработки данных и выработки управляющих сигналов на основе информации о токе, генерируемом аккумулятором, и напряжении на нагрузке, обеспечиваемой аналого-цифровым преобразователем (АЦП). При обнаружении критически низкого напряжения на нагрузке литиевого аккумулятора персональный компьютер формирует сигнал защитного отключения. Алгоритм управления нагрузкой включает в себя следующие этапы: 1. прием от персонального компьютера установок о временных параметрах процесса коммутации дополнительной нагрузки; 2. прием команды начала измерений, при котором замыкается реле *K*1 и начинается процесс коммутации дополнительной нагрузки; 3. определение времени переключения дополнительной нагрузки; 4. проверка достижения заданного интервала времени с момента последнего переключения (если не достигнуто переходим к п.5, иначе к п. 9); 5. определение текущего момента времени; 6. проверка наличия команды остановки (если есть, то переходим к п. 7, иначе к п. 4); 7. отключение всех реле; 8. остановка программы; 9. переключение реле *K*2 и переход к п. 3.

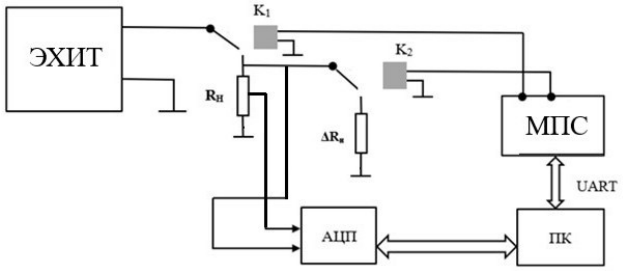


Рисунок 3.12 – Функциональная электрическая схема системы формирования зондирующего сигнала на основе коммутации дополнительной нагрузки: K_1 – реле 1; K_2 – реле 2; $R_{\text{н}}$ – основная нагрузка; $\Delta R_{\text{н}}$ – дополнительная нагрузка; АЦП – аналогово-цифровой преобразователь; ПК – персональный компьютер; МПС – микропроцессорная система, ЭХИТ – электрохимический источник тока

Более подробно программное обеспечение, позволяющее проводить оценку импедансных характеристик на основе описанного выше метода с модуляцией электрической нагрузки, описано в [357, 369]. Предлагаемое устройство управления дополнительной нагрузкой предназначено для исследования и практической реализации перспективных методов и средств формирования широкополосных сигналов для целей измерения импедансных характеристик ЭХИТ. Соответствующие аппаратно-

программные средства могут найти свое применение в системах диагностики и контроля ЭХИТ в электронных и робототехнических системах с автономным питанием.

3.2. Исследование электрохимического импеданса при различных рабочих режимах твердополимерного топливного элемента

3.2.1. Конструкция и основные параметры исследуемого водородного топливного элемента

Одним из основных объектов исследования в настоящей работе является водород-воздушный ТПТЭ (рисунок 1.6), изготовленный в лаборатории P'prime, Университет Пуатье (Франция). Рассматриваемый ТПТЭ включает в себя следующие основные конструктивные элементы: мембранно-электродный блок (МЭБ), в котором протекает электрохимическая реакция; униполярные пластины с газотранспортными каналами для подвода реагентов, отвода продуктов реакции и обеспечения электрического и теплового контактов между МЭБ и другими конструктивными элементами; токосъемные пластины, обкладки для обеспечения механической прочности; уплотнительные прокладки.

МЭБ образован полимерной мембраной с закрепленными на ней методом горячего прессования квадратными электродами с активной площадью 5 $см^2$. При этом использовалась протонообменная полимерная мембрана *Nafion* 112 толщиной 20 мкм. В качестве основы для электродов использовалась гидрофобизированная углеграфитовая ткань. Электроды покрывались каталитическим слоем, содержащим 40% массовых долей платины на углеродном носителе *Vulcan* XC-72 с платиновой нагрузкой 0,5 $мг/см^2$ и 20% массовых долей тефлона PTFE. При изготовлении МЭБ использовались следующие параметры горячего прессования: температура T=120ºC, давление P=7,8 МПа, продолжительность t=130 с.

МЭБ зажимался графитовыми униполярными пластинами с однозаходными змеевидными газотранспортными каналами с глубиной и толщиной 1 мм. Медная токосъемная пластина толщиной 1 мм устанавливалась с внешних сторон униполярных пластин. В обкладках располагались нагреватели и датчики системы поддержания температуры ячейки ТПТЭ, система подвода реагентов и отвода продуктов реакции, а также болтовые соединения для предания механической прочности всей конструкции.

3.2.2. Экспериментальное исследование импедансных характеристик ТПТЭ при различных режимах работы

Для оценки диагностических свойств электрохимического импеданса ТПТЭ и анализа потенциальных диагностических возможностей флуктуационно-шумовой модели ТПТЭ проведем исследование импедансных характеристик при различных режимах работы. При анализе мы будем в основном исследовать амплитудные характеристики электрохимического импеданса $|Z_{FC}(f)|$, поскольку именно они в основном будут влиять на энергетические характеристики электрических флуктуаций, диагностические свойства которых будут исследоваться в следующем разделе.

В работе [151] был проведен выбор наиболее стабильного режима работы ТПТЭ, описанного в разделе 3.2.1. Этот режим соответствует не самой высокой отдаваемой в нагрузку мощности, однако он характеризуется большой стабильностью и воспроизводимостью результатов из-за корректности режимов увлажнения МЭБ:

$$\begin{aligned} &T_{FC} = 60^{o}C;\ T_{HA} = 50^{o}C;\ T_{HC} = \text{dry (без увлажнения)};\\ &Q_A = Q_C = 600 \text{ мл/мин};\ P_A = P_C = 300 \text{ кПа}. \end{aligned} \qquad (3.10)$$

Описанные здесь и ниже режимы работы ТПТЭ характеризуются этими параметрами. При отклонении тех или иных параметров, характеризующих работы ТПТЭ, от режима (3.10) это будет явно указываться.

Влияние тока нагрузки ТПТЭ на частотные характеристики импеданса (рисунок 3.13) имеет сложный немонотонный характер, что может объясняться увеличением дифференциальной составляющей поляризационной характеристики в областях малых и больших токов. При этом при малой нагрузке возрастание обусловлено активационной поляризацией (сопротивлением электрохимической реакции), а при высоких нагрузках – с усилением диффузионных потерь.

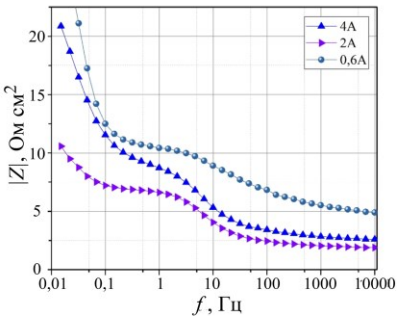


Рисунок 3.13 – Частотные характеристики импеданса, измеренные при различных токах нагрузки твердополимерного топливного элемента

Результаты, полученные для разных участков поляризационной характеристики, подтверждаются данными, рассмотренными выше (смотри раздел 2.3). При этом при разработке реальных систем контроля на основе анализа

импедансных или флуктуационно-шумовых характеристик требуется учет текущего электрического режима работы.

Одним из наиболее сильно влияющих на характеристики ячейки ТПТЭ факторов является температура. Она влияет на проводимость мембраны, режимы увлажнения МЭБ, а также скорость реакции переноса заряда. Рассмотрим подробнее влияние температуры ячейки T_{FC} на частотные характеристики импеданса ТПТЭ (рисунок 3.14).

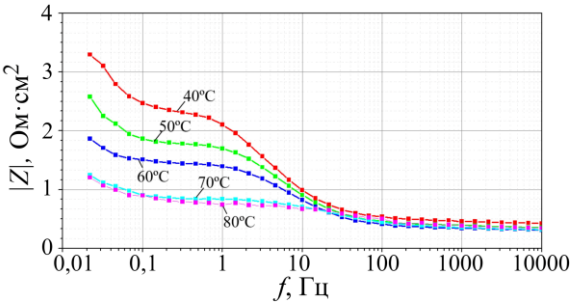
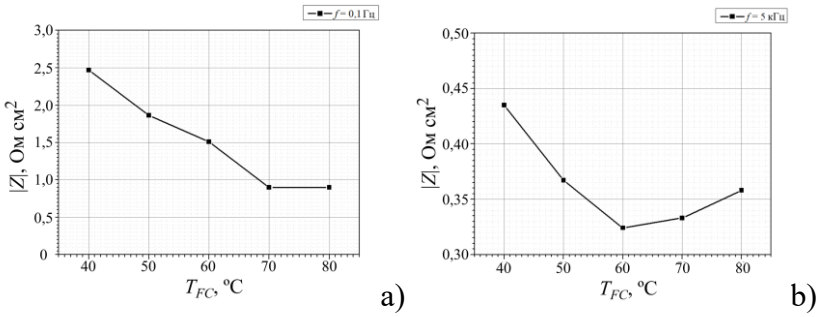


Рисунок 3.14 – Частотная зависимость модуля импеданса $|Z_{FC}(f)|$ ТПТЭ при различных температурах ячейки T_{FC}

Анализ показывает сильную температурную зависимость импеданса ТЭ $|Z_{FC}(f)|$. При этом характер зависимости различен для низких и высоких частот. Для более подробного рассмотрения этого эффекта построим температурные зависимости модуля импеданса для частот 0,1 Гц и $f = 5$ кГц (рисунок 3.15). Зависимость для частоты 0,1 Гц показывает, что для низкочастотной области импедансного спектра характерна монотонно убывающая зависимость, которая может быть объяснена избыточной увлажненностью МЭБ в области низких температур, затрудняющей процесс диффузии реагентов. Влияние температуры ячейки на импеданс в высокочастотной области (рисунок 3.15, б) объясняется температурной зависимостью сопротивления полимерной мембраны *Nafion*, экспериментальное исследование которой проведено, например, в [370].



a) b)

Рисунок 3.15 – Зависимости импеданса $|Z_{FC}|$ от температуры ячейки ТЭ T_{FC}: a. – $f = 0{,}1$ Гц; b. – $f = 5$ кГц

Исследуем зависимость импедансных характеристик от режимов увлажнения МЭБ. Поскольку наибольшую сложность с технической точки зрения имеют

процессы увлажнения на катодной стороне МЭБ будем рассматривать именно эти процессы. Для изменения режима увлажнения проводились измерения импеданса при разных температурах катодной системы увлажнения. Эта температура совпадает с точкой росы водяного пара, добавляемого в подаваемый в ТПТЭ газ-окислитель. Соответствующие частотные характеристики импеданса для пяти различных температур показаны на рисунке 3.16. Можно отметить слабое изменение модуля импеданса ТПТЭ $|Z_{FC}|$ в низкочастотной области ($f < 10$ Гц) при $T_{НС} < 40$ºС и существенное его возрастание при дальнейшем увеличении температуры. Учитывая тот факт, что на высоких частотах (например, рисунок 3.16, б, при $f = 1000$ Гц) импеданс остается постоянным, а значит увлажненность мембраны не изменяется существенно, рассматриваемая сильная зависимость импедансных характеристик ТПТЭ от температуры катодной увлажняющей системы определяется интенсивной конденсацией воды в газотранспортных каналах и МЭБ при достижении точки росы. Работа ТПТЭ при высоких температурах катодной системы увлажнения может приводить к блокировке части активной поверхности МЭБ и неравномерной плотности тока.

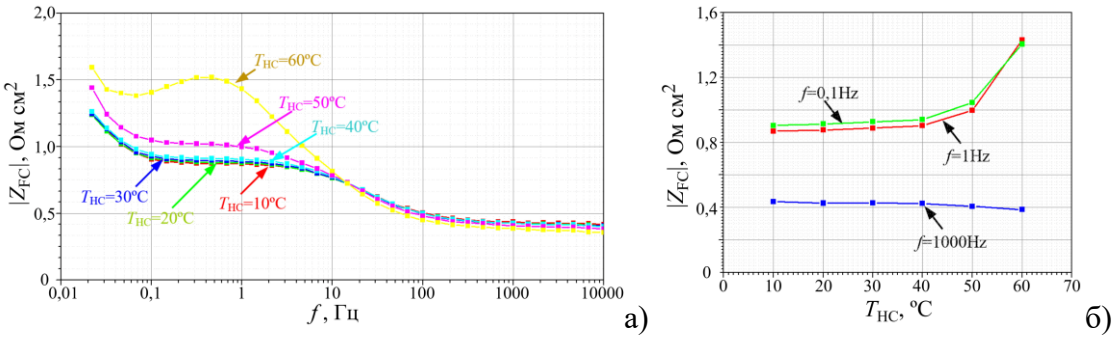


Рисунок 3.16 –Зависимости импеданса $|Z_{FC}|$: а) от частоты f; б) от температуры катодной системы увлажнения $T_{НС}$

Рассмотрим влияние давления газов в МЭБ на импеданс ТПТЭ (рисунок 3.17). При исследованиях давление P изменялось в пределах 100 – 300 кПа.

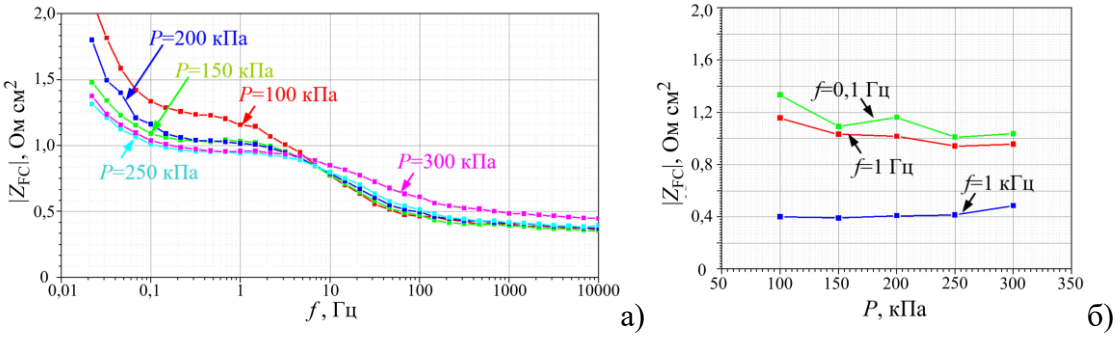


Рисунок 3.17 – Зависимости импеданса $|Z_{FC}|$: а) от частоты f; б) от давления P

Анализ полученных результатов показывает, что монотонное уменьшение модуля импеданса в частотном диапазоне 0,1 – 1 Гц обусловлено влиянием давления на скорость протекания электрохимической реакции и, как следствие, на сопротивление переноса заряда. Увеличение скорости реакции обусловлено увеличение концентрации реагирующих газов в приэлектродной области, а также улучшением эффективности процессов диффузии.

Влияние объемных расходов топлива и окислителя на импеданс ТЭ Z_{FC} представлено на рисунках 3.18 и 3.19 соответственно.

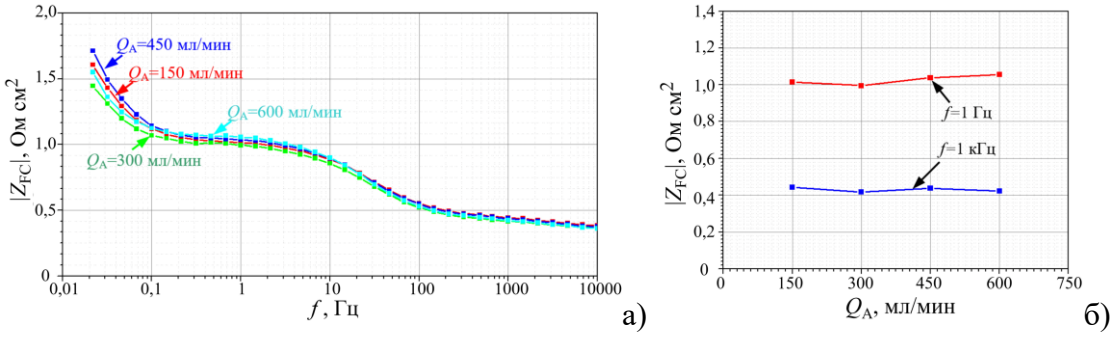


Рисунок 3.18 – Зависимости импеданса $|Z_{FC}|$: а) от частоты f; б) объемного расхода Q_A

Анализ показывает, импеданс ТПТЭ слабо зависит изменения расхода водорода Q_A, что объясняется высокой скоростью анодной реакции и тем что основные потери вносятся катодной реакцией. Небольшие различия наблюдаются только в очень низкочастотном диапазоне $f < 0{,}1$Гц, что может быть объяснено небольшими изменениями условий протекания диффузии в областях малых и высоких величин расходов. Слабое влияние объемного расхода водорода на импедансные характеристики ТПТЭ подтверждает правомерность пренебрежения процессами переноса заряда на аноде при построении линейной электрической модели ТПТЭ.

Рисунок 3.19 показывает сильное влияние объемного расхода окислителя Q_C на импеданс Z_{FC}. При этом на частотах выше 5 Гц наблюдается монотонно возрастающая зависимость, а на более низких – модуль импеданса достигает минимального уровня при объемном расходе $Q_C = 600$ мл/мин. Такая зависимость говорит о сложных физико-химических процессах в МЭБ ТПТЭ, приводящих к различному влиянию на условия протекания электрохимической реакции и эффективности ионного транспорта через протонообменную полимерную мембрану. Анализируя указанные в этом разделе экспериментальные результаты, можно сделать вывод, что частотные характеристики электрохимического импеданса является высокоэффективным диагностическим инструментом, позволяющим обнаруживать различные нарушения работы ТПТЭ,

связанные с эффективностью протекания электрохимической реакции, скоростью диффузии, проводимостью мембраны и других токопроводящих элементов.

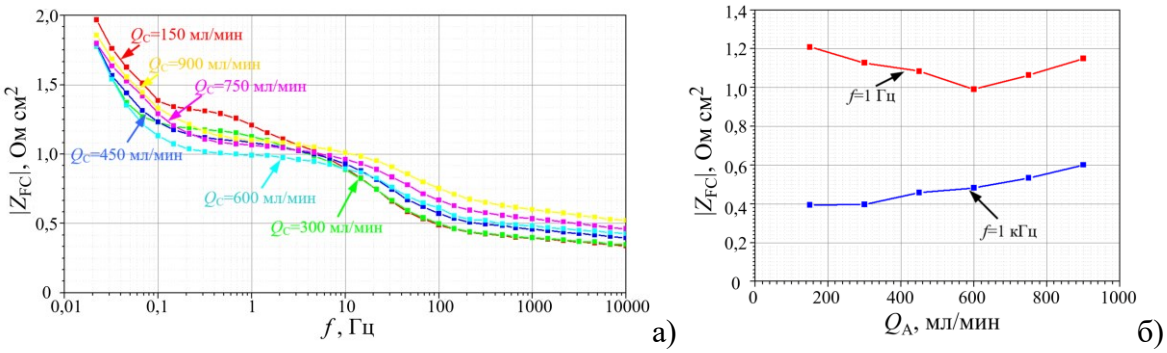


Рисунок 3.19 – Зависимости импеданса $|Z_{FC}|$: а) от частоты f; б) от расхода Q_C

На основе анализа полученных результатов был предложен алгоритм контроля и диагностики ТПТЭ по импедансному методу, который состоит из следующих шагов:

1. Измерение частотной характеристики импеданса $Z(j\omega)$ в частотном диапазоне $\omega_{min} << \omega < \omega_{max}$, где $\omega_{min} \sim D_{эфф}/\delta^2$, $\omega_{max} \sim 1/r_e C$, $D_{эфф}$ – эффективный коэффициент диффузии, δ – толщина диффузионного слоя;

2. Идентификация параметров линейной электрической модели (рисунок 4): R_M, r_e, R_D, τ_D и C по стандартным алгоритмам Левенберга-Марквардта минимизации квадратичного функционала невязки $\Delta Z = Z(j\omega) - Z_M(j\omega)$;

3. Контроль и диагностика. Осуществление контроля по величине отклонения идентифицированных параметров от заданных норм. Определение неисправного узла ТПТЭ по типу и значению идентифицируемого параметра.

3.3. Релаксационные процессы электрохимических источников электрической энергии и анализ их применимости для разработки средств диагностики и контроля топливных элементов

В предыдущем разделе была показана возможность использования импедансных характеристик для описания физико-химических процессов в ТПТЭ и построения систем контроля и диагностики. Несмотря на описанные выше способы измерения электрохимического импеданса во временной области, позволяющие существенно сократить время измерительных процедур, процесс измерения импеданса по-прежнему требует достаточно сложного оборудования и вычислительных затрат. В данном разделе рассмотрим возможность проведения диагностики непосредственно во временной области. Это позволит существенно упростить требования к измерительной аппаратуре. В начале при разработке подходов мы будем рассматривать работу литиевых аккумуляторов, поскольку

отработка экспериментальных средств на этой базе доступнее, и они имеют во многом схожие физико-химические процессы. К тому же, разработка средств диагностики литиевых источников тока является важной для современной электроники практической и теоретической задачей.

3.3.1. Релаксационные процессы электрохимических источников электрической энергии как диагностический инструмент

Переходная характеристика – отклик на ступенчатое воздействие, традиционно используется для описания релаксационных процессов в линейных электрических схемах [371, 372]. Подобные подходы могут применяться при исследовании объектов различной природы таких как двигатели внутреннего сгорания [373], зерна гречихи [374], пневматические / гидравлические системы [375], электрохимические системы [376] и другие устройства и системы. Рассмотренные в этом разделе результаты были получены совместно с Никишиной Г.В. [361].

В случае достаточно малых возмущений электрохимическая система остается в линейном режиме и появляется возможность использовать аппарат переходных характеристик для описания и исследования таких систем по аналогии с импедансными характеристиками. Переходную характеристику ЭХИТ можно определить как отклик на ступенчатое изменение тока или напряжения. В рамках данного раздела будем рассматривать переходную характеристику по напряжению $h_u(t)$ на скачкообразное изменение тока $1_i(t)$. В этом случае, измерительными сигналами являются релаксации напряжения, вызванные ступенчатым изменением электрического тока ЭХИТ (рисунок 3.20). Однако следует отметить, при описании отклика тока на ступенчатое напряжения будут справедливы те же самые закономерности. Два взаимно противоположных ограничения накладываются на амплитуду зондирующего токового сигнала: сохранение линейного режима работы ЭХИТ и получение надежных экспериментальных данных.

Рисунок 3.20 – Формирование переходной характеристики ЭХИТ

Рисунок 3.21 показывает типовую переходную характеристику литиевого источника тока (ЛИТ). Такая характеристика имеет сложную структуру, в которой всегда выделяются две части: скачок напряжения (рисунок 3.21, 1), обусловленный омической поляризацией, и относительно медленный релаксационный процесс

(рисунок 3.21, 2), связанный с переносом заряда. В первом приближении релаксационный процесс ЛИТ может быть описан экспоненциальным уравнением:

$$U(t) = U_L - U_1 e^{-\alpha t}, \quad (3.11)$$

где U_L – стационарное напряжение, после завершения релаксационного процесса, U_1 – амплитуда, α – величина обратная постоянной времени. Адекватность модели (3.11) может быть проверена, если проанализировать поведение произведения $U(t)e^{\gamma t}$. Рисунок 3.22 показывает, что это произведение не монотонно для некоторых положительных величин γ. Поэтому переходной процесс не может быть достаточно точно описан простым соотношением (3.11).

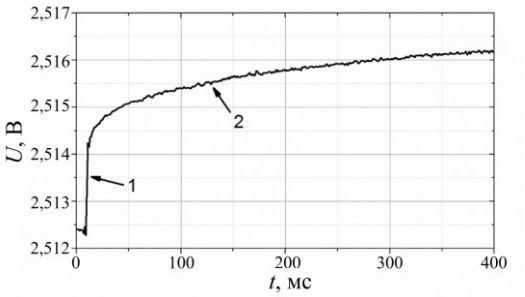


Рисунок 3.21 – Типовая переходная характеристика литиевого источника тока

Как и импедансная характеристика, переходной процесс ЭХИТ может быть описан посредством эквивалентной электрической схемы. Рассмотрим одну из наиболее часто используемых эквивалентных схем ЛИТ (Рисунок 3.23), которая представляет собой *RC*-цепь второго порядка [377]. В модели R1, R3, C1 и C2 представляют собой сопротивления переноса заряда и межфазные емкости, включающие в себя емкости двойного электрического слоя и емкостные компоненты, связанные с процессами адсорбции, формирования пассивирующих пленок и т.д., для первого и второго электродов соответственно [378, 379]. R2 – активное сопротивление, образованное совместным действием сопротивлений электролита, электродов и межэлементных соединений.

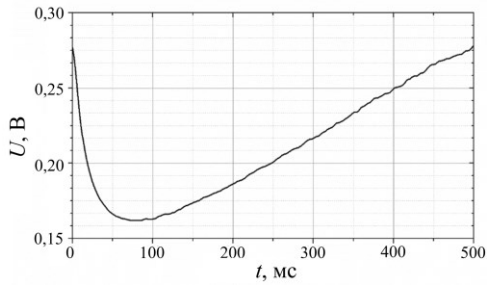


Рисунок 3.22 – Проверка адекватности модели переходного процесса ЭХИТ (3.11)

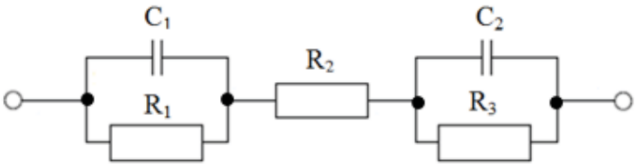


Рисунок 3.23 – Эквивалентная схема литиевого источника тока [377]

Анализ эквивалентной схемы показывает, что соответствующая ей переходная характеристика должна содержать два экспоненциальных релаксационных процесса:

$$U(t) = U_L - U_1 e^{-\alpha t} - U_2 e^{-\beta t}, \qquad (3.12)$$

где U_L – полное изменение сигнала после окончания переходного процесса; U_1, U_2 – амплитуды экспоненциальных релаксационных процессов, α, β – величины обратные постоянным времени. Указанные параметры модели (3.12) можно рассматривать как потенциальные диагностические признаки технического состояния ЛИТ. Экспериментально эти коэффициенты могут быть найдены в результате процедуры компьютерной подгонки модели (3.12) по экспериментальным данным.

Коэффициенты модели (3.12) позволяют оценить параметры эквивалентной электрической схемы ЛИТ (рисунок 3.23) согласно следующей системе уравнений:

$$\begin{cases} R_1 = -\alpha U_1 / \Delta I_0; \\ C_1 = \Delta I_0 / -\alpha^2 U_1; \\ R_2 = U_L / \Delta I_0 + \alpha U_1 / \Delta I_0 + \beta U_2 / \Delta I_0; \\ C_2 = \Delta I_0 / -\beta^2 U_2; \\ R_3 = -\beta U_2 / \Delta I_0, \end{cases} \qquad (3.13)$$

где ΔI_0 – амплитуда зондирующего скачка тока $1(t)$. Для получения более точных результатов можно использовать процедуру (3.3) оптимального линейного сглаживания (ПОЛС) [380, 381].

Все рассмотренные операции совершались только над действительной составляющей функции, описывающей линейный отклик электрохимической системы. Однако соотношения Крамерса-Кронига [382], доказывающие взаимную однозначность действительной и мнимой частей аналитической функции комплексного переменного, позволяют утверждать, что рассмотренный подход является полноценной альтернативой традиционной импедансной спектроскопии.

3.3.2. Экспериментальное исследование релаксационных характеристик литиевых источников тока

При проведении экспериментальных исследований релаксационных характеристик ЛИТ использовалась экспериментальная установка, описанная в разделе 3.1.3. Первая серия экспериментов была проведена для первичных литиевых элементов формата *CR*2032 фирмы *GP Batteries* с номинальными емкостью 210 мА·ч и напряжением 3 В. Разряд проводился током 3 мА до достижения потенциала близкого к нулю (рисунок 3.24). Величина тока разряда выбиралась для предотвращения саморазогрева ЛИТ. Во время эксперимента изменения температуры не превышали 2°С, т.е. все исследуемые ячейки работали в температурном диапазоне 24-25°С. Такие же температурные режимы наблюдались при исследовании вторичных гальванических элементов.

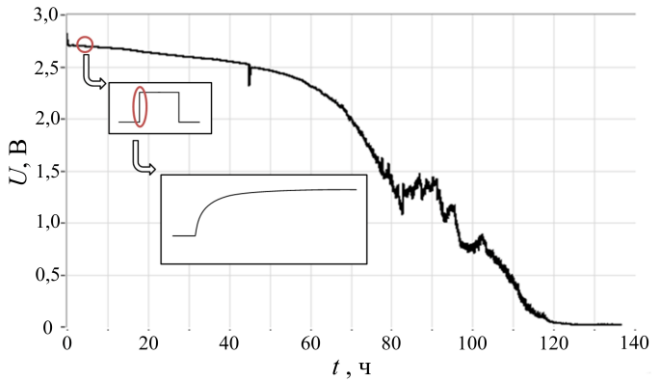


Рисунок 3.24 – Разряд первичного литиевого гальванического элемента

Разрядная кривая (рисунок 3.24) позволяет выделить три области: малых флуктуаций (на начальном этапе разряда), развитых флуктуаций (в частотном диапазоне 2-0,75 В) и постфлуктуаций. Предварительный анализ показывает возможность использования электрических флуктуаций для оценки уровня заряда ЛИТ и других типов ЭХИТ. В процессе разряда ток ЛИТ, модулировался прямоугольными импульсами, формируемыми управляемой электрической нагрузкой. Амплитуда импульсов выбиралась из условия сохранения линейного режима работы ЛИТ.

Параметрическая идентификация модели (3.12) была проведена с погрешностью, не превосходящей 0,5% (рисунок 3.25), и дала следующие результаты. Было установлено, что амплитуды $U'_1 = U_1/U_L$, $U'_2 = U_2/U_L$ приведенные к полному изменению напряжения предпочтительнее для описания поведения первичных ЛИТ. Параметры α, β остаются почти постоянными во время процесса разряда ячейки. Этот факт подтверждает корректность выбора модели. Приведенные амплитуды U'_1, U'_2 уменьшают свои значения в процессе разряда. Следует отметить, что эти параметры

начинают флуктуировать в области развитых флуктуаций разрядной кривой. Также было установлено, что для оценки уровня заряда элемента, может использоваться величина $\Delta U' = 1+U'_1+U'_2$, пропорциональная омическому сопротивлению R_2.

Параметра $\Delta U'$ в процессе разряда первичного ЛИТ демонстрирует монотонный рост (рисунок 3.26). Это наблюдение позволяет рассматривать этот параметр как признак уровня разряда элемента. Проведенные исследования литиевых элементов с различным остаточным зарядом показывают, что даже в случае восстановления потенциала холостого хода, параметр $\Delta U'$ указывает остаточный заряд ЛИТ с высокой достоверностью. Другие образцы демонстрировали схожее поведение при разряде, что подтверждает надежность предложенного подхода. Полученные результаты показывают, что переходной релаксационный процесс может рассматриваться как диагностический признак, отражающий техническое состояние ЛИТ. Установлена возможность оценки остаточного заряда первичных литиевых элементов. Предложенный метод является более быстрым и надежным по сравнению с традиционными методами оценки заряда на основе измерений потенциала холостого хода. Полученные результаты могут быть использованы для более точного обнаружения состояний, требующих замены первичного элемента питания.

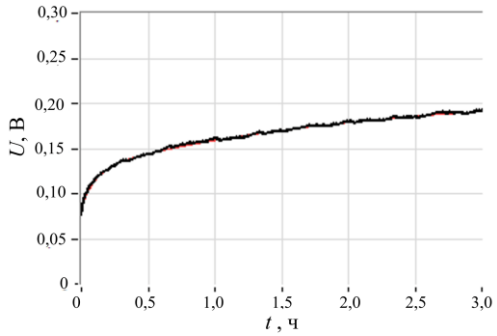


Рисунок 3.25 – Результаты компьютерной подгонки модели (3.12) по экспериментальной переходной характеристике первичного литиевого элемента

Не смотря на тот факт, что системы управления ячейками обычно не используются для первичных элементов, в случае их применения в критически важных приложения возникает необходимость в оперативном контроле для предотвращения неправильных режимов работы и оценки оставшегося срока службы. По этой причине, развитие недорогих и эффективных средств диагностики первичных литиевых элементов является актуальной задачей.

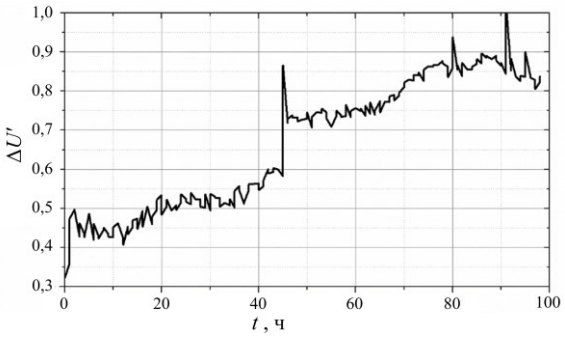


Рисунок 3.26 – Изменение параметра $\Delta U'$ в процессе разряда

Экспериментальное исследование вторичных литиевых элементов выполнено для литий полимерного (Li-Po) аккумулятора фирмы *Robiton Inc*., характеристики которого приведены в таблице 3.1. Процессы заряда и разряда проводились в гальваностатическом режиме. Ток заряда – 100 мА, а разряда – 3 мА. Установлено, что переходная характеристика также с высокой точностью описывается моделью (3.12). Рисунок 3.27 показывает, что параметры второй экспоненты U_2 и β плавно изменяются при высоких уровнях заряда и начинают изменяться быстро, когда достигается состояния полного разряда.

Таблица 3.1 Параметры Li-Po аккумулятора *LP* 502540

Параметр	Значение
Номинальное напряжение, В	3.7
Емкость, мА·ч	450
Рабочая температура, °С	0-45
Типовой ток разряда, мА	90
Максимальный ток разряда, мА	900
Напряжение отключения, В	2,75

По мере разряда аккумулятора параметр U_2 (рисунок 3.27, а) увеличивается более чем в 2 раза, что показывает возрастание потерь при замедлении процессов переноса заряда и диффузии в приэлектродной области. Почти двукратное уменьшение параметра β (рисунок 3.27, б) обусловлено замедлением процесса переноса заряда. Указанные результаты хорошо согласуются с результатами полученными другими авторами [379, 383]. Однако анализ рисунка 3.27 показывает сильные флуктуации идентифицированных параметров модели, что затрудняет их использование для оценки текущего технического состояния системы. Причиной этих флуктуации

является сложность и нестабильность двухэкспоненциального фитинга в соответствии с моделью (3.12). Для практических приложений эта методика должна быть улучшена.

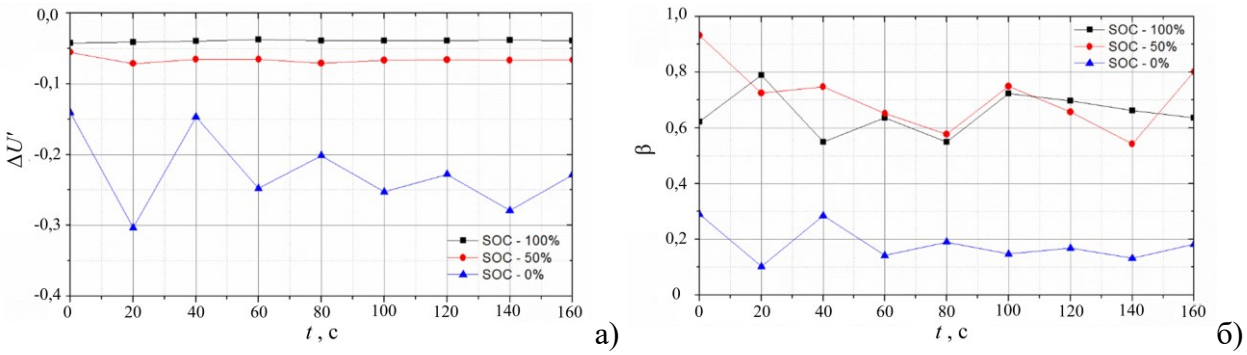


Рисунок 3.27 – Изменение параметров подгонки U_2 (а) и β (б) исследуемого литиевого аккумулятора для различных уровней заряда: 100%, 50% и 0%

Анализ модели (рисунок 3.23) показывает, что переходная характеристика включает в себя три компоненты: скачок потенциала и два экспоненциальных релаксационных процесса. Анализ результатов стандартных процедур идентификации параметров модели позволил установить, что показатели двух экспонент отличаются более чем в 30 раз. Например, для рассматриваемого ЛИТ при полной зарядке они имеют следующие величины $\alpha \approx 30$ и $\beta \approx 0{,}8$. Причем это различие увеличивается по мере разряда аккумулятора. Этот факт позволяет разработать процедуру двухэтапной поочередной идентификации параметров каждого из двух экспоненциальных процессов. Процедуры могут быть проведены на разных временных интервалах, поскольку первый экспоненциальный процесс с показателем α протекает на начальном этапе переходного процесса, а второй с показателем β продолжается после того, как изменения первого становятся пренебрежимо малыми.

Для оценки времени затухания первой экспоненты рассмотрим производную переходного процесса (рисунок 3.28). Полученная оценка времени затухания 100 мс приблизительно соответствует времени завершения быстрого экспоненциального процесса равному утроенной постоянной времени $t_{гр} = 3\alpha^{-1}$. Таким образом, при проведении раздельной идентификации двух экспоненциальных релаксационных процессов этот момент времени $t_{гр}$ целесообразно выбрать в качестве границы двух временных интервалов, на которых вначале находятся параметры быстрого экспоненциального процесса, а потом медленного. Среднеквадратическая ошибка подгонки модельной кривой по экспериментальным переходным характеристикам на превышала 10 мкВ, что подтверждает высокую точность предложенного метода последовательной идентификации параметров двухэкспоненциального процесса.

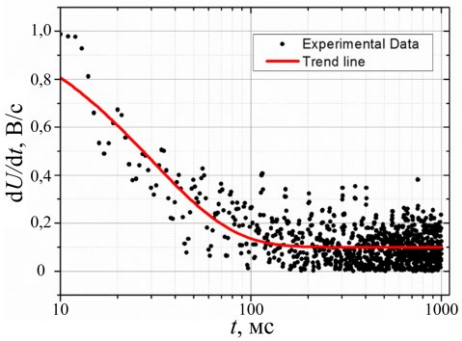


Рисунок 3.28 – Производная переходной характеристики литиевого аккумулятора

Зависимости идентифицированных параметров модели от напряжения аккумулятора (рисунок 3.29) подтверждают вывод о высокой чувствительности медленного релаксационного процесса к уровню заряда аккумулятора.

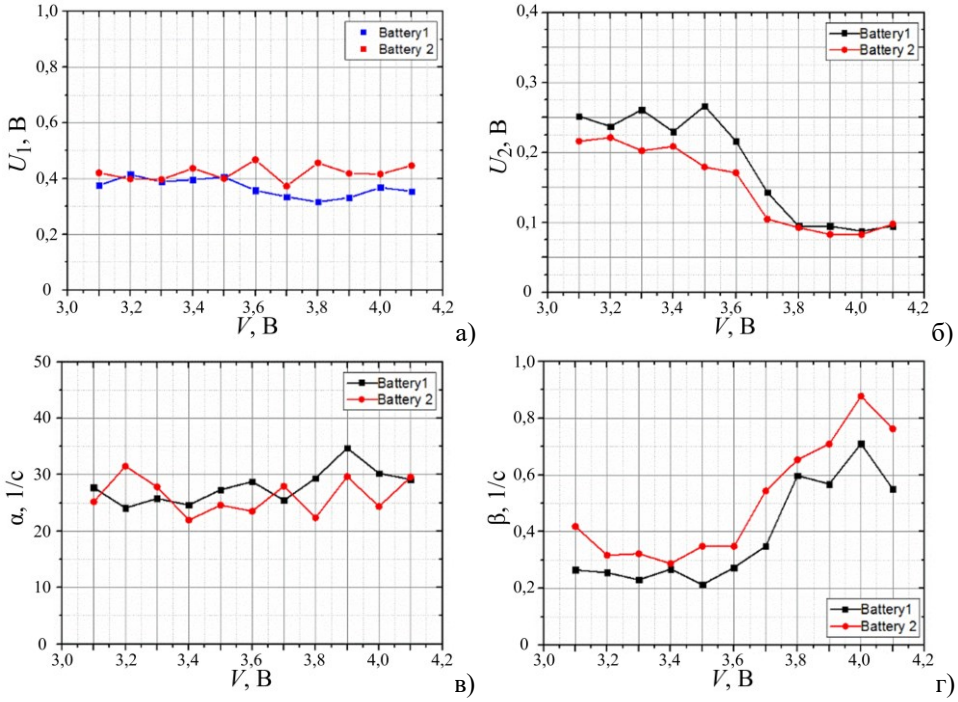


Рисунок 3.29 – Зависимость идентифицированных параметров модели U_1 (а), U_2 (б), α (в) и β (г) от потенциала холостого хода V для двух тестовых литиевых аккумуляторов (Battery 1 и Battery 2)

При этом параметры первой (быстрой) экспоненты не показывают сильной зависимости от уровня заряда. Амплитуда второй экспоненты увеличивается более чем в два раза, тогда как экспоненциальный фактор β уменьшается в два раза при убывании потенциала холостого хода с 4,1 до 3,1 В (Рисунок 3.29, b и d). Причем результаты совпадают для различных экземпляров литиевых аккумуляторов, пример совпадения для двух образцов представлены на рисунке 3.29, что подтверждает обусловленность эффекта общими физико-химическими закономерностями функционирования аккумулятора, а не особенностью, характерной для отдельного аккумулятора. Это подтверждается, например, работой *Rahmoun* и *Biechl* [384] показывающей рост

внутреннего сопротивления при разряде. В нашем случае это проявляется в росте амплитуды второй экспоненты. Схожие результаты можно найти в [385], где демонстрируется изменение низкочастотной части импедансных характеристик при уменьшении уровня заряда. Небольшие различия в поведении образцов ЛИТ могут быть объяснены неидеальностью технологии изготовления ЭХИТ.

Таким образом идентифицируемые параметры модели (3.12) можно рассматривать как диагностические признаки для оценки уровня заряда литиевых аккумуляторов. Эти признаки удобнее оценки уровня заряда на основе измерения потенциала холостого хода, поскольку последний может восстанавливаться при снятии нагрузки. Кроме того, параметры U_2 и β могут измеряться без отключения электрической нагрузки и не требуют для этого значительных временных затрат.

Более медленная экспонента, демонстрирующая чувствительность к уровню заряда, соответствует низкочастотной области импедансного спектра, что позволяет связать ее с процессами диффузии, что объясняет наблюдаемую чувствительность. При этом первый экспоненциальный процесс соответствует более быстрым процессам в аккумуляторе, таким как перенос заряда. Эти соображения и анализ литературных источников [385-387] позволяет сделать предположение о чувствительности этой экспоненты к материалам и техническому состоянию электродов, а также их деградации [388].

Дополнительным преимуществом предложенного метода является недорогое измерительное оборудование, что делает возможным его встраивание в существующие системы мониторинга и управления аккумуляторами без существенного увеличения стоимости.

3.3.3. Релаксационные характеристики электрохимических источников тока и оценка их диагностических свойств

Несмотря на то, что ЭХИТ являются нелинейными устройствами, при малом воздействии их поведение описывается линейными моделями. Этот факт лежит в основе одного из самых информативных и распространенных методов исследования ЭХИТ – импедансной спектроскопии. Выше было показано, что отклик линейной цепи на ступенчатое воздействие по своей информативности эквивалентен частотной характеристике импеданса цепи. Более того, они однозначно связаны интегральным соотношением на основе преобразования Фурье [372]. Следовательно, средства диагностики, основанные на измерении переходных характеристик, могут использоваться для анализа и диагностики электрохимических систем.

Из-за комплекса взаимосвязанных физических и химических процессов, протекающих в электрохимической системе, ее переходная характеристика имеет довольно сложную структуру. Типовая переходная характеристика включает скачок напряжения, определяемый омической поляризацией, и релаксационный процесс, обусловленный перераспределением зарядов в емкости двойного электрического слоя, переносом заряда и диффузией. Для исследования и описания переходных процессов используется анализ во временной и частотной областях, а также восстановление параметров эквивалентной электрической схемы на основе этого анализа. В предыдущем разделе и работе [302] показано, что переходная характеристика ЭХИТ приближено может быть описана линейной комбинацией двух экспонент (3.12). Экспериментальные исследования показывают чувствительность параметров этой модели к режимам работы и техническому состоянию исследуемого ЭХИТ [302].

Для получения более интерпретируемых результатов параметры модели отклика ЭХИТ на ступенчатое воздействие могут быть выражены через параметры эквивалентной электрической схемы. Рассмотрим модель Рэндлса-Эршлера (рисунок 2.4), включающую следующие элементы: R_1 – сопротивление переноса заряда, Z_D – диффузионный импеданс (Варбурга), C – емкость двойного электрического слоя, R_2 – объемное омическое сопротивление, связанное с влиянием электролита и металлических токопроводящих элементов.

Диффузионный импеданс, или импеданс Варбурга, вносит существенный вклад в полное комплексное сопротивление ЭХИТ на низких частотах, составляющих десятые и сотые доли герц. Таким образом, его влияние будет проявляться на больших временных интервалах, что позволяет упростить схему для рассмотрения достаточно быстрых переходных процессов (рисунок 3.30). Аналогичная схема рекомендуется для реализации систем диагностики литиевых аккумуляторов в работах [389-391] и может использоваться для ТПТЭ [18, 366]. Подтверждение диагностических свойств упрощенной эквивалентной *RC*-цепи первого порядка (рисунок 3.30) при анализе переходных процессов, вызванных скачкообразным изменением нагрузки, позволит реализовать перспективные средства оценки технического состояния на основе недорогих микроконтроллеров с ограниченными вычислительными ресурсами.

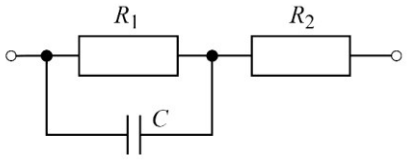


Рисунок 3.30 – Эквивалентные схемы ЭХИТ в форме *RC*-цепи первого порядка

Традиционный способ измерения переходной характеристики заключается в подаче ступенчатого сигнала тока и измерении отклика по напряжению. В этом случае будут получены относительно легко интерпретируемые экспериментальные данные. Например, переходная характеристика $U(t)$ эквивалентной схемы первого порядка с параметрами R_1, R_2, C, обусловленная скачком тока с амплитудой I_0, может быть описана следующим выражением:

$$U(t) = I_0\left(R_1 + R_2 - R_1 \exp\left(-t / CR_1\right)\right) \tag{3.14}$$

или

$$U(t) = U_1 - U_2 \exp\left(-t / \tau\right), \tag{3.15}$$

где $U(t)$ – мгновенное напряжение между терминалами эквивалентной схемы; U_1 – амплитуда полного изменения напряжения при переходном процессе; U_2 – амплитуда экспоненциальной составляющей переходного процесса; τ – постоянная времени. Уравнения (3.14), (3.15) описывают отклик на ступенчатое воздействие тока I_0. Отклик состоит из скачка напряжения с амплитудой I_0R_2 и экспоненциального релаксационного процесса, характеризующегося амплитудой I_0R_1 и постоянной времени $\tau = CR_1$. Это позволяет идентифицировать параметры электрической эквивалентной схемы непосредственно по экспериментальным данным с использованием вычислительных процедур.

Несмотря на высокую эффективность, применимость метода скачка тока ограничена из-за необходимости в мощном высокоточном источнике тока, который определяет большие габариты и стоимость измерительного оборудования, особенно для мощных ЭХИТ (аккумуляторных батарей, топливных элементов и т.д.). В предыдущих разделах и работе [362] описаны подходы для удешевления и упрощения испытательного оборудования на основе активной нагрузки, управляемой микропроцессором. Такие подходы приводят к усложнению процедуры управления, поскольку требуется компенсация изменения параметров активной нагрузки из-за самонагрева, смещения рабочей точки при разряде аккумулятора и др.

В этих обстоятельствах особый интерес представляет анализ диагностических возможностей переходных характеристик, вызванных ступенчатым изменением сопротивления нагрузки ЭХИТ [344, 392-394]. Рассмотрим этот вопрос более подробно. В нормальных условиях эксплуатации исследуемый ЭХИТ работает под электрической нагрузкой $R_{н1}$. Эта нагрузка может быть априори известна или определена в процессе проведения измерений.

Дополнительная нагрузка с сопротивлением ΔR может быть подключена посредством системы коммутации (рисунок 3.31). При этом после коммутации начинается переходной процесс, который так же, как и в случае токового воздействия (3.15), будет иметь две составляющие – скачкообразное изменение потенциала и относительно медленный релаксационный процесс.

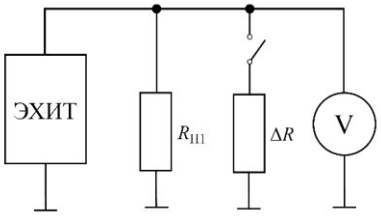


Рисунок 3.31 – Схема коммутации основной $R_{н1}$ и дополнительной нагрузки ΔR

Рассмотрим переходную характеристику электрической эквивалентной схемы первого порядка, включающей в себя два сопротивления R_1, R_2 и емкость C. После подключения ΔR электрическую схему замещения нагрузки можно представить общей нагрузкой $R_{н2}$, образованной параллельным соединением основной нагрузки $R_{н1}$ и дополнительной нагрузки ΔR (рисунок 3.32). В рассматриваемом случае схема имеет ненулевые начальные условия.

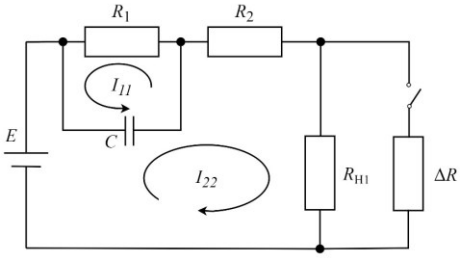


Рисунок 3.32 – Эквивалентная схема для расчета переходной характеристики, вызванной скачкообразным изменением нагрузки

Для описания переходной характеристики составим систему уравнений в соответствии с законами Кирхгофа:

$$\begin{cases} \dot{I}_{11}\left(1/\ pC + R_1\right) - \dot{I}_{22}R_1 = -U_{C0}/\ p; \\ -\dot{I}_{11}R_1 + \dot{I}_{22}\left(R_1 + R_2 + R_{н2}\right) = E/\ p, \end{cases} \tag{3.16}$$

где U_{C0} – напряжение на емкости перед моментом коммутации. Напряжение U_{C0} может быть найдено из анализа схемы (рисунок 3.32) непосредственно до момента коммутации в следующем виде:

$$U_{C0} = ER_1 / (R_1 + R_2 + R_{н1}). \tag{3.17}$$

Решая систему уравнений (3.16) с учетом (3.17), получим выражение для изображения тока в цепи после коммутации:

$$\dot{I}_{22} = \frac{E}{p\left(R_1 + R_2 + R_{н1}\right)} \frac{\left(1 + pCR_1\right)\left(R_1 + R_2 + R_{н1}\right) - pCR_1^2}{\left(1 + pCR_1\right)\left(R_1 + R_2 + R_{н2}\right) - pCR_1^2}. \tag{3.18}$$

Получаем аналитическое представление отклика эквивалентной цепи первого порядка, находя оригинал $I_{22}(t)$ и умножая его на сопротивление нагрузки $R_{н2}$:

$$U_н\left(t\right) = \frac{ER_{н2}\left(R_2 + R_{н1}\right)}{\left(R_1 + R_2 + R_{н1}\right)\left(R_2 + R_{н2}\right)} + \frac{ER_{н2}\left(R_2 + R_{н1}\right)}{\left(R_1 + R_2 + R_{н1}\right)\left(R_1 + R_2 + R_{н2}\right)} \times$$
$$\times\left(\frac{R_1 + R_2 + R_{н1}}{R_2 + R_{н1}} - \frac{R_1 + R_2 + R_{н2}}{R_2 + R_{н2}}\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{R_1 + R_2 + R_{н2}}{CR_1\left(R_2 + R_{н2}\right)}t\right)\right). \tag{3.19}$$

Переходная характеристика (3.19) имеет структуру, близкую к полученной для случая источника тока – мгновенный скачок напряжения и относительно медленный релаксационный экспоненциальный процесс, что также может быть математически описано моделью (3.15).

Несмотря на то, что параметры переходной характеристики существенно различаются, можно использовать общий подход для нахождения параметров эквивалентной электрической цепи: во-первых, посредством процедуры компьютерного фитинга определить параметры обобщенного уравнения (3.15): U_1, U_2 и τ; во-вторых, оценить параметры эквивалентной электрической цепи с помощью решения системы уравнений:

$$\begin{cases} U_1 = f\left(R_1, R_2, C, R_{н1}, R_{н2}\right); \\ U_2 = f\left(R_1, R_2, C, R_{н1}, R_{н2}\right); \\ \tau = f\left(R_1, R_2, C, R_{н1}, R_{н2}\right). \end{cases} \tag{3.20}$$

Система уравнений (3.20) имеет решение, если сопротивления нагрузки $R_{н1}$ и $R_{н2}$ известны априори или оценены экспериментально. Во втором случае, когда нет априорной информации об этих сопротивлениях вследствие работы на неизвестную нагрузку, их изменениях под воздействием внешних факторов или нестабильности, определение сопротивлений $R_{н1}$ и $R_{н2}$ проводится непосредственно до переходного процесса и после его завершения в установившихся режимах на основе законов Ома:

$$R_{н1} = U_{t\to-0} / I_{t\to-0}; \tag{3.21}$$

$$R_{н2} = U_{t\to\infty} R_{н1} / \left(I_{t\to\infty} R_{н1} - U_{t\to\infty}\right). \tag{3.22}$$

где $U_{t\to-0}$, $I_{t\to-0}$, $U_{t\to\infty}$, $I_{t\to\infty}$ – напряжения и токи нагрузки в установившихся режимах до начала и после окончания переходного процесса.

Учитывая высокое быстродействие аналого-цифрового преобразователя, необходимого для измерения переходных характеристик, и относительно

стационарных режимов работы ЭХИТ до и после переходного процесса, для повышения точности определения сопротивлений $R_{н1}$ и $R_{н2}$ целесообразно использовать многократные измерения с последующим усреднением. В ряде случаев многократные измерения могут синхронизироваться с частотой питающего напряжения для уменьшения влияния сетевых наводок. Для дополнительного повышения точности анализа переходных характеристик путем уменьшения влиянием шумов и наводок измерительного оборудования предлагается использовать процедуру оптимального линейного сглаживания [381].

Таким образом, отклик электрохимической системы на ступенчатое воздействие может использоваться для определения параметров электрической эквивалентной схемы. Эти параметры отражают техническое состояние ЭХИТ, а следовательно, возможна оценка технического состояния ЭХИТ по результатам анализа отклика на ступенчатое воздействие.

Для проверки диагностических возможностей предложенного метода была разработана специальная экспериментальная установка, в которой формирование сигнала возбуждения происходит за счет коммутирования дополнительной нагрузки к основной нагрузке ЭХИТ. Для этого была реализована система коммутации на базе электромагнитного реле с малым дребезгом при отключении, что позволило уменьшить нежелательное влияние экспериментальной установки на результаты исследования. В качестве управляемой нагрузки были использованы резисторы с номиналом 50 Ом для основной нагрузки $R_{н1}$ и с номиналом 100 Ом для дополнительной коммутируемой нагрузки ΔR. Управление нагрузкой осуществляется посредством микроконтроллера *ATMEGA328P-PU*. Экспериментальная установка содержит блоки для измерения напряжения и тока ЭХИТ. Измерения электрических сигналов производятся при помощи прецизионного модульного аналого-цифрового преобразователя *PXI*-5922 компании «*National Instruments*», США, который при частоте дискретизации 50 кГц имеет 24-битную разрядность с уровнем собственного шума 3,4 мкВ (среднеквадратичное значение) в диапазоне –10…10 В. Аналого-цифровой преобразователь синхронизируется с системой возбуждения переходных процессов подачей специального сигнала, формируемого микроконтроллером, на вход внешней синхронизации. Это позволило устранить необходимость использования сложной математической обработки для определения начала переходного процесса. Экспериментальная установка записывала полученные данные в текстовые файлы для их дальнейшей обработки и анализа. Программное

обеспечение для экспериментальной установки было написано на языке программирования *LabVIEW*, а для обработки данных – на языке *Python* 3.

Экспериментальное исследование проводилось с целью изучения особенностей релаксационных процессов, вызванных ступенчатым изменением нагрузки. В качестве исследуемого ЭХИТ использовался незащищенный литий-ионный аккумулятор *Rexant* (типоразмер – 18650, емкость – 2400 мА·ч, номинальное напряжение – 3,7 В). Испытания проводились при низком токе, обеспечиваемом высоким сопротивлением нагрузки (более 30 Ом), для предотвращения перегрева аккумулятора, вызванного внутренними процессами. Каждые 5 с производилось ступенчатое изменение нагрузки между $R_{н1}$ = 50 Ом и $R_{Н2}$ = 33,3 Ом коммутацией дополнительной нагрузки ΔR = 100 Ом параллельно к основной – $R_{н1}$. Период коммутации (10 с) выбирался исходя из требования завершения переходного процесса между переключениями.

Процедура компьютерного фитинга проводилась на основе данных, собранных экспериментальной установкой во время размыкания реле после проведения процедуры оптимального линейного сглаживания. В качестве модели сигнала использовалось уравнение (3.15).

Алгоритм фитинга данных состоял из следующих этапов: 1. Выбор интервала времени, соответствующего переходному процессу, на основе сигнала синхронизации от задающего генератора сигнала коммутации нагрузки; 2. Подгонка модели (3.15) на основе выбранных данных модулем *scipy.optimize.curve.fit* и определение значений параметров U_1, U_2 и τ модели; 3. Нахождение параметров эквивалентной электрической схемы решением системы уравнений (3.20).

Зависимости оцененных значений параметров эквивалентной электрической схемы от напряжения аккумулятора показаны на рисунке 3.33.

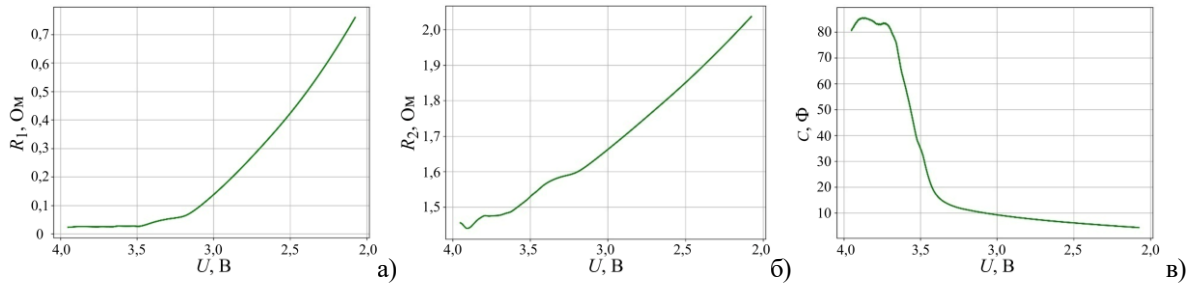


Рисунок 3.33 – Зависимости параметров эквивалентной электрической схемы от напряжения аккумулятора в процессе разряда: *а* – R_1, *б* – R_2; *в* – C

Зависимости резистивных параметров R_1 и R_2 имеют монотонно возрастающий характер. При этом скорость возрастания существенно увеличивается при напряжениях

менее 2,7–2,8 В, которые являются типовыми значениями минимальных напряжений литиевых аккумуляторов, разрешаемых производителями для использования. Монотонный характер зависимостей параметров R_1 и R_2 от напряжения аккумулятора позволяет использовать их для оценки уровня заряда. Для этого могут использоваться калибровочные зависимости. Емкость C на начальном этапе остается практически постоянной и начинает уменьшаться при напряжениях менее 3,7 В. Следует отметить, что параметры эквивалентной схемы имеют высокую чувствительность к уровню заряда аккумулятора и могут использоваться для его достоверной оценки.

Поведение параметров эквивалентной электрической схемы может быть объяснено физико-химическими процессами, протекающими в литиевом аккумуляторе. Увеличение сопротивлений и уменьшение емкости по мере разряда связано с изменением концентрации ионов в электролите, а также изменением структуры двойного электрического слоя и процессов в приэлектродных областях. По данным эксперимента, параметры модели позволяют обнаруживать переразряд и оценить состояние заряда в процессе нормального разряда.

3.3.4. Идентификация параметров электрической модели второго порядка по отклику на изменение нагрузки

Рассмотрим электрическую модель второго порядка (рисунок 3.34), содержащую три сопротивления R_1, R_2, R_3 и две емкости C_1, C_2. При интерпретации такой схемы сопротивление R_2 связывают с омическим сопротивлением полного пути протекания тока, включая объемное сопротивление электролита, сопротивление электродов и т.д., сопротивления R_1 и R_3 ассоциируют с процессами переноса зарядов и диффузии, а C_1 и C_2 – емкостью двойного электрического слоя на анодном и катодном электродах соответственно.

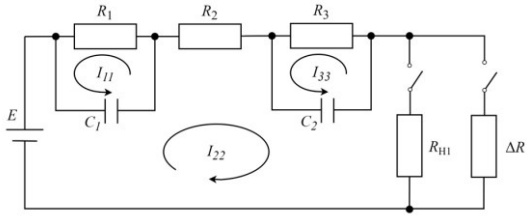


Рисунок 3.34 – Электрическая модель второго порядка для расчета переходной характеристики, вызванной скачкообразным изменением нагрузки

Реакция электрической цепи, представленной на рисунке 3.34, на коммутацию дополнительной нагрузки может быть найдена путем решения системы уравнений, составленной по методу контурных токов с учетом начальных условий на емкостных элементах:

$$\begin{cases} \dot{I}_{11}(1/pC_1 + R_1) - \dot{I}_{22} \cdot R_1 = -U_{C10}/p; \\ -\dot{I}_{11}R_1 + \dot{I}_{22}(R_1 + R_2 + R_3 + R_{H2}) - \dot{I}_{33}R_3 = E/p; \\ -\dot{I}_{22}R_3 + \dot{I}_{33}(1/pC_2 + R_3) = -U_{C20}/p; \end{cases} \quad (3.23)$$

где R_{H2} – полное сопротивление нагрузки после коммутации дополнительной нагрузки, $\dot{I}_{11}$, $\dot{I}_{22}$, $\dot{I}_{33}$ – контурные токи, p – переменная Лапласа, U_{C10} и U_{C20} – напряжения на емкостных элементах C_1 и C_2 до момента коммутации:

$$U_{C10} = ER_1/(R_1 + R_2 + R_3 + R_{H1}), \quad (3.24)$$

$$U_{C20} = ER_3/(R_1 + R_2 + R_3 + R_{H1}), \quad (3.25)$$

здесь R_{H1} – сопротивление нагрузки до подключения дополнительной нагрузки.

Решение системы уравнений (3.23) позволяет получить выражение в операторной форме для контурного тока $\dot{I}_{22}$ равного току в нагрузке:

$$\dot{I}_{22} = \frac{(R_{\Sigma 2} - R_{\Sigma 1})((C_1R_1^2 + C_2R_3^2) + pC_1C_2R_1R_3(R_1 + R_3))}{R_{\Sigma 2}(1 + pC_1R_1)(1 + pC_2R_3) - pC_1R_1^2(1 + pC_2R_3) - pC_2R_3^2(1 + pC_1R_1)} \times \times\left(-\frac{E}{R_{\Sigma 1}R_{\Sigma 2}}\right) + \frac{E}{pR_{\Sigma 1}} \quad (3.26)$$

где $R_{\Sigma 1} = R_1 + R_2 + R_3 + R_{H1}$, $R_{\Sigma 2} = R_1 + R_2 + R_3 + R_{H2}$.

Согласно теории электрических цепей переходный процесс линейной *RC*-цепи с двумя емкостными элементами описывается следующей моделью:

$$I_{22}(t) = F - Ae^{-Bt} - Ce^{-Dt}, \quad (3.27)$$

изображение Лапласа которой может быть найдено в следующей форме:

$$I_{22} = \frac{F}{p} - \frac{A}{p - B} - \frac{C}{p - D} = \frac{F}{p} - \frac{Ap - AD + Cp - BC}{p^2 - Bp - Dp + BD}. \quad (3.28)$$

Параметры A, B, C, D, F могут быть найдены путем идентификации экспериментальной кривой релаксации согласно модели (3.27). Сопоставляя уравнения (3.26) и (3.28), а также учитывая условия эксплуатации реальных ЛИТ $R_{\Sigma i} >> R_1 + R_2 + R_3$, можно получить систему линейных алгебраических уравнений относительно сопротивлений электрической модели второго порядка:

$$\begin{cases} \alpha_{11}R_1 + \alpha_{12}R_2 + \alpha_{13}R_3 = \beta_1; \\ \alpha_{21}R_1 + \alpha_{22}R_2 + \alpha_{23}R_3 = \beta_2; \\ \alpha_{31}R_1 + \alpha_{32}R_2 + \alpha_{33}R_3 = \beta_3; \end{cases} \quad (3.29)$$

где $\alpha_{11} = -F(R_{H2} - R_{H1})R_{\Sigma1}$, $\alpha_{12} = AR_{\Sigma1}R_{\Sigma2}$, $\alpha_{13} = 0$, $\alpha_{21} = 0$, $\alpha_{22} = CR_{\Sigma1}R_{\Sigma2}$, $\alpha_{23} = -F(R_{H2} - R_{H1})R_{\Sigma1}$, $\alpha_{31} = \alpha_{32} = \alpha_{33} = 1$, $\beta_1 = -AR_{\Sigma1}R_{\Sigma2}R_{H2}$, $\beta_2 = -CR_{\Sigma1}R_{\Sigma2}R_{H2}$, $\beta_3 = R_{\Sigma1} - R_{H1}$. При этом емкости, входящие в состав электрической модели (рисунок 3.34), могут быть найдены из соотношений:

$$B = 1 / C_1R_1; D = 1 / C_2R_3. \quad (3.30)$$

Таким образом, идентификация параметров электрической модели сводится к составлению и решению системы линейных алгебраических уравнений (3.29) с учетом соотношений (3.30). Такая операция может быть реализована на базе доступных микропроцессорных средств при допустимой оперативности принятия решений. Однако при этом первый этап процедуры идентификации, а именно, фитинг переходного процесса по модели (3.27) все еще сложен с вычислительной точки зрения для реализации на базе стандартных микропроцессорных средств.

Как показано в предыдущем разделе постоянные времени двух релаксационных процессов модели (3.27) сильно отличаются по величине, как правило, более чем на порядок. Другими словами, два экспоненциальных релаксационных процесса протекают на разных временных масштабах. В этом случае мы всегда можем найти такой момент времени t_1, после которого первый быстрый процесс затухает и им можно пренебречь. Тогда параметры «медленной» экспоненты можно найти путем подгонки экспоненциальной модели:

$$U_{t_1+}(t) = U_L + U_2e^{-\beta t}, t \in [t_1, T_u] \quad (3.31)$$

где T_u – продолжительность измерений.

После нахождения параметров U_L, U_2, β «медленную» экспоненту можно экстраполировать на интервал времени $t \in [0, t_1)$ и исключить ее из исходного сигнала, тогда нескомпенсированной останется только одна экспоненциальная составляющая, параметры которой можно идентифицировать посредством модели:

$$U_{t_1-}(t) = U_1e^{-\alpha t}, t \in [0, t_2] \quad (3.32)$$

где t_2 – граница временного интервала. Организованная таким образом двухэтапная процедура идентификации параметров электрической модели второго порядка позволяет существенно снизить вычислительные затраты при сохранении необходимой точности фитинга. Для рассмотренной выше конкретной реализации экспериментальных данных время идентификации на процессоре *Ryzen* 5 3500*U* сократилось почти в три раза с 697 мс до 236 мс.

Для выбора временных интервалов для обоих этапов идентификации параметров переходного процесса рассмотрим зависимость среднеквадратической ошибки (СКО) модельного описания медленной экспоненты от параметра t_1 (рисунок 3.35). Погрешность идентифицированной модели сильно возрастает при выходе t_1 за пределы интервала 0,15–0,47 с. Нижняя граница интервала соответствует величине $5\tau_1$, а верхняя – $2\tau_2$, где $\tau_1=1/\alpha$ и $\tau_2=1/\beta$ – постоянные времени «быстрой» и «медленной» экспонент соответственно. Рост погрешности при $t_1<5\tau_1$ объясняется влиянием не успевшего достаточно затухнуть «быстрого» релаксационного процесса. Увеличение же погрешности при $t_1>5\tau_1$ связано с малостью амплитуды оставшейся части «медленного» релаксационного процесса. Следовательно, для получения высокой точности идентификации параметров «медленной» экспоненты (3.31) параметр t_1 рекомендуется выбирать согласно следующему соотношению:

$$5\tau_1 < t_1 < 2\tau_2. \tag{3.33}$$

Исключив идентифицированную «медленную» экспоненциальную составляющую $U_{t_1+}(t)$ из измеренного переходного процесса $U(t)$, получим сигнал «быстрой» экспоненциальной компоненты:

$$U_{t_1-}(t) = U(t) - U_{t_1+}(t). \tag{3.34}$$

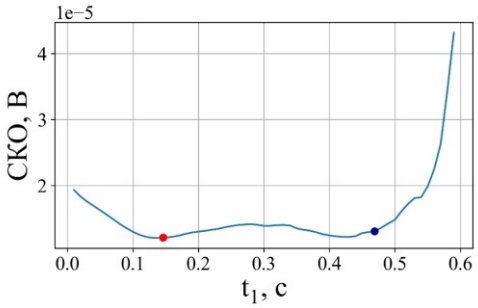


Рисунок 3.35 – Влияние момента времени t_1 на погрешность оценки «медленного» экспоненциального процесса

Границу временного интервала t_2 (3.32) также определяется из требования малости погрешности идентификации (рисунок 3.36). При увеличении t_2 погрешность монотонно уменьшается. При этом для $t_2>5\tau_1$ точность модели практически перестает увеличиваться из-за завершения релаксационного процесса.

Предложенная двухэтапная процедура идентификации параметров модели переходного процесса обеспечивает более чем двукратное снижение вычислительного времени при сохранении погрешности не превосходящей 1%.

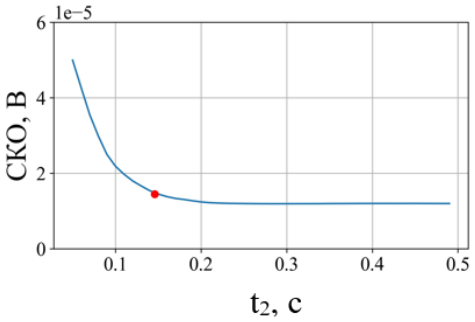


Рисунок 3.36 – Влияние момента времени t_2 на погрешность оценки «быстрого» экспоненциального процесса

В данной работе описанный выше метод дополнен возможностью управления температурой ЭХИТ посредством добавленных в схему датчика тока и термостата с нагревательным элементом [395]. Структурная схема разработанной экспериментальной установки для проведения оценки приведена на рисунке 3.37. Контроль изменения температуры осуществлялся с помощью датчика температуры (ДТ), закрепленного на ЭХИТ. Перед началом измерений аккумулятор с датчиком помещался в термостат и охлаждался до нужной температуры. Она была выбрана произвольно и по показаниям датчика составляла около -8°С. При достижении указанной температуры был запущен процесс измерения и медленного нагрева. Тестируемый аккумулятор разряжался на нагрузку, изменение которой имело периодический скачкообразный характер. Синхронно с разрядкой фиксировались значения напряжения на аккумуляторе с помощью канала измерения напряжения (КИН). Процесс измерений проводился при плавном увеличении температуры от указанной выше -8°С до +50°С. Скачкообразная модуляция нагрузки, вызывавшая переходные характеристики аккумулятора, производилась в блоке управления нагрузкой (УН) за счет замыкания или размыкания реле, включенного в цепь. На реле приходил сигнал от микропроцессорной системы (МПС), реализованной на плате *Arduino*. Для экспериментальных исследований использовались дополнительная нагрузка 100 Ом и основная 50 Ом. Величины выбирались для предотвращения возникновения явления саморазогрева исследуемого ЛИТ. Период коммутации нагрузки составлял 10 секунд. Работой микропроцессорной системы и регистрацией переходных характеристик и значений напряжения аккумулятора управляли высокоточные контрольно-измерительные модули платформы *PXI* компании *National Instruments*, функционального генератора *NI PXI*-5402 и 16÷24 - битного АЦП *NI PXI*-5922 соответственно, работающие на основе программной среды *LabVIEW*.

Рисунок 3.38 показывает экспериментальные оценки температурных зависимостей параметров электрической модели второго порядка.

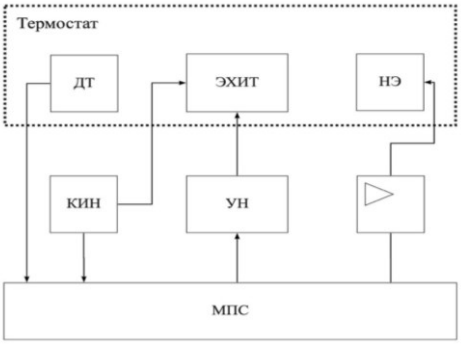


Рисунок 3.37 – Структурная схема экспериментальной установки: ДТ – датчик температуры; УН – управление нагрузкой; КИН – канал измерения напряжения; НЭ – нагревательный элемент; МПС – микропроцессорная система; ЭХИТ – электрохимический источник тока.

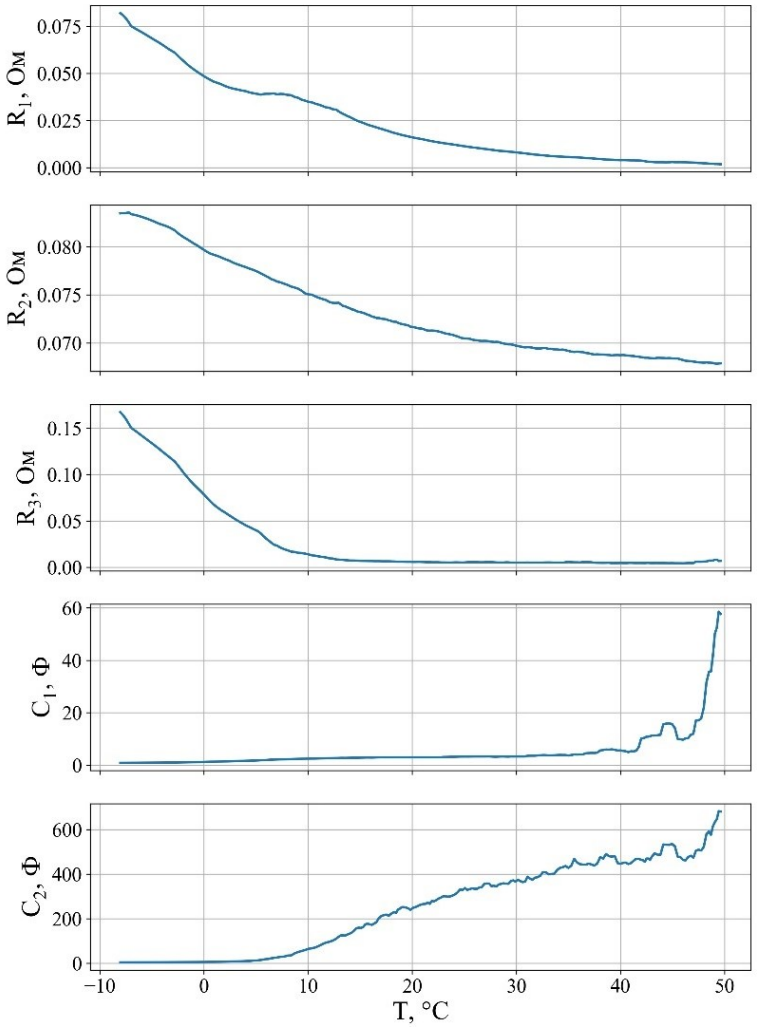


Рисунок 3.38 – Экспериментальные зависимости параметров эквивалентной электрической схемы второго порядка от температуры

Анализ полученных результатов показал, что наблюдается значительная зависимость указанных параметров от температуры. Монотонное уменьшение сопротивлений R_1, R_2, R_3 показывает снижение омических, диффузионных и активационных потерь при росте температуры. Увеличение температуры с -8 до 13°С вызывает более чем 15-кратное уменьшение сопротивления R_3 от 170 до 9,7 мОм. При дальнейшем увеличении температуры величина R_3 медленно уменьшается до величины 5,4 мОм. Сопротивления R_1 и R_2 монотонно снижаются от 82 до 1,2 мОм и от 84 до 67 мОм соответственно. Слабая температурная зависимость последнего обусловлена большим вкладом омических сопротивлений электродов, контактов и соединительных проводов. Увеличение температуры вызывает рост обеих емкостей C_1, C_2. Параметр C_1 постепенно растет от 0,85 Ф до 5,6 Ф, а после превышения температуры 47°С резко достигает до величины 66 Ф. Параметр C_2 после 7°С имеет почти линейную температурную зависимость и достигает величин свыше 400 Ф при температурах более 40°С. Данные результаты хорошо согласуются с работами других авторов [396, 397].

Представленные температурные зависимости параметров электрической модели литиевого источника тока могут быть объяснены особенностями протекающих в нем физических и электрохимических процессов. Таким образом, основываясь на результатах измерения и полученных зависимостях параметров эквивалентной электрической схемы 2-го порядка от температуры, можно говорить о применимости рассмотренного метода для оценки технического состояния литиевых источников тока и других типов ЭХИТ.

3.3.5. Разработка методики идентификации параметров диффузионного импеданса по релаксационным характеристика ТПТЭ

Рассмотрим возможность использования предложенных выше подходов для анализа релаксационных процессов при оценке параметров эквивалентной электрической схемы твердополимерного топливного элемента во временной области без промежуточного перехода в спектральную. Как было показано в разделе 2.4 диффузионный импеданс Z_D в интересующем нас частотном диапазоне с достаточно высокой точностью может быть представлен *RC*-цепью второго порядка. Полная эквивалентная схема с такой заменой представлена на рисунке 3.39. Найдем полный импеданс, соответствующий этой модели:

$$Z(p) = r_M + \cfrac{1}{pC_{ДС} + \cfrac{1}{r_e + R_1 + \cfrac{1}{pC_1 + \cfrac{1}{R_2 + \cfrac{R_3}{1 + pC_2R_3}}}}}, \tag{3.35}$$

здесь $r_м$, $r_е$, $C_{ДС}$ – элементы схемы Рэндлса-Эршлера, $R1$, $R2$, $R3$, $C1$, $C2$ – элементы схемы замещения диффузионного импеданса. Упростим это выражение:

$$\begin{aligned} Z(p) &= r_M + (r_e + R_1 + R_3 + R_2 + p(C_2R_2R_3 + C_2R_3(r_e + R_1) + C_1(R_3 + R_2)(r_e + R_1)) + \\ &+ p^2C_1C_2R_2R_3(r_e + R_1)) / (1 + p(C_2R_3 + C_1(R_3 + R_2) + (r_e + R_1 + R_3 + R_2)C_{ДС}) + \\ &+ p^2(C_{ДС}(C_2R_2R_3 + C_2R_3(r_e + R_1) + C_1(R_3 + R_2)(r_e + R_1)) + C_1C_2R_2R_3) + \\ &+ p^3C_{ДС}C_1C_2R_2R_3(r_e + R_1)) \end{aligned} \tag{3.36}$$

Учитывая безразмерные коэффициенты схемы замещения (таблица 2.1), получим:

$$C_2R_3 + C_1(R_3 + R_2) = K_1\tau_D;\ C_1C_2R_2R_3 = K_2\tau_D^2;\ C_2R_2R_3 = K_3\tau_DR_D;\ R_1 = K_4R_D, \tag{3.37}$$

где $K_1 = C_2'R_3' + C_1'R_3' + C_1'R_2'$; $K_2 = C_1'C_2'R_2'R_3'$; $K_3 = C_2'R_2'R_3'$; $K_4 = R_1'$. Тогда импеданс (3.36) можно выразить как:

$$\begin{aligned} Z(p) &= r_M + (r_e + R_D + p(K_3\tau_DR_D + K_1\tau_D(r_e + K_4R_D)) + p^2K_2\tau_D^2(r_e + K_4R_D)) / \\ &/(1 + p(K_1\tau_D + (r_e + R_D)C_{ДС}) + p^2(C_{ДС}(K_3\tau_DR_D + K_1\tau_D(r_e + K_4R_D)) + K_2\tau_D^2) + \\ &+ p^3C_{ДС}K_2\tau_D^2(r_e + K_4R_D)). \end{aligned} \tag{3.38}$$

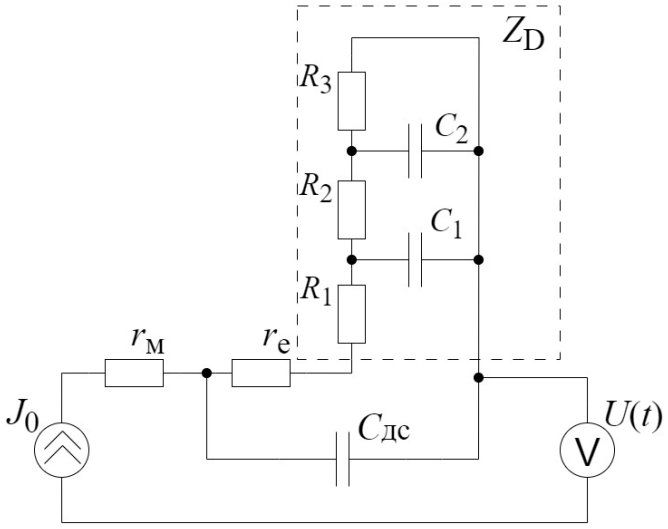


Рисунок 3.39 – Малосигнальная электрическая модель ТПТЭ с замещением диффузионного импеданса эквивалентной RC-цепью

Представим импеданс в следующем виде:

$$Z(p) = A + \frac{B}{\tau_1 p + 1} + \frac{C}{\tau_2 p + 1} + \frac{D}{\tau_3 p + 1}. \tag{3.39}$$

После приведения к общему знаменателю, выражение принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} Z(p) = A + ((B + C + D) + p(\tau_1(C + D) + \tau_2(B + D) + \tau_3(B + C)) + p^2(B\tau_2\tau_3 + \\ + C\tau_1\tau_3 + D\tau_1\tau_2)) / (1 + p(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) + p^2(\tau_1\tau_2 + \tau_1\tau_3 + \tau_2\tau_3) + p^3\tau_1\tau_2\tau_3). \end{aligned} \tag{3.40}$$

Сравнивая подобные члены, составим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} r_M = A; \\ r_e + R_D = B + C + D; \\ K_3\tau_D R_D + K_1\tau_D(r_e + K_4 R_D) = \tau_1(C + D) + \tau_2(B + D) + \tau_3(B + C); \\ K_2\tau_D^2(r_e + K_4 R_D) = (B\tau_2\tau_3 + C\tau_1\tau_3 + D\tau_1\tau_2); \\ K_1\tau_D + (r_e + R_D)C_{ДС} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3; \\ C_{ДС}(K_3\tau_D R_D + K_1\tau_D(r_e + K_4 R_D)) + K_2\tau_D^2 = \tau_1\tau_2 + \tau_1\tau_3 + \tau_2\tau_3; \\ C_{ДС}K_2\tau_D^2(r_e + K_4 R_D) = \tau_1\tau_2\tau_3. \end{cases} \tag{3.41}$$

Решение этой системы уравнений можно найти в следующем виде:

$$\begin{aligned} &r_M = A; \\ &C_{ДС} = \tau_1\tau_2\tau_3 / (B\tau_2\tau_3 + C\tau_1\tau_3 + D\tau_1\tau_2); \\ &\tau_D = B\tau_2\tau_3(\tau_2 + \tau_3) + C\tau_1\tau_3(\tau_1 + \tau_3) + D\tau_1\tau_2(\tau_1 + \tau_2) / (K_1(B\tau_2\tau_3 + C\tau_1\tau_3 + D\tau_1\tau_2)); \\ &R_D = (B\tau_2\tau_3 + C\tau_1\tau_3 + D\tau_1\tau_2 / K_2\tau_D^2 - (B + C + D)) / (K_4 - 1); \\ &r_e = B + C + D - R_D. \end{aligned} \tag{3.42}$$

Параметры A, B, C, D, τ_1, τ_2, τ_3 могут быть найдены по результатам компьютерной подгонки модели трехэкспоненциального переходного процесса:

$$U(t) = U_L - U_1 e^{-t/\tau_1} - U_2 e^{-t/\tau_2} - U_3 e^{-t/\tau_3}, \tag{3.43}$$

где $A = \Delta U / I_0$, $B = U_1 / I_0$, $C = U_2 / I_0$, $D = U_3 / I_0$, I_0 – амплитуда зондирующего скачка тока, $\Delta U = U_L - U_0 - U_1 - U_2 - U_3$ – величина скачка потенциала, U_{L} и U_0 – величины напряжения после и до переходного процесса соответственно. Процедуру компьютерного фитинга целесообразно проводить поэтапно как это было показано выше для двухэкспоненциальной модели.

На основании всего вышесказанного сформулируем алгоритм контроля и диагностики на основе релаксационного метода, состоящий из следующих шагов:

1. Подача скачкообразного воздействия в форме тока δi или нагрузки $\delta r_{\text{Н}}$;

2. Измерение релаксационного отклика $u(t)$ напряжения в течение $T = \delta^2/D_{эфф}$;
3. Аппроксимация отклика $u(t)$ в виде суперпозиции экспоненциальных функций с постоянными времени, определяемыми элементами линейной модели (рисунок 4);
4. Идентификация параметров линейной модели (рисунок 4): R_M, r_e, R_D, τ_D, C по параметрам аппроксимации релаксационной характеристики;
5. Контроль и диагностика. Осуществление контроля по величине отклонения идентифицированных параметров от заданных норм. Определение неисправного узла ТПТЭ по типу и значению идентифицируемого параметра.

3.4. Выводы по главе

В данной главе решена задача диссертационного исследования, связанная с разработкой экспериментальных стендов и исследованием диагностических свойств импедансных и релаксационных характеристик ТПТЭ. При этом получены следующие результаты:

1. Рассмотрены особенности измерения частотных характеристик импеданса ТПТЭ как мощных электрохимических источников энергии. Выявлены пути измерения импедансных характеристик с использованием широкополосных сигналов и новых подходов к формированию зондирующих сигналов. Разработан метод оценки электрохимического импеданса, включающий в себя операцию устранения гармонических помех на основе процедуры оптимального линейного сглаживания, вычитания псевдо-подгоночной функции и пороговой обработки. Такой подход позволил достичь погрешностей оценки амплитудно- и фазо-частотных характеристик соответственно: 2,5% и 7,9% (в диапазоне частот 0,2-200 Гц), 1,6% и 3,8% (в диапазоне 0,2-100 Гц). Предложена типовая структура для реализации измерения электрохимического импеданса ТПТЭ.

2. Проведено экспериментальное исследование электрохимического импеданса ТПТЭ в различных режимах работы. Подтверждена его чувствительность к физико-химическим процессам и техническому состоянию ТПТЭ. Показано, что анализа поведения частотных характеристик импеданса в различных диапазонах позволяет реализовывать системы комплексной контроля и диагностики режимов работы ТПТЭ. Проведен предварительный анализ диагностических свойств электрических шумов и флуктуаций, модулируемых электрохимическим импедансом.

3. Проведено экспериментальное исследование переходных характеристик электрохимических источников, вызванных скачкообразным изменением

электрического тока, на примере первичных и вторичных литиевых элементов. Показано, что соответствующая переходная характеристика отражает внутренние физические и электрохимические процессы и может быть использована для целей технической диагностики и неразрушающего контроля. Преимуществом такого подхода является возможность встраивать соответствующую аппаратно-программные комплексы в существующие системы управления электрохимическими источниками тока без существенного увеличения их стоимости. Показана возможность оценки параметров диффузионного импеданса твердополимерных топливных элементов по результатам анализа релаксационных характеристик, вызванных скачкообразным изменением электрического тока. Предложенное решение позволяет проводить оценку на основе идентификации параметров трехэкспоненциальной модели переходного процесса. Разработаны алгоритмы релаксационного контроля и диагностики режимов работы ТПТЭ.

4. Предложена методика оценки параметров электрической модели второго порядка электрохимических источников тока, основанная на анализе его отклика на скачкообразное изменение нагрузки. Преимуществом такого подхода является возможность простой и малогабаритной реализации измерительного оборудования особенно цепей, формирующих воздействие на систему. С учетом ограничений на максимальную нагрузку электрохимических источников энергии решение системы нелинейных уравнений при оценке параметров модели может быть сведено к решению системы линейных алгебраических уравнений, что позволяет реализацию на недорогих микроконтроллерах общего назначения. В работе предложен способ дополнительного сокращения вычислительных затрат, заключающийся в последовательном фитинге экспериментальных релаксационных кривых одноэкспоненциальными моделями, что позволяет достичь более чем двукратного уменьшения времени фитинга. Предложенные технические решения могут найти свое применение в перспективных средствах контроля и диагностики электрохимических источников тока. Разработаны методы оперативного контроля и диагностики режимов работы ТПТЭ на основе анализа релаксационных процессов, вызванных скачкообразным изменением нагрузки.

Глава 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ШУМЫ И ФЛУКТУАЦИИ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Основной целью данной главы является теоретическое и экспериментальное исследование флуктуационно-шумовых процессов в ТПТЭ и их диагностических свойств. Для достижения поставленной цели, решаются следующие задачи: 1. Описание и классификация электрических флуктуаций, разработки методик и приборов для их измерения; 2. Разработка и исследование теоретических моделей флуктуационно-шумовых процессов ТПТЭ; 3. Экспериментальное исследование связей флуктуационно-шумовых процессов с техническим состоянием и режимами работы ТПТЭ; 4. Разработка методик и приборов флуктуационно-шумового контроля и диагностики ТПТЭ.

Результаты Главы 3 опубликованы в следующих работах автора [A5, A14-A16, A23, A24, A26, A46, A47, A56, A60-A64, A66, A68, A70, A80, A83, A90, A95-A97].

4.1. Электрические флуктуации и шумы водородного топливного элемента

При работе любых электрохимических систем, в том числе твердополимерных топливных элементов, электрические напряжение и ток случайным образом изменяются около средних значений V_0 и I_0, определяемых текущим режимом работы:

$$V_{FC} = V_0 + u(t), \tag{4.1}$$

$$I_{FC} = I_0 + i(t). \tag{4.2}$$

Такие случайные отклонения $u(t)$ и $i(t)$ являются шумами и флуктуациями напряжения и тока соответственно. При этом, в рамках данной работы, под шумами понимаются случайные изменения, причинами которых являются механизмы, описанные в разделе 1.6.2, а под флуктуациями все случайные изменения другой природы – нестабильность режимов работы, реакция на случайное внешнее воздействие и т.п. Характеристики шумов и флуктуаций могут изменяться из-за изменения режимов работы и технического состояния объекта контроля. Более подробно механизмы возникновения флуктуационно-шумовых процессов рассмотрены в разделе 2.6 в рамках разработанной модели ТПТЭ.

При работе ТПТЭ на постоянную электрическую нагрузку (рисунок 4.1) между стохастическими изменениями тока и напряжения существует простое соотношение:

$$i(t) = u(t)/R_L, \tag{4.3}$$

где R_L – сопротивление нагрузки ТПТЭ.

Основными техническими сложностями при исследовании электрических флуктуаций и шумов является необходимость проводить высокоточные измерения в широких частотных пределах и большом динамическом диапазоне. Подробнее технические вопросы измерения таких сигналов рассмотрены в следующих разделах.

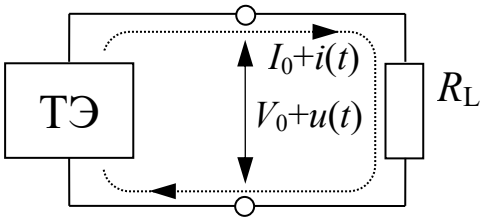


Рисунок 4.1 – Возникновение электрических флуктуаций в нагруженном режиме работы твердополимерного водородного топливного элемента

Флуктуационно-шумовые процессы в ТПТЭ можно классифицировать по уровню:

1. Макрофлуктуации (МФ) – стохастические изменения тока и напряжения, амплитуда которых сопоставима со средними током I_0 и напряжением V_0:

$$\varphi_T < V_{МФ} < V_0, \tag{4.4}$$

где $V_{МФ}$ – амплитуда МФ, $\varphi_T = kT/q$ – температурный потенциал, $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $q = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона. При нормальной температуре $T = 20$°С температурный потенциал равен $\varphi_T \approx 26$ мВ.

2. Флуктуации с амплитудами среднего уровня (ФСУ), удовлетворяющими следующему условию

$$\sqrt{4kTR_L\Delta f} << V_{ФСУ} < \varphi_T, \tag{4.5}$$

где $V_{ФСУ}$ – амплитуда ФСУ, Δf – рассматриваемый частотный диапазон.

3. Микрофлуктуации и шумы (МФШ) – флуктуации, обусловленные собственными электрическими шумами ТПТЭ, и электрическими флуктуациями соизмеримыми с уровнем тепловых шумов:

$$\sqrt{4kTR_L\Delta f} < \sigma_{\mu F} << \varphi_T. \tag{4.6}$$

Рассмотрим каждый из этих типов флуктуаций более подробно. Типовые образцы МФ напряжения ТПТЭ представлены на рисунке 4.2. Анализ представленных временных зависимостей показывает, что для ТПТЭ характерны следующие типы МФ:
1. Кратковременные провалы напряжения различной амплитуды, продолжительности и периодичности (рисунок 4.2, а, б). Отличительной особенностью этого типа флуктуаций является быстрый возврат к режиму работы, характерному до возникновения сильного возмущения;

2. Кратковременные выбросы напряжения (рисунок 4.2, в). Этот режим характеризуется средним значением напряжения без выраженного тренда;

3. «Медленные» спады напряжения с последующим восстановлением (рисунок 4.2, г). Такие МФ, как правило, говорят о критическом режиме работы ТПТЭ;

4. Квазипериодические МФ (рисунок 4.2, д-ж);

5. Апериодические МФ (рисунок 4.2, з);

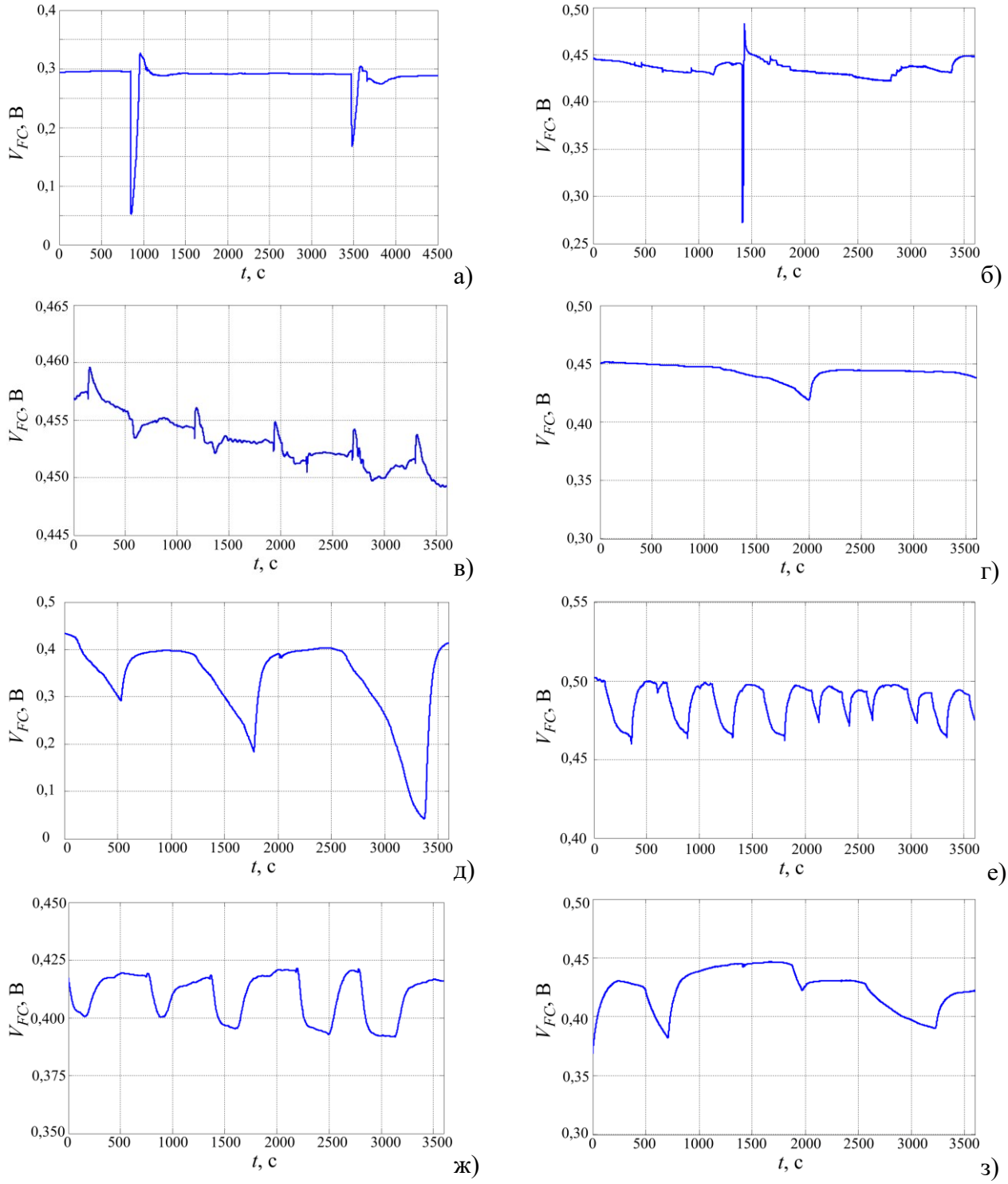


Рисунок 4.2 – Примеры типовых макрофлуктуций напряжения ТПТЭ, измеренные в лаборатории института *PPrime* Университета Пуатье (Франция) [398]

МФ соответствуют сравнительно медленным процессам в ТЭ, характерное для них время релаксации составляет несколько минут и более. МФ ТПТЭ непосредственно влияют на энергетическую эффективность и стабильность работы ТПТЭ. Следует отметить, что некоторые типы МФ могут наблюдаться в практически применяемых режимах работы, например, при достижении максимальной средней мощности при режимах с сильным увлажнением МЭБ. Однако в большинстве случае следует избегать появления МФ. Примеры ФСУ представлены на рисунке 4.3. Среди электрических ФСУ следует отметить два основных вида:

1. Короткие выбросы напряжения амплитудой от 10 до 100 мкВ, с частотой повторения в диапазоне 0,1-20 Гц (рисунок 4.3, а);
2. Квазигармонический сигнал с характерными амплитудами 20-200 мкВ и частотой 1-10 Гц (рисунок 4.3, б);

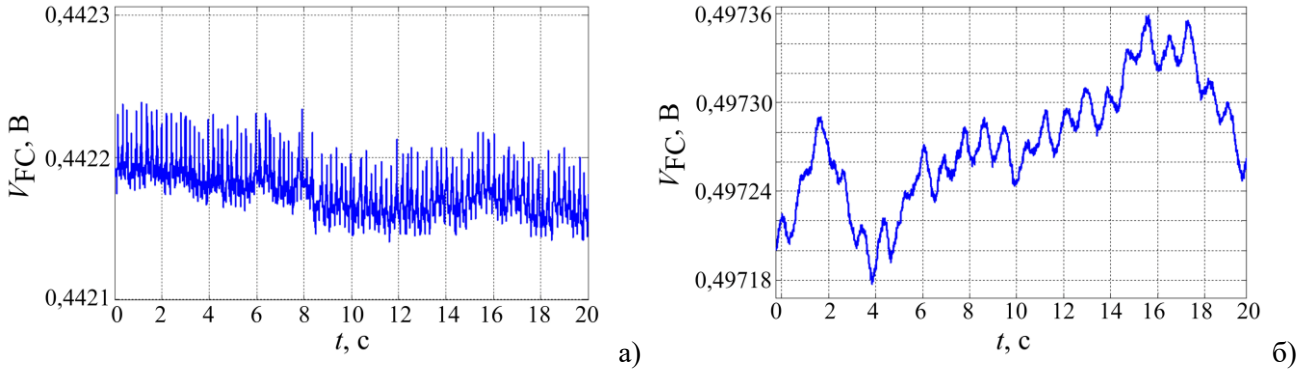


Рисунок 4.3 – Типовые электрические флуктуации с амплитудами среднего уровня, измеренные в лаборатории института *PPrime* Университета Пуатье

Экспериментальные исследования показывают, что первый тип ФСУ ТПТЭ, представляющий собой короткие выбросы, появляется при сильном увлажнении анодной области МЭБ. Продолжительная работа ТПТЭ в таком режиме вызывает снижение напряжения и повышение уровня макрофлуктуаций. Квазипериодические колебания (рисунок 4.3, б), в свою очередь, чаще возникают при недостаточной увлажненности МЭБ. При длительной эксплуатации ТПТЭ в подобном режиме уменьшаются напряжение V_{FC} и электрическая проводимость, прочность и эластичность протонообменной мембраны. Появление электрических МФ и ФСУ может быть объяснено нестационарными физическими и электрохимическими процессами в МЭБ и, в большинстве случаев, могут быть устранены путем правильного управления режимами работы ТПТЭ [333, 399-401].

МФШ, напротив, не могут быть устранены посредством выбора конкретных режимов работы ТПТЭ, поскольку имеют другую природу. Более подробно

причины возникновения, характеристики и диагностические свойства МФШ ТПТЭ будут рассмотрены в разделе 4.3.

4.2. Методы и алгоритмы оценки спектра электрических флуктуационно-шумовых процессов твердополимерного топливного элемента

Рассмотрим алгоритмы обработки спектрального анализа результатов измерения электрических шумов и флуктуаций ТПТЭ.

4.2.1. Оценка спектра случайных сигналов с компенсацией собственных шумов измерительной аппаратуры

Описанные в разделе 1.8.3 методы обеспечивают эффективную оценку спектров случайных сигналов, однако на результаты реальных измерениях сильное влияние будут оказывать собственные (внутренние) шумы измерительной аппаратуры. Рассмотрим аппаратно-программные средства уменьшения влияния шумов измерительной аппаратуры.

Для этой цели может использоваться коррелограммный метод [402] измерения СПМ шумового сигнала. Идею метода измерения поясняет функциональная электрическая схема (рисунок 4.4), которая представляет собой модифицированную схему Ван дер Зила [168]. Работа измерителя основана на использовании двухканального малошумящего усилителя, на вход которого подается сигнал объекта исследования (ОИ) $u_1(t)$. Сигнал на выходе первого канала усиления представляет собой сумму $U_1(t)+n_1(t)$, усиленного входного сигнала $U_1(t)=K\ u_1(t)$ и собственных шумов первого канала $n_1(t)$. На выходе второго соответственно присутствует сумма усиленного входного сигнала и собственных шумов второго канала $U_1(t)+n_2(t)$.

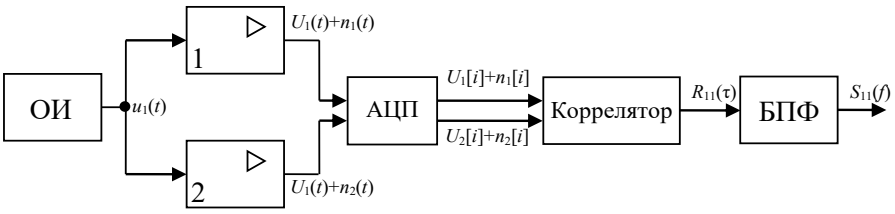


Рисунок 4.4 – Двухканальный корреляционный методы оценки спектральной плотности флуктуационно-шумового сигнала

Взаимнокорреляционная функция сигналов двух измерительных каналов находится как:

$$R(\tau) = \overline{(U_1(t) + n_1(t))(U_1(t-\tau) + n_2(t-\tau))}, \tag{4.7}$$

Предполагая, что коэффициенты усиления обоих каналов одинаковы, а их собственные шумы независимы друг от друга, выражение (4.7) можно упростить:

$$R(\tau)=\overline{U_1(t)U_1(t-\tau)+U_1(t)n_2(t-\tau)+U_1(t-\tau)n_1(t)+n_1(t)n_2(t-\tau)}= \\ =\overline{U_1(t)U_1(t-\tau)}=R_{11}(\tau), \tag{4.8}$$

здесь $R_{11}(\tau)$ – автокорреляционная функция сигнала ОИ. Равенство нулю всех взаимнокорреляционных составляющих в (4.8) кроме $R_{11}(\tau)$ следует из независимости шумов каналов измерения и ОИ. СПМ шумового сигнала ОИ находится посредством БПФ оценки корреляционной функции (4.8). Предложенный метод, основанный на совместной обработке сигналов двух измерительных каналов, позволяет существенно снизить, а в некоторых случаях сделать пренебрежимо малым искажение оценок корреляционных и спектральных характеристик случайных сигналов внутренними шумами аналогового тракта измерительного канала.

Несмотря на тот факт, что рассмотренный подход позволяет уменьшить влияние шумов измерительной аппаратуры, его использование затруднено в связи с вычислительной сложностью коррелограммных методов оценки спектральных характеристик. Для решения этой проблемы рассмотрим еще один подход к оценке спектральной плотности мощности с компенсацией влияния внутренних шумов, основанный на периодограммных методах оценки спектральных характеристик [403-407]. Идея этого метода, впервые предложенная C. Ciofi и его коллегами, поясняется схемой, представленной на рисунке 4.5.

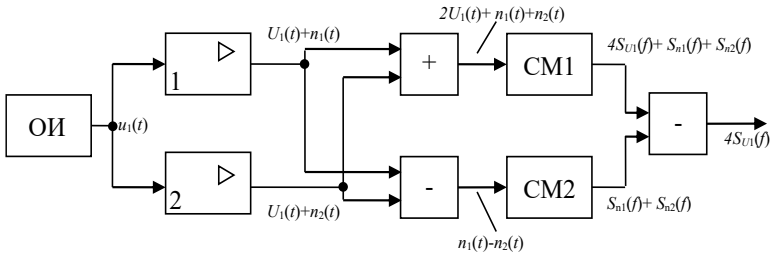


Рисунок 4.5 – Схема двухканального измерения спектра шумового сигнала на основе периодограммного метода

Аналоговая входная часть системы полностью соответствует описанному выше двухканальному корреляционному методу. Выходные сигналы первого и второго канала, представляющие собой суммы усиленных входных сигналов и собственных шумов измерительных каналов $U_1(t)+n_1(t)$ и $U_1(t)+n_2(t)$, подаются на входы суммирующего и вычитающего элементов. Суммирование и вычитание лучше реализовать в цифровой форме. При этом АЦП на схеме не показано, чтобы не перегружать рисунок. Сигнал на выходе сумматора будет равен $2U_1(t)+n_1(t)+n_2(t)$, а на

выходе вычитающего устройства $n_1(t)$-$n_2(t)$. Если вычислить спектры мощности этих сигналов, то, учитывая независимость шумов и сигнала получим два спектра:

$$2U_1(t) + S_1(t) + S_2(t) \rightarrow 4S_{11}(f) + S_{s1}(f) + S_{s2}(f), \tag{4.9}$$

$$S_1(t) - S_2(t) \rightarrow S_{s1}(f) + S_{s2}(f). \tag{4.10}$$

Вычитая спектр разностного сигнала (4.10) из спектра суммарного (4.9), получим искомую оценку спектра исследуемого шумового сигнала объекта измерения $4S_{11}(f)$.

Для проверки предложенного подхода численно синтезирован фликкер-шумовой сигнал $S_{1/f}(t)$, добавлением к которому двух слабо коррелированных белого псевдошумовых сигналов $S_{N1}(t)$ и $S_{N2}(t)$ получены сигналы $S_{1/f}(t) + S_{N1}(t)$ и $S_{1/f}(t) + S_{N2}(t)$, имитирующие выходные сигналы первого и второго каналов двухканального малошумящего усилителя соответственно. Рассмотрим оценки нормированного СПМ фликкер-шумового сигнала $S_{1/f}(t)$, полученные по ансамблю из 150 реализаций с интервалом дискретизации $\Delta t = 0{,}1$ мс и длительностью по 1 с в присутствии собственных шумов измерительной аппаратуры на основе трех различных методов (рисунок 4.6): периодограмм Уэлча (1.78); двухканального взаимнокорреляционного метода и метода двухканального измерения спектра (рисунок 4.5).

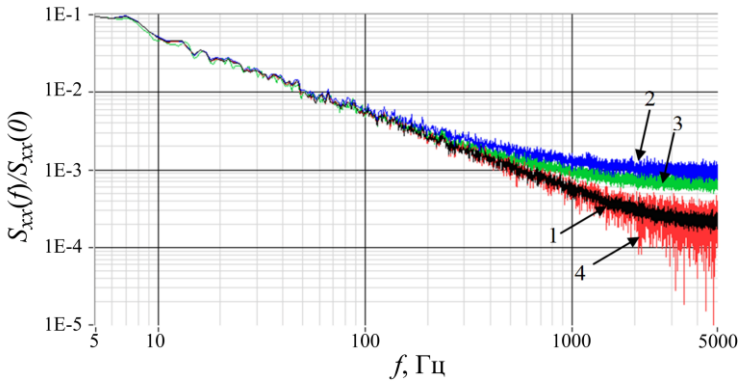


Рисунок 4.6 – Сравнение методов компенсации собственных шумов измерительной аппаратуры при оценке СПМ: 1. – истинная СПМ тестового сигнала; 2. – метод Уэлча; 3. – двухканальный взаимнокорреляционный метод; 4. – метод двухканального измерения спектра шумового сигнала

Рисунок 4.6 показывает, что метод двухканального измерения спектра шумового сигнала позволяет повысить точность оценки спектра достигая на модельном примере погрешности менее 0,2%. Для сравнения погрешности при использовании метода Уэлча и двухканального взаимнокорреляционного метода составили 1,5% и 1% соответственно. Последняя погрешность может быть уменьшена при увеличении времени измерения, однако это решение не очень выгодно при реальном применении из-за снижения оперативности.

4.2.2. Повышение точности оценки параметров электрических флуктуаций посредством уменьшения влияния наводок сетевого напряжения

В работах [144, 145, 314, 355] показано, что СПМ флуктуационно-шумовых процессов, измеряемая во время работы, позволяет оценить техническое состояние ТПТЭ, например, режимы увлажнения МЭБ, неравномерность плотности тока и другие. При этом в качестве диагностических признаков предлагается использовать оценки СПМ в трех частотных диапазонах (0,1-1; 1-10; 10-100 Гц).

Рассмотрим особенности оценки СПМ флуктуационно-шумовых процессов реальных ТПТЭ. Следует отметить, что анализируемые в данной работе сигналы получены в ходе экспериментальных исследований топливного элемента с протонообменной мембраной, изготовленной в институте *PPrime* (Пуатье, Франция). Для измерения электрических флуктуаций использовалась измерительная система на основе прецизионного измерителя *PXI*-5922 (*National Instruments*, *Inc*, США). Более подробная информация о топливном элементе и условиях эксперимента представлена в разделах 4.4.1 и 4.4.2.

Рассмотрим спектральную плотность мощности, соответствующую типовым электрическим флуктуациям ТПТЭ (рисунок 4.7, *а*). Осциллограмма получена на основе периодограмм Уэлча. Спектр оценивался с использованием оконной функции «Flat top» по 50000 отсчетов, при этом полная выборка составляла 500000 отсчетов. Анализ спектральной плотности мощности показывает, что, начиная с частоты 50 Гц, активное влияние на нее начинают оказывать электромагнитные наводки, связанные с работой сетевых питающих линий и других элементов электронной аппаратуры. При этом с ростом частоты влияние начинает сильно возрастать из-за присутствия все большего количества паразитных гармоник. Это обстоятельство оказывается основной причиной, по которой в статьях [144, 145, 314, 355] рассматриваются электрические флуктуации на частотах ниже 100 Гц. При этом в диапазоне 10…100 Гц использовались достаточно затратные, с вычислительной точки зрения, процедуры устранения наводок с частотами 50 и 100 Гц, на основе идентификации их моделей. На более высоких частотах присутствие большого количества наводок на разных частотах, в том числе и комбинационных, приводит к сложности использования стандартных способов борьбы с электромагнитными помехами.

Анализ особенностей спектральных характеристик электромагнитных наводок показывает, что они существенно отличаются от спектральных характеристик анализируемого электрического шума по двум параметрам: они узкополосны

(сосредоточены вблизи одной частоты) и имеют высокую амплитуду. В связи с этим возникает идея обнаружения всех составляющих спектра, существенно отличающихся от соседних по частоте составляющих, и необходимость убрать их из рассмотрения при анализе спектральных и энергетических характеристик ТПТЭ. При этом до частот порядка 1 кГц требуется сравнивать амплитуды гармоник наводок с фликкер-шумовыми составляющими, а на более высоких частотах – с белым шумом.

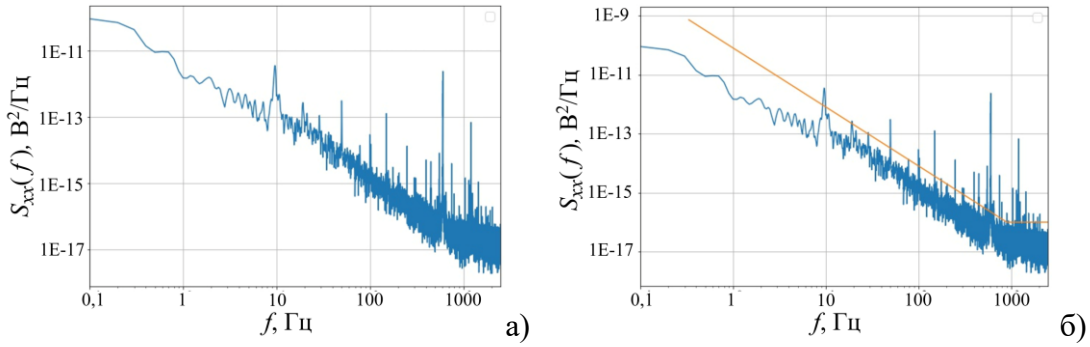


Рисунок 4.7 – Типовые спектры флуктуационно-шумовых процессов ТПТЭ

Можно исключить спектральные составляющие, удовлетворяющие условию:

$$S(f) > \max\left(\alpha_{\text{пор}} / f^2, \sigma_{\text{пор}}\right), \tag{4.11}$$

где $\alpha_{\text{пор}}$, $\sigma_{\text{пор}}$ – предельные показатели для фликкер и белого шумов. Пример графического представления условий (4.20) показан на рисунке 4.7, *б*.

Для практической реализации предложенного подхода требуются рекомендации для нахождения величин параметров $\alpha_{\text{пор}}$, $\sigma_{\text{пор}}$. Рассмотрим зависимость (рисунок 4.8, *а*) СКН флуктуаций в диапазоне частот 100…1000 Гц $\sigma_{100\ldots1000}$ от величины порога $\alpha_{\text{пор}}$. Данная зависимость имеет монотонно возрастающий характер. Для более подробного анализа поведения $\sigma_{100\ldots1000}$ исследуем ее зависимость (рисунок 4.8, *б*) от количества точек N, оставшихся после процедуры пороговой обработки (4.20). Здесь выделяются три участка: 1) участок резкого начального роста; 2) участок линейного возрастания; 3) участок повышенного роста в области больших значений порога. Выбирать величину порога, соответствующего первым двум участкам, нецелесообразно, поскольку при этом из рассмотрения удаляется большое количество точек, связанных с флуктуационными процессами в ТПТЭ. Третий участок обусловлен проникновением гармоник, обусловленных наводками. Таким образом, целесообразно брать величину порога $\alpha_{\text{пор}}$, соответствующую началу участка отклонения от линейного возрастания. В нашем случае эта величина - $0{,}8 \cdot 10^{-10}$ В²·Гц. Аналогично определяется величины порога $\sigma_{\text{пор}}$.

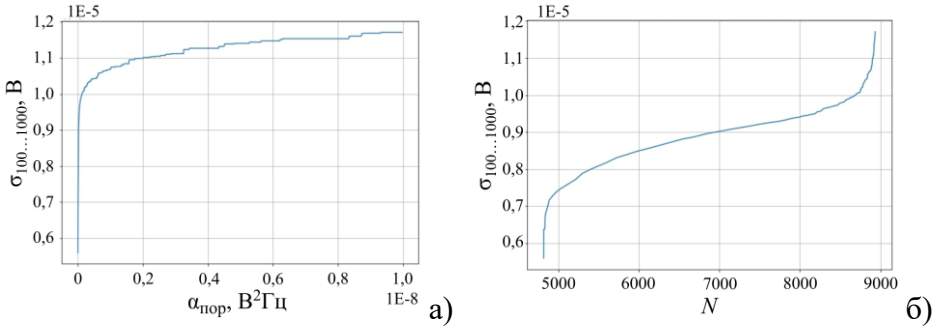


Рисунок 4.8 – Зависимость СКО электрического шума от величины порога (а) и от количества точек, оставшихся после пороговой обработки (б)

По результатам проведенного исследования [408] оценки энергетических характеристик электрических флуктуаций, предложенный подход позволяет уменьшить погрешность оценки среднеквадратического напряжения электрических флуктуаций в диапазонах 0,1…1 кГц и 1…10 кГц более чем на 40 %. Другими словами, этот подход обеспечивает точность оценки, позволяющую использовать высокочастотные составляющие спектра флуктуаций ТПТЭ в системах технической диагностики. Оценка энергетических характеристик высокочастотных составляющих спектра может проводиться быстрее, поскольку требуется меньше времени для накопления необходимой статистики. Кроме того, во многих работах отмечается, что энергетические характеристики высокочастотных составляющих флуктуаций стабильнее низкочастотных составляющих. Другими словами, использование высокочастотных составляющих позволит увеличить информативность систем контроля и диагностики, а также повысить их оперативность и надежность.

Малая величина и диапазон частот, совпадающий с диапазоном мощных электромагнитных помех от сетей электропитания, уменьшают точность определения параметров электрических флуктуаций и, как следствие, снижают достоверность результатов диагностики. Предлагается оригинальная методика уменьшения влияния электромагнитных наводок на основе использования методики обнаружения гармоник электромагнитных наводок и их исключения из анализа электрических флуктуаций. Предложенная методика позволяет увеличить точность измерения среднеквадратического напряжения электрических флуктуаций в диапазонах частот свыше 100 Гц более чем на 40 %, что сделает возможным использование для систем диагностики и контроля ТПТЭ параметров шумового сигнала в частотном диапазоне свыше 100 Гц. Предложенный подход может найти применение при разработке перспективных систем диагностики и управления рабочими режимами ТПТЭ, а также при разработке средств диагностики других типов ЭХИТ [409].

4.2.3. Спектральный анализ Прони и последовательность ранжированных амплитуд для исследования и количественного сравнения флуктуационно-шумовых сигналов

Важным вопросом при исследовании флуктуационно-шумовых сигналов является измерение их изменений во времени для оценки поведения системы и выявления временных трендов или отклонений характеристик от номинальных. Сложность этой задачи обусловлена малостью изменений и сложным характером наблюдаемых флуктуационно-шумовых сигналов. Для решения этой задачи будем использовать подход, основанный на спектральном анализе Прони. Рассмотрим несколько важных для понимания этого подхода моментов. Под идеальным экспериментом будем понимать отклик объекта исследования, измеряемый в течение интервала времени T, который воспроизводится при каждом измерении с неизменной точностью. Если $Pr(x)$ обозначить измеренную функцию отклика, то с математической точки зрения она должна удовлетворять следующему соотношению:

$$y_m(x) \cong \Pr(x + m \cdot T_x) = \Pr(x + (m-1) \cdot T_x), \;\; m = 1,2,...,M \;, \tag{4.12}$$

где x – внешняя управляющая переменная, T_x – «период» эксперимента, выраженный в единицах x. Если $x = t$ является переменной времени, то $T_x = T$ совпадает с традиционным определением периода. Решение этого функционального уравнения хорошо известно и в случае дискретного сигнала $x = x_j$, j=1, 2,…,N совпадает с сегментом ряда Фурье:

$$Pr(x) = A_0 + \sum_{k=1}^{K>>1} \left[Ac_k \cos\left(2\pi k \frac{x}{T_x} \right) + As_k \sin\left(2\pi k \frac{x}{T_x} \right) \right]. \tag{4.13}$$

Здесь умышленно представлен сегмент ряда Фурье, поскольку реальные измерительные сигналы, обрабатываемые в цифровой технике, всегда дискретны, а число мод K ограничено. Конечное число K выбирается из условия, что оно достаточно для подгонки экспериментальных данных выражением (4.13) с заданной точностью. Однако следует отметить, что условие «идеального» эксперимента не может быть выполнено. Для реальных данных может использоваться менее строгое соотношение:

$$\begin{aligned} &F(x + mT_x) = a_m F(x) + b_m, \; m = 1,2,...,M, \\ &F(x) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^{M} F(x + mT_x), \end{aligned} \tag{4.14}$$

где параметры a_m и b_m – действительные коэффициенты, зависящие от номера текущего измерения m, M – общее количество измерений. Общее решение функционального

уравнения (3.27) представлено в работе профессора Р.Р. Нигматуллина [410] и не рассматривается в этой работе. Предположим, что начальное измерение совпадает со средним измерением $F(x)$ и рассмотрим зависимости вида:

$$F(x+mT_x)=f(F(x)). \tag{4.15}$$

Для сильно коррелированных измерений эта зависимость должна быть близка к линейной, для которой мы можем оценить коэффициенты наклона и смещения:

$$Sl_m=slope(F(x),F(x+mT_x))\equiv a_m, b_m=intercept(F(x),F(x+mT_x)). \tag{4.16}$$

Распределение смещений b_m в нашем случае не имеет важного значения и не рассматривается далее. Расположив коэффициенты наклона в убывающем порядке ($Sl_1>Sl_2>\ldots>Sl_M$), получим последовательность ранжированных амплитуд (ПРА), позволяющую характеризовать качество выполненных измерений. ПРА по отношению к среднему значению может быть разделена на две в общем случае неравные по количеству элементов части (ветви): "up" и "down". Целесообразно рассматривать эти две части отдельно друг от друга. В работах Р.Р. Нигматуллина [411, 412] предложено описывать ветви комбинацией степенных функций:

$$Y(x)=A_0+A_1x^{\nu_1}+A_2x^{\nu_2},\ x\equiv m\in[1,M], \tag{4.17}$$

коэффициенты которой могут быть найдены на основе метода собственных координат [410, 413], позволяющего уменьшить вычислительную сложность задачи идентификации дробно-степенных показателей ν_1, ν_2.

В случае «идеального» эксперимента все наклоны (4.16) должны быть равны единице, а для «реальных» – находиться в диапазоне между наклонами ветвей "up" ($1+\Delta_{up}$) и "dn" ($1-\Delta_{dn}$). Такой эксперимент может характеризоваться размахом:

$$Rs=\max("up")-\min("dn")=\Delta_{up}+\Delta_{dn}\equiv\Delta_{Rs}. \tag{4.18}$$

Для хорошо воспроизводимых измерений эта величина должна иметь минимальное значение и может использоваться для количественного сравнения различных устройств или режимов работы (технического состояния) одного и того же устройства. Дополнительно, для этой цели могут использоваться 10 параметров, характеризующих две ветви ПРА, полученные в результате компьютерной подгонки функции (4.17). Кроме того, может быть построена еще одна ПРА на основе разности между максимальным и минимальным элементом каждого измерения (размахом):

$$Rmx_m=\max(F(x+mT_x))-\min(F(x+mT_x))\equiv\Delta_{Rmx}. \tag{4.19}$$

ПРА, вычисленная для этой случайной функции, может рассматриваться как дополнительное распределение, которое также может быть обработано указанными выше методами. Для тестирования предложенных алгоритмов анализа был проведен эксперимент по количественному сравнению внутренних электрических флуктуаций АЦП. Выбор такого устройства как АЦП обусловлен тем, что он является ключевым компонентом большинства современных измерительных систем. Все рассмотренные в этом разделе приемы и алгоритмы могут применяться для исследования других типов систем, в том числе для анализа флуктуационно-шумовых сигналов ТПТЭ.

Проведем исследование внутренних шумов АЦП *NI PXIe*-6368 компании *National Instruments, Inc*. Этот АЦП имеет 16 параллельных дифференциальных аналоговых входов с разрешением 16 бит. Максимальная частота дискретизации составляет 2 МГц на канал. Традиционно полагают, что все каналы АЦП равнозначны и приблизительно эквивалентны друг другу. Однако, очевидно, что качество каждого отдельно канала может отличаться из-за разбаланса входных каскадов, дефектов паянных соединений и других случайных и неуправляемых причин. Традиционные подходы не позволяют количественно оценить различия между флуктуационными характеристиками различных каскадов. Рассмотрим возможность оценки близости параметров каналов на основе предложенных подходов и возможности использования предложенных оценок в качестве критерия качества АЦП.

Таким образом, сформулируем цель этого раздела как экспериментальное исследование возможности применения предложенного подхода для сравнения каналов АЦП в различных режимах работы. Для этой цели использовались две схемы регистрации внутренних флуктуаций АЦП для двух различных конфигураций: короткозамкнутые входы без соединения с корпусом и с соединением с ним. Обе конфигурации используют соединительный блок SCB-68A и обеспечивают различие в режимах работы входных каскадов АЦП. Основываясь на общих представлениях о работе АЦП, следует ожидать, что вторая конфигурация обеспечивает более стабильные флуктуационные характеристики, например, из-за большей устойчивости к электромагнитным наводкам. Однако, следует отметить, что экспериментальная установка размещалась в экране для уменьшения внешних наводок.

Измерения были проведены при коротком замыкании на всех входах АЦП для предотвращения влияния внешних по отношению к АЦП элементов на результаты анализа. Однако, это не должно рассматриваться как ограничение рассматриваемого метода. Все описываемые подходы могут очевидно использоваться при других типах

сигналов и конфигурации входных каскадов. Измерения проводились последовательно для всех 16 каналов с частотой дискретизации 1 МГц. Сигнал каждого канала измерялся в течение 0,1 с. Измерения повторялись по 100 раз с периодом T равным 1 мин для кратковременных измерений и 50 мин для длительных измерений. Таким образом, исследовались четыре разных режима: кратковременные и долговременные измерения для первой и второй конфигурации АЦП. Продолжительность кратковременных измерений составляла 100 мин, а долговременных – 83 часа.

В начале посмотрим описание одного режима с помощью предложенных подходов, а потом уже покажем, как можно осуществлять сравнение режимов между собой. Анализ последовательных измерений флуктуаций первого канала АЦП показывает, что высокочастотные флуктуации разрушают «память» между измерениями, что проявляется в виде отсутствия сильных корреляций. После формирования ПРА, устранения постоянной составляющей и интегрирования получим кумулятивные кривые, изображенные на центральной части рисунка 4.9. При построении этих зависимостей по отношению к среднему измерению согласно (4.15) получим сильно коррелированные кривые, представленные в правой части рассматриваемого рисунка. В этом случае высокочастотные флуктуации были подавлены и кривые приобретают вид близкий к линейной зависимости.

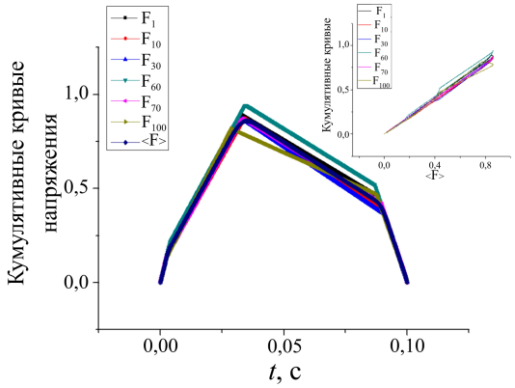


Рисунок 4.9 – Интегралы последовательностей ранжированных амплитуд для примеров последовательных измерений шумов АЦП и их зависимости типа (4.15)

Рассмотрим распределение наклонов этих зависимостей относительно среднего измерения типа (4.15). Распределение коэффициентов наклона, вычисленных на основе выражения (4.24), для всех 100 измерений и их ПРА показаны на рисунке 4.10, а. При этом среднее значение равно 1. Разделим распределение наклонов (рисунок 4.10, а) по среднему значению и осуществим компьютерную подгонку ветвей "up" и "dn" на основе линейной комбинации степенных зависимостей (4.17). Все полученные в результате подгонки коэффициенты и оценки точностей представлены на рисунке

4.10, б. Максимальная величина размаха этого распределения равна Rsl=0,23734. Величина скачка между ветвями составляет 58(up)-42(dn)=16 точек.

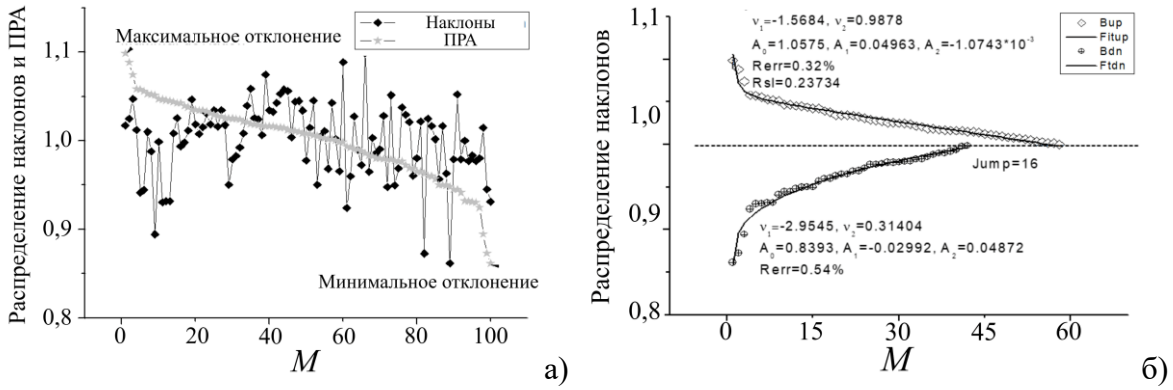


Рисунок 4.10 – Распределение коэффициентов наклона (4.24) и их ПРА (а); ветви "up" и "dn" ПРА наклонов (4.24) и результаты их компьютерной подгонки (б)

Рассмотрим подробнее вопрос сравнения характеристик при четырех разных режимах работы АЦП: 1. Кратковременные измерения с первой конфигурацией 16ch_wgr_shtm; 2. Кратковременные измерения со второй конфигурацией 16ch_gr_shtm; 3. Долговременные измерения с первой конфигурацией 16ch_wgr_lgtm; 4. Долговременные измерения со второй конфигурацией 16ch_gr_lgtm.

Для количественного сравнения этих режимов работы АЦП предлагается следующий алгоритм, включающий в себя пять основных этапов:

S1. Составление распределения коэффициентов наклона (4.24) для заданного количества измерений M, которое выбирается исходя из условия достаточности. Во многих практических случаях можно задаться числом M=100.

S2. Составление ПРА в форме упорядоченной последовательности измерений.

S3. Формирование двух ветвей ("up" и "dn") путем разбиения ПРА на две части по их среднему значению. Для распределений коэффициентов наклона соответствующее среднее значение равно 1. Наиболее важный количественный параметр, позволяющий характеризовать четыре рассматриваемых режима работы, определяется выражением (4.18), рассмотрим его изменение (рисунок 4.11, а). Минимальное значение этого параметра можно связать с качеством анализируемого канала. Если этот параметр имеет большие значения, это означает, что качество работы рассматриваемого канала низкое. Анализ рисунка 4.11 показывает, что процедура соединения с корпусом имеет первостепенное значение. Для одних и тех же каналов эта процедура уменьшает разброс характеристик и увеличивает качество работы каналов.

S4. После компьютерной подгонки ветвей "up" и "dn" могут быть найдены параметры функции (4.17), которые дают десять дополнительных параметров (по пять на каждую

ветвь) для количественного описания случайной последовательности. В этом разделе мы опустим рассмотрение использования этих параметров, чтобы не перегружать этот раздел большим количеством дополнительных рисунков и таблиц.

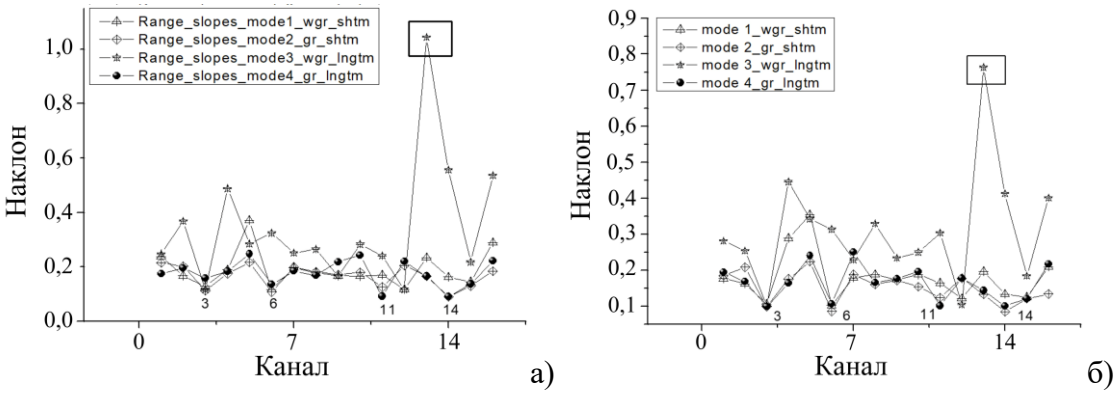


Рисунок 4.11 – Распределение размахов, вычисленных на основании коэффициентов наклона (а) и размахов Δ_{Rmx} (б)

S5. Если требуется, можно повторить указанные выше этапы для другого распределения, связанного с распределением размахов (4.19). Результаты этого анализа, представленные на рисунке 4.11, показывают: (a) соединение с корпусом позволяет уменьшить разбросы в обоих случаях; (b) увеличение времени измерения приводит к увеличению исследуемых параметров; (c) использование соединения с корпусом позволяет увеличить стабильность при долговременных измерениях. В обоих случаях «лучшими» каналами являются 3, 6, 11, 14.

Предложенный алгоритм позволяет обнаруживать изменения флуктуационно-шумовых характеристик для последующего выявления диагностических связей с техническим состоянием системы или сравнивать несколько систем в одних и тех же рабочих режимах. Высокая чувствительность предложенного метода позволяет ожидать эффективного его применения для оценки параметров и выявления долговременных трендов флуктуационно-шумовых характеристик ТПТЭ.

4.3. Диагностический потенциал флуктуационно-шумовых процессов твердополимерных топливных элементов

4.3.1. Электрические флуктуационно-шумовые процессы твердополимерного топливного элемента и их диагностические свойства

Как было отмечено, стабильность и эффективность работы ТПТЭ существенно зависят от технического состояния и параметров рабочих режимов: электрической рабочей точки, давления, увлажненности и расхода газообразных реагентов, температуры МЭБ. При этом техническое состояние и режимы функционирования

могут меняться при эксплуатации ТПТЭ как плавно [366], так и скачкообразно [414]. Поэтому для обеспечения необходимой стабильности и продолжительности работы ТПТЭ актуальной является задача разработки надежных методов раннего обнаружения и прогнозирования неисправностей и некорректных режимов функционирования в реальном времени. Рассмотрим возможность использования для решения этой задачи информационных диагностических свойств флуктуационно-шумовых сигналов ТПТЭ.

Обзор, проведенный в Главе 1, убедительно показывает, что электрические шумы и флуктуации присущи любой электрохимической системе, а их информационные свойства широко применяются для исследования, контроля и диагностики таких систем, например, для исследования процессов коррозии металлических пленок и электродов, контроле качества нанесения пассивационных покрытий, оценке состояния заряда первичных и вторичных гальванических элементов и т.д. Особенностью флуктуационно-шумовых измерений является отсутствие каких-либо возмущений и нарушений режимов работы исследуемой системы.

Неотъемлемым атрибутом процесса функционировании ТПТЭ являются случайные изменения (флуктуации) параметров его внутренних физико-химических процессов. Непостоянство процессов поддержания водного баланса МЭБ, температуры ячейки и давления реагентов проявляется во флуктуациях сопротивления протонообменной мембраны, скоростей переноса зарядов посредством электрохимической реакции и диффузии, толщины двойного электрического слоя [144, 145, 150, 313, 314, 355, 356, 401]. Такие флуктуации вызывают стохастические изменения импеданса ТПТЭ $\delta Z_{FC}(\omega,t)$, проявляющиеся во флуктуациях электрического тока δI и напряжения δV ТПТЭ (рисунок 4.12).

Предварительный анализ показывает, что статистические параметры электрических флуктуаций обладают информационными свойствами, позволяющими на их основе решать задачи контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы и технического состояния протонообменной мембраны, газодиффузионного и каталитического слоев ТПТЭ.

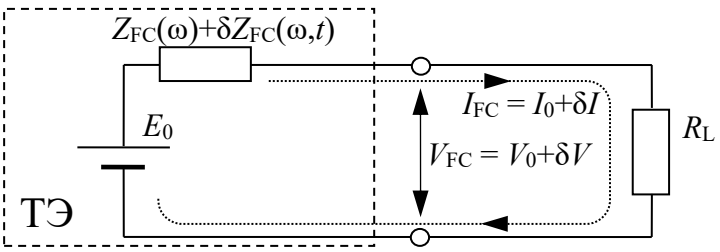


Рисунок 4.12 – Электрические флуктуаций тока и напряжения ТПТЭ

Электрические шумы, обусловленные присутствием в объекте измерения тепловых, дробовых, генерационно-рекомбинационных и фликкер шумов, имеют более сложную связь с техническим состоянием ТПТЭ, поскольку с одной стороны, их характеристики будут зависеть от конкретных рабочих процессов, а с другой они будут изменяться под воздействием внутреннего импеданса ТПТЭ.

4.3.2. Диагностическая связь характеристик электрического шума с неравномерной плотностью тока

Режимы работы с неравномерным распределением плотности тока существенно уменьшают надежность и ускоряют процессы деградации ТПТЭ. При этом само неравномерное распределение может вызываться другими неисправностями, такими как деградация катализатора или мембраны, неравномерное распределение реагентов.

Экспериментальные результаты различных независимых исследовательских групп [144, 152, 415] позволяют утверждать, что электрические шумы и флуктуации ТПТЭ имеют фликкер-шумовую составляющую, преобладающую в низкочастотной области спектра. Предположим, что СПМ фликкер-шума может быть описана феноменологической формулой Хоуге [171-173]:

$$S_I(f) = \frac{\alpha_H \cdot I_0^2}{N \cdot f^{\gamma}}, \tag{4.20}$$

где I_0 – электрический ток, α_H – параметр Хоуге, N – число носителей заряда, γ – дробно-степенной показатель.

Представим плотность тока в виде функцию декартовых координат $j(x,y)$ (рисунок 4.13). Если разделить поверхность мембраны на малые прямоугольные участки $\Delta S=\Delta x\Delta y$, то через такой участок с координатами $(i\Delta x, j\Delta y)$ протекает ток:

$$I_{i,j} = j(i\Delta x, j\Delta y)\Delta S, \tag{4.21}$$

формирующий фликкер-шумовую компоненту:

$$s_I(f, i\Delta x, j\Delta y) = \frac{\alpha_H j^2(i\Delta x, j\Delta y)(\Delta S)^2}{C \cdot \Delta S \cdot h \cdot f^{\gamma}}, \tag{4.22}$$

где C – концентрация протонов в мембране, h – толщина мембраны.

Достаточно обосновано пренебречь корреляцией между токовыми фликкер-шумами в различных участках ΔS, тогда СПМ полного фликкер-шумового токового сигнала можно оценить как сумму отдельных спектральных плотностей:

$$S_I(f) = \sum_{j=0}^{N_y}\sum_{i=0}^{N_x} s_I(f, i\Delta x, j\Delta y) = \sum_{j=0}^{N_y}\sum_{i=0}^{N_x} \frac{\alpha_H j^2(i\Delta x, j\Delta y)\Delta S}{C \cdot h \cdot f^{\gamma}}. \tag{4.23}$$

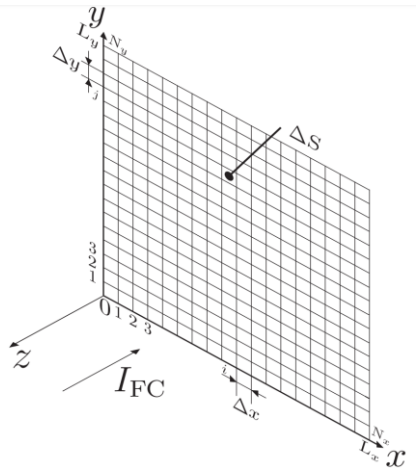


Рисунок 4.13 – Разбиение плоскости мембраны на элементарные участки ΔS

При $\Delta S \to 0$, выражение (4.23) преобразуются в поверхностный интеграл:

$$S_I(f) = \int_S \frac{\alpha_H j^2(x,y)}{C \cdot h \cdot f^\gamma} dS, \tag{4.24}$$

где S – площадь поверхности мембраны ТПТЭ. Если доля α поверхности S блокируется для протекания электрического тока, например при перегреве или дефектах мембраны, ограничении доступа реагентов из-за конденсата. Предположим, что полный ток ТПТЭ I_0 равномерно распределен равномерно по оставшейся активной поверхности мембраны S_e=(1-α)S, то плотность тока плотность тока можно оценить как

$$j(x,y) = I_0 / S_e = I_0 / (1-\alpha)S, \tag{4.25}$$

где $\alpha = 1\text{-}S_e/S$ – коэффициент блокировки поверхности мембраны. В этом случае СПМ токового шума, можно оценить как:

$$S_I(f) = K(\alpha)\frac{\alpha_H I_0^2}{N \cdot f^\gamma}, \tag{4.26}$$

где $K(\alpha)$=1/(1-α). Другими словами, при частичной блокировке поверхности мембраны ТПТЭ, работающего в гальваностатическом режиме при токе I_0 СПМ фликкер-шума, возрастает в $K(\alpha)$ раз.

В Главе 1 было показано, что зависимость СПМ фликкер-шума от среднего тока может отличаться от квадратичной. Рассмотрим более общий случай формулы Хоуге:

$$S_I(f) = \alpha_H \cdot I_0^\mu / N \cdot f^\gamma. \tag{4.27}$$

В этом случае формула (4.24) изменится следующим образом:

$$S_I(f) = \int_{S_0} \frac{\alpha_H j^\mu(x,y)}{C \cdot h \cdot f^\gamma} dS. \tag{4.28}$$

Подставив выражение для плотности тока (4.25), получим оценку СПМ фликкер-шума:

$$S_I(f) = K(\alpha,\mu)\frac{\alpha_H I_0^{\mu}}{N \cdot f^{\gamma}} = K^{\mu-1}(\alpha)\frac{\alpha_H I_0^{\mu}}{N \cdot f^{\gamma}}, \quad (4.29)$$

где коэффициент увеличения СПМ фликкер-шумовой компоненты $K(\alpha,\mu)$ равен:

$$K(\alpha,\mu) = 1/(1-\alpha)^{\mu-1}. \quad (4.30)$$

Таким образом, для обнаружения снижения эффективности мембраны возможно использовать методику, включающую в следующие этапы: 1. Измерение спектральной мощности электрических флуктуаций в номинальном режиме работы $S_{I0}(f)$; 2. Измерение спектральной мощности электрических флуктуаций в текущем режиме работы $S_I(f)$; 3. Вычисление коэффициента увеличения СПМ:

$$K = \frac{1}{f_в - f_н}\int_{f_н}^{f_в}\frac{S_I(f)}{S_{I0}(f)}df, \quad (4.31)$$

где $f_в, f_н$ – верхняя и нижняя граница анализируемого частотного диапазона;

4. Сравнение вычисленного коэффициента K с пороговым значением:

$$K > K_{пор}(I_0,\mu,\alpha_{пор}); \quad (4.32)$$

Если условие (4.22) верно, формируется сообщение о критическом режиме работы из-за превышения доли блокированной поверхности α. Иначе, формируется сообщение о нормальном режиме работы. Осуществляется переход к п. 2.

Анализ полученных зависимостей (рисунок 4.14) и выражений (4.29), (4.30) показывает, что любая неравномерность распределения электрического тока должна приводить к увеличению фликкер-шумовой составляющей электрического шума.

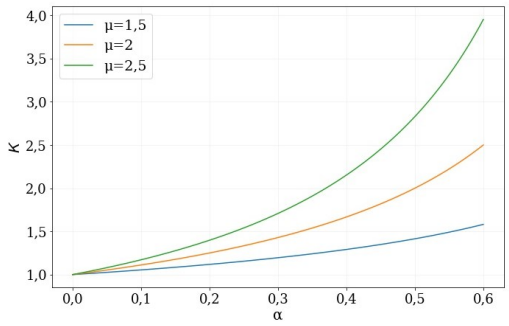


Рисунок 4.14 – Зависимость коэффициента K от доли α блокированной площади мембраны для разных степенных показателей μ

Рассмотрим этот вывод еще на одном примере. Пусть ТПТЭ имеет однозаходные змеевидные газотранспортные каналы (рисунок 1.7) длиной L и шириной w_c. Из-за расхода кислорода с катодной стороны из-за электрохимических реакций, его концентрация будет уменьшаться по мере удаления от начала канала. При достаточно большой длине канала может возникнуть дефицит окислителя, приводящий к уменьшению плотности тока. Недостаток или избыток водорода целесообразно

определять через стехиометрическое соотношение λ. При λ=1 весь кислород расходуется в ячейке ТПТЭ и на выходе наблюдается нулевая концентрация водорода и нулевой электрический ток. При этом основная часть кислорода будет расходоваться на начальном участке газотранспортных каналов, а большая часть активной поверхности МЭБ практически не будет осуществлять вклад в формирование результирующего электрического тока. Неравномерное распределение плотности тока вдоль газотранспортных каналов может быть описано следующим соотношением [416, 417]:

$$j(z) = \bar{j} \cdot K_{\lambda} \left(1 - 1/\lambda\right)^{z/L}, \tag{4.33}$$

где $\bar{j}$ – средняя плотность тока, z –расстояние от начала газотранспортного канала,

$$K_{\lambda} = -\lambda \ln\left(1 - 1/\lambda\right), \tag{4.34}$$

Легко показать, что полный ток ТПТЭ I_0 равен

$$w_c \int_0^L j(z)dz = w_c \cdot L \cdot \bar{j} = I_0. \tag{4.35}$$

При равномерном покрытии поверхности мембраны газотранспортными каналы поверхностный интеграл (4.28) представить криволинейным

$$S_I(f) = \int_L \frac{\alpha_H w_c j^{\mu}(x,y)}{C \cdot h \cdot f^{\gamma}} dl = \int_0^L \frac{\alpha_H w_c j^{\mu}(z)}{C \cdot h \cdot f^{\gamma}} dz. \tag{4.36}$$

Интеграл (4.36) с учетом распределения (4.34) позволяет оценить спектральную плотность фликкер-шумовой составляющей:

$$S_I(f) = \frac{\alpha_H w_c \bar{j}^{\mu} L}{Ch\mu f^{\gamma}} \frac{\left(-\lambda \ln\left(1 - 1/\lambda\right)\right)^{\mu}}{\ln\left(1 - 1/\lambda\right)} \left(\left(1 - 1/\lambda\right)^{\mu} - 1\right). \tag{4.37}$$

Соотношение (4.35) и оценка числа носителей заряда $N = Chw_cL$ позволяют представить (4.37) в следующем виде

$$S_I(f) = V(\lambda,\mu) \frac{\alpha_H \cdot I_0^{\mu}}{N \cdot f^{\gamma}}, \tag{4.38}$$

$$V(\lambda,\mu) = \left(\left(1 - 1/\lambda\right)^{1/\mu} - 1\right)\left(-\lambda \ln\left(1 - 1/\lambda\right)\right)^{\mu} / \ln\left(1 - 1/\lambda\right). \tag{4.39}$$

Рисунок 4.15 показывает, что дефиците окислителя (λ<2) возрастает мощность фликкер-шума. Так при $\lambda = 1{,}1$ коэффициент увеличения СПМ может достигать величины 1,88 при $\mu = 2{,}5$. Как и в предыдущем случае причиной роста СПМ флуктуационной компоненты является неравномерность распределения электрического тока по поверхности мембраны. При этом для обнаружения

критических режимов работы может быть использована методика аналогичная приведенной выше для случая блокировки части поверхности мембраны.

Очевидно, что любая причина неравномерности плотности электрического тока будет приводить к росту фликкер-шума ТПТЭ. Следовательно, по характеристикам таких сигналов возможно обнаружение неравномерной плотности тока. Данное информационное свойство является очень важным для организации систем контроля технического состояния ТПТЭ, поскольку неравномерное распределение значительно снижает стабильность работы и ускоряет процессы деградации [417].

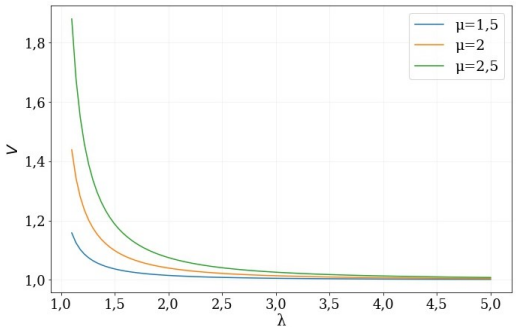


Рисунок 4.15 – Зависимость коэффициента V от стехиометрического соотношения λ

При этом может быть предложена методика обнаружения критических режимов неравномерного распределения тока, включающая в себя следующие этапы: 1. Измерение спектра электрических флуктуаций в текущем режиме работы $S_I(f)$; 2. Обнаружение превышения спектром номинального значения во всем рассматриваемом диапазоне частот $S_I(f) > S_{I0}(f)$; 3. Определение показателя превышения спектра относительно номинального $K = S_I(f_0) / S_{I0}(f_0)$ на заранее заданной частоте f_0 в среднечастотной области спектра; 4. Сравнение вычисленного коэффициента с первым пороговым значением $K > K_{\text{пор1}}$. Если условие истинно, то принятие решения о наблюдении неравномерного распределения тока; 5. Сравнение вычисленного коэффициента со вторым пороговым значением $K > K_{\text{пор2}}$. Если условие истинно, то принятие решения о критическом режиме неравномерного распределения тока.

4.3.3. Чувствительность электрических флуктуаций к процессам конденсации и испарения воды в мембранно-электродном блоке

Электрические флуктуации тока или напряжения ТПТЭ могут наблюдаться даже во время его функционирования при неизменных рабочих условиях. При этом можно выделить следующие основные источники электрических флуктуаций:

1. Нестабильность потоков топлива и окислителя из-за неидеальности систем управления расходом;
2. Пульсации потоков газов из-за турбулентностей, возникающих на

неоднородностях газотранспортных каналов;

3. Флуктуации стехиометрических соотношений;

4. Флуктуации эффективной поверхности и активности катализатора;

5. Нестационарные процессы конденсации и испарения воды;

6. Процессы эвакуации конденсата и блокировки им газовых потоков.

Влияние факторов 1-3 может быть существенно снижено при правильной организации систем подачи реагентов. Четвертый фактор приводит к долговременным трендам, уменьшению электрических характеристик ТПТЭ и, как было показано в предыдущем разделе, может потенциально обнаруживаться при обработке фликкер-шумовой составляющей электрических шумов. Частично влияние этого и пятого фактора может быть уменьшено путем очистки топлива и окислителя, а также корректных процессов увлажнения. Фактор 6 становится существенным в случае больших размеров конденсированных капель и высоких скоростей газовых потоков [418]. В процессе выдувания, капля становится более плоской, а ее диаметр в месте контакта с поверхностью электрода увеличивается:

$$d_d = K' c_D \,\mathrm{Re}^2, \tag{4.40}$$

здесь c_D – коэффициент сопротивления, K' – размерный коэффициент, [мкм], Re – число Рейнольдса.

Рассмотрим подробнее источник электрических флуктуаций, обусловленный процессами испарения и конденсации в МЭБ (фактор 5), которые могут приводить к образованию капель воды в МЭБ, затрудняющих доставку реагентов к катализатору. Площадь поверхности, заблокированной каплей с характерный размером d, приближенно оценивается как:

$$S_b = \pi d^2 / 4. \tag{4.41}$$

Изменение во времени площади заблокированной поверхности будет приводить к изменению электрического тока:

$$\delta I_{FC}(t) = k S_b(t), \tag{4.42}$$

где k – коэффициент пропорциональности. В работе [418] выявлена эмпирическая зависимость роста диаметра капли при конденсации воды в МЭБ ТПТЭ:

$$D(t) = 0,62 t^{0,1}, \tag{4.43}$$

здесь t – время, [с]; D – мгновенное значение диаметра капли, [мм]. Измерение проводилось в течении 40 с при скорости потока газа 4,25 м/с. На основе зависимостей (4.42) и (4.43) оценим изменение электрического тока:

$$\delta I_{FC}(t) = 0,0961 k \pi t^{0,2}. \quad (4.44)$$

Предположим, что в более общем случае, изменения электрического тока при конденсационном росте капель воды могут быть описаны следующей формулой:

$$\delta I_{FC}(t) = a t^{\gamma}, \quad (4.45)$$

где a – размерный коэффициент, γ – дробно-степенной параметр.

Для каждого конкретного режима работы процессы конденсации и испарения в МЭБ будут происходить одновременно. Результат совместного действия этих двух процессов приводит к тому, что изменение диаметра можно как:

$$D(t) = a_0 t^{\Delta\psi} = a_0 t^{\alpha-\beta}, \quad (4.46)$$

где α и β – дробно-степенные параметры соответствующие процессам конденсации и испарения соответственно. Учитывая формулу связи диаметра и блокируемой поверхности (4.41), получим оценку изменения электрического тока:

$$\delta I_{FC}(t) \sim k \pi a_0^2 t^{2\Delta\psi} / 2. \quad (4.47)$$

Наличие в МЭБ и газотранспортных каналах большого количества капель воды различных размеров (предполагаем, большая часть из которых имеет малый размер) приводит к тому, что конденсации и испарения приводят к появлению электрических флуктуаций со сложной структурой. Используя таблицу стандартных интегральных преобразований [419], можем оценить спектральную характеристику флуктуационных изменений электрического тока:

$$\delta F_{I_{FC}}(j\omega) = A_0 \Gamma(1 + 2\Delta\psi) / (j\omega)^{1+2\Delta\psi}, \quad (4.48)$$

где Г – гамма-функция, A_0 – коэффициент пропорциональности, и Δψ=α-β. Поэтому СПМ флуктуаций, соответствующих процессам конденсации и испарения:

$$S_I(\omega) \sim \left|\delta F_{I_{FC}}(j\omega)\right|^2 = A_0^2 \Gamma^2 (1 + 2\Delta\psi) / (j\omega)^{2+4\Delta\psi}. \quad (4.49)$$

Анализ выражения (4.49) показывает, что полученные флуктуации соответствуют фликкер-шуму с показателем степени γ=2+4Δψ.

При этом для трех возможных динамических режимов увлажнения ТПТЭ СПМ $S_I(\omega)$ имеют следующий вид (рисунок 4.16):

1) для равновесного режима, когда скорости конденсации и испарения равны:

$$S_I(\omega) \sim 1 / \omega^2. \quad (4.50)$$

2) для режима с преобладанием процессов конденсации:

$$S_I(\omega) \sim 1 / \omega^{2+|4\Delta\gamma|}. \quad (4.51)$$

3) для режима с преобладанием процессов испарения:

$$S_I(\omega) \sim 1/\omega^{2-|4\Delta\gamma|}. \quad (4.52)$$

Полученный результат показывает, что анализ электрических флуктуаций с фликкер-шумовой природой позволяет получать информацию о процессах конденсации и испарения в МЭБ, т.е. о качестве работы системы управления водным балансом. Особенности динамики роста капель воды определяются чистотой поверхности МЭБ, расхода газообразных реагентов, температурных режимов и другими факторами. Динамика процессов конденсации и испарения будет определять особенности частотной зависимости СПМ, что может являться основой для их диагностики по флуктуационно-шумовым сигналам.

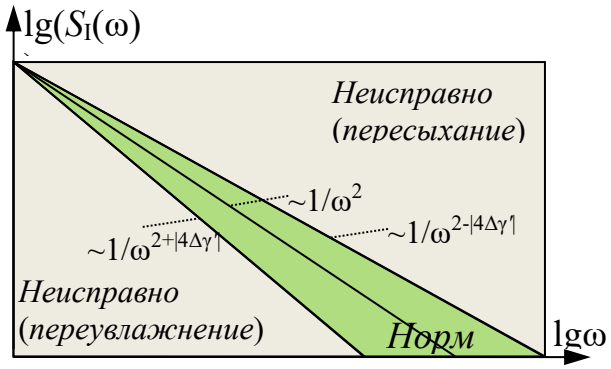


Рисунок 4.16 – Изменение наклона СПМ токовых флуктуаций при изменении режимов увлажнения

При этом может быть предложена методика обнаружения критических режимов увлажнения, включающая в себя следующие этапы: 1. Измерение спектра электрических флуктуаций в текущем режиме работы $S_I(f)$; 2. Определение показателя наклона γ; 3. Оценка отклонения показателя Δγ; 4. Сравнение вычисленного коэффициента с первым пороговым значением $\Delta\gamma > \Delta\gamma_{пор1}$. Если условие истинно, то принятие решения об избыточном увлажнении мембранно-электродного блока; 5. Сравнение вычисленного коэффициента со вторым пороговым значением $\Delta\gamma < \Delta\gamma_{пор2}$. Если условие истинно, то принятие решения о недостаточном увлажнении МЭБ.

4.4. Экспериментальное исследование флуктуационно-шумовых процессов твердополимерных топливных элементов и их диагностических свойств

4.4.1. Стенд для измерения импедансных, релаксационных и флуктуационно-шумовых характеристик

Для экспериментального исследования импедансных, релаксационных и флуктуационно-шумовых характеристик ТПТЭ была разработана

автоматизированная система испытаний (рисунок 4.17), содержащая модули обеспечения работы ТПТЭ и измерения электрических характеристик.

Первый модуль основан на установке *BANC TEST* (рисунок 4.18) фирмы *Fuel cell technologies*, *Inc*., обеспечивающей управление восемью рабочими параметрами ТПТЭ: тип окислителя, температура ячейки T_{FC}, увлажненность топлива η_A и окислителя η_C, объемный расход топлива Q_A и окислителя Q_C, давление на выходе анодного P_A и катодного P_C газотранспортных каналов. Модуль обеспечения работы работает следующим образом. Контроллеры объемного расхода анода и катода (КОРА, КОРК) с погрешностью не более 1% управляют скоростью подачи топлива и окислителя в ТПТЭ. В ячейку реагенты попадают напрямую или через анодную и катодную системы увлажнения (СУА, СУК) в зависимости от переключателей режимов увлажнения (РУА, РУК). Содержание влаги в топливе η_A и окислителе η_C регулируется температурой СУА T_{HA} и СУК T_{HC}. На выходах газотранспортных каналов установлены регуляторы обратного давления анода (РОДА) и катода (РОДК) с погрешностью, не превышающей 2%. Температура ячейки управляется системой регулировки температуры (СРТ) на основе контроллера CN76122 T/C с погрешностью ±0,25 ºС. Газообразные реагенты увлажняются путем пропускания через резервуар с водой, температура которой, определяющая увлажненность реагентов, также регулируется контроллером CN76122 T/C. Программное обеспечение всей системы создано в среде LabVIEW 8.5 фирмы National Instruments.

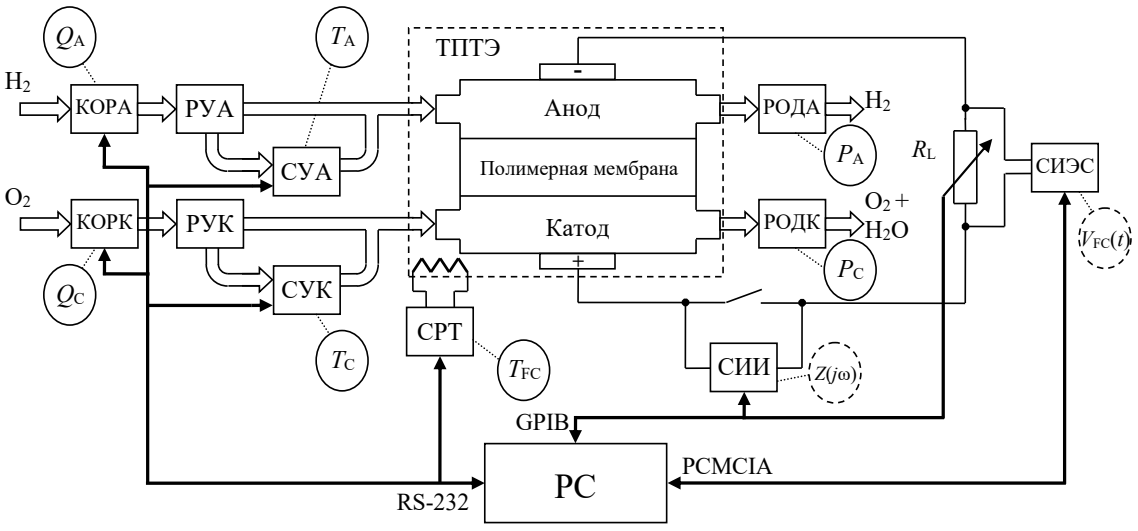


Рисунок 4.17 – Структурная схема автоматизированной системы для исследования флуктуационно-шумовых и импедансных характеристик ТПТЭ

Система измерения импеданса (СИИ) использует встроенный импедансметр BANC TEST с погрешностью 0,25% в частотном диапазоне 0,01 Гц – 40 кГц. Для измерения статических, релаксационных и флуктуационно-шумовых характеристик ТПТЭ использовалась оригинальная двухканальная система измерения электрического сигнала (СИЭС) (рисунок 4.19) [145, 420], содержащая плату сбора данных (ПСД) NI PXI-5922 фирмы *National Instruments* с разрешением 24 бит и частотой дискретизации до 50 кГц и двухканального малошумящего усилителя (МШУ) [403] на базе микросхем INA103 фирмы *Burr Brown*. МШУ имеет следующие характеристики: 1. Переключаемый коэффициент усиления 10^2, 10^3, 10^4, 10^5; 2. Полосу пропускания 0-5 кГц; 3. Входное сопротивление 60 МОм; 4. Коэффициент подавления синфазных помех 125 дБ; 5. Среднеквадратическое напряжение собственных шумов 0,1 мкВ.

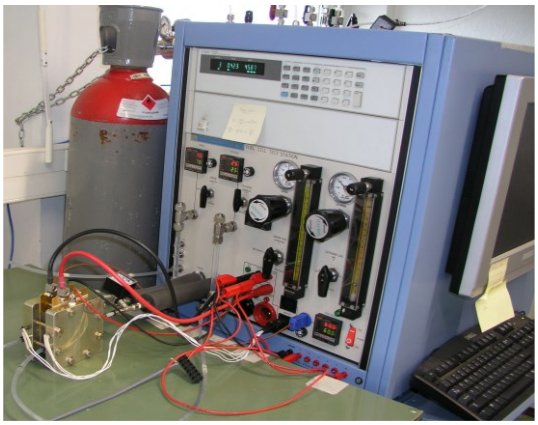


Рисунок 4.18 – Автоматизированная система испытаний твердополимерных топливных элементов на базе установки *BANC TEST*

При этом первый канал ПСД предназначен для измерения полного сигнала:

$$V_{FC} = V_0 + u(t), \tag{4.53}$$

здесь V_0 – постоянная составляющая, $u(t)$ – флуктуационно-шумовая составляющая сигнала напряжения; а второй канал – флуктуационно-шумовой составляющей в частотном диапазоне 0,1 Гц - 5 кГц. Характеристики автоматизированной системы испытания ТПТЭ представлены в таблице 4.1.

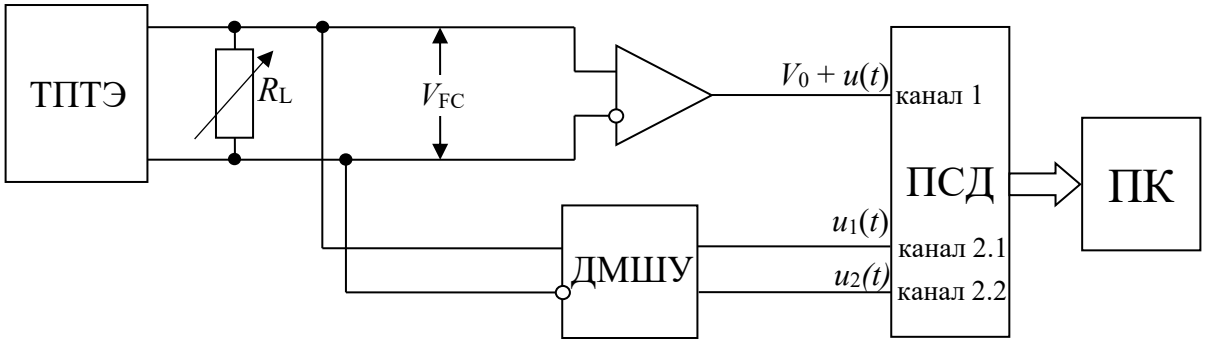


Рисунок 4.19 – Структурная схема система измерения электрического шума ТПТЭ

Таблица 4.1 – Управляемые и измеряемые параметры автоматизированной системы испытаний твердополимерных топливных элементов

№	Измеряемая величина	Обозначение	Ед. измер.	Тип величины		Диапазон	Погрешность
				Управл.	Измер.		
1	Температура ячейки	T_{FC}	ºС	+	+	0 - 100	±0,25 ºС
2	Температура системы увлажнения анода	T_{HA}	ºС	+	+	0 - 100	±0,25 ºС
3	Температура системы увлажнения катода	T_{HC}	ºС	+	+	0 - 100	±0,25 ºС
4	Объемный расход топлива	Q_A	мл/мин	+	+	0 – 1000	1 %
5	Объемный расход окислителя	Q_C	мл/мин	+	+	0 – 2000	1 %
6	Давление газа на выходе анода	P_A	кПа	+	+	400	2 %
7	Давление газа на выходе катода	P_C	кПа	+	+	600	2 %
8	Сопротивление нагрузки	R_L	Ом	+	+	0,01 -1000	0,1 %
9	Импеданс	$Z(j\omega)$	Ом	+	-	0 - 1000	0,25 %
10	Напряжение	V_{FC}	В	+	-	0 - 5	0,6 мкВ

Программа для управления работой системы и обработки измерительных сигналов была разработана в среде *LabVIEW* фирмы *National Instruments*.

4.4.2. Номинальный режим работы твердополимерного топливного элемента для исследования его флуктуационно-шумовых характеристик

Как было показано выше стабильность и энергетические характеристики режимов работы ТПТЭ определяются большим количеством факторов, таких как температура ячейки, проводимость мембраны, увлажненность, скорость потока и давление газообразных реагентов, состояние катализатора и газодиффузионного слоя. Следовательно, для поддержания высокой эффективности и стабильности работы ТПТЭ используются достаточно сложные специализированные системы управления рабочими режимами. Такие системы производятся рядом фирм (*Fuel Cell Technologies, Horizon Fuel Cell Technologies, Greenlight Innovation, HORIBA FuelCon* и др.).

В нашем случае, система управления рабочими режимами позволяет задавать восемь параметров, указанных в таблице 4.1. Некорректное управление приводит к неустойчивой работе и ухудшению энергетических характеристик ТПТЭ [333, 399, 421]. Для исследования диагностических свойств флуктуационно-шумовых сигналов требуется найти стабильный номинального (опорный) рабочий режим с высоким уровнем генерируемой энергии. Известно достаточно большое количество экспериментальных и теоретических работ, в которых решается задача повышения

эффективности и стабильности ТПТЭ [422-427] путем управления параметрами рабочих режимов. В статьях [18, 82, 428, 429] отмечается, что увеличение давлений в газотранспортных каналах приводит к увеличению напряжения и тока ТПТЭ, что полностью объясняется снижением активационных потерь при увеличении парциальных давлений реагентов. Схожий эффект наблюдали *L. Wang* и его соавторы [422, 423], однако они также отмечают дополнительный рост энергетических характеристик при увеличении температуры ТПТЭ. *Yuan W.* с коллегами [424] на модельном уровне объяснили экспериментально наблюдаемый рост эффективности ТПТЭ при увеличении температуры и установили, что этот эффект наблюдается только при правильном увлажнении МЭБ. Там же установлено, что оптимальное значение объемного расхода позволяет достичь высоких значений отдаваемой в нагрузку электрической мощности, что авторы связывают с улучшением режимов водного баланса в ячейке ТПТЭ. Важность эффективного управления водным балансом МЭБ для достижения применимых на практике режимов работы с высокой энергетической эффективностью и стабильностью подтверждается большим количеством работ [70, 75, 134, 333, 421, 429-433]. Сложность задачи управления водным балансом в ТПТЭ определяется тем, что требуется одновременное согласованное управление практически всеми рабочими параметрами T_{FC}, T_{HA}, T_{HC}, Q_A, Q_C, P_A, P_C.

Большая часть исследований по управлению режимами работы сфокусированы на достижении максимального мощности, а не вопросам обеспечения и повышения стабильности. Поэтому следует выделить работы, в которых выявляются источники нестабильности ТПТЭ и вырабатываются методов ее снижения [333, 399, 414, 421, 434, 435]. Так как экспериментальное исследование ТПТЭ осуществлялось в лаборатории *PPrime*, Университета Пуатье, Франция, в качестве варианта номинального режима работы рассмотрим типовой режим, использующийся в данной лаборатории [333, 400, 421, 436]:

$$T_{FC} = T_{HA} = 70^{o}C;\ P_A = P_C = 300\ кПа;\ Q_A = 600\ мл/мин;\ Q_C = 300\ мл/мин. \quad (4.54)$$

В статье [333] показано, что этот режим обеспечивает выработку электрической энергии близкую к максимальной и в большинстве случаев корректный водный баланс в МЭБ. Однако длительное использование режима (4.54) приводит к возникновению сильных спонтанных изменений рабочего режима и не очень высокой воспроизводимости результатов. Поэтому был осуществлен поиск [401] более стабильного режима работы с воспроизводимыми электрическими характеристиками:

T_{FC} = 60ºC; T_{HA} = 50ºC; $Q_A = Q_C$ = 600 мл/мин; $P_A = P_C$ = 300 кПа. (4.55)

Данный режим обеспечивает не максимальную, но высокую выходную мощность ТПТЭ при высоких стабильности и воспроизводимости. В этом случае удается избежать появления выбросов, внезапных скачков потенциала или тока ТЭ, а также явно выраженных трендов.

Управление электрической рабочей точкой на поляризационной кривой (рисунок 4.20, а) осуществляется сопротивлением нагрузки. Для нахождения величины R_H, соответствующей максимальной электрической мощности P_{FC} рассмотрим зависимость $P_{FC} = f(R_H)$ (рисунок 4.20, б).

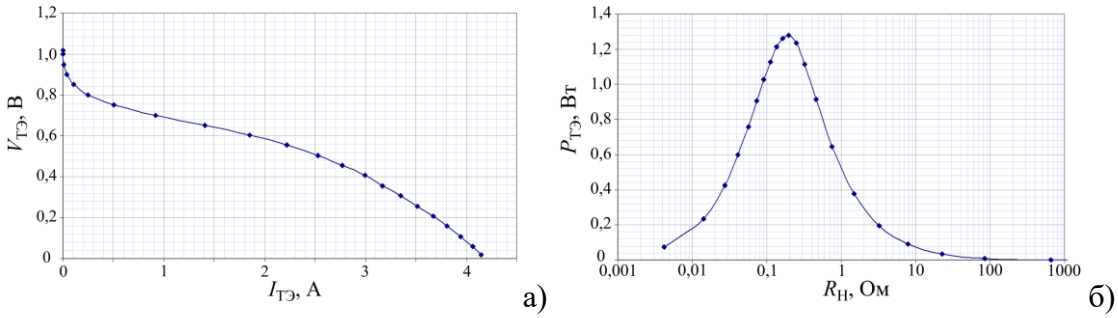


Рисунок 4.20 – Поляризационная характеристика ТПТЭ (а) и зависимость выходной электрической мощности от величины нагрузки R_H (б)

Рисунок 4.20 показывает, что оптимальное значение $R_H \approx 0{,}2$ Ом соответствует максимуму P_{FC}. Поэтому в качестве параметра нагрузки, задающего электрический режим работы с максимальной мощностью, примем R_H = 0,2 Ом.

4.4.3. Флуктуаций напряжения твердополимерного топливного элемента в номинальном режиме

Рассмотрим типовой поведение напряжения ТПТЭ (рисунок 4.21), работающего с постоянным сопротивлением нагрузки. Нестационарные процессы установления рабочего режима имеют продолжительность около 1 часа. После этого преобладают флуктуации среднего уровня V_{mF} (рисунок 4.21, *б*), на фоне которых наблюдаются микрофлуктуации и шумы (рисунок 4.21, *в*). Во многих случаях флуктуации среднего уровня и микрофлуктуации могут быть разделены частотной фильтрацией сигнала.

Для оценки воспроизводимости электрических характеристик ТПТЭ в оптимальном режиме (4.52) было проведено исследование характера изменения напряжения $V_{FC}(t)$ одиночной ячейки ТПТЭ, работающей на постоянную нагрузку, в период с 8 ноября по 11 декабря 2009 года (рисунок 4.22). Продолжительность каждого измерения, проводимого после окончания процесса установки рабочего режима ТПТЭ, – 1 час. Анализ результатов подтверждает, что режим (4.52)

обеспечивает высокие воспроизводимость и стабильность напряжения ТПТЭ V_{FC} в пределах 0,41-0,45 В. Небольшие изменения напряжения ТПТЭ в пределах 40 мВ на протяжении длительного исследования объясняются деградационными процессами ТПТЭ и технической сложностью воспроизведения рабочих режимов.

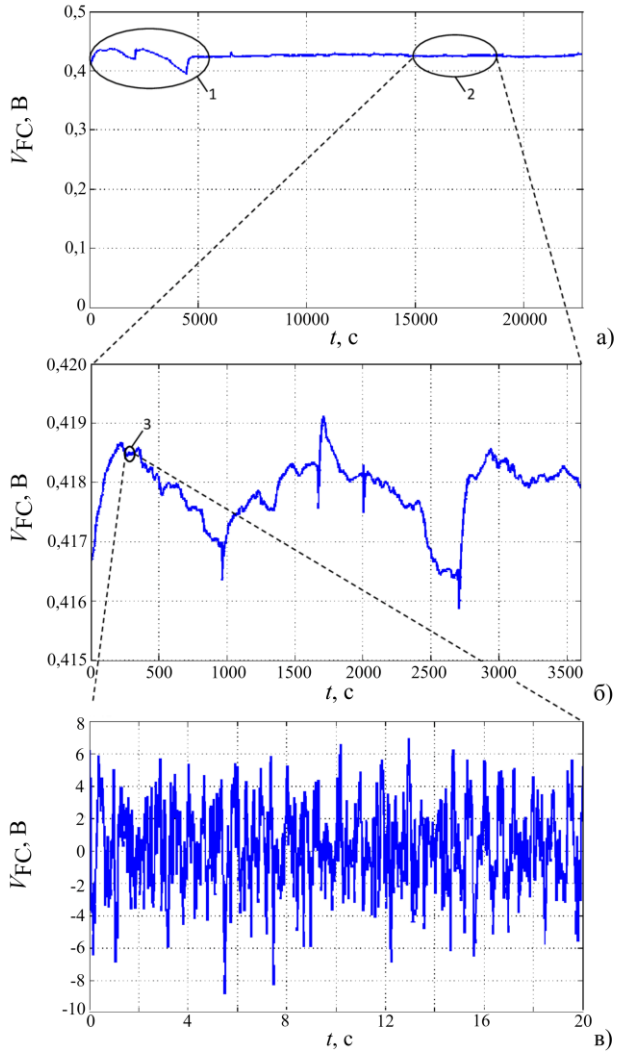


Рисунок 4.21 – Типовая структура флуктуаций ТПТЭ в номинальном режиме: а. – сигнал напряжения с макрофлуктуациями на начальном участке (1), б. – флуктуации среднего уровня; в. –микрофлуктуации и шумы ТЭ

Соответствующая рассматриваемому режиму работы, типовая СПМ микрофлуктуаций и шумов (МФШ) ТПТЭ $S(f)$ представлена на рисунке 2.19. Измерения проводились в диапазоне частот 0,1-2500 Гц, нижняя граница которого позволяет выделять МФШ ТПТЭ из медленных процессов: трендов, флуктуаций макро и среднего уровней. Верхняя граница измеряемого частотного диапазона обусловлена частотным диапазоном, в котором целесообразно исследовать соответствующие системы, поскольку на более высоких частотах флуктуации имеют низкую амплитуду из-за шунтирующего действия емкости двойного электрического слоя.

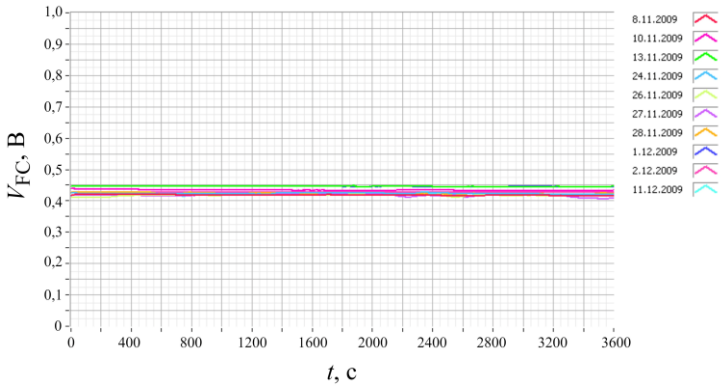


Рисунок 4.22 – Воспроизводимость сигналов напряжения V_{FC} ТПТЭ, работающего в номинальном режиме (4.55)

Стоит отметить, что большая часть параметров МФШ будет определяться в более узком частотном диапазоне до частот порядка 200 Гц для обеспечения достоверности получаемых оценок:

$$S(f) > S_n(f), \tag{4.56}$$

где $S(f)$ – СПМ МФШ ТПТЭ, $S_n(f)$ – СПМ собственных шумов измерительной аппаратуры. Для удобства анализа будем рассматривать приведенную к квадрату среднего напряжения ТПТЭ $\overline{V_{FC}(t)}^2$ СПМ $S'(f)$ МФШ:

$$S'(f) = S(f) / \overline{V_{FC}(t)}^2. \tag{4.57}$$

Монотонное убывание зависимости $S'(f)$ может быть приближенно представлена дробно-степенной функцией

$$S'(f) \sim f^{-\gamma}, \tag{4.58}$$

где $\gamma = 1{,}6$ (рисунок 4.23, а), что говорит о фликкер-шумовом характере МФШ ТПТЭ. Детальный анализ позволяет выявить различное поведение спектра $S'(f)$, состоящее в изменении дробно-степенного параметра γ, в трех диапазонах частот:

$$S'(f) \sim \begin{cases} f^{-\gamma'}, f \le 1\,\text{Гц}; \\ f^{-\gamma''}, 1\,\text{Гц} < f \le 10\,\text{Гц}; \\ f^{-\gamma'''}, 10\,\text{Гц} \le f \le 100\,\text{Гц}, \end{cases} \tag{4.59}$$

где $\gamma'=2{,}2$; $\gamma''=1{,}3$; $\gamma'''=1{,}9$. Изменение поведения $S'(f)$ в разных диапазонах связано с несколькими источниками ФШС и их фильтрацией из-за инерционности физико-химических процессов в ТПТЭ. Например, рост наклона $S'(f)$ на высоких частотах связан с шунтирующим действием емкости двойного электрического слоя $C_{ДС}$.

Поскольку в структуре СПМ $S'(f)$ четко выделяются три участка (4.59), то для количественного описания МФШ ТПТЭ целесообразно использовать следующие

индикаторы: энергетические параметры (среднеквадратические значения, СКЗ) – σ, σ′, σ″, σ‴ (таблица 4.2) и дробно-степенные показатели – γ′, γ″, γ‴ (4.59).

Частотная зависимость СПМ (рисунок 4.23) качественно совпадает с рассчитанной в п. 2.6, что подтверждает адекватность разработанной флуктуационно-шумовой модели ТПТЭ. Это подтверждает, что электрические МФШ определяются электрическими шумами, фильтруемыми импедансом ТПТЭ, и флуктуациями параметров электрической эквивалентной схемы. Различия в характере частотной зависимости измеренного и модельного спектров на высоких частотах, обусловлены влиянием собственных шумов измерительной аппаратуры.

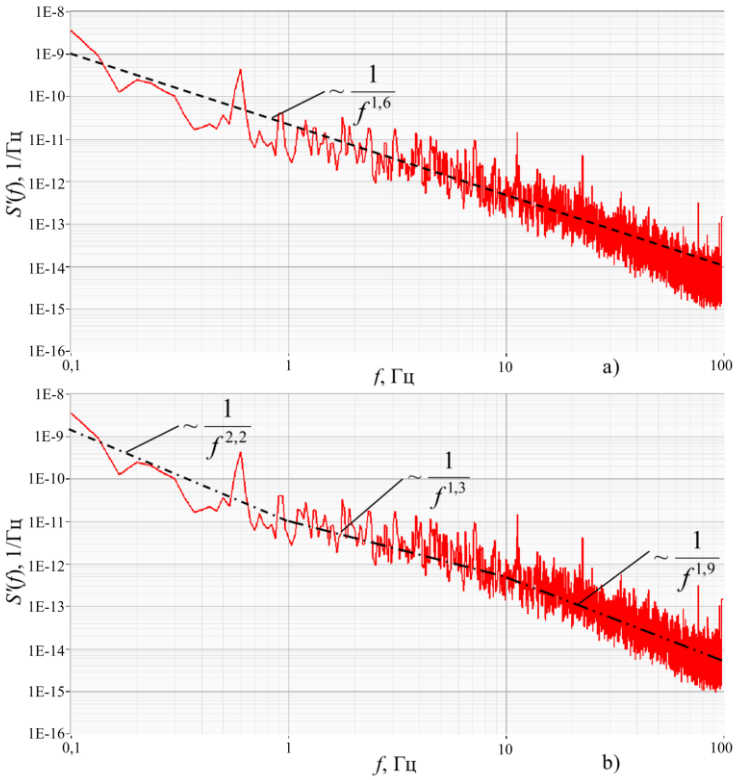


Рисунок 4.23 – Типовая приведенная спектральная плотность мощности $S'(f)$ электрических микрофлуктуаций и шумов ТПТЭ в номинальном режиме

Таблица 4.2 – Энергетические параметры МФШ ТПТЭ

№	Параметр	Обозначение	Частотный диапазон
1	СКЗ	σ	0,1-100 Гц
2	СКЗ в низкочастотном диапазоне	σ′	0,1-1 Гц
3	СКЗ в среднечастотном диапазоне	σ″	1-10 Гц
4	СКЗ в высокочастотном диапазоне	σ‴	10-100 Гц

Для проверки воспроизводимости результатов измерений спектральных характеристик МФШ в номинальном режиме проведены измерения СПМ $S'(f)$ на протяжении 34 суток с 8 ноября 2009 по 11 декабря 2009 (рисунок 4.24).

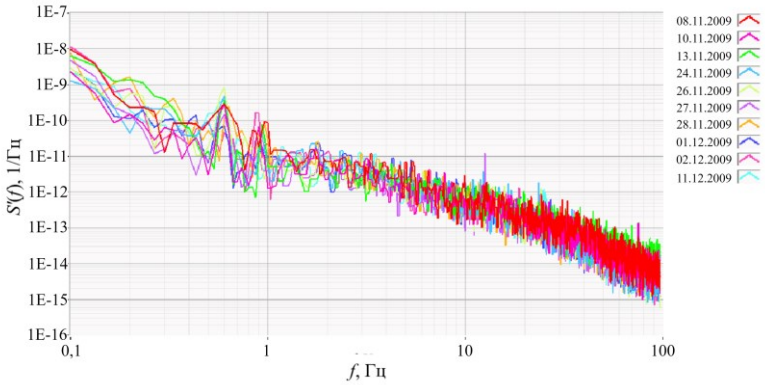


Рисунок 4.24 – Проверка воспроизводимости спектральной плотности мощности $S'(f)$ микрофлуктуаций и шумов ТПТЭ в течение 34 суток

Рисунок 4.24 показывает, что СПМ МФШ ТПТЭ в номинальном режиме имеют высокую воспроизводимость. Различие в низкочастотной области ($f < 1$ Гц) спектра объясняются недостаточной продолжительностью измерений.

4.4.4. Влияние режимов работы ТПТЭ на флуктуационно-шумовые характеристики

В первую очередь рассмотрим зависимость характеристик микрофлуктуаций и шумов водородного ТПТЭ от положения электрической рабочей точки. Особый интерес этой зависимости дает тот факт, что величина электрического тока непосредственно влияет на интенсивность практически всех электрохимических и физических процессов в ячейке ТПТЭ. Следовательно, характеристики МФШ в этом случае также должны демонстрировать сильную чувствительность к электрическому режиму работы. Рассмотрим влияние среднего электрического тока нагрузки I_{FC} на характеристики МФШ ТПТЭ (рисунок 4.25), задание которого обеспечивалось посредством изменения величины сопротивления нагрузки R_L.

Рисунок 4.25 показывает, что при увеличении тока I_{FC} (т.е. увеличении интенсивности электрохимических процессов в ТЭ) возрастает СПМ приведенных МФШ ТЭ $S'(f)$ во всех рассматриваемых частотных диапазонах. Наблюдаемый рост ускоряется в несколько раз при больших токах нагрузки из-за усиления лимитирующего действия процессов массопереноса и формирования избыточной воды в катодной области. Анализ показывает высокую чувствительность к изменению тока нагрузки среднечастотной составляющей σ″ спектра МФШ ТПТЭ.

Важным фактором, влияющим на все электрохимические процессы, является его температурный режим работы ТПТЭ. Исследование и интерпретация температурных характеристик ТПТЭ является сложной задачей, поскольку температура ячейки определяет особенности протекания большого количества

различных сложно взаимодействующих между собой физико-химических процессов таких, как ионная проводимость мембраны, протекание электрохимической реакции и процессов диффузии, конденсация и испарение воды в МЭБ. При этом изменение режимов увлажнения будут существенным образом сказываться на характеристиках и стабильности работы, и как следствие влиять на электрические флуктуации.

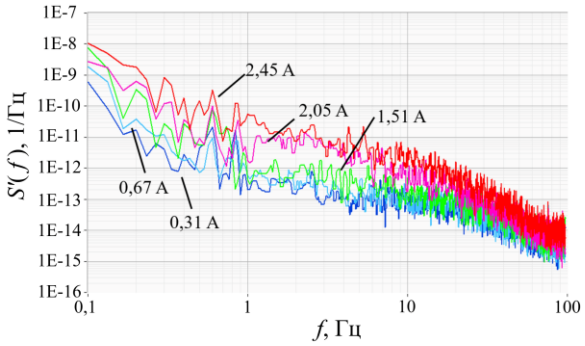


Рисунок 4.25 – Спектр $S'(f)$ флуктуационно-шумового сигнала ТПТЭ при различных величинах тока нагрузки I_{FC}

На рисунке 4.26 представлены экспериментальные результаты, в которых для поддержания режима увлажнения МЭБ одновременно с изменениями температуры ТПТЭ T_{FC}, изменялась температура T_{HA} анодной увлажняющей системы. При этом видно, что характер температурных зависимостей нормированные СПМ $S'(f)$ существенно отличается для различных частотных диапазонов.

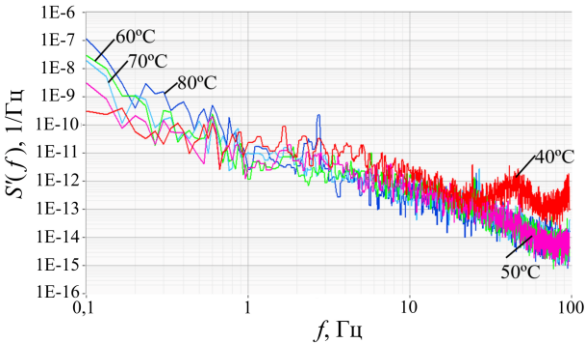
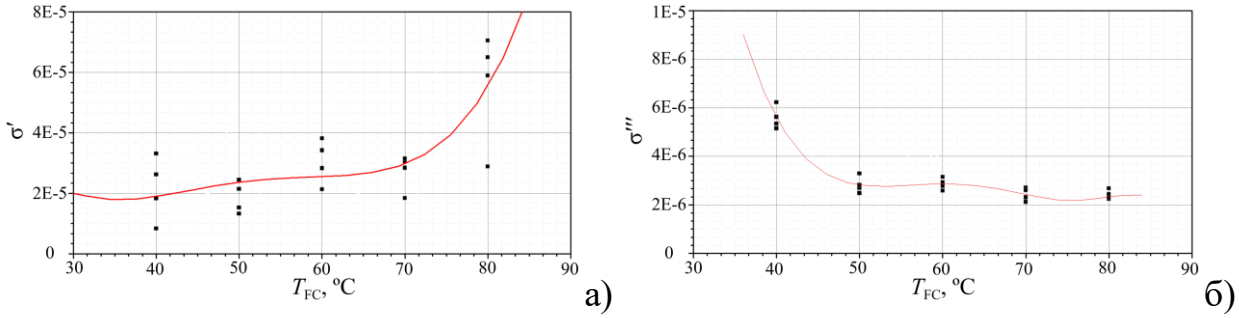


Рисунок 4.26 – Спектральные плотности мощности микрофлуктуаций и шумов $S'(f)$ при различных температурах ячейки T_{FC}

Для более точного исследования этих изменений была проведена оценка температурных зависимостей СКЗ σ′, σ″, σ‴. При этом был установлен различный характер влияния температурных режимов на характеристики МФШ в каждом из рассматриваемых диапазонов (рисунок 4.27).

При низких температурах T_{FC} можно наблюдать более чем двукратный рост СКЗ σ‴ флуктуаций в высокочастотной области, что можно объяснить, например, увеличением сопротивления протонообменной мембраны. СКЗ σ′ низкочастотной составляющей МФШ, наоборот, растет почти в четыре раза при увеличении

температуры T_{FC} с 40 до 80°C. Такое поведение МФШ в низкочастотной области может быть объяснено увеличением величины диффузионного импеданса и изменением режимов увлажнения с катодной стороны МЭБ. Температурная зависимость среднечастотного параметра σ″ немонотонна. В диапазоне 50-70ºC σ″ остается почти постоянным на уровне $4{,}5 \cdot 10^{-6}$. При повышении T_{FC} выше 80ºC и уменьшении ниже 40ºC рассматриваемый параметр возрастает в 1,5-2 раза.



а) б)

Рисунок 4.27 – Температурные зависимости низкочастотного (а) и высокочастотного (б) среднеквадратических параметров

Рассмотрим зависимость МФШ от давления в газотранспортных каналах ТПТЭ. Рисунок 4.28 представляет соответствующие зависимости, измеренные для пяти различных величин давлений на выходе газотранспортных каналов $P = P_A = P_C$. Анализ показывает сложную, но не очень сильно выраженную зависимость. Уменьшение мощности МФШ (в диапазоне средних и высоких частот) при росте давления P газообразных реагентов может быть связана со снижением активационных потерь.

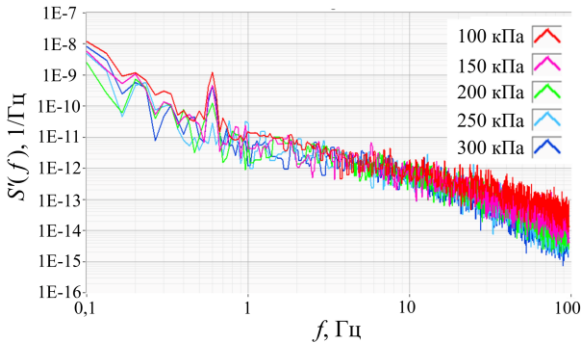


Рисунок 4.28 – Спектр МФШ $S'(f)$ ТПТЭ при различных давлениях реагентов P

Еще одной парой параметров, существенно определяющих режимы работы МЭБ ТПТЭ, являются массовые расходы топлива и окислителя. Рисунок 4.29 показывает слабую зависимость МФШ от объемного расхода водорода Q_A.

В отличие от быстрых анодных процессов, газодинамические режимы на катодной стороне, задаваемые скоростью потока окислителя Q_C, существенно влияют на характеристики МФШ водородного ТПТЭ (рисунок 4.30). Зависимость

низкочастотного параметра σ′ от объемного расхода окислителя $\sigma' = f(Q_C)$ имеет минимум в области 450-600 мл/мин (рисунок 4.31, а).

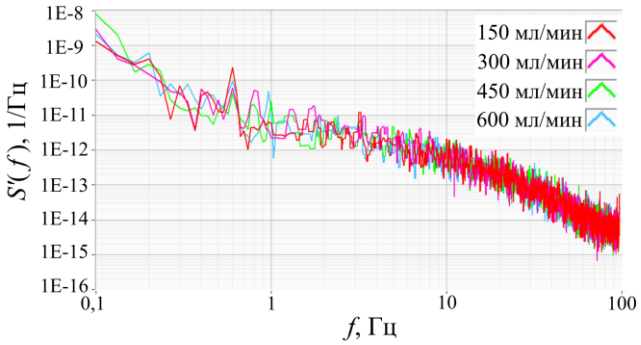


Рисунок 4.29 – Спектр МФШ $S'(f)$ ТПТЭ при изменении объемного расхода водорода Q_A

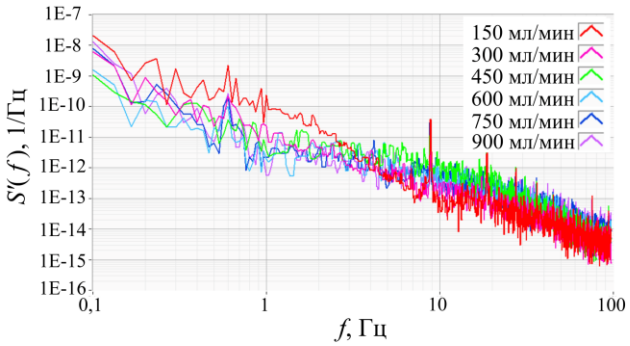


Рисунок 4.30 – Спектр микрофлуктуаций и шумов ТПТЭ $S'(f)$ при разных объемных расходах окислителя Q_C

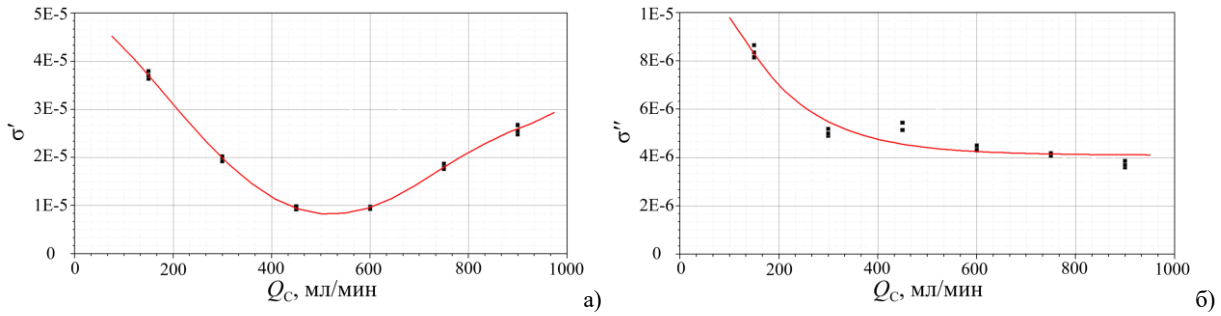


Рисунок 4.31 – Изменение низкочастотного σ′ (а) и среднечастотного σ″ (б) энергетических параметров МФШ ТПТЭ при изменении расхода окислителя Q_C

На средних частотах СКЗ МФШ убывает, тогда как высокочастотные флуктуации слабо зависят от Q_C. Сопоставляя спектральные характеристики МФШ и результатов измерения частотных характеристик импеданса $|Z_{FC}|$ [49, 144], можно сделать вывод об их схожем поведении при изменении объемного расхода окислителя Q_C. Наблюдаемое отличие зависимостей импедансных и флуктуационно-шумовых характеристик от объемных расходов окислителя Q_C и топлива Q_A говорит о их высокой чувствительности к катодным электрохимическим процессам. При этом влиянием анодных процессов во многих случаях можно пренебречь, что хорошо согласуется с общими представления о работе ТПТЭ.

Режимы увлажнения мембранно-электродного блока во многом определяют эффективность и стабильность функционирования ТПТЭ. Для управления этими режимами используются три параметра – температуры: ячейки T_{FC}, анодной T_{HA} и катодной T_{HC} систем увлажнения газообразных реагентов. Поэтому анализ диагностических связей между режимами увлажнения и флуктуационно-шумовыми характеристиками целесообразно начать с рассмотрим влияния этих параметров на СПМ МФШ [144, 313, 314, 356].

Температура ячейки ТПТЭ демонстрирует сильное влияние (рисунок 4.32) на флуктуационно-шумовой сигнал. Следует отметить, что из-за отсутствия поддержки постоянной увлажненности топлива, температурная зависимость стала сложной по сравнению с представленной на рисунке 4.26.

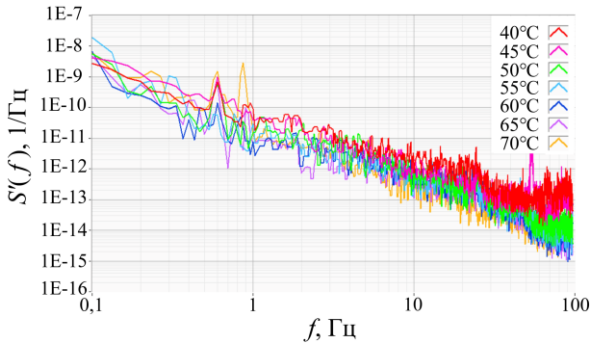


Рисунок 4.32 – Спектры МФШ $S'(f)$ при изменении температуры ячейки T_{FC}

Наблюдается слабая связь между СПМ МФШ и температурой анодной увлажняющей системы T_{HA} в пределах 40-70°C (рисунок 4.33). Следует отметить возрастание высокочастотной составляющей СКЗ МФШ при увеличении температур, что может быть связано с влиянием сопутствующего уменьшения сопротивления полимерной мембраны. В то же время, температура катодной увлажняющей системы оказывает сильное влияние на СМП МФШ (рисунок 4.34). Отмеченные результаты подтверждают, что характеристики ТПТЭ в основном определяются лимитирующим фактором катодных электрохимических процессов.

Сравнивая характер влияния температур ячейки, анодной и катодной систем увлажнения на СПМ МФШ, можно установить, что наиболее сильные изменения наблюдаются при изменении режима увлажнения катода, а слабые – анода. Сильная зависимость электрических МФШ от режима увлажнения катода связана с интенсификацией процессов конденсации при повышении влагосодержания реагентов. Этот результат подтверждает выводы, сделанные в разделе 4.3.

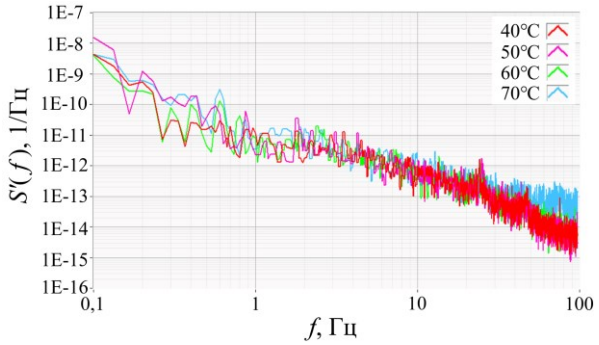


Рисунок 4.33 – Спектры МФШ $S'(f)$ при изменении температуры анодной увлажняющей системы $T_{НА}$

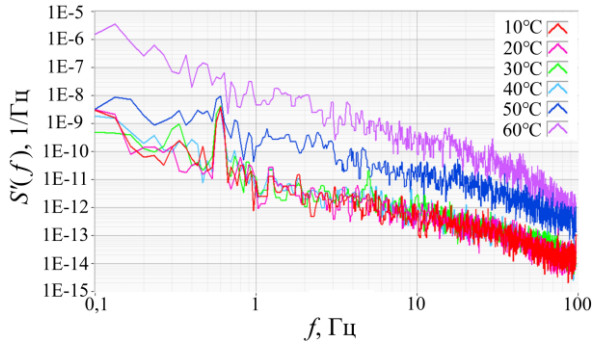


Рисунок 4.34 – Спектры МФШ $S'(f)$ при изменении температуры катодной увлажняющей системы $T_{НС}$

При некорректном управлении процессами увлажнения могут возникать критические режимы: переувлажнение (англ. *flooding*) и пересыхание (англ. *drying*) МЭБ. Для поддержания высоких энергетических характеристик и стабильности ТПТЭ этих режимов следует избегать путем их обнаружения на ранних стадиях развития и выполнения профилактических мероприятия. Это обуславливает актуальность разработки систем контроля и диагностики ТПТЭ, реализующих соответствующие функции. Поскольку выше была установлена сильная чувствительность флуктуационно-шумовых характеристик (ФШХ) к параметрам, определяющим режимы увлажнения МЭБ, целесообразно подробнее рассмотреть применимость диагностических признаков ФШХ для решения этой задачи.

Для создания недостатка влаги в МЭБ у ТПТЭ, работающего в стабильном режиме, до 80ºС была повышена рабочая температура T_{FC}. Отсутствие дополнительного увлажнения окислителя в этом случае приводит к осушению катодной области МЭБ. В этом режиме в структуре флуктуационного сигнала $u(t)$ появились ярко выраженные квазипериодические колебания с частотой порядка 2,5 Гц и амплитудой около 10 мкВ (рисунок 4.35).

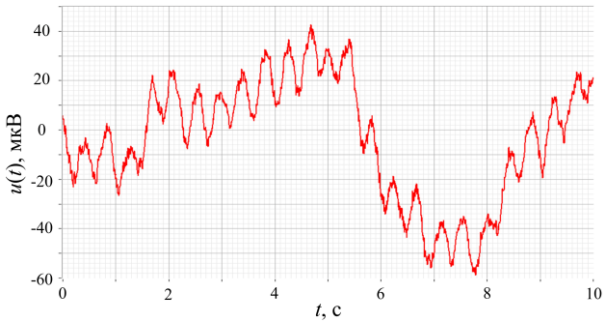


Рисунок 4.35 – ФШС $u(t)$ ТПТЭ при недостаточном увлажнении МЭБ

В структуре СПМ $S'(f)$ флуктуационного сигнала эти колебания проявляются в виде сильного пика на частотах 2-3 Гц (рисунок 4.36). Наблюдаемые квазипериодические колебания потенциально могут служить диагностическим признаком критических режимов пересыхания МЭБ ТПТЭ.

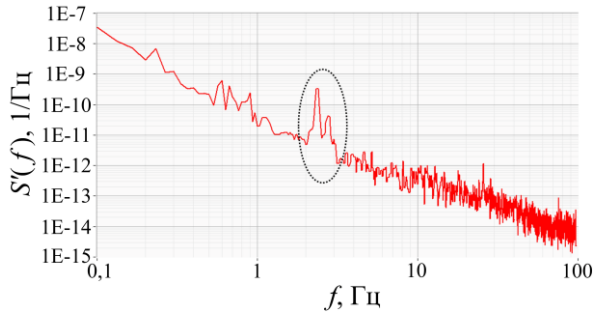


Рисунок 4.36 – СПМ флуктуаций $u(t)$ при недостаточном увлажнении МЭБ

Для исследования особенностей флуктуаций в режиме переувлажнения МЭБ производилось измерение флуктуационного сигнала $u(t)$ (рисунок 4.37) для ТПТЭ, работающего в режиме с сильным избыточным увлажнением: $T_{FC} = 60$ºС; $T_{HA} = 70$ºС; $T_{HC} = 70$ºС; $Q_A = Q_C = 600$ мл/мин; $P_A = P_C = 300$ кПа.

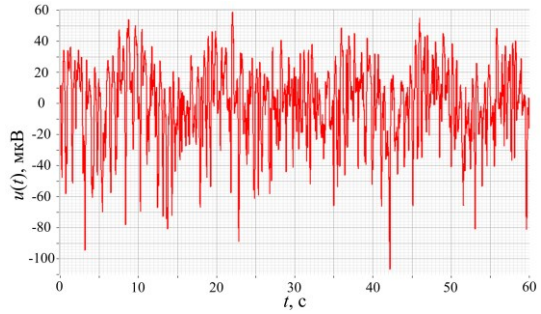


Рисунок 4.37 – ФШС ТПТЭ при избыточном увлажнении МЭБ

Большое влагосодержание обоих газообразных реагентов вызывает аккумуляцию избыточной воды в МЭБ. В этом режиме в структуре флуктуационно-шумового сигнала (рисунок 4.37) появляются короткие импульсы, увеличивающие СПМ в среднечастотной области (рисунок 4.38, 1). После

уменьшения температур увлажняющих систем СПМ флуктуаций вернулась к своему первоначальному виду (рисунок 4.38, 2).

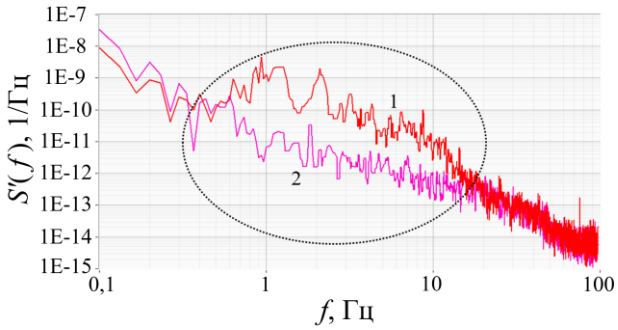


Рисунок 4.38 – Спектры флуктуационно-шумового сигнала ТПТЭ при избыточном (1) и нормальном (2) режиме увлажнения МЭБ

Появление коротких импульсов в структуре (рисунок 4.37) ФШС и вызываемое ими сильное увеличение СПМ на средних частотах можно интерпретировать как диагностический признак избыточного увлажнения МЭБ.

4.4.5. Диагностические признаки критических режимов увлажнения мембранно-электродных блоков

В предыдущем разделе было показано, что СПМ электрических флуктуаций и шумов сильно зависит от режимов увлажнения МЭБ, а энергетические характеристики, представляющие собой приведенные значения СКЗ МФШ, являются потенциальными диагностическими признаками ранних этапов развития переувлажнения (затопления) и пересыхания МЭБ. Проведем исследование возможности использования МФШ для обнаружения некорректных режимов увлажнения МЭБ ТПТЭ.

Рассмотрим работу топливного элемента и поведение во времени СКЗ электрических флуктуаций и шумов в трех диапазонах частот при номинальном режиме работы (4.55) с высокой стабильностью и воспроизводимостью эксплуатационных характеристик. Рисунок 4.39 показывает, что рассматриваемый режим, характеризуется стабильностью напряжения и СКЗ МФШ σ'_V, σ''_V и σ'''_V. Во всех диапазонах частот, их отклонение от средних значений не превышает 20%.

При этом параметры σ'_V, σ''_V и σ'''_V могут быть найдены следующим образом:

$$\sigma'_V = \sigma' \cdot V_{FC}, \sigma''_V = \sigma'' \cdot V_{FC}, \sigma'''_V = \sigma''' \cdot V_{FC}, \quad (4.60)$$

где σ', σ'' и σ''' – нормированные энергетические параметры МФШ в трех диапазонах частот 0,1-1 Гц, 1-10 Гц и 10-100 Гц.

Рассмотрим влияние пониженной увлажненности МЭБ на работу ТПТЭ. Для этого запустим ТПТЭ в номинальном режиме, затем создадим дефицит водного баланса на анодной стороне МЭБ с возвратом в исходное состояние (рисунок 4.40).

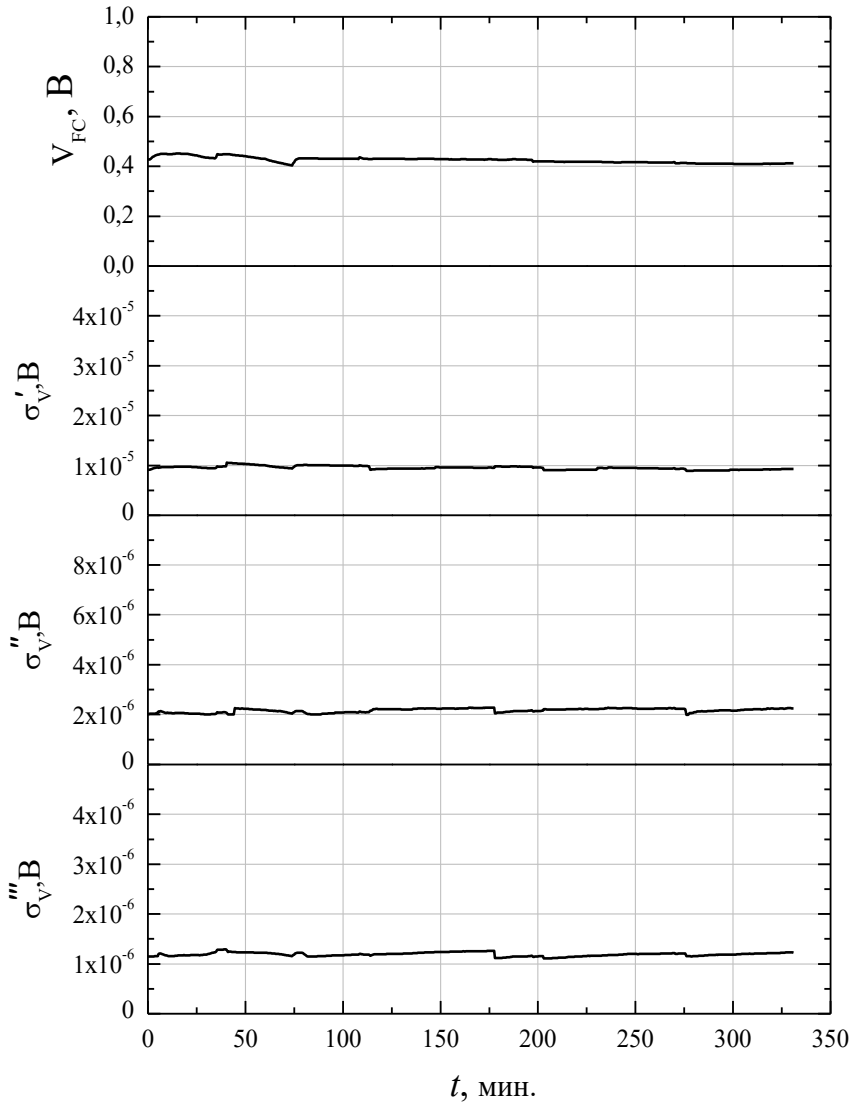


Рисунок 4.39 – Напряжение ТПТЭ V_{FC} и энергетические параметры ФШС σ'_V, σ''_V и σ'''_V в номинальном режиме работы

В номинальном режиме (4.55) напряжение ТПТЭ V_{FC} и нормированные параметры σ'_V, σ''_V и σ'''_V стабильны. Их изменение не превышает 10%. При создании дефицита влаги путем снижения температуры T_{HA} анодной увлажняющей системы до 30ºС появляются крупномасштабные флуктуации рабочего напряжения V_{FC}. При этом наблюдается сильный рост СКЗ электрических флуктуаций и шумов в низко- σ'_V и среднечастотных σ''_V областях и умеренное уменьшение высокочастотной составляющей σ'''_V. Последний эффект может говорить об уменьшении проводимости полимерной мембраны. Последующее отключение системы увлажнения водорода вызывает дополнительное ухудшение увлажненности анодной области МЭБ, что приводит к снижению рабочего напряжения до величин менее 20 мВ, т.е. к практически

неработоспособному состоянию ТПТЭ. В этом случае происходит почти трехкратное снижение СКЗ флуктуаций и шумов в высокочастотной области σ'''_V.

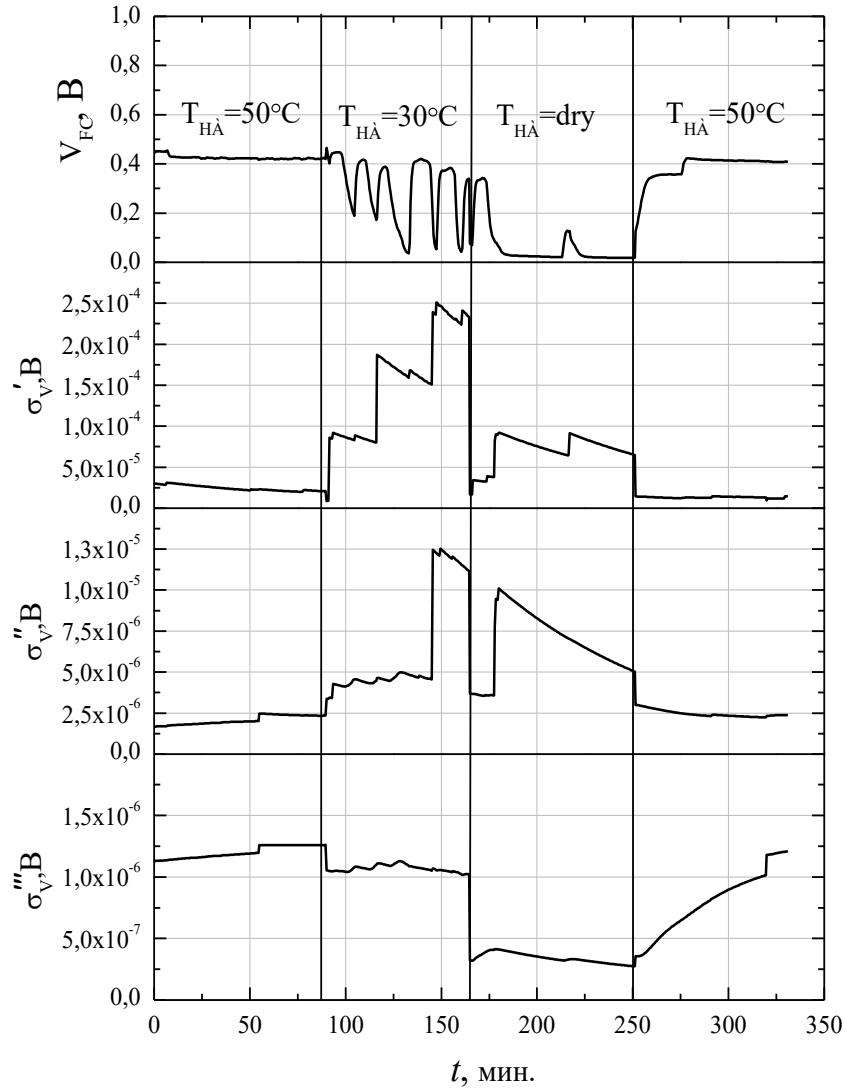


Рисунок 4.40 – Сигнал напряжения ТПТЭ V_{FC} и параметров ФШС σ'_V, σ''_V и σ'''_V при недостаточном увлажнении газообразного топлива

Последующий возврат к номинальному режиму вызывает релаксацию напряжения V_{FC} и нормированных флуктуационно-шумовых параметров к исходным величинам. При этом следует отметить достаточно медленную релаксацию электрических СКЗ высокочастотной флуктуационно-шумовой составляющей, которая может показывать постепенное восстановление параметров протонообменной мембраны после сильной потери влаги. Релаксационный процесс восстановления также можно наблюдать и для среднечастотного СКЗ.

Рассмотрим поведение электрических флуктуаций и шумов при работе с недостаточным увлажнением из-за повышенной температуры ячейки (рисунок 4.41). Аналогично предыдущему случаю начальный и конечный отрезок эксперимента

ТПТЭ работал в номинальном режиме (4.55). Рост температуры ТПТЭ на 10ºС выше номинальной вызывает уменьшение рабочего напряжение V_{FC} более чем на 15%, а также возрастание СКЗ флуктуаций в низко- и среднечастотных областях.

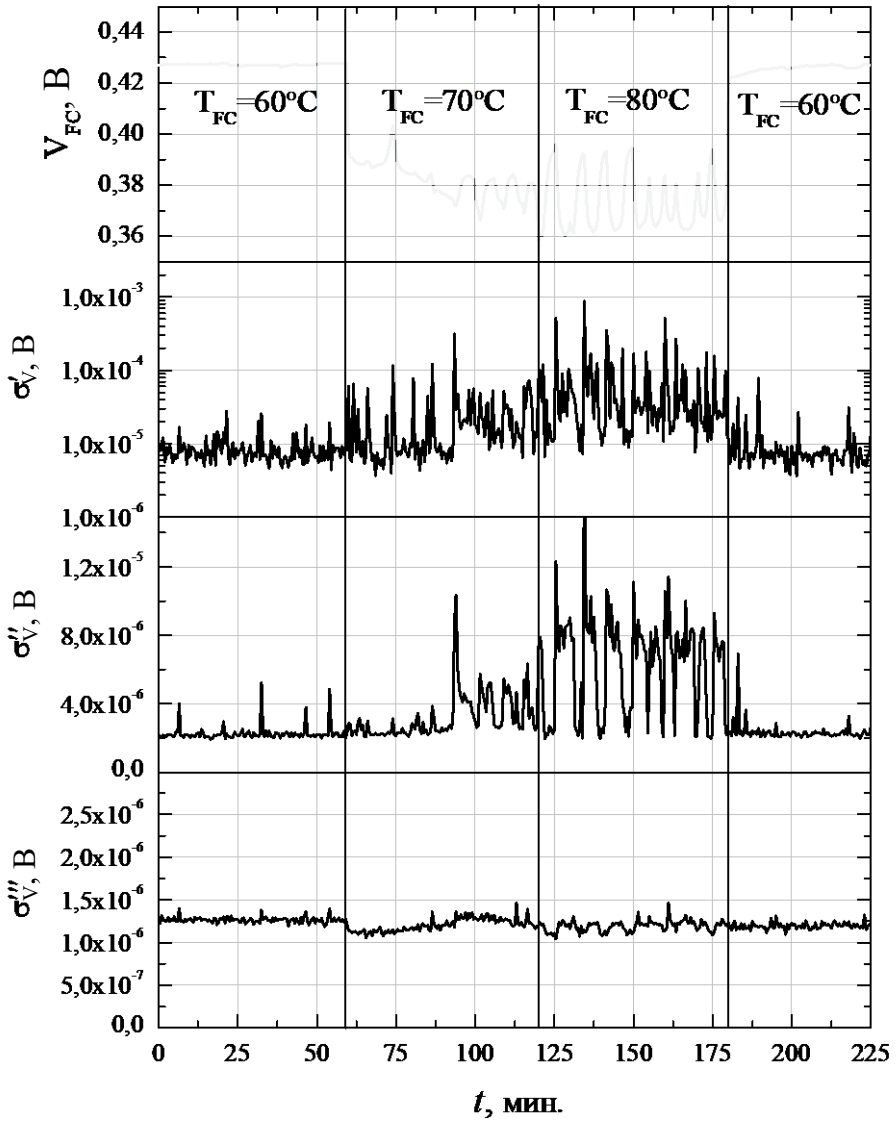


Рисунок 4.41 – Сигналы напряжения ТПТЭ V_{FC} и параметров ФШС σ'_V, σ''_V и σ'''_V при повышении температуры ячейки T_{FC}

Дополнительное повышение температуры ячейки T_{FC} вызывает дальнейшее уменьшение напряжения V_{FC} и возникновению макрофлуктуаций амплитудой 0,36-0,39 В. При этом СКЗ σ''_V и σ'_V возрастают в два и четыре раза соответственно, а СКЗ высокочастотного диапазона σ'''_V остается почти неизменным. Слабое изменение параметра σ'''_V можно объяснить меньшим, чем в предыдущем случае недостатком влаги в МЭБ, не приводящим к сильному пересыханию полимерной мембраны. Это подтверждается и меньшим по сравнению с предыдущим случаем уменьшением напряжения ТПТЭ. При этом следует также отметить, что, как и в случае уменьшения

влаги в подаваемом на вход водороде, низкочастотный параметр σ'_V реагирует быстрее среднечастотного. Следовательно, этот признак можно рассматривать в качестве раннего предвестника нарушения режимов увлажнения мембраны.

Рассмотрим работу ТПТЭ при повышенном увлажнении МЭБ (рисунок 4.42), вызванном действием системы увлажнения окислителя.

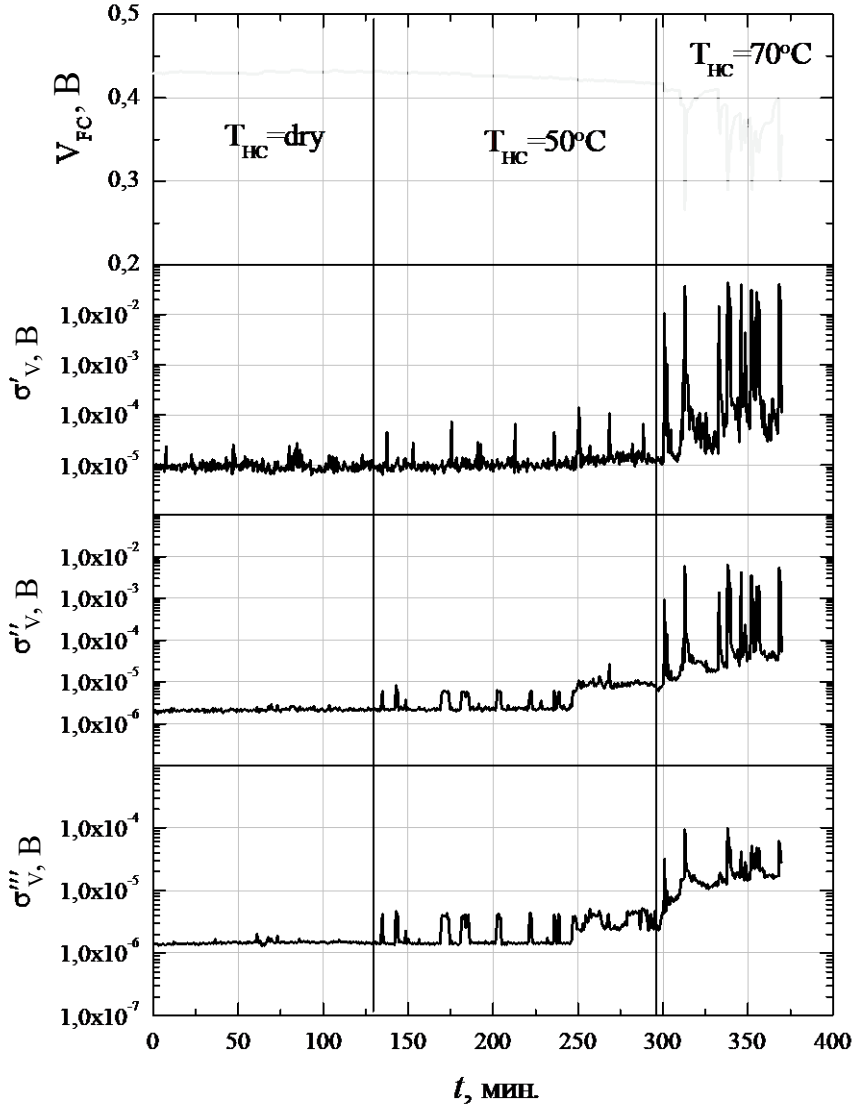


Рисунок 4.42 – Сигналы напряжения ТПТЭ V_{FC} и энергетических параметров σ'_V, σ''_V и σ'''_V при избыточном увлажнении мембранно-электродного блока

При переходе к режиму с дополнительным увлажнением окислителя $T_{НС}$=50ºС, наблюдается спад рабочего напряжения V_{FC} со скоростью около 5 мВ/ч и появление временных отрезков с постоянно увеличивающейся продолжительностью, во время которых СКЗ флуктуаций σ''_V и σ'''_V увеличиваются в несколько раз. На низких частотах появляются импульсное повышение в 2-5 раз параметра σ'_V. При увеличении увлажненности окислителя ($T_{НС}$=70ºС) режим работы ТПТЭ становится

нестабильным, появляются крупномасштабные провалы напряжения, сопровождающиеся достаточно быстрым восстановлением. Энергетические параметры ФШС при этом возрастают более, чем на порядок во всех трех рассматриваемых диапазонах частот. В этом режиме ТПТЭ работает при сильном переувлажнении МЭБ, сопровождающемся конденсацией воды в газотранспортных каналах и на электродах ТПТЭ. Это подтверждается как особенностями задания рабочего режима, так и характером наблюдаемых макрофлуктуаций. Рассмотрим эти особенности макрофлуктуаций более подробно.

Рассмотрим корреляции сигналов напряжения ТПТЭ $V_{FC}(t)$ и разности давлений газообразного окислителя на входе и выходе ячейки $\Delta P_C(t)$ при избыточным увлажнением МЭБ (рисунок 4.43).

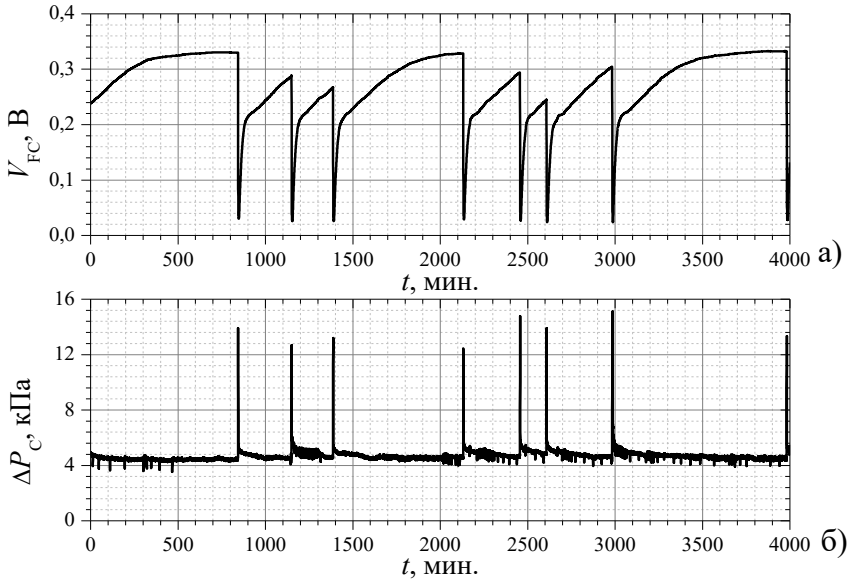


Рисунок 4.43 – Сигналы напряжения $V_{FC}(t)$ (а) и перепада давления на катоде $\Delta P_C(t)$ (б) при избыточном увлажнении МЭБ (T_{HC} = 70°C)

Анализ полученных результатов показывает, что каждый кратковременный провал напряжения ТПТЭ сопровождается кратковременным выбросом вверх перепада давления $\Delta P_C(t)$. Такие выбросы могут появляться только вследствие интенсивной конденсации воды с образованием капель, частично блокирующих газотранспортный канал, и их эвакуацией потоком окислителя. Это подтверждает соответствие импульсных компонент ФШС режимам с избыточной увлажненностью МЭБ. Изменение СКЗ в разных частотных диапазонах при сильном отклонении от равновесного режима увлажнения МЭБ можно объяснить следующим образом. Как было установлено в разделе 4.4.4, при существенном недостатке увлажненности МЭБ возникают квазипериодические колебания (рисунок 4.35), проявляющиеся в росте

низко- σ'_V и среднечастотных σ''_V параметров ФШС. При избыточном увлажнении развивается другой квазипериодический процесс, содержащий короткие импульсные выбросы (рисунок 4.37), вызывающие рост параметров высоко- и среднечастотных флуктуаций. Пример развития таких флуктуаций при увеличении степени переувлажненности МЭБ представлен на рисунке 4.44.

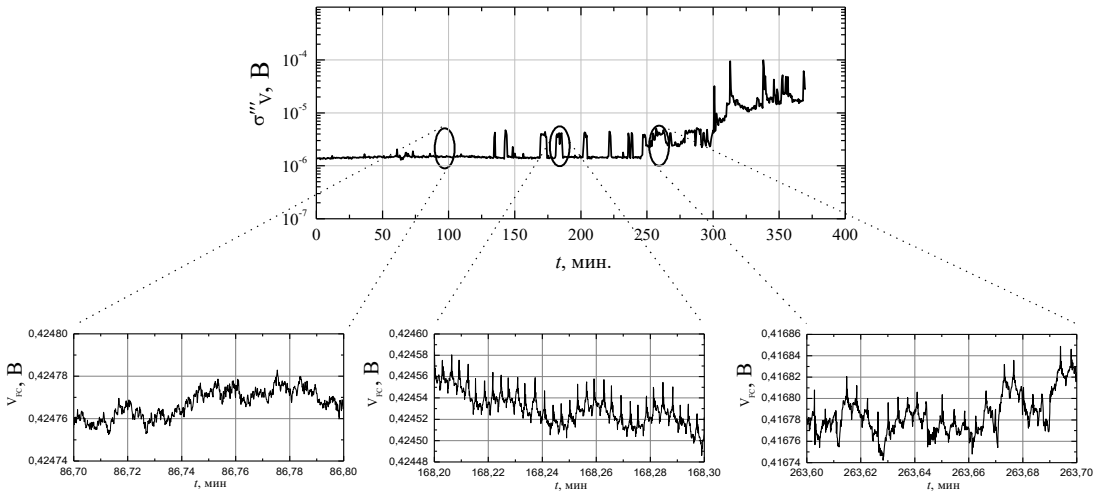


Рисунок 4.44 – Развитие квазипериодических выбросов напряжения при увеличении степени переувлажнения мембранно-электродного блока ТПТЭ

Резюмируя полученные экспериментальные результаты, можно сделать вывод, что измерения набора энергетических параметров σ'_V, σ''_V и σ'''_V позволяют диагностировать режимы избыточного и недостаточного увлажнения МЭБ. При этом режимы недостаточного и избыточного увлажнения МЭБ различаются поведением СКЗ флуктуационно-шумового сигнала в разных частотных диапазонах. На начальном этапе развития критических режимов работы наблюдается изменение характеристик МФШ, которое характеризуется повышением приведенных СКЗ во всех диапазонах частот при переувлажнении и повышении только высокочастотной составляющей при недостаточном увлажнении. При дальнейшем усилении критических режимов появляются ярко выраженные квазипериодические процессы, которые приводят к сильному росту энергетических параметров флуктуационно-шумовых сигналов: в низко- и среднечастотной областях при недостаточном увлажнении; в средне- и высокочастотных при избыточном увлажнении.

Для дополнительной экспериментальной верификации этих выводов был проведен следующий эксперимент. Исходя из общих представлений о физико-химических процессах в ТПТЭ, можно утверждать, что при понижении температуры ячейки T_{FC} и сохранении остальных параметров системы обеспечения

режимов работы, увлажненность МЭБ увеличится. Согласно проверяемой гипотезе, в этой ситуации, должны увеличиться параметры σ''_V и σ'''_V.

Из экспериментальных данных (рисунок 4.45) следует, что снижение температуры ТПТЭ на 20°С вызывает уменьшение напряжения ТПТЭ более чем на 25%, и увеличение σ''_V и σ'''_V в два и шесть раз соответственно. При этом существенных изменений в низкочастотной области не наблюдается. Это подтверждает правильность проверяемой гипотезы.

Подводя итоги, можно утверждать, что: 1. недостаточное увлажнение МЭБ обнаруживается при одновременном превышении порогов низко- ($\sigma'_V > 50$ мкВ) и среднечастотных ($\sigma''_V > 5$ мкВ) энергетических параметров ФШС; 2. избыточное увлажнение МЭБ обнаруживается при одновременном превышении порогов средне- ($\sigma''_V > 5$ мкВ) и высокочастотных ($\sigma'''_V > 5$ мкВ) энергетических параметров ФШС.

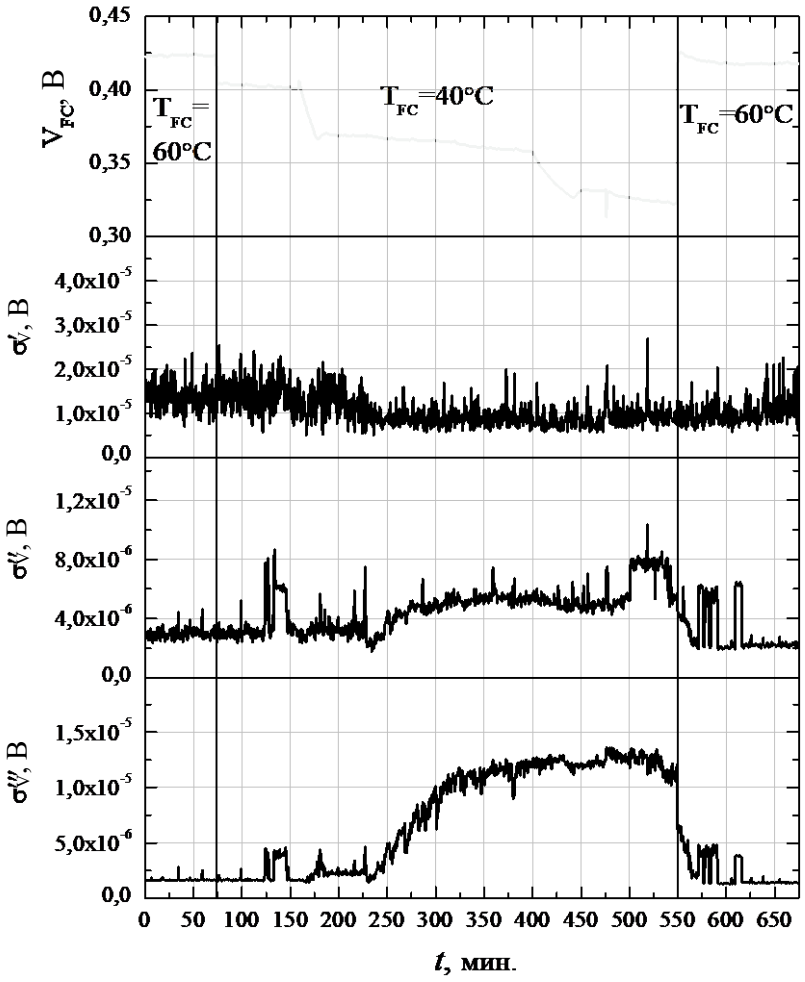


Рисунок 4.45 – Сигналы напряжения V_{FC} и энергетических параметров σ'_V, σ''_V и σ'''_V при избыточном увлажнении из-за понижения температуры ТПТЭ T_{FC}

В принципе для обнаружения критических режимов увлажнения МЭБ достаточно двух СКЗ в средне- и высокочастотных диапазонах.

Для обнаружения пересыхания или переувлажнения МЭБ можно использовать алгоритм, включающий в себя следующие этапы:

1. Измерение флуктуационного сигнала ТПТЭ $u(t)$;

2. Вычисление спектральных характеристик сигнала;

3. Оценка СКЗ в двух диапазонах частот σ''_{V} и σ'''_{V};

4. Сравнение σ''_{V} с предварительно заданным пороговым значением $\sigma''_{\text{пор}}$. Если выполняется условие $\sigma''_{\text{V}} > \sigma''_{пор}$, переход к п.5, иначе переход к п.6;

5. Проверка условия $\sigma'''_{\text{V}} > \sigma'''_{пор}$. Если условие истинно, то формируется сообщение о переувлажненности МЭБ, переход к п.7. Иначе возврат к п.1;

6. Если выполняется условие $\sigma'''_{\text{V}} > \sigma'''_{пор}$, то формируется сообщение о недостаточной увлажненности МЭБ, переход к п.7. Иначе переход к п.1;

7. Отправка сообщения с диагностической информацией. Возврат к этапу 1.

Предложенный алгоритм может использоваться для обнаружения критических режимов увлажнения без измерения СКЗ ФШС в низкочастотном диапазоне.

В обобщенном виде информационная ценность флуктуационно-шумовых сигналов (ФШС) в различных диапазонах частот представлены на рисунке 4.46.

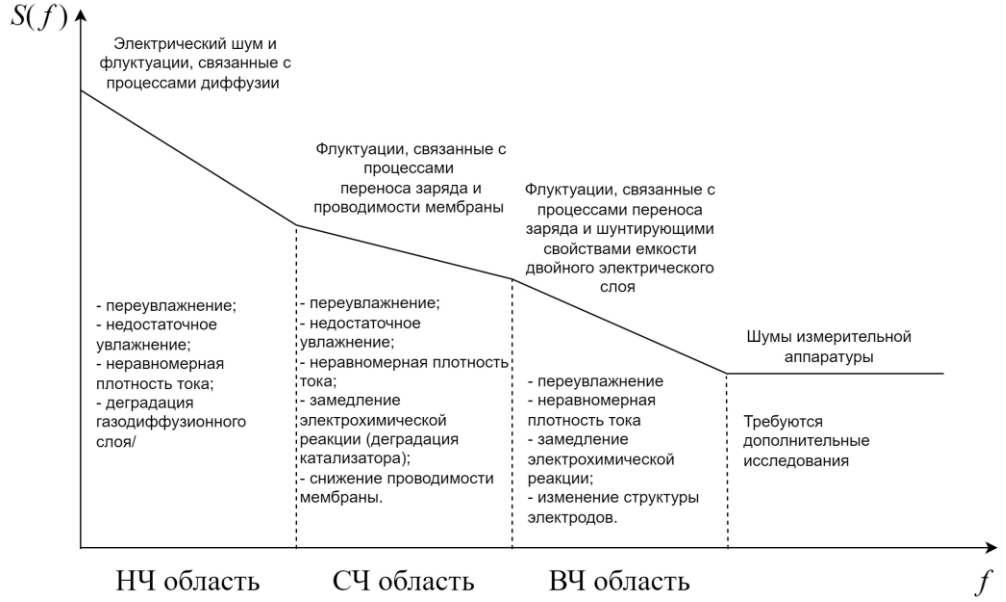


Рисунок 4.46 – Распределение механизмов возникновения ФШС по частотному спектру

Анализируя представленную информацию, сформируем обобщенный спектральный метод флуктуационно-шумовой диагностики в форме алгоритма:

1. Измеряем флуктуационно-шумовой процесс $u(t)$ на нагрузке;

2. Вычисляем оценку спектральной плотности $S_u(\omega)$ в информативной полосе частот $\omega_{min} << \omega < \omega_{max}$;

3. Вычисляем отклонение амплитуды спектра $S_u(\omega)$ от спектра номинального режима $S_{u0}(\omega)$;

4. Осуществляем контроль по отклонению амплитуды спектра за коридор (полосу) заданных уровней;

5. Верификация неисправностей по положению отклонений за коридор заданных уровней на частотной оси.

4.5. Диагностика твердополимерных топливных элементов на основе количественного описания квазипериодических флуктуаций

4.5.1. Постановка задачи численного описания квазипериодических флуктуаций твердополимерного топливного элемента

Как было описано выше, помимо шумов и шумоподобных флуктуаций могут наблюдаться квазипериодические процессы различного рода. Такие процессы могут быть связаны с критическими режимами работы и неисправностями ТПТЭ [414, 417, 434, 437-443], что определяет их потенциально высокие диагностические свойства. Следует отметить, что относительные амплитуды квазипериодических флуктуаций, как правило, превышают 0,1-0,5% от номинального напряжения ТПТЭ. В примерах, рассмотренных выше, амплитуда КПФ превышает 1 мВ, что снижает требования к измерительному оборудованию, его точности, стоимости и доступности. КПФ не всегда присутствуют в структуре электрических флуктуаций и шумов ТПТЭ, но они часто проявляются при работе с большими токами нагрузки [438, 440] и обычно соответствуют высоким уровням генерируемой мощности. Это позволяет достаточно обоснованно предположить, что анализ КПФ может стать перспективным средством для диагностики деградационных процессов в ТПТЭ.

Сложная форма КПФ требует особого подхода к их обработке. Хотя разработано большое количество методов анализа флуктуационных сигналов [183, 444-446], вопрос обработки и интерпретации КПФ остается открытым. Например, при использовании Фурье анализа появляется большое количество псевдогармонических составляющих, а в вейвлет-анализе нет обоснования для выбора правильного вейвлета.

Рассмотрим возможность использования преобразования Прони для анализа КПФ, формируемых при работе ТПТЭ. Такой подход к анализу сигналов позволит увеличить точность описания КПФ и рассматривать их количественные оценки в

качестве надежных диагностических признаков. Более подробно преимущества такого подхода представлены в работах профессора Р.Р. Нигматуллина и его коллег [447-449].

Анализ доступных литературных данных показывает, что во многих случаях ТПТЭ работают в гальваностатическом режиме. В этом случае, деградационные процессы будут проявляться в форме снижения рабочего напряжения. Работа ТПТЭ в критических режимах или под большой нагрузкой часто сопровождается КПФ [414, 417, 434, 437-443] (рисунки 4.35 и 4.37), сильно коррелированные с физико-химическими процессами в ТПТЭ.

Разработка соответствующих подходов затрудняется недостаточным объемом экспериментальных данных, а также сложностями модельного описания КПФ. Для преодоления этих ограничений, предлагается новый подход к анализу КПФ на основе спектрального анализа Прони и специально полученных экспериментальных данных во время ресурсных испытаний батареи ТПТЭ.

4.5.2. Алгоритм обработки квазипериодических флуктуаций твердополимерных топливных элементов

В работе [448] показано, что обобщенный спектр Прони (ОСП) [447] может применяться для описания квазипериодических процессов. Рассмотрим возможность применения этого подхода для анализа КПФ ТПТЭ.

Любой периодический сигнал $\Pr(t)$ удовлетворяет функциональному уравнению:

$$\Pr(t \pm T) = \Pr(t), \tag{4.61}$$

где T – период. Решение этого уравнения для дискретных сигналов может быть описано рядом Фурье [448]. В работе [447] показано, что реальные экспериментальные данные точнее описываются обобщенным функциональным уравнением:

$$F(t \pm T) = a(t)F(t) + b(t). \tag{4.62}$$

Физический смысл уравнения (4.62) состоит в том, что сигнал на интервале времени $t > T$ определяется сигналами, непосредственно предшествовавшими этому интервалу $t < T$. Соотношение (4.62) для сильно коррелированных КПФ может быть записано в упрощенной форме:

$$F(t \pm T) = aF(t) + b, \tag{4.63}$$

где a и b – действительные константы. Решение функционального уравнения (4.63) может быть выражено в следующем виде [448, 447]:

$$\begin{aligned} &a \neq 1 : F(t) = \exp(\lambda t)\Pr(t) + c_0,\ \lambda = \ln(a)/T,\ c_0 = b/(1-a); \\ &a = 1 : F(t) = \Pr(t) + bt/T. \end{aligned} \tag{4.64}$$

Можно показать, что решение (4.64) соответствует ряду Прони, который включает экспоненциальные сомножители, делающие полный процесс не чисто периодическим. Исходя из решения (4.64), реальные измерения КПФ должны описываться следующей функцией:

$$y(x) \cong F(t) = B + A_0 \exp(\lambda x / T_x) + \\ + \sum_{k=1}^{K} [Ac_k \exp(\lambda x / T_x) \cos(2\pi k x / T_x) + As_k \exp(\lambda x / T_x) \sin(2\pi k x / T_x)], \quad (4.65)$$

которая включает в себя неизвестный набор амплитуд Ac_k и As_k (k=1,2,…,K), а также нелинейные параметры: число мод K, экспоненциальный показатель λ и период T_x.

Уравнение (4.63) можно интерпретировать как повторение набора последовательных измерений, соответствующих гипотезе о стабильных (сохраняющихся) характеристиках объекта исследования. Однако это условие не может применяться к реальным системам из-за наличия большого количества неконтролируемых факторов. Поэтому можно ожидать, что параметры будут зависеть от номера измерений m. Тогда удобно оценивать искомую зависимость по отношению к среднему измерению <y>

$$y_m(x) = a_m < y(x) > + b_m, \quad (4.66)$$

где

$$< y(x) >= \frac{1}{M} \sum_{m=1}^{M} y_m(x), \; a_m = slope\left(< y >, y_m\right), \; b_m = intercept\left(< y >, y_m\right), \quad (4.67)$$

M – общее количество измерений. Как показано в [447], в случае сильной корреляции измерений в смысле соотношения (4.66), решения уравнения (4.64) остаются действующими в рамках простой аппроксимации

$$a(t) \rightarrow <a> \equiv a, \; b(t) \rightarrow <b> \equiv b. \quad (4.68)$$

Действительный период T_x, входящий в выражение (4.65), неизвестен, но может быть найден как оптимальное значение параметра при компьютерной подгонке. Согласно рекомендациям, представленным в [447], искомое значение находится на интервале [$0.5T_{max}$, $2\ T_{max}$], где T_{max} – предварительная оценка периода T_x. Таким образом, усеченный ряд (4.65) может использоваться как подгоночная функция для описания измерительного сигнала. Традиционно, основной сложностью вычисления ряда Прони является чрезвычайно высокая вычислительная сложность, особенно для оценки параметра λ. Эта проблема была решена в работах [447, 448], где предложен новых подход для оценки экспоненциального показателя λ непосредственно из сырых экспериментальных данных. Для этой цели все измерения разделяются на три группы:

up, mean и down в соответствии с критерием, предложенным в [447]. Три средних функции, вычисленных для каждой из этих групп, позволяют оценить искомый диапазон $\lambda \in [\lambda_{up}, \lambda_{dn}]$. Нелинейные параметры – число мод K, экспоненциальный показатель λ, период T_x и другие параметры оцениваются посредством процедуры подгонки. Этот подход позволяет существенно снизить вычислительную сложность и увеличить точность описания реального измерительного сигнала. Предложенный алгоритм содержит следующие этапы:

S1 – Сбор данных;

S2 – Тест на сильные корреляции серии измерений, который включает в себя анализ всех доступных измерений посредством графика $y_i \approx a_i<y>+b$. Если, в рамках заданных флуктуаций, они соответствуют набору прямых линий, тогда серия измерений может рассматриваться как сильно коррелированная. Если удовлетворяется этот простой критерий, выражения (4.63)-(4.65) могут использоваться для описания КПФ.

S3 – Кластеризация всех измерений на три группы: down(dn), mean(mn), up. Эта процедура детально описана в статье [447] и, возможно, требует некоторых дополнительных пояснений. Более общее выражение, описывающее наличие эффекта памяти между последовательными измерениями, может быть представлено в следующей форме [447, 448]:

$$F(t+LT) = \sum_{s=0}^{L-1} A_s F(t+sT) + B\,, \tag{4.69}$$

где постоянная L определяет предельное расстояние между сильно коррелированными измерениями. Набор констант A_s ($s = 0,1,\ldots,L$) и B являются оценкой корреляции между измерениями. Во многих случаях L неизвестна. Поэтому, для редуцирования выражения (4.69) до простейшего случая (4.63) предложена процедура кластеризации. Относительные наклоны a_m (4.66) после исключения величины, соответствующей среднему измерению, преобразуются в последовательность ранжированных амплитуд (ПРА), где измерения с максимальным положительным наклоном располагается в левой части, а измерения с минимальной величиной отрицательных наклонов занимает правую часть. После интегрирования упорядоченное распределение наклонов формирует колоколообразную кривую. Любое реальное распределение относительных наклонов после интегрирования будет располагаться внутри колоколообразной кривой. На основе результатов вычисления моделей для кластеризации всех измерений на три независимые группы, предлагается простая эмпирическая процедура. Проводим линию

параллельную оси X. Точки пересечения с колоколообразной кривой определяют искомое число измерений входящие в каждую группу: down(dn), mean(mn), up.

S4 – Средняя функций вычисляется для каждой из этих групп. После реализации процедуры S3 легко оценить среднюю функцию, принадлежащую каждой группе, поскольку число измерений в каждой группе известно.

S5 – Оценка коррелированности и диапазона изменения экспоненциального показателя λ: λ_{up}, λ_{dn}. Построение графика зависимости $ydn(x)$ и $yup(x)$ по отношению к $ymn(x)$ позволяет вычислить искомые наклоны a_{up}, что совпадает с искомыми границами диапазона: λ_{up}, λ_{dn}.

S6 – Процедура подгонки, позволяющая оценить нелинейные параметры подгонки разложения Прони, основанная на минимизации величины относительной ошибки:

$$\mathrm{RelErr}(\%) = [stdev(y(t) - F(t,K,T,\lambda)) / mean|y(t)|] \cdot 100\% . \qquad (4.70)$$

Подгонка трех нелинейных параметров (K, T, λ) упрощается, поскольку требуемые пределы двух параметров подгонки известны. Этот подход, основанный на верифицированных КПФ, имеет следующие существенные свойства. Он может рассматриваться как неинвазивный. Он подразумевает, что идентификация и оценка КПФ ТПТЭ содержат только преобразования с контролируемыми ошибками. Благодаря этому свойству, подход имеет определенные преимущества по сравнению с инвазивными методами с неконтролируемыми ошибками, например, по сравнению с преобразованием Фурье с известной проблемой осцилляций Гиббса или вейвлет преобразованием с его неконтролируемыми ошибками и корреляциями. В рамках предложенного разложения Прони все случайные последовательности могут быть прочитаны количественно и, если необходимо, сравнены между собой в рамках редуцированного набора подгоночных параметров. Предложенный подход свободен от недоказанных предположений, связанных со статистической природой шумов и позволяет, на основании оригинального критерия выбирать требуемый для анализа сигнала тренд или относительные флуктуации, каждый из которых может быть прочитан независимо от другого.

4.5.3. Экспериментальная проверка метода анализа квазипериодических флуктуаций

Для экспериментальной верификации предложенного подхода было проведено исследование батареи ТПТЭ, состоящей из 8 ячеек с площадью активной поверхности 220 см^2. Исследования проводились в гальваностатическом режиме для нескольких величин токов в пределах 0-170 А в течение 2500 часов в

лаборатории *Fuel Cell Laboratory* (Бельфор, Франция). Исследуемая батарея имеет следующие номинальные характеристики: мощность – до 600 Вт, относительная влажность газообразных реагентов – 50%, температура ячейки – 75-80°C, абсолютное давление в ячейке 1,5 бар, стехиометрия реагентов анод/катод – 1,5/2.

Измерение флуктуаций было проведено на специализированном экспериментальном оборудовании (рисунок 4.47), основанном на 24-битном АЦП *NI*-9239 от *National Instruments Inc*. Дискретизация сигналов проводилась с частотой 10 кГц. Модуль АЦП управлялся контроллером *NI Compact DAQ chassis NI USB*-9162. Измерительная система подключалась параллельно электрической нагрузке и измерительным каналам системы управления режимами работы батареи ТПТЭ. Более подробно эксперимент и исследуемая батарея ТПТЭ будут описаны в следующей главе.

Процедура, описанная в разделе 4.5.2, была применена для анализа КПФ исследуемого ТПТЭ для двух серий измерений продолжительностью 100 часов при постоянных рабочих условиях с током нагрузки 170 А. Для лучшего понимания, рассмотрим КПФ для первой серии измерений (рисунок 4.49, а). Весь измеренный сигнал был разделен на 10 последовательных равных частей для оценки изменения во времени. В каждой части были обнаружены КПФ. Для их описания в каждой части были обработаны по 100 колебаний. Такое количество было выбрано для получения статистически значимых оценок. Примеры колебаний и их среднее для первой части первой серии измерений представлены на рисунке 4.49, а.

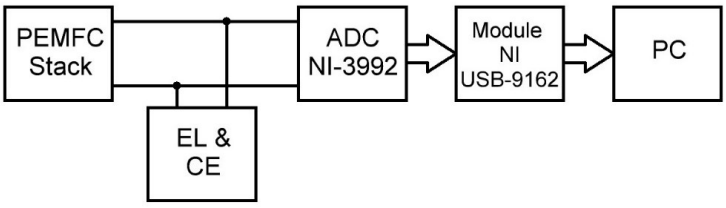


Рисунок 4.47 – Упрощенная схема измерительного оборудования для исследования квазипериодических флуктуаций

Анализ изображения показывает, что КПФ имеют сложную структуру и не могут быть описаны постоянным периодом и фиксированным набором амплитуд. Согласно предложенному выше алгоритму, требуется проверить наличие сильных корреляций между измерениями в соответствии с (4.66). Результаты такой проверки представлены на рисунок 4.49, б. Анализ показывает, что все зависимости близки к линейной, что дает нам возможность подтвердить наличие сильных корреляций в рассматриваемой серии измерений.

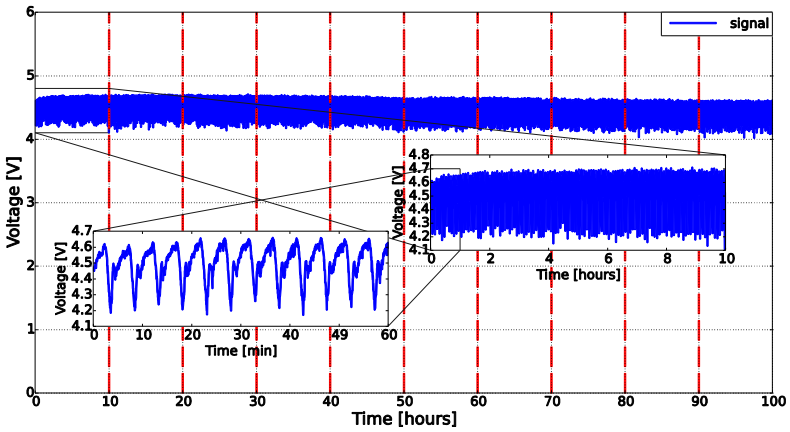


Рисунок 4.48 – Типовой сигнал напряжения батареи ТПТЭ с выраженными КПФ для первой серии измерений в гальваностатическом режиме при токе 170 А

Кроме того, рисунок 4.49, б показывает, что все измерения можно разделить на три группы: up, mean (mn) и down (dn). Более детально такая процедура кластеризации, основанная на технике последовательности ранжированных амплитуд [449], поясняется рисунком 4.50 (а), который изображает интеграл от размахов сигнала (рисунок 4.49, а) и их аналога отсортированного в уменьшающемся порядке. Для обоих сигналов постоянная составляющая удалялась до интегрирования. Если нарисовать горизонтальную линию в точке экстремума интеграла размахов сигнала, полный набор измерений разделяется на три искомых группы (рисунок 4.50, а). Средние функции для каждой из этих групп (рисунок 4.50, б) близки друг к другу, что подтверждает наличие сильных корреляций в анализируемой последовательности измерений и позволяет оценить диапазон возможных значений экспоненциального показателя λ.

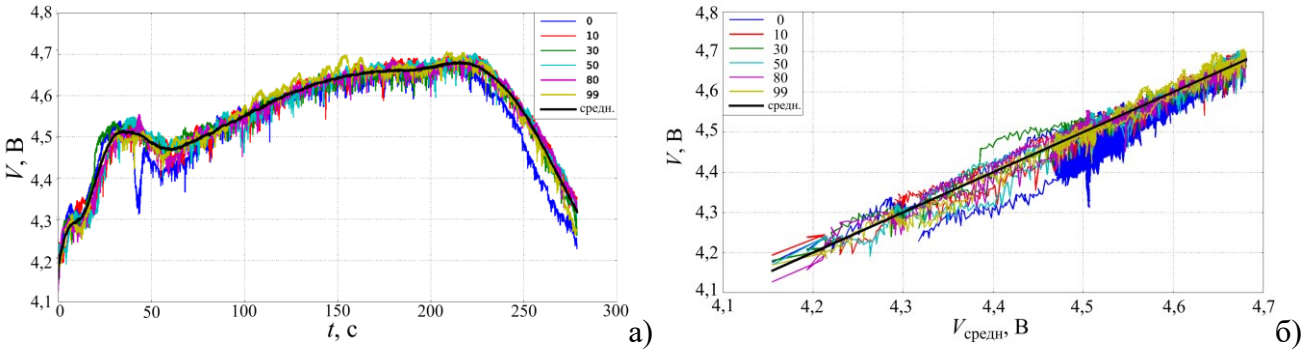


Рисунок 4.49 – а) Примеры квазипериодических колебаний и их среднее; б) проверка на сильные корреляции в соответствии с (4.66)

Все параметры разложения Прони (4.65) были найдены в результате компьютерной подгонки анализируемой последовательности квазипериодических колебаний. Более конкретно, число мод K, коэффициенты разложения Ac_k и As_k были найдены с использование процедуры минимизации функционала (4.70). Полученные результаты показаны на рисунке 4.51. Как видно, для обеспечения

очень точной аппроксимации с относительной погрешностью, не превышающей 0,1%, требуется только 36 мод. При этом величина постоянной при k=0 составила A=-0,037. Пример высокой точности подгонки КПФ представлен на рисунке 4.52.

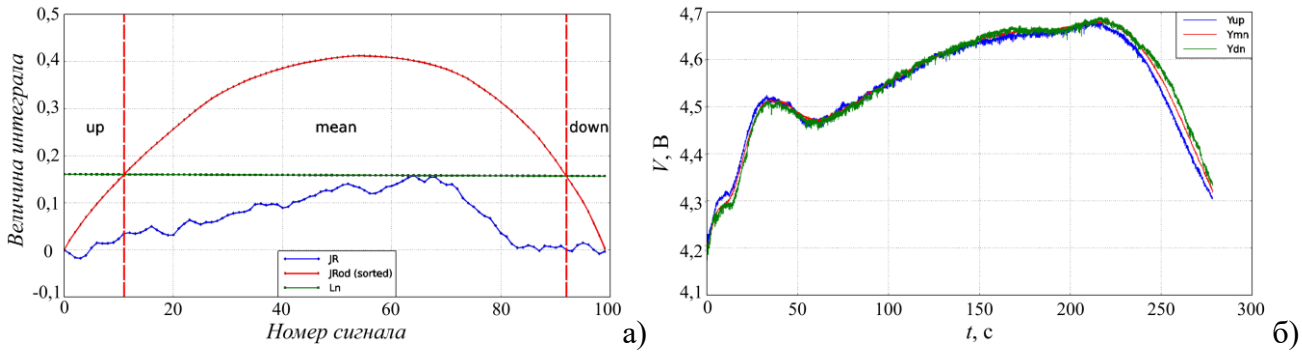


Рисунок 4.50 – Процедура кластеризации (а) и средние функции для каждой из групп (б)

Рисунок 4.53 показывает изменение во времени коэффициентов разложения $Amd_k = \sqrt{(Ac_k^2) + (As_k^2)}$. Можно отметить, что батарея ТПТЭ демонстрирует очень стабильное поведение во времени. Этот факт хорошо согласуется с поведением энергетических характеристик, не показывающих каких-либо проявлений деградационных процессов во время измерения.

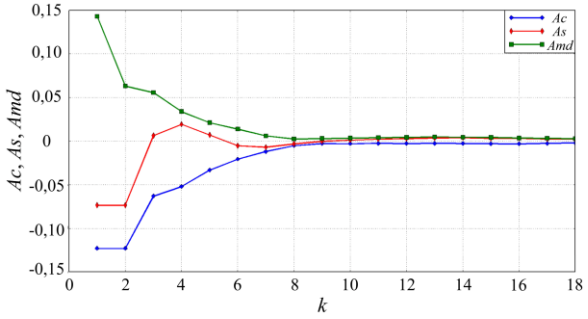


Рисунок 4.51 – Зависимость коэффициентов Ac_k и As_k от номера моды 1<k<K/2

Изменение коэффициентов разложения Amd_k для второй 100-часовой серии измерений представлено на рисунке 4.54 (а).

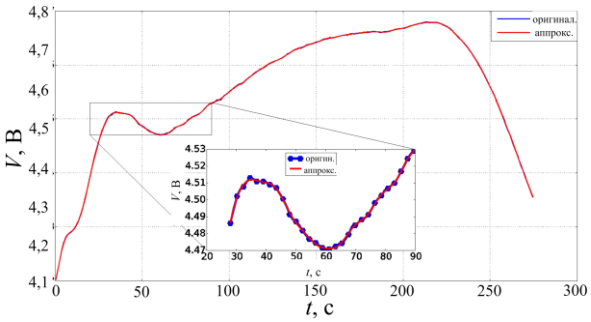


Рисунок 4.52 – Результат подгонки квазипериодических флуктуаций с величиной погрешности аппроксимации, не превышающей 0,1%

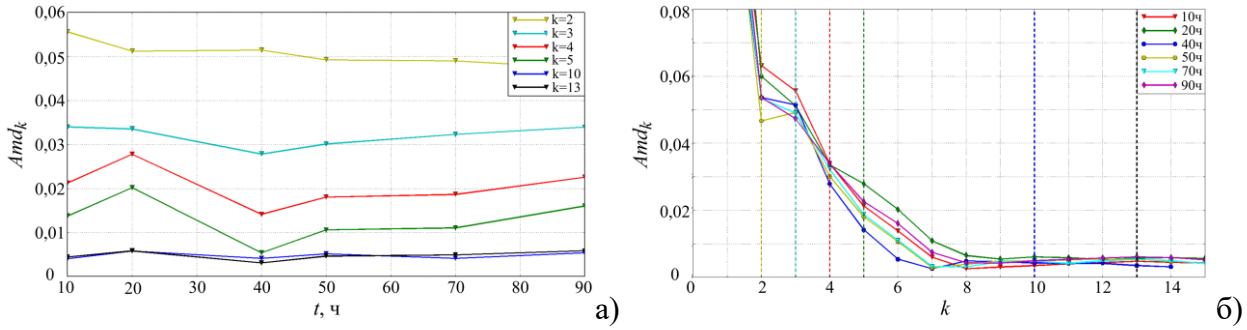


Рисунок 4.53 – Изменение модулей коэффициентов разложения для всех мод (i) и для конкретных мод (ii)

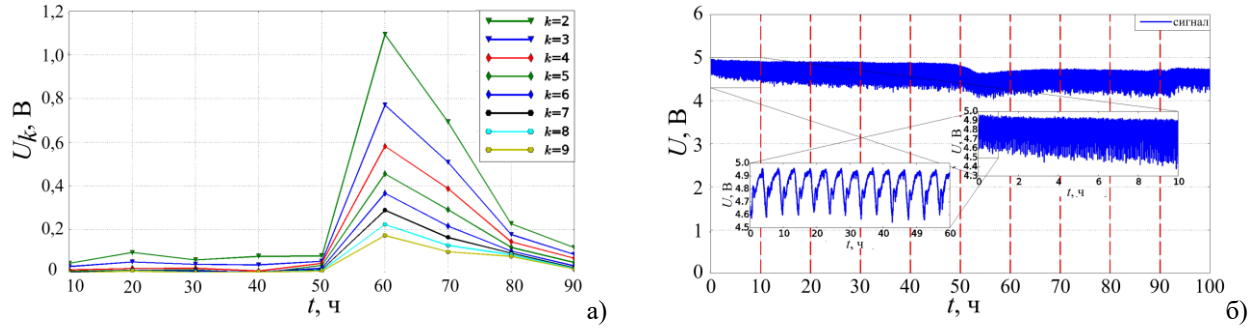


Рисунок 4.54 – Изменение коэффициентов разложения $U_k = Amd_k$ для выбранной моды при изменении технического состояния (а) и сигнал напряжения, соответствующий этому отрезку времени (б)

Анализ результатов показывает сильное возрастание коэффициентов $U_k = Amd_k$ после 60 часов работы с последующим плавным снижением. Момент резкого возрастания коэффициентов разложения Прони совпадает с четырехпроцентным уменьшением выработки электрической энергии батареей ТПТЭ (рисунок 4.54, б). Такое поведение коэффициентов позволяют сделать вывод, что коэффициенты Amd_k обладают информационными свойствами, позволяющими рассматривать их в качестве диагностических признаков режимов работы ТПТЭ.

На этом основании был предложен метод контроля для квазипериодических флуктуационных сигналов, состоящий из следующих шагов:

1. Измеряем ФШС $u(t)$, содержащий квазипериодическую составляющую;

2. Вычисляем по выражению (14) коэффициенты U_k разложения Прони;

3. Вычисляем отклонение коэффициентов разложения Прони от номинального режима $\Delta_k = |U_k - U_{k\,пор}|$;

4. Осуществляем контроль по отклонению коэффициентов разложения Прони за коридор (полосу) заданных уровней $\Delta_k > \Delta_{k_пор}$.

4.6. Выводы по Главе 4

В данной главе решена четвертая задача диссертационного исследования, связанная с разработкой исследованием диагностических свойств электрических флуктуационно-шумовых характеристик ТПТЭ и выявлением статистически значимых закономерностей и диагностических признаков для оценки режимов работы, технического состояния и процессов деградации. При этом получены следующие наиболее важные результаты:

1. Рассмотрены основные типы электрических флуктуаций ТПТЭ. Выявлено, что по амплитуде они разделяются на три типа: макрофлуктуации, флуктуации среднего уровня, а также микрофлуктуации и шумы. Показано, что каждая из этих групп сигналов обладает различными диагностическими свойствами, позволяющими проводить оценку технического состояния и обнаружение критических режимов работы. Для каждого из типов сигналов предложены соответствующие методы обработки и идентификации их диагностических свойств.

2. Проведено теоретическое исследование диагностических свойств микрофлуктуаций и шумов. Показано, что отклонение от равномерного распределения электрического тока по поверхности полимерной мембраны, вызванное любой причиной, будет приводить к возрастанию спектральной плотности мощности фликкер-шумовой составляющей электрических флуктуаций и шумов. Рассмотрены механизмы на основе блокировки части поверхности мембранно-электродных блоков и неправильной стехиометрии. Показано, что фликкер-шумовая составляющая может появляться в результате действия процессов конденсации и испарения капель воды в мембранно-электродном блоке.

3. Проведено экспериментальное исследование флуктуационно-шумовых характеристик ТПТЭ при различных режимах функционирования. Выявлено, что флуктуации и шумы ТПТЭ имеют фликкер-шумовой характер. Показано, что электрические флуктуации корректно отражают внутренние процессы в ТПТЭ. Установлено, что анализ электрических флуктуаций позволяет обнаруживать критические режимы увлажнения ТПТЭ. Разработаны методики флуктуационно-шумового контроля неравномерного распределения тока по поверхности мембраны и диагностики режимов увлажнения мембранно-электродного блока.

4. Показано, что одним из информативных диагностических признаков является квазипериодические процессы в твердополимерных топливных элементах. Основными сложностями при обработке таких сигналов является их сложная

внутренняя структура. Для их анализа предложена оригинальная методика, основанная на обобщенном спектральном анализе Прони. Предложенный подход позволяет описывать квазипериодические сигналы с высокой точностью при минимальном числе мод и низкой вычислительной сложностью. Показано, что квазипериодические зависят от процессов деградации внутри твердополимерных топливных элементов, которая может эффективно описываться коэффициентов разложения обобщенного спектра Прони. Разработана методика обнаружения критических изменений режимов работы ТПТЭ на основе анализа квазипериодических флуктуаций с использованием преобразования Прони.

ГЛАВА 5. МАЛОСИГНАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ БАТАРЕЙ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В предыдущих главах были рассмотрены малосигнальные методы контроля и диагностики ТПТЭ. Однако в реальности энергетические системы используют набор ячеек, объединенных в батарею (БТПТЭ). Целью этой главы является развитие методов для контроля и диагностики БТПТЭ. Для достижения цели решаются следующие задачи: 1. Экспериментальное исследование флуктуационно-шумовых процессов БТПТЭ и описание их статистических свойств; 2. Адаптация методов релаксационного контроля для БТПТЭ; 3. Выявление статистически значимых закономерностей и диагностических свойств для оценки режимов работы, технического состояния и процессов деградации; 4. Разработка методик контроля критических режимов работы БТПТЭ на основе анализа флуктуационно-шумовых и релаксационных характеристик.

Результаты Главы 5 опубликованы в следующих работах автора [A7, A12, A19, A21, A25, A61, A71, A73, A75].

5.1. Электрические флуктуации и шумы батарей твердополимерных топливных элементов и их диагностические свойства

Несмотря на существенные преимущества, анализ электрических флуктуаций и шумов (АЭФШ) является относительно новым экспериментальным методом исследования ТПТЭ. Для его коммерческого внедрения требуется провести большое количество дополнительных работ, связанных с разработкой аппаратного обеспечения экспериментальных методов измерения диагностических сигналов и их обработки. Одним из основных преимуществ АЭФШ является возможность проведение исследований электрохимических источников питания в процессе длительной эксплуатации без возмущения или прерывания их работы. Сведений о применение АЭФШ для оценки технического состояния БТПТЭ. в доступной литературе не выявлено, как правило речь идет в основном об одиночных ТПТЭ при их непродолжительной работе (типовое время проведения экспериментов имеет величину порядка нескольких часов).

Рассмотрим применимость АЭФШ для мониторинга рабочих режимов БТПТЭ при ее длительной эксплуатации. Насколько известно, это первая попытка применить АЭФШ для исследования относительно мощной батареи ТПТЭ. Измерения флуктуационно-шумовых сигналов проводилось около 100 ч в гальваностатическом режиме. Температура, увлажнение, скорость потока и давление газов батареи

топливных элементов управлялись таким образом, чтобы избежать значительного дрейфа рабочего напряжения и обеспечить стабильную выработку энергии БТПТЭ.

5.1.1. Экспериментальная установка и используемые режимы работы батареи твердополимерных топливных элементов

Экспериментальные исследования были проведены для БТПТЭ с номинальной мощностью 600 Вт производства *CEA* (*Commissariat à l'Energie Atomique*), Гренобль, Франция. Упрощенная схема измерения параметров БТПТЭ представлена на рисунке 5.1. БТПТЭ включает в себя 8 ячеек с площадью активной поверхности 220 см^2. Каждая ячейка БТПТЭ состоит из биполярных пластин из нержавеющей стали с многозаходной змеевидной топологией газотранспортных каналов с квадратным сечением 1 мм × 1 мм. МЭБ образован полимерной мембраной *Nafion NRE* 212 и газодиффузионными слоями *Sigracet 25BC*. Испытательный стенд оснащен датчиками позволяющими измерять температуру, давление, влажность и расход реагентов. Основной целью экспериментальных исследований было обеспечение и анализ непрерывной длительной работы батареи топливных элементов до 1000 часов. Рабочие условия соответствуют рекомендациям Министерства энергетики США (*DOE – Department of Energy*), а именно давление на аноде и катоде 1,5 бар, температура батареи 75 °C, относительная влажность анода и катода 50%, стехиометрия реагентов H_2/воздух 1,5/2. Погрешность регуляторов температуры и расхода реагентов не превышает 0,2°C. Электрические режимы работы батареи топливных элементов контролировались электронной нагрузкой *TDI Dynaload RBL*488-400-600-4000. Дополнительный шум, создаваемый этим модулем, значительно ниже 1 мВ. Более подробное рассмотрение влияния электронной нагрузки на результаты измерения флуктуационно-шумовых характеристик будет рассмотрено ниже в этом разделе. Перед запуском ресурсных испытаний БТПТЭ продолжительностью 1000 ч была измерена поляризационная кривая, характеризующая электрические характеристики БТПТЭ (рисунок 5.2).

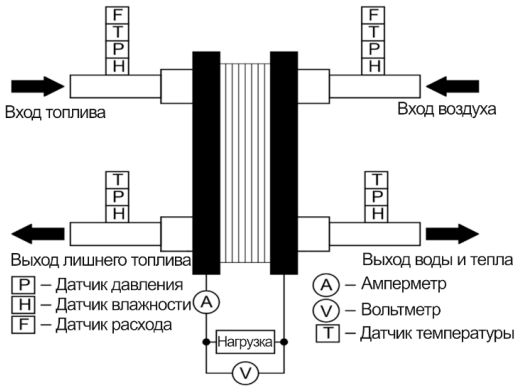


Рисунок 5.1 – Упрощенная схема измерения параметров БТПТЭ

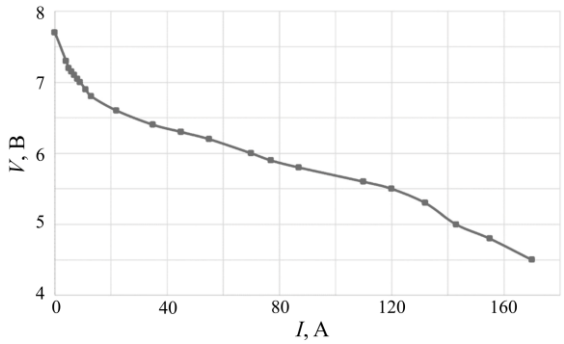


Рисунок 5.2 – Поляризационная кривая батареи топливных элементов

Батарея топливных элементов работала в гальваностатическом режиме при токе 85 А (~ 0,4 А/см^2). Продолжительность рассматриваемой серии измерений флуктуационно-шумовых характеристик составила около 100 ч и охватывала лишь часть всех ресурсных испытаний (рисунок 5.3). Измерения шума начались примерно через 380 ч после начала ресурсных испытаний и были прерваны из-за нарушения подачи топлива. Продолжительность этой первой серии измерений (T_1=A_1^{85}) составила около 10 часов. Для сравнения осуществлялись кратковременные измерения (T_2=A_1^{0}) во время устранения неисправности в режиме холостого хода. После устранения нарушений подачи топлива была проведена основная серия измерений (T_3+T_4+T_5=A_2^{85}) флуктуационно-шумовых характеристик БТПТЭ в течение 90 ч при тех же условиях эксплуатации. Последняя серия подразделяется на три отдельные зоны (области) $T_3 = \mathrm{A}_{2,1}^{85}$, $T_4 = \mathrm{A}_{2,2}^{85}$ и $T_5 = \mathrm{A}_{2,3}^{85}$. Измерения шума были прерваны вместе с экспериментом из-за сильной деградации БТПТЭ.

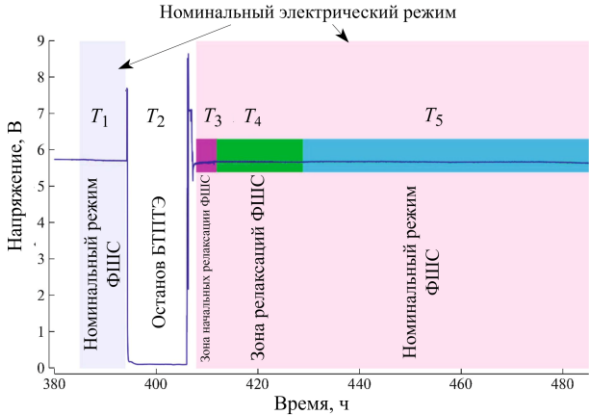


Рисунок 5.3 – Временные интервалы (зоны) измерения флуктуационно-шумовых характеристик батареи ТПТЭ

При измерении флуктуационно-шумовых характеристик использовалась разработанная специализированная система сбора и хранения данных, структурная схема которой приведена на рисунке 4.47. Основным элементом системы измерения

являлась плата сбора данных *NI*-9239 от *National Instruments*, США с максимальной частотой дискретизации 50 кГц при разрешении 24 бит. Измерительная система помещалась в металлический бокс для снижения уровня электромагнитных наводок. Собственный шум этой измерительной системы не превышал 70 мкВ (среднеквадратичное значение при коротком замыкании). Такая величина собственного шума позволяет корректно измерять флуктуации напряжения БТПТЭ, которые в рассматриваемом случае имели амплитуды в диапазоне нескольких милливольт. Программное обеспечение на базе программной среды LabVIEW использовалось для сбора и организации хранения данных. Программное обеспечение для обработки сигналов реализовано на языке программирования Python 3. Все данные с измерительного оборудования автоматически сжимались и хранились в выделенной папке до передачи на внешний носитель информации. Разработанная система позволяет проводить одновременные измерения и хранение данных по 4 каналам. Частота дискретизации рассматриваемых экспериментальных данных составляла 2 кГц, что позволило экономить место на носителе информации без существенной потери диагностической информации.

5.1.2. Диагностические свойства спектральных характеристик электрических флуктуаций и шумов батарей твердополимерных топливных элементов

Одной из основных задач АЭФШ является поиск и выявление наиболее надежных и информативных статистических признаков. В этом разделе внимание сосредоточено на статистических диагностических признаках, определяемых в частотной области, а именно на спектральной плотности мощности (СПМ) флуктуаций напряжения. Для получения надежных оценок СПМ в высокочастотном диапазоне должно выполняться условие стационарности исследуемого сигнала в течение достаточно продолжительного интервала времени. Проведенное экспериментальное исследование обеспечивает такую возможность, поскольку при этом особое внимание уделялось подтверждению надежности полученных спектральных признаков (СП), можно утверждать, что получена некоторая эталонная флуктуационно-шумовая характеристика БТПТЭ.

Когда эталонная флуктуационно-шумовая характеристика БТПТЭ доступна, отклонение от нее можно использовать в качестве диагностического признака для оценки состояния системы. В данном разделе исследовано влияние остановки работы БТПТЭ на флуктуационно-шумовые характеристики, что позволило посредством

АЭФШ определить динамику релаксационного процесса восстановления режимов работы БТПТЭ. Этот результат может быть важен для обоснования и разработки методик экспериментов по исследованию процессов старения и прогнозирования режимов работы БТПТЭ. При этом АЭФШ в отличие от традиционных методов не требует не только прерывания режима работы системы, как, например, при измерении поляризационной кривой, но даже слабых возмущений режимов работы системы, являющихся неотъемлемым свойством импедансных измерений.

Принципиальный вопрос касается физической интерпретации полученных ФШХ. Непростой задачей является разработка теоретических подходов для решения этого вопроса. Некоторые попытки в этом направлении были предприняты при измерении турбулентного шума [450-452], в случае, когда источник флуктуаций хорошо идентифицирован и имеется некоторая теоретическая база, а именно уравнение массопереноса. Что касается ЭФШ топливных элементов, то проблема остается открытой и мало чем отличается от ситуации, связанной с интерпретацией измерений электрохимического импеданса. Одна из основных трудностей здесь определяется общей проблемой правильного теоретического описания электрохимической системы. Существующие теории [144, 161, 314, 354, 414] раскрывают некоторые частные явления и еще не в состоянии дать полное описание изучаемой системы.

Примеры измеренных электрических флуктуаций и шумов БТПТЭ представлены на рисунке 5.4. Все сигналы были искусственно смещены для их размещения на одном рисунке. Анализ временных зависимостей сигнала позволяет оценить их амплитуду, которая составляет величину порядка 10 мВ. Это подтверждает, что предложенная измерительная аппаратура с СКЗ внутренних шумов 70 мкВ, хорошо адаптирована для проведения измерения флуктуационно-шумовых характеристик исследуемого объекта.

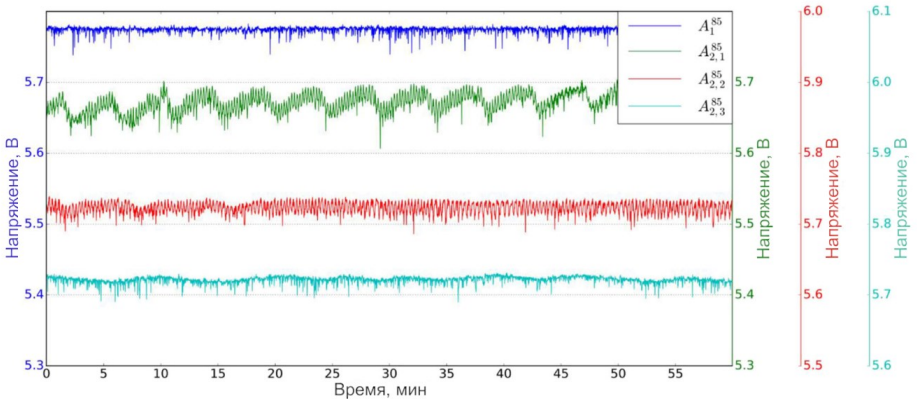


Рисунок 5.4 – Примеры электрических флуктуаций и шумов, записанных в разных временных областях (зонах) эксперимента

После регистрации и сохранения сигнала ЭФШ встает вопрос о корректной обработке полученных данных. Действительно, для решения задач контроля, диагностики и прогнозирования на основе измерений ЭФШ требуется выявление некоторых статистических признаков, характеризующих техническое состояние или режимы работы изучаемой электрохимической системы. Первая принципиальная трудность, с которой приходится сталкиваться на этом пути, связана с выделение ЭФШ сигнала. Кажется все просто, ЭФШ – это отклонение между измеренным сигналом от его среднего значения. Но как определить среднее значение сигнала? Когда процесс является стационарным, это значение может быть рассчитано как математическое ожидание по всей выборке сигнала или некоторой ее репрезентативной части. В реальных системах для экспериментальной оценки ЭФШ требуются более сложные процедуры обнаружения, идентификации и удаления тренда сигнала. Для устранения тренда могут использоваться аппаратные и программные средства. Процедура устранения тренда напрямую влияет на измеряемые характеристики ЭФШ. Преимуществом программного удаления тренда заключается в возможности контролировать это влияние. Напротив, при использовании аналоговых фильтров трудно обеспечить тот же уровень адаптивного управления их параметрами из-за влияния разброса параметров, тепловых эффектов и т. д.

В исследуемом эксперименте использовалось программное устранение тренда, при котором полный сигнал разбивался на окна. На этих временных отрезках проводилась идентификация параметров тренда с использованием полиномиальной аппроксимации 5-го порядка. Длительность временного окна варьировалась от 0,3 до 32 с для оценки влияния процедуры удаления тренда на характеристики ЭФШ. На рисунке 5.5 представлен пример проведенного численного устранения тренда. Сигналы было искусственно смещены по уровню для их представления на одном графике. Видно, что уменьшение размера снижает интенсивность шума. Этот эффект можно объяснить подавлением низкочастотных флуктуационных компонент.

Рассмотрим влияние продолжительности измерений сигнала T и метода оценки на результаты вычисления СПМ. Для оценки СПМ использовались методы Берга и Уэлча [304, 453]. Метод Берга – параметрический авторегрессионный метод, в котором оценка СПМ проводится на основе параметрической модели случайного процесса посредством минимизации ошибок прямого и обратного прогнозирования. Метод Уэлча использует периодограммы и обеспечивает оценку спектра с использованием перекрывающихся сегментов экспериментальных

данных с окном. Полученные результаты, представленные на рисунках 5.6 и 5.7, используются только для исследования влияния метода оценки и были получены с исходным (без удаления тренда) сигналом, зарегистрированным в зоне A_1^{85}. Эффекты связанные с процедурой устранения тренда будут рассмотрены ниже.

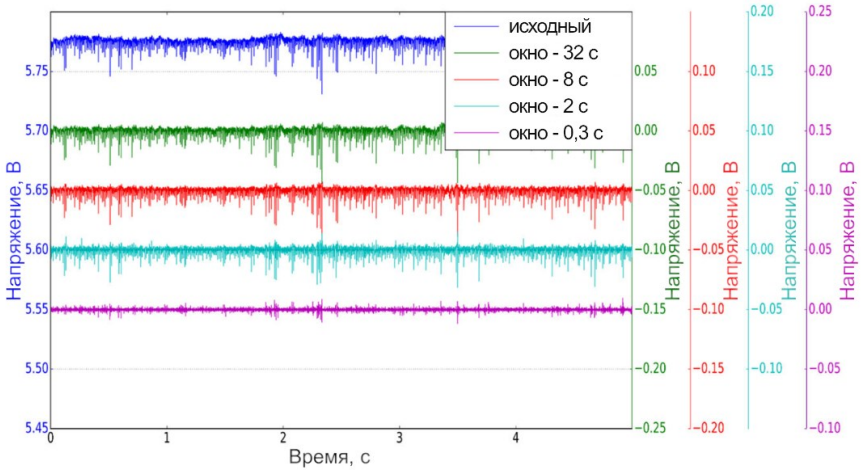


Рисунок 5.5 – Примеры электрических флуктуаций и шумов, записанных в разных временных областях (зонах) эксперимента, после процедуры устранения тренда

Сначала проводится оценка СПМ для сигналов продолжительностью 1 час, после чего три полученных оценки спектра используются для расчета среднего значения СПМ и оценки его достоверности. Дополнительно была рассчитана СПМ для сигнала длительностью 3 ч и проведено его сравнение со средним СПМ (рисунок 5.6 а, б).

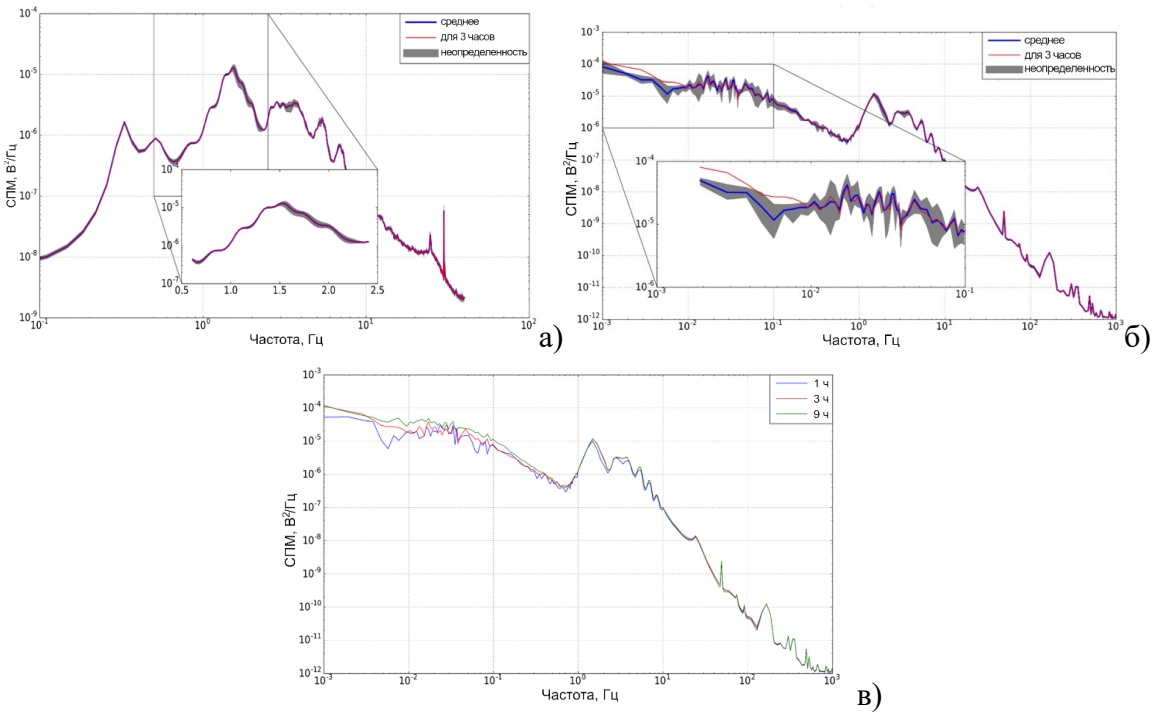


Рисунок 5.6 – Спектральные плотности мощности полного сигнала электрических флуктуаций и шумов, рассчитанный по методу Берга (а), по методу Уэлча (б) и на основе метода Уэлча для сигналов различной длительности T = 1 ч, 3 ч, 9 ч (в)

Результаты показывают, что оценки СПМ часового и трех часового сигналов находятся в пределах доверительной полосы. Таким образом, длительность 1 ч представляется достаточной для корректной оценки СПМ в рамках представленных экспериментов. Этот вывод подтверждается рисунком 5.6, в, на котором представлен расчет СПМ методом Уэлча для сигналов длительностью 1, 3 и 9 часов. Сравнение методов Берга и Уэлча показано на рисунке 5.7. Результаты показывают близкое совпадение оценок СПМ в основном диапазоне частот. Только в очень низкочастотном диапазоне (менее 0,1 Гц) оценка СПМ выявляет некоторые различия. Источник этих различий для экономии объема рукописи обсуждать не будем. Отметим только, что он связан с особенностями методов оценок СПМ. Можно сделать вывод, что надежная оценка СПМ для исследуемых сигналов в диапазоне частот $f > 0{,}1$ Гц может быть получена с использованием метода Уэлча при длительности сигнала 1 ч. Использование метода Уэлча оправдано меньшими вычислительными затратами на расчеты.

На рисунке 5.8 представлены спектры СПМ, рассчитанные для зоны A_1^{85}. Измерения шума были проведены до остановки работы БТПТЭ. Полученные результаты измерения можно интерпретировать как эталонную ЭФШ характеристику исследуемой БТПТЭ в нормальных условиях эксплуатации.

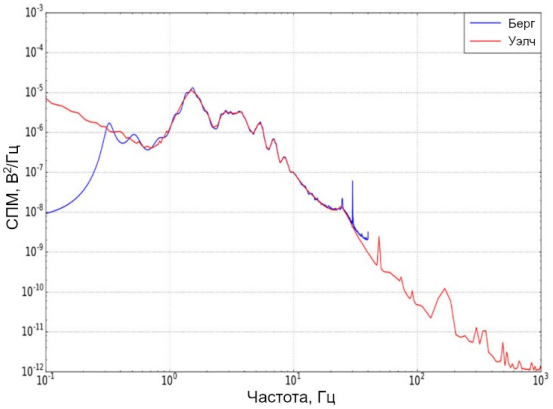


Рисунок 5.7 – Сравнение оценок спектральной плотности мощности по методам Берга и Уэлча для длительности сигнала $T = 3$ ч

Оценки СПМ (рисунок 5.8) были сделаны для исходного измеренного сигнала и сигналов после полиномиального удаления тренда с использованием разных временных окон. Влияние процедуры удаления тренда, можно интерпретировать как действие фильтра низкой частоты, частота среза которых уменьшается по мере увеличения временного окна. Также было установлено, что увеличение порядка полинома до 7го порядка не оказывает сильного влияния на спектры СПМ. Поэтому в рамках исследований, описываемых в этом разделе, процедура устранения тренда

заключалась в идентификации параметров полиномиальной модели тренда и вычитания сигнала тренда, полученного на основе этой модели, из исходного сигнала.

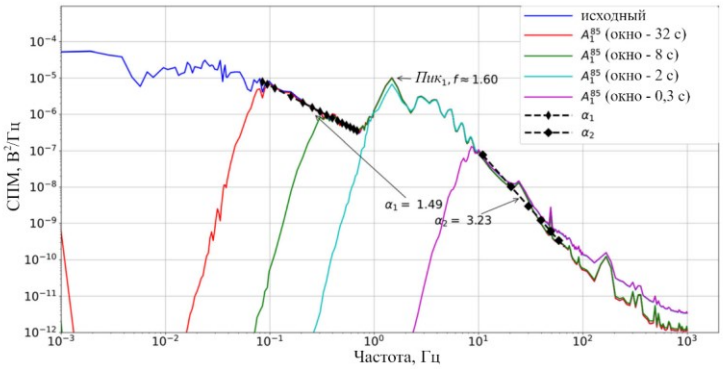


Рисунок 5.8 – СПМ для зоны A_1^{85}, вычисленные для исходного сигнала и сигналов после удаления тренда

Полученные оценки ЭФШ СПМ имеют сложную структуру и сильно отличающуюся от фликкер-шума (1/*f*), который часто наблюдается в электронных и электрохимических системах. ЭФШ СПМ БТПТЭ можно описать как комбинацию различных дробных (фрактальных) шумов с зависимостью $f^{-\alpha}$, где значение степенного коэффициента $\alpha > 1$.

В структуре рассматриваемой СПМ четко выделяются следующие области:

– Первая фликкер-шумовая компонента со степенным коэффициентом α_1=1,49, наблюдающаяся в частотном диапазоне ($f < 1$ Гц);

– Промежуточная область (1 Гц < f < 10 Гц) со слабым спадом СПМ и ярко выраженным пиком при f = 1,6 Гц;

– Вторая фликкер-шумовая компонента со степенным коэффициентом α_2 = 3,23 на высоких частотах (f > 10 Гц).

Существование дробного шума с $\alpha > 2$ отражает сложный характер физико-химических процессов в электрохимических системах, в частности связанных с массопереносом. Например, теоретические исследования турбулентных шумов в электрохимических системах [450] показывают, что для полностью развитого диффузионного слоя турбулентные флуктуации предельного диффузионного тока выделяют дробный шум с $\alpha = 3$. Этот результат был получен в предположении, что источником электрохимического шума, а именно флуктуаций скорости (гидродинамический шум), является белый шум в исследуемом диапазоне частот. Причина появления такой дробно-степенной зависимости СПМ ($\alpha = 3$) связана с ослаблением гидродинамических флуктуаций при прохождении через диффузионный слой, действующий как фильтр. Более подробное обсуждение теории турбулентных

шумов в электрохимических системах и дополнительные ссылки можно найти в статье профессора С.А. Мартемьянова [454]. В частности, была продемонстрирована зависимость дробно-степенного коэффициента α от геометрии электрода. Было показано, что кинетика электрохимической реакции влияет также на поведение турбулентного шума и приводит к увеличению коэффициента $\alpha > 3$. Дополнительные сведения по экспериментальным исследованиям и теории турбулентных электрохимических флуктуациях можно найти в литературе [451, 452, 455]. Еще одним объяснением появления больших величин дробно-степенного показателя наклона СПМ в высокочастотном диапазоне может быть связан с шунтирующим действием емкости двойного электрического слоя (см. раздел 2.6). Кроме того, полученные оценки СПМ ЭФШ БТПТЭ во многом повторяют особенности СПМ ЭФШ отдельных ячеек ТПТЭ, рассмотренные в предыдущей главе. Все это подтверждает обоснованность полученных экспериментальных оценок и возможность дальнейшего исследования диагностических свойств СПМ ЭФШ БТПТЭ.

На результаты оценки ЭФШ характеристик БТПТЭ могут оказывать сильное влияние собственные шумы измерительной аппаратуры, в том числе электронной нагрузки. Рисунок 5.8 показывает, что СПМ в области высоких частот (около 1 кГц) имеет величину порядка 10^{-12} $В^2$/Гц. Этот уровень шума можно рассматривать как верхнюю оценку собственных электрических шумов устройств измерения и управления для заданной частоты. Предполагая, что собственный шум измерительной аппаратуры имеет традиционную фликкер-шумовую природу ($1/f$), можно оценить уровень аппаратного шума для других частотных диапазонов. Например, при f = 100 Гц оценка собственных шумов аппаратуры сверху дает величину 10^{-11} $В^2$/Гц. Эти соображения, основанные на анализе экспериментальных данных, подтверждает вывод о малости собственных шумов измерительной аппаратуры по сравнению с измеряемым ЭФШ сигналом.

Несмотря на ограниченность исследований теоретических оснований флуктуационно-шумовой диагностики, для интерпретации экспериментальных ЭФШ характеристик можно использовать эмпирические закономерности. Для решения этой задачи можно, например, проводить сравнение ЭФШ характеристики работающей электрохимической системы с эталонной. Используем такой подход для исследования поведения БТПТЭ после остановки ее работы из-за прекращения подачи водорода.

Рисунок 5.9 показывает оценки СПМ ЭФШ для зон $A_{2,1}^{85}$, $A_{2,2}^{85}$ и $A_{2,3}^{85}$. Измерения ЭФШ характеристик (рисунок 5.9) проводились для той же БТПТЭ и в тех же рабочих

условиях, что и для зоны A_1^{85} (рисунок 5.8). Структура спектральных ЭФШ характеристик всех рассматриваемых зон аналогична полученной для зоны A_1^{85}. В частности, в диапазоне частот f > 0,1 Гц выделяются два фликкер-шумовых составляющих с дробно-степенными параметрами α1, α2 и ярко выраженный пик на частоте f = 1,6 Гц. При более подробном рассмотрении, СПМ для зон $A_{2,1}^{85}$ и $A_{2,2}^{85}$ немного отличаются от полученных для зоны A_1^{85}. В этих зонах для низкочастотного диапазона f < 0,1 Гц видны пики СПМ при f = 0,004 Гц и f = 0,06 Гц. При этом они исчезают в зоне $A_{2,3}^{85}$. Наличие этих пиков в низкочастотном диапазоне может быть объяснено релаксационными процессами в БТПТЭ после перерыва в его работе.

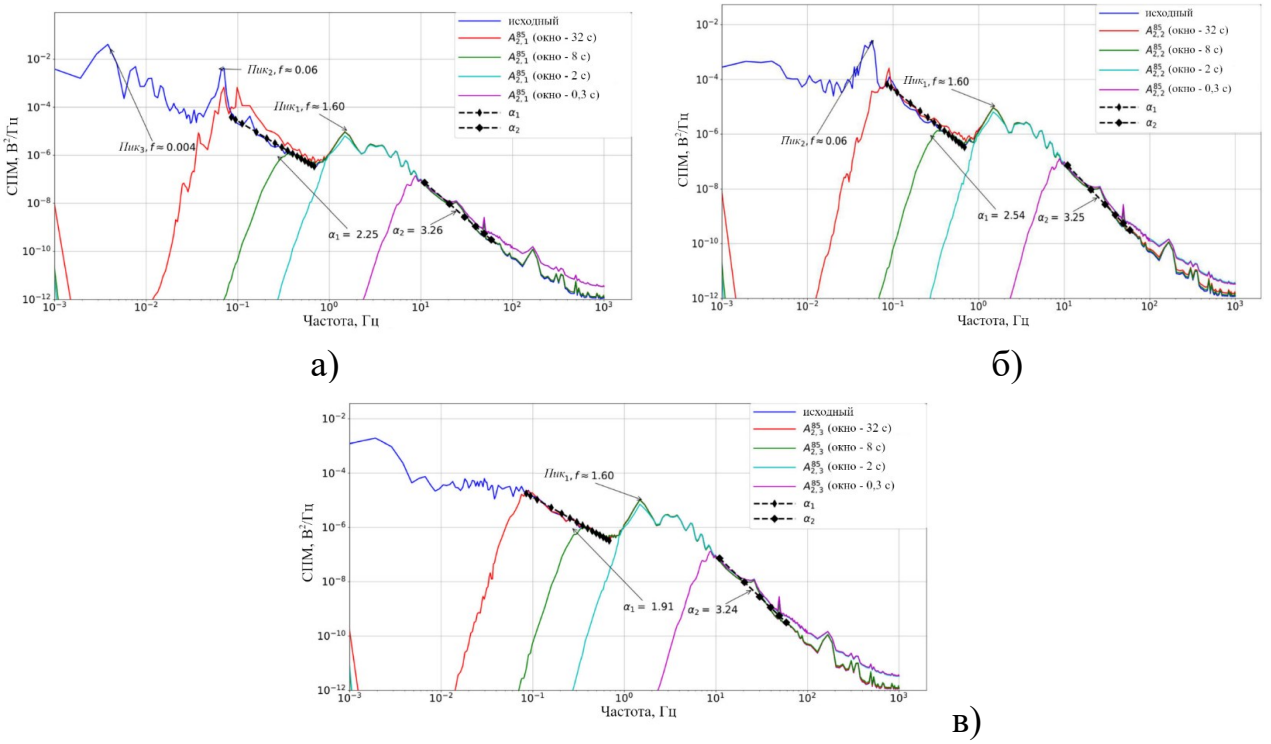


Рисунок 5.9 – СПМ для зон $A_{2,1}^{85}$ (а), $A_{2,2}^{85}$ (б) и $A_{2,3}^{85}$ (в), вычисленные для исходного сигнала и сигналов после удаления тренда

Таким образом, АЭФШ позволяет определить время релаксации (в нашем случае около 20 ч), необходимое для полной стабилизации характеристик батареи топливных элементов после внезапного прерывания его работы. Можно также отметить, что при релаксации БТПТЭ дробно-степенной показатель α_1 низкочастотной фликкер-шумовой составляющей увеличивается от 2 до 2,5, тогда как показатель α_2 в высокочастотной области остается постоянным. Таким образом, учитывая результаты, полученные для БТПТЭ и одиночных ячеек ТПТЭ, можно утверждать, что ЭФШ характеристики отражают различные процессы, протекающие

в работающей батарее. Естественно, различные процессы имеют разные времена релаксации (см. раздел 3.3.3). Из общих соображений можно предположить, что высокочастотные процессы связаны с процессами, имеющими малые постоянные времени релаксации, например, процессами переноса заряда в каталитических слоях. Составляющие, относящиеся к диапазонам низких и средних частот, могут быть связаны с более медленными процессами, такими как массоперенос и процессы испарения и конденсации капель воды и т.д. Следует также отметить высокую стабильность характеристического пика на частоте f = 1,6 Гц.

Насколько известно, представленные результаты, опубликованные в [456], являются первым экспериментальным исследованием ЭФШ БТПТЭ, подтверждающим применимость АЭФШ для целей контроля и диагностики режимов работы и состояния БТПТЭ. ЭФШ характеристика исследована в широком диапазоне частот (0,1 Гц < f < 1 кГц) с использованием долговременных измерительных процедур. Большая репрезентативная база данных измерений ЭФШ была получена в ходе длительного эксперимента (около 100 часов) с хорошо контролируемыми экспериментальными условиями. Благодаря этой базе данных была подтверждена воспроизводимость ЭФШ характеристик БТПТЭ в исследуемой частотной области, а также проведено исследование влияния длительности сигнала, метода оценки и особенностей процедуры устранения тренда на оценку СПМ.

Структура полученных спектральных флуктуационно-шумовых характеристик включает в себя две фликкер-шумовых составляющих ($1/f^{\alpha}$) с разными дробно-степенными показателями и выраженный пик на частоте f = 1,6Гц. Обнаружена высокочастотная фликкер-шумовая составляющая с дробно-степенным показателем наклона СПМ $\alpha \cong 3{,}25$.

Актуальная информация, по АЭФШ топливных элементов и систем на их основе, касается в основном одиночных элементов при относительно кратковременной работе [145, 152, 162, 457]. Эксперименты в этих условиях сталкиваются с известными трудностями, связанными, прежде всего, с интерпретацией СПМ. Действительно, надежность оценок СПМ зависит от доступной статистической информации и очень чувствительна к используемой процедуре обработки данных. Основная возможность накопления диагностической статистической информации связана с длительными экспериментами в хорошо контролируемых условиях, как это реализовано в рамках текущего исследования.

Результаты, представленные в литературе [144, 145, 152, 162, 457]., показывают, что спектральные ЭФШ характеристики одиночных ячеек топливных элементов включают в себя фликкер-шумовые составляющие ($1/f^{\alpha}$) с разными величинами дробно-степенного параметра α. Например, в [162] сообщается о дробном шуме с α = 2 как в высоко- ($f > 3$ Гц), так и низкочастотных ($f < 0{,}3$ Гц) областях с более или менее выраженным плато между этими зонами. Качественно такие же результаты представлены тем же автором в работе [457], где оценки СПМ были уточнены с помощью вейвлетов. С другой стороны, в [152] сообщается о более высоких значениях α = 2,5–3. Работы [144, 153, 313] с одиночными ячейками также указывают на существование фликкер-шумов с разными дробно-степенными показателями в зависимости от частотного диапазона и условий эксплуатации. Идентификация этих наклонов, несомненно, зависит от конкретной процедуры обработки данных, поэтому количественное сравнение провести затруднительно. Тем не менее некоторые выводы сделать можно. Попытка экстраполировать расчеты СПМ на низкочастотный диапазон требует уменьшения количества временных окон.

В настоящее время отсутствует общая теория ЭФШ процессов в электрохимических источниках энергии. Конечно, разработать теоретический подход, основанный на измерении шума, непросто, и эта проблема все еще остается открытой. Итак, ниже представлены лишь некоторые качественные объяснения, которые следует рассматривать как рабочую гипотезу. Похоже, что шумовая характеристика в низкочастотном диапазоне ($f < 10$ Гц) в основном зависит от управления водными балансом (массоперенос и увлажнение мембраны). Это подтверждается экспериментами с одиночной ячейкой ТПТЭ (Глава 4) при изменении условий увлажнения [48]. Измерения импеданса также подтверждают, что на низкочастотный диапазон в основном влияют явления переноса. Действительно, явления массопереноса имеют особые характерные времена, поэтому применяемые методы АЭФШ должны быть чувствительны к этим явлениям в низкочастотном диапазоне. Поскольку низкочастотный шум отражает процессы массопереноса и увлажнения МЭБ, разумно предположить, что характерный пик на частоте $f = 1{,}6$ Гц отражает те же физические закономерности. Одно из возможных объяснений этого явления связано с процессами образования и удаления капель жидкости (раздел 4.3.3). Для подтверждения этого механизма необходимо обеспечить одновременные измерения напряжения ЭФШ и сигналов давления и расхода. Такие измерения проводились для одиночной ячейки [458], где статистические признаки рассчитывались во временной области.

В высокочастотном диапазоне (f > 10 Гц) обнаружена флуктуационно-шумовая компонента с α = 3,25. Следует отметить стабильность этого параметра, показывающего независимость от релаксационных процессов, вызванных прерыванием функционирования системы. Наблюдение фликкер-шумовой составляющей с α > 2 может быть связано с фильтрующими свойствами двойного электрического слоя на ЭФШ, связанные с процессами переноса заряда в каталитических слоях (трехфазная граница). Эта гипотеза также подтверждается аналогией с измерениями импеданса.

5.1.3. Диагностические признаки электрических флуктуаций и шумов батарей твердополимерных топливных элементов, определяемые во временной области

Рассмотрим возможность формирования и использования диагностических признаков ЭФШ БТПТЭ во временной области [459]. Из теории вероятностей и математической статистики известно, что полное описание стохастического сигнала во временной области обеспечивают распределения или плотности распределения случайной величины, на практике оцениваемые через гистограммы. На рисунках 5.10 и 5.11 представлены гистограммы измеренных ЭФШ сигналов БТПТЭ в нагруженном режиме и режиме холостого хода соответственно. Анализ этих зависимостей показывает значительную разницу в флуктуационно-шумовых характеристиках в этих двух режимах работы. Характеристика шумовых сигналов с помощью гистограмм требует много времени и плохо приспособлена для практических приложений. Один из возможных способов видоизмененного использования гистограмм, основанный на спектральном анализе Прони и последовательности ранжированных амплитуд, предложенный профессором Нигматуллиным Р.Р., рассмотрен в разделе 4.2.3, а пример приложения этого подхода для анализа ЭФШ сигналов БТПТЭ в разделе 4.5. Еще один традиционный, но перспективный метод описания и исследования стохастических сигналов во временной области основывается на расчетах моментов разного порядка.

В этом разделе рассмотрены результаты, касающиеся моментов второго, третьего и четвертого порядков, а именно:

$$\sigma = \sqrt{\left[(X-\mu)^2\right]} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i-\mu)^2}, \tag{5.1}$$

$$SK(X) = \left[\left(\frac{X-\mu}{\sigma}\right)^3\right] = \frac{E\left[(X-\mu)^3\right]}{E\left[(X-\mu)^2\right]^{3/2}} = \frac{\mu_3}{\sigma^3} = \frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}, \tag{5.2}$$

$$KU(X)=\left[\left(\frac{X-\mu}{\sigma}\right)^4\right]=\frac{E\left[(X-\mu)^4\right]}{E\left[(X-\mu)^2\right]^2}=\frac{\mu_4}{\sigma^2}=\frac{\mu_4}{\mu_2^2}. \quad (5.3)$$

где $X(t)$ – исследуемый сигнал (исходный или после устранения тренда), μ – среднее значение сигнала.

Момент второго порядка, стандартное отклонение σ используется для характеристики интенсивности шумового сигнала ε=σ/μ. Момент третьего порядка, коэффициент асимметрии (*skewness* – *SK*), и момент четвертого порядка, коэффициент эксцесса (*kurtosis* – *KU*), хорошо описывают свойства шумового сигнала. На рисунках 5.12-5.14 представлены результаты оценки интенсивности, коэффициента асимметрии и коэффициента эксцесса измерительных сигналов для БТПТЭ в режимах: ХХ и рабочем. Оценки представлены для исходных сигналов и для сигналов после удаления тренда. Можно заметить, что флуктуационно-шумовые характеристики для режима ХХ сильно отличаются от характеристик БТПТЭ в нагруженном режиме.

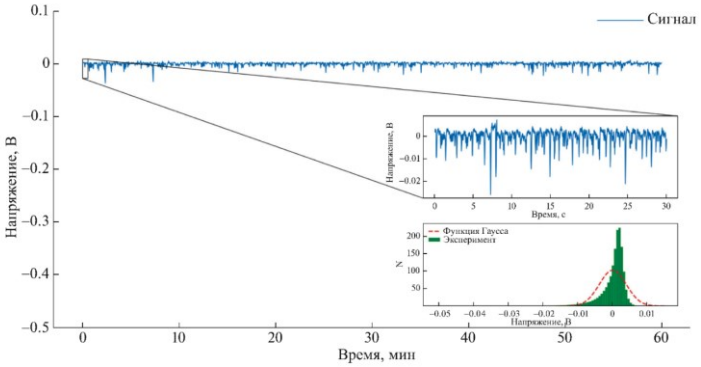


Рисунок 5.10 – Сигнал после удаления тренда посредством полинома 5 порядка с временным окном 5 с и его гистограмма для рабочего режима БТПТЭ (зона A_1^{85})

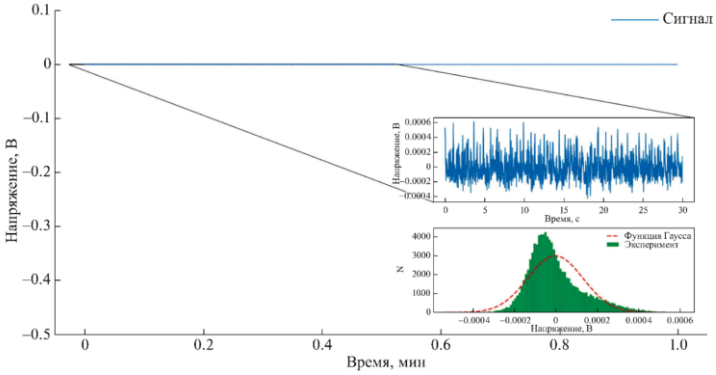


Рисунок 5.11 – Сигнал после полиномиального (пятый порядок) удаления тренда с временным окном 5 с и его гистограмма в режиме холостого хода

Интенсивность ε обычно рассматривается как одна из основных характеристик флуктуационных или шумовых сигналов. Рисунок 5.12 показывает,

что интенсивность ЭФШ БТПТЭ в нагруженном режиме в зонах A_1^{85} и $A_{2,3}^{85}$ совершенно одинакова как для исходного сигнала, так и для сигнала после удаления тренда. Интенсивность ε для исходных сигналов в зонах $A_{2,1}^{85}$, $A_{2,2}^{85}$ заметно выше, чем в зонах A_1^{85} и $A_{2,3}^{85}$. Эта разница в интенсивности ЭФШ уменьшается после удаления тренда и для окон с размером $T < 8$ с. Измеренные во всех временных зонах сигналы имеют одинаковую величину интенсивности равную 0,07%. Это связано с наличием релаксационных процессов в БТПТЭ после остановки работы. Эти релаксации оказывают влияние на ЭФШ в низкочастотной области (см., например, рисунок 5.9). С другой стороны, характеристики в высокочастотной области не чувствительны к данному типу возмущений.

Анализ поведения коэффициентов асимметрии и эксцесса (рисунки 5.13 и 5.14) приводит к такому же заключению. Флуктуационно-шумовые характеристики в режиме ХХ сильно отличается от нагруженного режима работы. Приостановка работы БТПТЭ изменяет ЭФШ характеристики в низкочастотной области (исходные сигналы), но после завершения переходного процесса они восстанавливаются. Приостановка работы БТПТЭ оказывает слабое воздействие на характеристики ЭФШ в высокочастотной области, что видно в данных сигнала после удаления тренда при ширине окна $T < 8$ с.

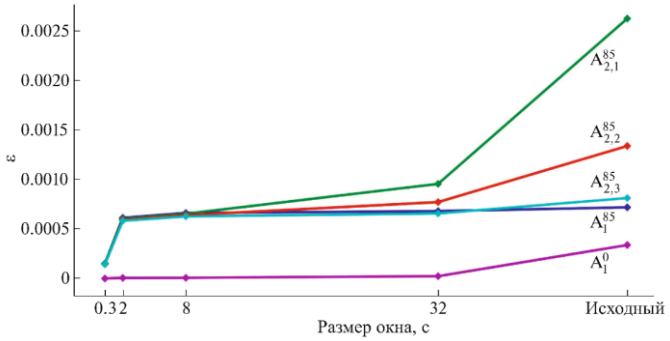


Рисунок 5.12 – Интенсивность ε шумовых сигналов для различных зон

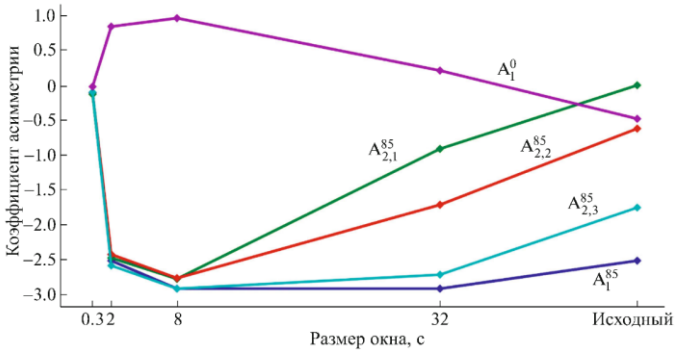


Рисунок 5.13 – Коэффициент асимметрии шумовых сигналов для различных зон

Таким образом, на основе анализа продолжительных измерений ЭФШ можно сделать вывод, что существует возможность создания надежных статистических характеристик для описания БТПТЭ в нагруженном режиме в частотной и временной областях. ЭФШ сигналы нагруженной БТПТЭ были получены без каких-либо возмущений исследуемой системы, что является бесспорным преимуществом предлагаемого метода в сравнении с другими экспериментальными методами, например, электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС). Теоретическое описание и обоснование ЭФШ характеристик электрохимических систем и устройств остается открытой проблемой, при этом основная трудность связана с общей ограниченностью понимания электрохимических систем. Существующие теории описывают какие-то частные явления и еще не в состоянии дать полное описание системы. Интерпретацию измерений шума следует разрабатывать поэтапно. Тем не менее, статистические описания уже сейчас могут использоваться эмпирическим путем для описания, например, состояния работоспособности системы. После получения надежных статистических характеристик можно провести их корреляцию с другой доступной экспериментальной информацией.

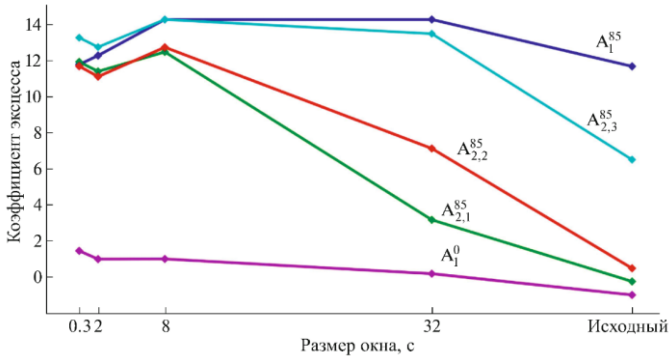


Рисунок 5.14 – Коэффициент эксцесса шумовых сигналов для различных зон

В частности, в данном разделе показано, что измерения ЭФШ позволяют определить время релаксации, необходимое для стабилизации характеристик БТПТЭ после внезапной остановки. Также отметим, что ЭФШ характеристики работающей батареи топливных элементов отражает разные явления в разных временных областях. Шумовая сигнатура в низкочастотной области довольно чувствительна к приостановке работы БТПТЭ. С другой стороны, ЭФШ характеристики в высокочастотном диапазоне отражают некоторые устойчивые характеристики БТПТЭ, которые не зависят от внезапной остановки режима работы БТПТЭ.

На основе анализа полученных результатов разработан метод контроля БТПТЭ по статистическим моментам ФШС, состоящий из четырех шагов:

1. Измеряем флуктуационно-шумовой процесс $u(t)$ на нагрузке;

2. Вычисляем параметры: интенсивность i_s, коэффициенты асимметрии a_s и эксцесса e_s для измерительного сигнала $u(t)$;

3. Вычисляем отклонения параметров от их номинальных значений: $\Delta i_s=|i_s-i_{s\ ном}|$, $\Delta a_s=|a_s-a_{s\ ном}|$, $\Delta e_s=|e_s-e_{s\ ном}|$;

4. Осуществляем контроль по отклонениям моментов от номинальных значений $\Delta i_s>\Delta i_{s\ пор}$, $\Delta a_s>\Delta a_{s\ пор}$, $\Delta e_s>\Delta e_{s\ пор}$.

Представленные впервые результаты [456, 459] экспериментального исследования ФШС БТПТЭ подтверждают их применимость для целей контроля и диагностики режимов работы батарей. Однако они не позволяют локализовывать отдельные ячейки батареи. Локализация некорректно работающей ячейки возможна подключением к отдельным ячейкам. При этом стоит отметить, что постоянный мониторинг отдельных ячеек БТПТЭ приведет к повышению стоимости измерительного оборудования.

5.2. Переходные характеристики батарей твердополимерных водородных топливных элементов и оценка их диагностических свойств

В данном разделе рассматриваются релаксационные процессы в БТПТЭ, вызванные ступенчатым изменением тока нагрузки. В Главе 3 было показано, что релаксационные процессы являются удобным и эффективным инструментом для контроля и диагностики электрохимических систем. В этом разделе рассмотрим возможность использования этого инструмента для исследования внутренних процессов в БТПТЭ.

5.2.1. Математическая модель релаксационных процессов твердополимерного водородного топливного элемента, вызванных изменением тока нагрузки, и идентификация ее параметров

Для анализа и оценки параметров и диагностических свойств релаксационных процессов в водородных топливных элементах требуется математическая модель, описывающая их временные зависимости и позволяющая устанавливать связь с параметрами, определяющими их техническое состояние [366, 460].

Эквивалентная электрическая схема Рэндлса-Эршлера является одной из наиболее распространенных моделей ячеек ТПТЭ [108, 113, 327, 340], описывающих ее динамические характеристики (см. раздел 2.2). Данная электрическая цепь включает в себя четыре элемента: C – емкость двойного электрического слоя,

определяемая объемным зарядом в приэлектродной области, r_e – сопротивление переноса заряда, определяющее лимитирующую роль скорости электрохимической реакции, Z_D – диффузионный импеданс, R_M – электрическое сопротивление мембраны.

Параметры эквивалентной схемы являются естественными диагностическими признаками для оценки технического состояния водородных топливных элементов. Однако их оценка по экспериментальным данным требует значительных вычислительных затрат, поскольку обычно подразумевает решение обратной оптимизационной задачи. Вычислительная сложность возрастает, поскольку модель включает в себя диффузионный импеданс или импеданс Варбурга, описывающийся сложными аналитическими выражениями дробного порядка (2.7). Анализ частотных характеристик показывает, что диффузионный импеданс начинает играть существенную роль на низких частотах, тогда как на высоких им можно пренебречь. Другими словами, для высокочастотной области мы можем использовать эквивалентную схему, представленную на рисунке 5.15. Из общих положений теории электрических цепей, можно предположить, что на начальном этапе (малых временах, соответствующих высокочастотной спектральной области) релаксационные процессы могут описываться упрощенной электрической моделью (рисунок 5.15).

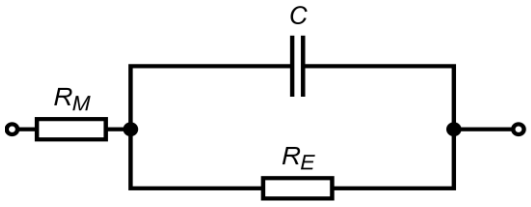


Рисунок 5.15 – Упрощенная электрическая эквивалентная схема твердополимерного топливного элемента

Упрощение схемы позволяет существенно снизить вычислительную сложность задачи определения параметров. Например, можно найти выражение для переходной характеристики во временной области в явном виде.

Проанализируем релаксационный процесс водородного топливного элемента, вызванный изменением тока нагрузки. Формирование такого процесса может быть описано на основе упрощенной схемы (рисунок 5.16).

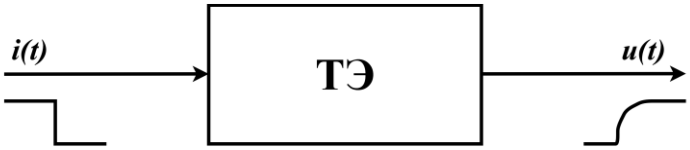


Рисунок 5.16 – Упрощенная схема формирования сигналов при анализе релаксационных процессов в ТЭ

На вход топливного элемента подается воздействие в виде ступенчатого изменения тока $i(t)=I_0 \cdot 1(t)$, которое приводит к появлению релаксации напряжения $u(t)$. Другими словами, задача сводится к анализу отклика ТПТЭ на ступенчатое изменение тока. Найдем отклик эквивалентной цепи (рисунок 5.15) на ступенчатое изменение тока операторным методом. Учитывая импеданс анализируемой цепи

$$Z(p)=R_E + R_E / (pC(R_E + 1/ pC)) = R_M + R_E / (1 + pCR_E), \quad (5.4)$$

оценим Лаплас-образ сигнала релаксационного изменения напряжения:

$$U(p) = Z(p)I(p) = Z(p)I_0 / p = R_M I_0 / p + R_E I_0 / ((1 + pCR_E)p). \quad (5.5)$$

Тогда выражение для описания релаксационного отклика ТПТЭ на ступенчатое изменение напряжения может быть найдено в явном виде:

$$u(t) = R_M I_0 1(t) + R_E I_0 (1 - e^{-t/CR_E}) = (R_M + R_E) I_0 1(t) - R_E I_0 e^{-t/CR_E}. \quad (5.6)$$

Таким образом, переходной процесс ТПТЭ на начальном этапе может быть описан экспоненциальным уравнением:

$$U(t) = U_L + U_1 e^{-\alpha t}, \quad (5.7)$$

где $U_L=(R_M+R_E)I_0$ – полное изменение напряжения после окончания релаксационного процесса; $U_1=R_E I_0$ – амплитуда экспоненты; α – экспоненциальный фактор. Таким образом, мы можем выразить величины параметров элементов эквивалентной схемы через идентифицируемые по экспериментальным данным параметрам переходного процесса (5.7):

$$R_E = U_1 / I_0;\ R_M = (U_L - U_1) / I_0 - R_E;\ C = 1 / \alpha R_E. \quad (5.8)$$

Таким образом, с учетом (5.8) оценку параметров упрощенной эквивалентной схемы (рисунок 5.15) можно свести к задаче подгонки параметров модели (5.7) переходного процесса ТПТЭ, вызванного изменением нагрузочного тока, по экспериментальным данным.

Подгонка параметров эквивалентной схемы осуществляется на основе итеративной процедуры (рисунок 5.17), которая включает в себя этапы, на которых:
1) сравнивается модельный и реальный отклик и находится функционал ошибки;
2) корректируются параметры модели для минимизации функционала ошибки;
3) п.п.1,2 повторяются до тех пор, пока не будет достигнута заданная точность.

Таким образом, задача подгонки параметров сводится к задаче оптимального управления параметрами с целью минимизации ошибки модельного описания отклика системы.

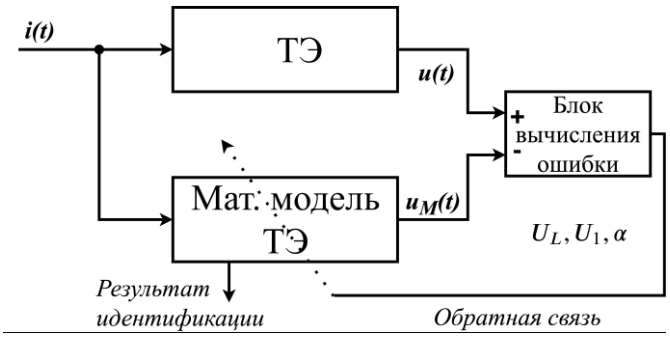


Рисунок 5.17 – Схема подгонки параметров эквивалентной схемы

Известно большое количество методов подгонки параметров, отличающихся вычислительной сложностью, временем достижения оптимальной точки, точностью определения оптимальной точки, устойчивостью к локальным оптимумам. В данной работе было экспериментально установлено, что наибольшей эффективностью при умеренных вычислительной сложности и времени подгонки обладает алгоритм Левенберга-Марквардта [461].

5.2.2. Анализ экспериментальных данных и исследование диагностических свойств релаксационных процессов в батарее водородных топливных элементов

Экспериментальные данные, представляющие собой сигнал напряжения топливного элемента под воздействием переменной нагрузки, были получены на экспериментальной установке, описанной в разделе 5.1.1. Эксперимент длился 50 часов. В процессе измерения проводилось переключение тока нагрузки между 100 А и 5 А с периодом 60 с (рисунок 5.18). Время удержания при токе 5 А составляло 11 с. Для стабилизации ТПТЭ ток переключался не сразу, а через переключения между тремя промежуточными значениями: 50 А, 20 А и 10 А. Таким образом, каждому переключению вверх или вниз соответствовало четыре переходных релаксационных процесса, следующих друг за другом через 0,3 с. Переключения тока производились в течение одного часа каждые 10 часов. Таким образом, для анализа было получено пять серий измерений по 60 реализаций переходного процесса.

Для анализа характерных особенностей и исследования возможности применения их для диагностики технического состояния рассмотрим более подробно переходные характеристики, вызванные изменениями тока нагрузки (рисунок 5.19). Анализ переходных процессов позволяет сделать вывод, что их можно представить в виде комбинаций двух процессов: скачкообразное изменение потенциала, связанное с сопротивлением R_M, и релаксационный процесс, наблюдающийся после него.

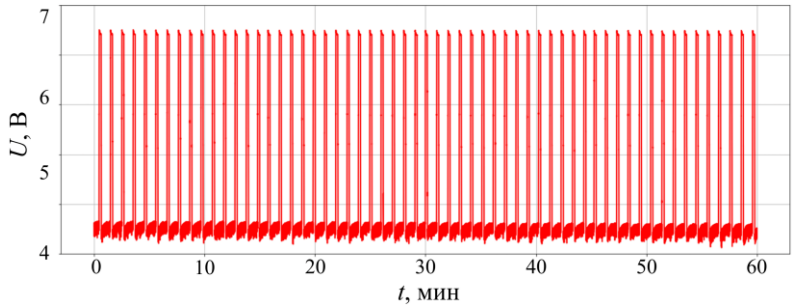


Рисунок 5.18 – Осциллограмма напряжения батареи топливных элементов за 1 час эксперимента при переключении токов нагрузки между 100 А и 5 А

Рисунок 5.20 представляет типовые переходные процессы всех 4 ступеней для 1-го, 21-го и 41-го часа после начала эксперимента. В дальнейших исследованиях использовались только экспериментальные данные, соответствующие переключениям в сторону уменьшения электрического тока (увеличения потенциала), что не должно ограничивать общность полученных результатов. Для удобства обозначим релаксационные процессы, соответствующие четырем переключениям (рисунок 5.19): 100//50А – 4 ступень; 50//20А – 3 ступень; 20//10А – 2 ступень; 10//5А – 1 ступень.

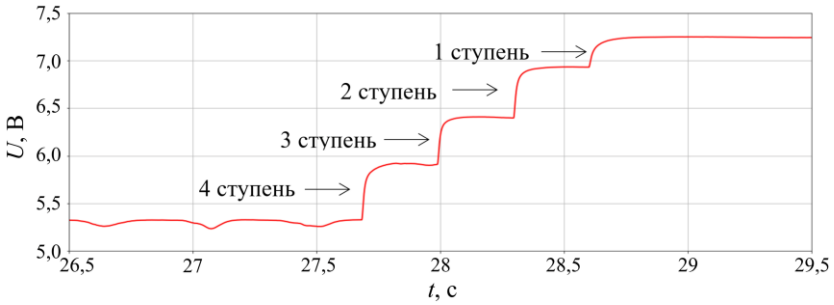


Рисунок 5.19 – Структура измерительного сигнала

Анализ показывает, что переходные процессы существенно зависят от величин токов переключения и времени прошедшего с начала эксперимента.

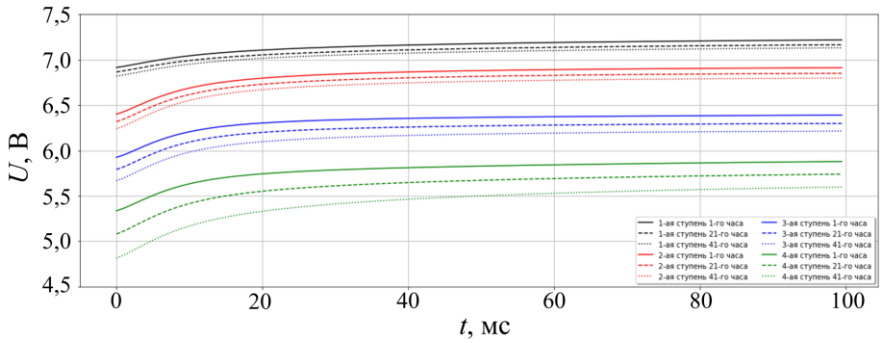


Рисунок 5.20 – Изменение типовых релаксационных процессов, вызванных изменением тока нагрузки, 4-х ступеней для 1-го, 21-го и 41-го часа эксперимента

Для сравнения амплитудных характеристик переходных процессов между собой они были приведены к нулю путем вычитания из каждого процесса его начального значения и построения усредненных по ансамблю релаксационных

процессов (рисунок 5.21) для начальной и конечной фаз эксперимента. Наибольшая амплитуда релаксационного процесса наблюдается для 4 ступени, а наименьшее для 1 ступени, тогда как амплитуды второй и третьей ступеней лежат между ними и приблизительно равны. Большая величина амплитуды ступени 4 объясняется наиболее нагруженным режимом работы.

На рисунке 5.22 представлены изменения ступеней в процессе эксперимента. Анализ подтверждает, что наиболее нагруженные режимы демонстрируют большие изменения в процессе работы: относительное изменение амплитуды за 50 часов составили менее 3 % для первой ступени, приблизительно 9,5 % для второй ступени, 17,5 % для третьей ступени и 44,3 % для четвертой ступени. Это может быть объяснено ускоренной деградацией батареи топливных элементов при повышенной нагрузке.

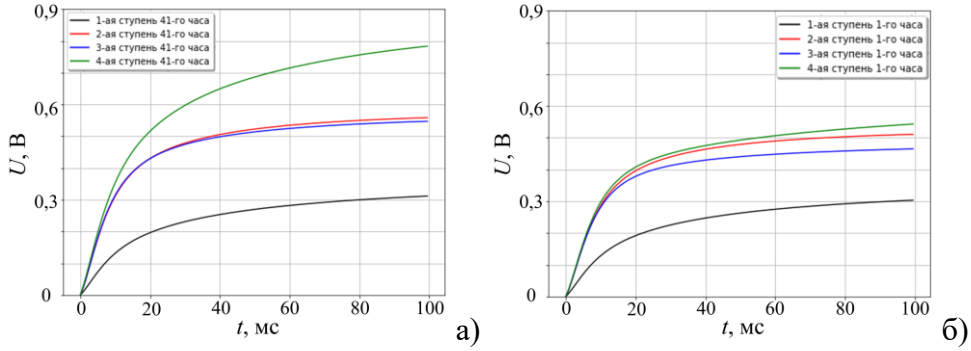


Рисунок 5.21 – Сравнение усредненных по ансамблю релаксационных процессов четырех ступеней в начале эксперимента (1 час, а) и при его окончании (41 час, б)

Для анализа релаксационного процесса представим его в параметрах модели переходного процесса цепи первого порядка (5.7). Модель (5.7) была получена выше для одиночной ячейки ТПТЭ и может быть обобщена на случай БТПТЭ

$$U(t) = \sum_{i=1}^{k} (U_L^{(i)} + U_1^{(i)} e^{-\alpha^{(i)} t}). \quad (5.9)$$

При допущении, что ячейки имеют одинаковую конструкцию, материалы, режимы работы и уровень деградации, можно предположить, что ячейки имеют одинаковые переходные процессы и упростить модель переходного процесса БТПТЭ:

$$U(t) = kU_L^{(*)} + kU_1^{(*)} e^{-\alpha^{(*)} t} = U_L + U_1 e^{-\alpha t}. \quad (5.10)$$

Параметры модели находились посредством оптимизации параметров модели (5.7). В качестве критерия близости модели было выбрано среднеквадратическое отклонение измеренного и модельного переходных процессов. В качестве метода оптимизации использовался алгоритм Левенберга-Марквардта. Данный метод был реализован в программной среде *Python* 3.7.1 с библиотекой *Scipy* 1.1.0.

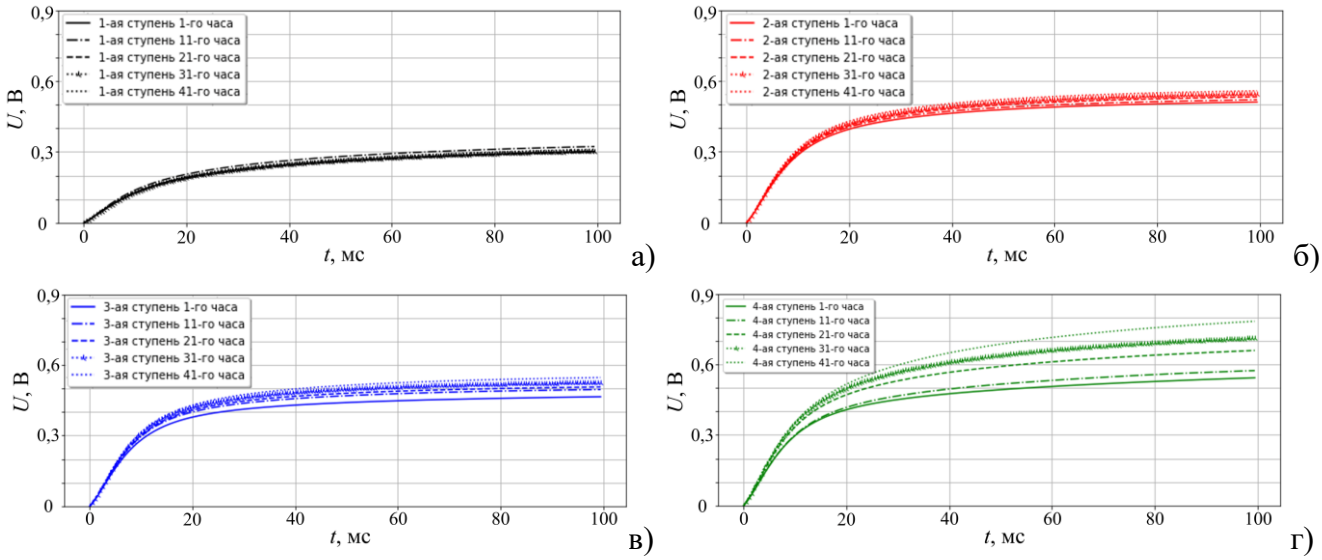


Рисунок 5.22 –Динамика изменения усредненных за 1 час релаксационных процессов разных ступеней: а) 1 ступень; б) 2 ступень; в) 3 ступень; г) 4 ступень

Из графиков, представленных на рисунках 5.23-5.25, можно сделать вывод, что наиболее чувствительным к деградации в процессе работы параметром является параметр U_1 четвертой ступени. Изменение этого параметра в течение всего эксперимента составляет 58,3%. Столь сильное изменение параметра может быть связано с процессами аккумуляции воды в МЭБ ТПТЭ, ограничивающими скорость диффузии при больших плотностях токов.

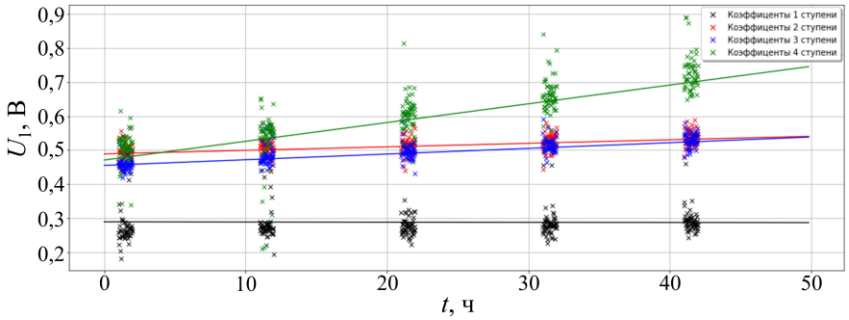


Рисунок 5.23 – Изменение амплитуды экспоненты U_1 в течение эксперимента

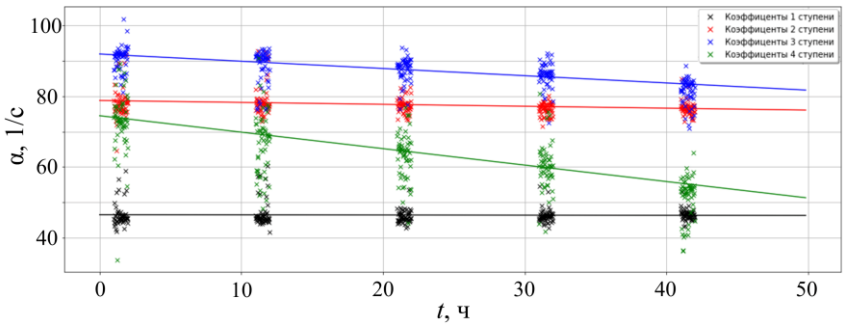


Рисунок 5.24 – Изменение экспоненциального фактора α в течение эксперимента

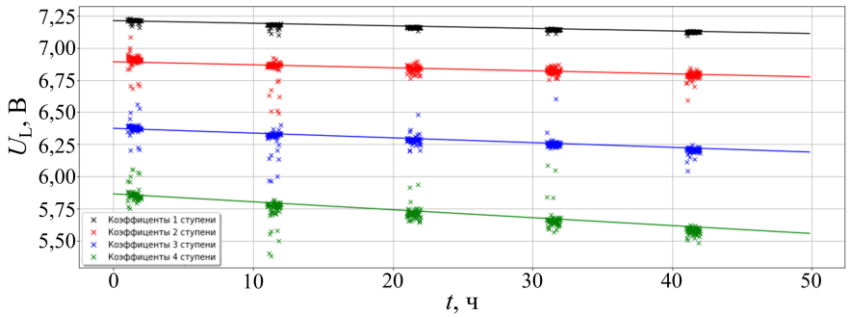


Рисунок 5.25 – Изменение параметра U_L в течение эксперимента

Самым стабильным параметром является параметр α первой ступени (изменение не превышает 0,42%). Таким образом, эти параметры могут быть использованы в качестве возможных диагностических признаков БТПТЭ.

Согласно математической модели (5.7) рассчитаем параметры эквивалентной электрической схемы батареи ТПТЭ (рисунки 5.26-5.28) согласно методике (5.8). На рисунке 5.26 представлено изменение сопротивления переноса заряда R_E в течение всего эксперимента соответствующее токам нагрузки: 5, 10, 20 и 50 А. Параметр R_E демонстрирует наибольшее изменение в процессе работы: при токе 50 А его величина увеличилась на 58,3 %, при 20 А – на 18,3 %, при 10 А – на 10,5 %, а при малом токе 5 А осталось практически без изменений (менее 0,8 %). Сопротивление мембраны R_M ведет себя более стабильно (рисунок 5.27). Заметное изменение наблюдается только при большом токе 50 А и составляет около 10,5%.

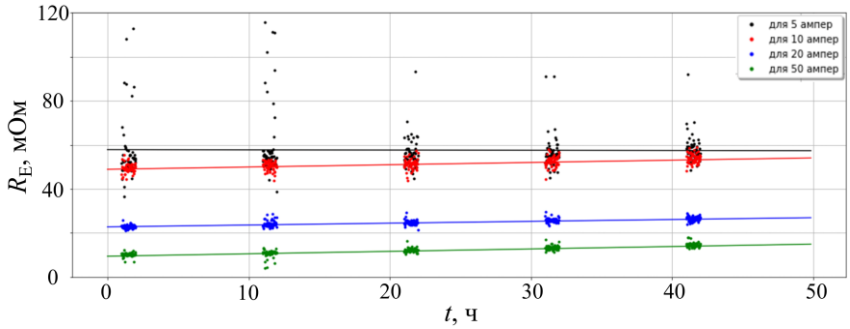


Рисунок 5.26 – Тренд сопротивления переноса заряда R_E

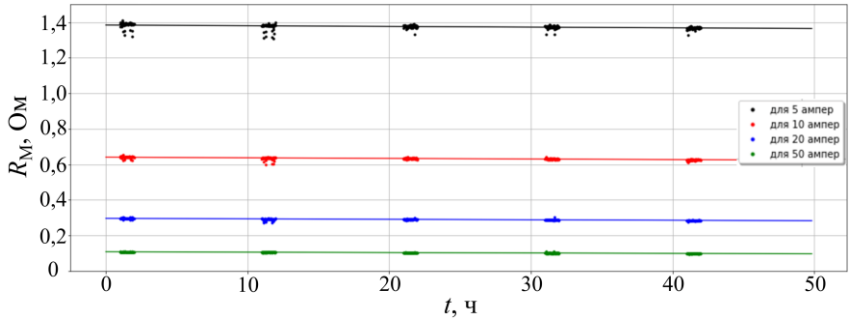


Рисунок 5.27 – Тренд сопротивления мембраны R_M

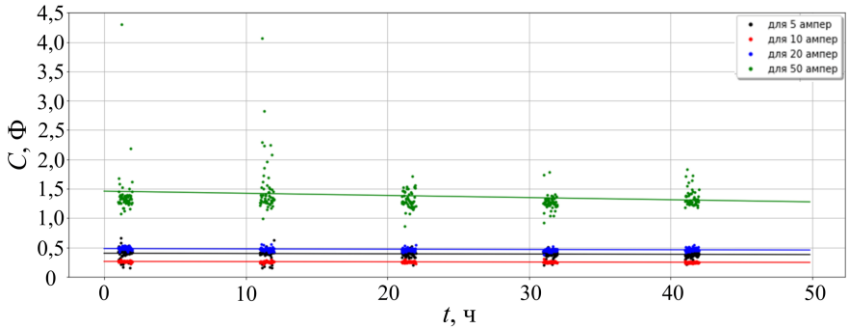


Рисунок 5.28 – Тренд емкости двойного электрического слоя C

Анализ параметров эквивалентной схемы позволяет сделать вывод, что наибольшее изменение с течением времени происходит при токе 50 А: для R_E – 58,3 %, для R_M – 10 %, для C – 12,5 %. Относительно малое изменение сопротивления мембраны и достаточно большой рост сопротивления R_E подтверждает сделанный выше вывод, что наблюдаемая деградация батареи ТПТЭ связана с аккумуляцией воды в МЭБ. Такой процесс будет приводить к уменьшению сопротивления мембраны R_M, а также затруднять доставку реагентов в область электрохимической реакции. Наименьшее изменение соответствует наименьшей нагрузке (5А): для R_E – 0,8 %, для R_M – 1,4 %, для C – 5,5 %.

5.2.3. Оценка диагностических возможностей релаксационных процессов в батарее водородных топливных элементов

В рамках данной работы было проведено исследование релаксационных процессов ТПТЭ, вызванных ступенчатым изменением тока нагрузки при его непрерывной работе в течение 50 часов.

Показано, что рассматриваемый релаксационный процесс можно представить в виде начального скачка напряжения и последующей экспоненциальной временной зависимости. Процесс в начальный момент времени (область высоких частот) может быть описан экспоненциальной математической моделью и представлен в виде эквивалентной RC-цепи первого порядка. Параметры математической модели и эквивалентной цепи могут рассматриваться в качестве диагностических признаков. Анализ результатов показывает, что релаксационные процессы зависят от величины тока нагрузки и изменяются в процессе работы БТПТЭ.

Показано, что при высоком токе нагрузки параметры модели и эквивалентной схемы значительно изменяются в процессе работы. Например, наибольшую чувствительность демонстрирует коэффициент модели U_1 четвертой ступени и сопротивление переноса заряда R_E при 50 А, относительное изменение которых за время работы превышает 50%. Такая зависимость может быть объяснена наличием

деградационных процессов в БТПТЭ, связанных с процессами аккумуляции воды в мембранно-электродных блоках, и их более сильным влиянием в области высоких токов, когда БТПТЭ работает при близких к предельным режимам работы.

5.3. Выводы по главе 5

В данной главе решена пятая задача диссертационного исследования, связанная с экспериментальным исследованием флуктуационно-шумовых и релаксационных характеристик БТПТЭ, разработкой основанных на них методов контроля и диагностики, а также подходов к оценке долговременных временных трендов и их использования для исследования процессов деградации. При этом получены следующие основные результаты:

1. Показано, что диагностические подходы, разработанные раньше для отдельных ячеек ТПТЭ, могут использоваться для контроля и диагностики батарей на их основе. Этот вывод является важным с практической точки зрения, поскольку именно на основе батарей топливных элементов строятся современные энергетические установки. Впервые проведены исследования электрических флуктуационно-шумовых характеристик мощных БТПТЭ при длительной их работе. Время измерения составило более 100 часов. Определены спектральные характеристики флуктуационных и шумовых процессов БТПТЭ. Установлено качественное и количественное совпадение спектральных характеристик с характеристиками отдельных ячеек.

2. Показано, что анализ экспериментальных данных электрических шумов и флуктуаций позволяет проводить неразрушающую диагностику электрохимических источников энергии на месте без какого-либо нарушения работы системы. Показана перспективность дальнейших экспериментальных исследований диагностических свойств спектральных характеристик электрических шумов и флуктуаций и создания высокоинформативной базы данных по влиянию на них рабочих параметров батарей топливных элементов. Установлено, что спектральные характеристики отражают физико-химические явления и процессы с разными характерными временами. Таким образом, можно сделать вывод, что спектральные характеристики электрических флуктуаций и шумов твердополимерных топливных элементов очень информативны и чрезвычайно чувствительны к рабочим режимам и техническому состоянию, но не просты для интерпретации. В этих условиях одним из наиболее перспективных подходов является использование эмпирических оценок и сравнение спектральных характеристик электрических флуктуаций и шумов в процессе функционирования

системы с ее эталонным значением. Такой подход был использован при исследовании релаксационных процессов внутри БТПТЭ после внезапного прерывания ее работы.

3. Показана возможность использования моментов случайных величин для описания электрических флуктуаций п шумов твердополимерного водородного топливного элемента. Установлено, что несмотря на меньшие вычислительные затраты, такая методика может эффективно использоваться для исследования медленных релаксационных процессов, что показано на примере исследования релаксационных процессов, вызванных внезапной остановкой БТПТЭ.

4. Экспериментально установлено, релаксационные процессы отражают физико-химические процессы, происходящие внутри БТПТЭ, и могут быть использованы в качестве диагностических признаков. Предполагается, что данный метод диагностики может использоваться как альтернатива импедансной спектроскопии для систем реального времени, поскольку для его реализации требуются меньшие вычислительные и временные затраты. Существенным преимуществом данного подхода является возможность встраивания соответствующей измерительной системы непосредственно в эксплуатируемую БТПТЭ.

ГЛАВА 6. КОМПЛЕКСНЫЕ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ, ДИАГНОСТИКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Основной целью данной главы является разработка научно-методических основ интеллектуализации контроля и диагностики топливных элементов на основе теоретических и экспериментальных материалов изложенных в главах 1-5. Для достижения указанной цели решаются следующие задачи: 1. Проблемы и особенности интеллектуализации задач контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы ТПТЭ; 2. Разработка нейросетевых алгоритмов для решения задач оперативного контроля и диагностики ТПТЭ; 3. Разработка подходов для прогнозирования режимов работы ТПТЭ; 4. Разработка интеллектуальных аппаратно-программных средств контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы как составной части системы управления энергетическими установками на основе ТПТЭ.

Результаты Главы 6 опубликованы в следующих работах автора [A1, A4, A8, A10, A11, A13, A20, A27-A30, A31, A34-A37, A39, A40, A44, A45, A49, A54, A57, A58, A65, A74, A79, A84-A86, A92, A93, A99-A101].

6.1. Методы машинного обучения в малосигнальных методах контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы топливных элементов

В данном разделе рассмотрим возможность применения методов машинного обучения для улучшения характеристик методов контроля и диагностики ТПТЭ.

Установленные диагностические свойства импедансных, релаксационных и флуктуационно-шумовых процессов имеют сложную взаимосвязь с техническим состоянием и особенностями протекания физико-химических процессов ТПТЭ. Поскольку предложенные критерии контроля и диагностики имеют комплексный характер, их формализация в рамках классических подходов сложна. Для дальнейшего повышения надежности контроля и диагностики необходимо расширить вектор входной информации, для эффективной обработки которого предложено использовать технологий искусственного интеллекта. Разработанные выше методы контроля и диагностики могут при этом использоваться в качестве методологического ядра интеллектуальных средств, обеспечивая набор данных для предварительной конфигурации и обучения моделей.

В рамках данной главы диссертации решаются две задачи: 1. контроль и диагностика; 2. краткосрочное и долговременное прогнозирование. Для нейросетевых

методов решения этих задач применен следующий подход: 1. Выбор, обоснование и формирование вектора входной обучающей информации (предварительная обработка/нормировка); 2. Формирование требований к вектору выходных сигналов контроля, диагностики и прогноза; 3. Выбор и обоснование структуры нейросети, адаптированной для решения задач контроля, диагностики и прогнозирования ТПТЭ; 4. Разработка методики обучения на реальном топливном элементе и накопления обучающей выборки данных; 5. Обучение и оптимизация структуры нейросети; 6. Оценка характеристик интеллектуальных систем контроля, диагностики и прогнозирования. Дополнительное повышение надежности достигается за счет накопления информации в процессе эксплуатации ТПТЭ и дообучения нейросетей.

Общая структура такой системы представлена на рисунке 6.1. Вектор входной информации нейронной сети формируется на основе предварительно обработанных (подготовленных) импедансных, релаксационных и/или флуктуационно-шумовых характеристик, а также параметров, характеризующих текущие режимы работы ТПТЭ. 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.

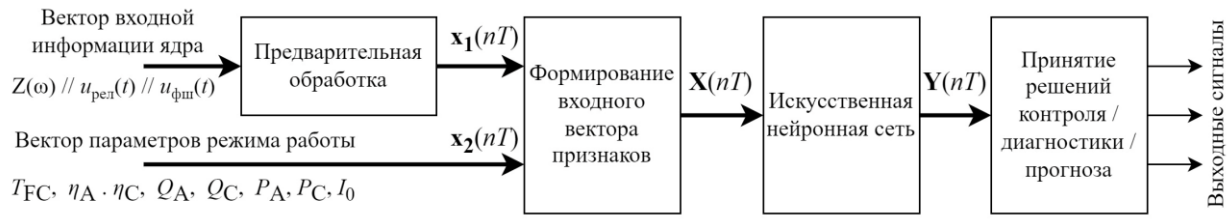


Рисунок 6.1 – Структура интеллектуальной систем диагностики ТПТЭ

На основе предложенной структуры интеллектуальной системы диагностики ТПТЭ было разработано несколько алгоритмов.

6.1.1. Нейросетевая система релаксационной диагностики водородных топливных элементов

Как было показано в Главе 3, методы диагностики на основе анализа релаксационных процессов, вызванных модуляцией нагрузки [347, 350, 366, 393], позволяют оценивать текущее состояние ТПТЭ и обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционной импедансной спектрометрией в плане простоты измерительного оборудования и времени измерения. Однако этот подход имеет существенный недостаток, заключающийся в сложности вычислительных процедур оценки диагностических признаков – параметров электрической модели

электрохимического источника тока. Для преодоления этого недостатка можно рассмотреть возможность использования нейросетевых алгоритмов [462].

Таким образом, данный раздел посвящен актуальной теме: разработке нейросетевого метода диагностики водородного топливного элемента на основе релаксационных процессов, вызванных модуляцией нагрузки.

Рассмотрим метод диагностики на основе анализа релаксационных процессов, вызванных изменением нагрузки, более подробно. Одним из наиболее эффективных способов представления электрохимических источников тока при анализе импедансных характеристик является использование малосигнальных электрических моделей, среди которых можно выделить модели первого, второго порядков и модель Рэндлса-Эршлера (рисунок 6.2).

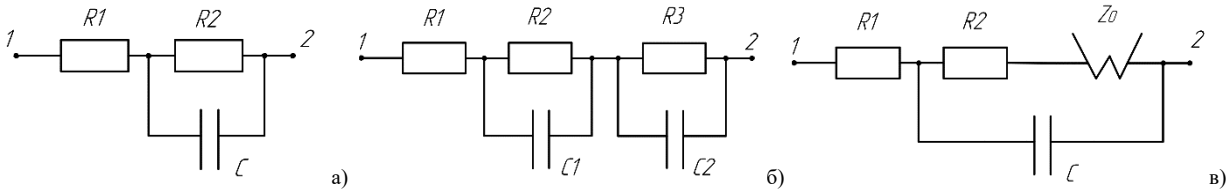


Рисунок 6.2 – Типовые малосигнальные схемы электрохимических источников энергии: а) первого порядка; б) второго порядка; в) модель Рэндлса-Эршлера

Как было отмечено в предыдущих главах в случае нахождения параметров эквивалентной схемы можно установить связь с конкретными характеристиками режимов работы и технического состояния ТПТЭ [113, 332, 348, 463]. Например, элементы модель Рэндлса-Эршлера (рисунок 6.2, в) для ТПТЭ можно интерпретировать как сопротивление полимерной мембраны (R_1), сопротивления переноса заряда (R_2), диффузионный импеданс (Z_o) и емкость двойного электрического слоя С. Упрощенный вариант этой модели без учета низкочастотного диффузионного импеданса представляет собой модель первого порядка (рисунок 6.2, а). Такая модель позволяет аппроксимировать частотные характеристики в более высокочастотном диапазоне, как правило для ТПТЭ – выше 1 Гц. Модель второго порядка (рисунок 6.2, б) также является упрощенной моделью без учета диффузионных процессов для двухэлектродных систем, таких как литиевые аккумуляторы и другие типы электрохимических источников электрической энергии. В топливных элементах эта модель не находит широкого практического применения, поскольку электрохимические процессы на аноде имеют более высокую скорость и в большинстве случаев ими можно пренебречь.

Использование параметров электрической модели в качестве диагностических признаков – распространенная практика. Однако вопрос их оперативной оценки с

высокой точностью и малыми энергетическими затратами остается открытым. Традиционный подход использует оценку импеданса на основе последовательных измерений на разных частотах с использованием узкополосных синусоидальных сигналов. Последовательный характер измерений замедляет оценку импеданса. Существенно ускорить процесс оценки позволяет использование широкополосных зондирующих сигналов тока или напряжения. Однако такой подход требует формирования высокоточного мощного зондирующего сигнала, что требует сравнительно дорогого и сложного аппаратного обеспечения. В работах [347, 350] предложено решение этой задачи путем использования зондирующих сигналов, формируемых при модуляции сопротивления электрической нагрузки. Недостатком данного подхода является сложные зависимости между параметрами электрической модели и измеряемыми переходными характеристиками. Решение таких задач приводит к необходимости решения сложных нелинейных систем уравнений, что затрудняет использование данного метода. Анализ литературы позволяет предположить, что для решения задачи восстановления параметров эквивалентной схемы можно эффективно использовать нейросетевые алгоритмы [463].

Рассмотрим задачу идентификации параметров электрической модели по релаксационным характеристикам, вызванных изменением нагрузки более подробно. При любом изменении нагрузки будет происходить изменение тока и напряжения на выводах ТПТЭ. Инерционность внутренних процессов, связанных, например, с зарядом и разрядом емкости двойного слоя, диффузионными процессами доставки реагентов, приводят к релаксационному характеру изменения тока и напряжения. Как было показано в разделе 3.3, релаксации напряжения на нагрузке $u(t)$ (рисунок 6.3, а) при изменении электрической нагрузки зависят от протекающих в ТПТЭ физических и электрохимических процессов. Если амплитуда релаксации напряжения мала настолько, что ТПТЭ работает в линейном режиме, то можно использовать аппарат малосигнальных электрических моделей (эквивалентных схем) для описания наблюдаемых релаксаций $u(t)$. Одним из наиболее эффективных способов модуляции нагрузки для формирования релаксационного процесса [350] является коммутация дополнительной нагрузки ΔR_H (рисунок 6.3, б). Известная структура электрической модели позволяет описать отклик модели на изменение нагрузки функцией времени:

$$u_м(t) = f(t, E, R_H, \Delta R_H, a1, \ldots, a_n), \qquad (6.1)$$

где R_H –электрическое сопротивление основной нагрузки, E – потенциал холостого хода, $a1, \ldots, a_n$ – параметры электрической модели.

Различие между модельным $u_м(t)$ и измеренным $u(t)$ откликами системы может быть оценено посредством квадратичного функционала ошибки:

$$Q(a_1,...,a_n,E,R_H,\Delta R_H,u(t))=\frac{1}{T}\int_0^T(u_м(t)-u(t))^2dt\,, \tag{6.2}$$

где T – продолжительность релаксационного процесса. Параметры E, R_H, ΔR_H и сигнал $u(t)$ могут быть измерены в процессе эксперимента. Тогда параметры электрической модели могут быть найдены путем минимизации функционала ошибки (6.2):

$$\min_{a_1,...,a_n\in\mathbb{R}_+^*} Q(a_1,...,a_n,E,R_H,\Delta R_H,u(t))\,, \tag{6.3}$$

где $\mathbb{R}_+^*$ – множество действительных положительных чисел. Задача (6.3) может быть решена аналитически [347], однако получаемые при этом зависимости требуют серьезных вычислительных затрат даже для простых эквивалентных схем. При этом для каждой конкретной электрической модели аналитическая задача решается практически заново. Рассмотрим возможность использования для решения этой задачи аппарата искусственных нейронных сетей.

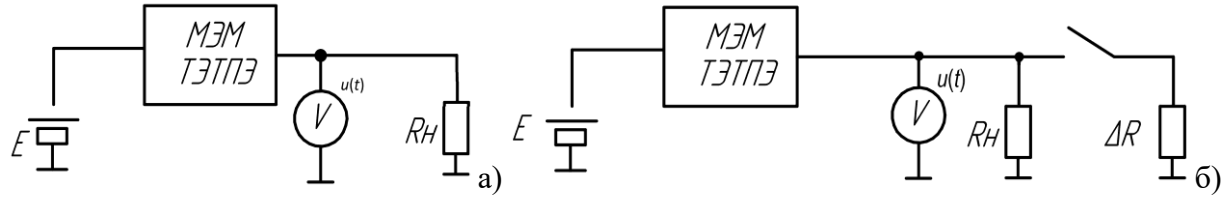


Рисунок 6.3 – Формирование релаксационного процесса при изменении нагрузки R_H(t) в общем случае (а) и при коммутации дополнительной нагрузки ΔR_H (б)

В нашем случае целесообразно применять технологии обучения с учителем, поскольку необходимо установить соответствие между релаксационной характеристикой $u(t)$ и параметрами электрической модели. Для реализация такого подхода требуется размеченная выборка данных. Получение такой выборки для реальных ТПТЭ затруднительно из-за высокой продолжительности и стоимости экспериментальных исследований, а также сложностью обеспечения необходимого разнообразия режимов работы и технических состояний ТПТЭ. Для преодоления этого ограничения было предложено использовать моделирование. Корректность такого подхода обуславливается широким использованием эквивалентных схем для описания частотных характеристик импеданса ТПТЭ и известными положениями теории линейных электрических цепей, которые можно применить при достаточно слабых воздействиях на электрохимическую систему.

Рассматривалось несколько вариантов построения моделей: 1) использование программ электрического моделирования, например, *MultiSim*; 2) моделирование на основе аналитических соотношений. Первый вариант затруднен ограниченными возможностями осуществления моделирования с различными параметрами в автоматическом режиме и, как следствие, продолжительностью составления экспериментальной базы. Поэтому для формирования обучающего набора данных, в нашем случае, предпочтителен второй вариант. Рассмотрим его на примере эквивалентной электрической схемы первого порядка (рисунок 6.2, а). Для других вариантов малосигнальной электрической модели ТПТЭ подход будет аналогичным и не рассматривается здесь, чтобы не перегружать диссертацию.

Для моделирования релаксационного процесса ТПТЭ $u(t)$ рассмотрим эквивалентную электрическую схему в нагруженном режиме (рисунок 6.4).

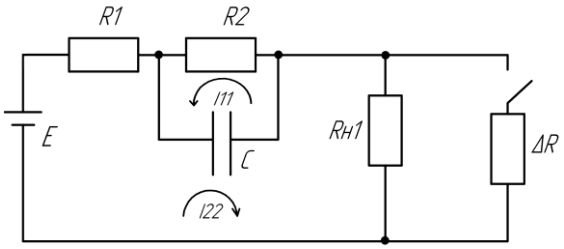


Рисунок 6.4 – Эквивалентная электрическая схема первого порядка и формирование переходного процесса, вызванного изменением тока нагрузки

Релаксационный процесс, вызванный изменением нагрузки, может быть описан следующей системой уравнений в операторной форме:

$$\begin{cases} I_{11}\left(1/\ pC + R_2\right) - I_{22}R_2 = -U_{C0}\ /\ p; \\ -I_{11}R_2 + I_{22}\left(R_1 + R_2 + R_{H2}\right) = E\ /\ p; \end{cases}, \tag{6.4}$$

где $U_{C0} = R_2 E\ /\ (R_1 + R_2 + R_{H1})$ – начальные условия на емкости в момент коммутации, R_{H1}, R_{H2} – сопротивления нагрузки до и после коммутации соответственно, p – переменная Лапласа, I_{11}, I_{22} – контурные токи (рисунок 6.4). Решение системы уравнений в операторной форме выражается в следующем виде:

$$I_{22} = \frac{E}{pR_{\Sigma 1}} \cdot \frac{\left(1 + pCR_2\right)R_{\Sigma 1} - pCR_2^2}{\left(1 + pCR_2\right)R_{\Sigma 2} - pCR_2^2}, \tag{6.5}$$

где $R_{\Sigma 1} = R_1 + R_2 + R_{H1}$, $R_{\Sigma 2} = R_1 + R_2 + R_{H2}$. По изображению (6.5) может быть найден оригинал функции, описывающей переходной процесс в следующей форме:

$$U = U_1 - U_2 \exp\left(-t\ /\ \tau\right),\ t > 0, \tag{6.6}$$

где $U_1 = \dfrac{ER_{H2}\left(R_1 + R_{H1}\right)}{R_{\Sigma 1}\left(R_1 + R_{H2}\right)}$; $U_2 = \dfrac{ER_{H2}\left(R_1 + R_{H1}\right)}{R_{\Sigma 1}R_{\Sigma 2}}\left(\dfrac{R_{\Sigma 1}}{R_1 + R_{H1}} - \dfrac{R_{\Sigma 2}}{R_1 + R_{H2}}\right)$;

$\tau = \dfrac{CR_2\left(R_1 + R_{H2}\right)}{R_{\Sigma 2}}$.

Формула (6.6) позволяет описать релаксационный процесс, вызванный скачкообразным изменением нагрузки, для различных параметров эквивалентной электрической схемы. На этом основании написана программа [464] на языке *Python* 3.7 в среде разработки *Anaconda* 3, позволяющая формировать набор данных для обучения нейронной сети для случая эквивалентной схемы первого порядка.

При формировании набора данных использовался диапазон изменения параметров характерный для реально работающих топливных элементов, используемых в лаборатории *PPrime*, Университета города Пуатье (Франция). Набор включал в себя релаксационные характеристики с частотой дискретизации 5 кГц и длительностью 10 сек для формирования более, чем 10000 различных режимов работы ТПТЭ. Частота дискретизации и продолжительность были выбраны для сохранения информационных свойств релаксационных характеристик для большинства режимов работы. При необходимости набор данных может быть расширен. Полученный набор данных использовался для обучения нейросетевого алгоритма идентификации параметров электрической модели ТПТЭ.

Искусственная нейронная сеть представляет собой совокупность объединенных в сетевую вычислительную структуру узлов (нейронов), выполняющих нелинейное преобразование линейной комбинации входных сигналов. В структуре искусственной нейронной сети различают входной, скрытые и выходные слои. Входной слой, на который подается измерительная информация, в нашем случае содержит 50000 элементов, соответствующих количеству отсчетов измеренного сигнала $u(t)$. Скрытые слои осуществляют промежуточные математические операции. Их количество и число нейронов в каждом слое, как правило, подбираются для получения высокой точности обработки и минимизации вычислительных затрат. Выходной слой нейронов выводит результат и содержит количество нейронов равное количеству прогнозируемых признаков, в нашем случае, параметров электрической модели.

Одним из свойств нейронной сети является возможность определения закономерностей сложных для описания классическими методами, а также, в ряде случаев, более эффективное и точное решение задачи. Обучение представляют

собой подбор весовых коэффициентов связей между нейронами, а также определение глобальных параметров настройки структуры (гиперпараметров) для более эффективного обучения.

Для решения поставленной задачи была написана программа [465], в которой использовалась классическая нейронная сеть с несколькими скрытыми слоями. При этом применялись нейроны с сигмоидной функцией активации. Для более эффективного обучения использовался автоматический алгоритм подборки гиперпараметров, таких как: количество скрытых слоёв, число нейронов в каждом слое и эпох обучения, коэффициент отсеивания и величины шага оптимизации. В качестве критерия оценки для поиска лучшей конфигурации использовалась функция *neg_root_mean_squared_error*. Программа оценила следующие оптимальные параметры структуры нейронной сети: коэффициент отсеивания, 'eqdrop': 0.2; число эпох обучения, '*nepochs*': 8; число скрытых слоев: 6; число нейронов в слоях: '*nneurons*1': 1000, '*nneurons*2': 1300, '*nneurons*3': 1300, '*nneurons*4': 3000, '*nneurons*5': 2000, '*nneurons*6': 2300. Данные параметры были использованы для создания окончательной модели. При компиляции сети были также использованы оптимизатор "*ADAM*" и функция потерь "*MeanSquaredError*". Для обучения модели набор данных был разделён на обучающие, тестовые данные в пропорции 70 на 30 соответственно.

Результат проверки работы обученной нейронной сети на тестовых данных для прогноза параметра электрической модели *R*2 представлен на рисунке 6.5. На рисунке синим цветом показаны прогнозируемые параметры, оранжевым цветом – реальные параметры. Анализ результатов идентификации параметров электрической модели на тестовых данных показывает высокую точность прогноза. Погрешность определения параметра *R*2 не превышает 0,02%.

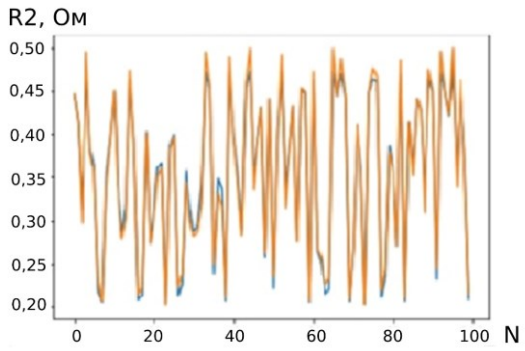


Рисунок 6.5 – Сравнение реальных и прогнозируемых нейронной сетью параметров *R*2 электрической модели

Высокая точность работы нейросетевого алгоритма идентификации параметров эквивалентной электрической схемы потенциально позволяет реализовывать

эффективные средства диагностики технического состояния ТПТЭ в процессе их функционирования. При этом в качестве диагностических признаков целесообразно использовать параметры электрической модели (эквивалентной схемы). Эффективность такого подхода подтверждается большим количеством работ по диагностике ТПТЭ по частотным характеристикам импеданса [340, 466].

Для аппаратной реализации предложенного метода была разработана типовая функциональная схема (рисунок 6.6), которая включает в себя следующие основные элементы: ТЭ – топливный элемент; УИП – унифицирующий измерительный преобразователь; АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ДТем – датчик температуры; ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь; МПС – микропроцессорная система; *Wi-Fi* модуль – сеть Интернет; МУСД – модуль управления сбором данных; *VT*1 – полевой транзистор; *R*т.с. – токосъемный резистор; *R*н – электрическая нагрузка; *K*1 – защитное электромагнитное реле. Перечислим основные особенности предложенной схемы. Скачкообразное изменение электрической нагрузки ТПТЭ формируется посредством мощного полевого транзистора *VT*1, управляемого ЦАП. Канал измерения тока включает в себя токосъемное сопротивление *R*т.с. с малым температурным коэффициентом сопротивления, УИП на основе инструментального усилителя и АЦП. В силовую цепь ТЭ включается электромагнитное реле, основным назначением которого является аварийное отключение ТЭ в случае обнаружения критических режимов работы. Предусмотрена возможность подключения к удаленному устройству посредством беспроводной сети *Wi-Fi*. МПС может быть реализована на базе одноплатного компьютера *Raspberry Pi*, работающего под управлением программного обеспечения на языке *Python* 3.7.

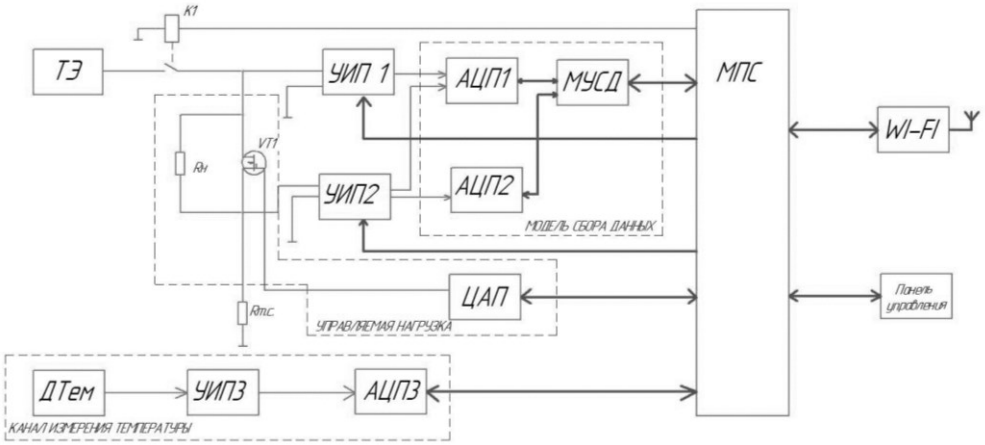


Рисунок 6.6 – Функциональная схема нейросетевой системы диагностики ТПТЭ

Существующие технические решения не предоставляют весь функционал необходимый для разработки систем контроля и диагностики ТПТЭ, сочетающий требования высокой оперативности, низкой стоимости и высокой информативности. Для преодоления этого ограничения в настоящей работе предлагается объединить один из наиболее перспективных методов диагностики на основе анализа релаксационных процессов, вызванных скачкообразным изменением нагрузки, и нейросетевых алгоритмов обработки данных для оценки параметров электрической модели на основе экспериментальных данных.

Актуальность использования метода диагностики на основе анализа переходных процессов, вызванных скачкообразным изменением нагрузки, обусловлена высокими диагностическими свойствами, приближающимися к свойствам импедансной спектрометрии и возможностью применения недорогого аппаратного обеспечения. Нейросетевые алгоритмы в этом случае целесообразно использовать для восстановления параметров эквивалентной схемы, имеющих сложную функциональную связь с экспериментальными данными.

6.1.2. Контроль и прогнозирование критических режимов работы ТПТЭ в процессе эксплуатации на основе искусственных нейронных сетей

Эксплуатационные характеристики ТПТЭ определяются сложными физико-химическими процессами и техническим состоянием основных узлов и компонентов. Для исследования и оптимизации процессов, протекающих в них, а также для выявления диагностических признаков, показывающих отклонения рабочих режимов от нормальных, требуется средство для моделирования поведения таких систем при разных, в том числе динамических, режимах работы с учетом большого числа входных и выходных параметров, характеризующих режим работы системы. Дополнительно актуальной задачей является проверка возможности прогнозирования рабочих режимов ТПТЭ, что позволит повысить качество работы систем управления процессами функционирования. С учетом указанных выше факторов это является сложной задачей. В работе предлагается использовать рекуррентные нейронные сети для прогнозирования напряжения, формируемого БТПТЭ при работе, в том числе в нестационарных режимах с переменной нагрузкой.

Таким образом, в этом разделе рассмотрим вопрос создания требуемой модели БТПТЭ на основе искусственных нейронных сетей, которая позволит осуществлять контроль ее технического состояния и прогноз режимов работы [463]. Для этого проведем отбор наиболее статистически значимых признаков,

обеспечивающих достижение высокой точности нейросетевой модели, и рассмотрим возможность ее использования для прогноза напряжения БТПТЭ. Дополнительно проведем анализ возможности использования полученных результатов для перспективных энергетических установок на основе ТПТЭ.

В качестве базы данных для обучения нейронной сети будем использовать результаты измерений релаксационных характеристик БТПТЭ, полученные при долговременных испытаниях, описанных в разделе 5.2. Подтверждение репрезентативности этих измерений и информационных свойств релаксационных процессов можно найти в работах [302, 366].

Нейронные сети активно используют для анализа и обработки данных при большом объеме экспериментальной выборки, в том числе и для задач, связанных с оценкой технического состояния и моделирования работы водородных ТПТЭ [467-469]. В ряде исследований используется классическая многослойная нейронная сеть. Входной слой такой сети состоит из входных нейронов, количество которых соответствует числу информативных признаков, используемых для обучения. Выходной слой в задаче классификации соответствует количеству различаемых классов, а в задаче регрессии – количеству оцениваемых параметров. Сложность моделей, описываемых нейронной сетью, определяется глубиной скрытого слоя и количеством нейронов в каждом отдельном слое, которые являются гиперпараметрами, подбираемыми эмпирическим путем. Основные достоинства данной архитектуры заключаются в простоте обучения, не требующей избыточно больших затрат машинного времени, по сравнению с более поздними архитектурами. К недостаткам можно отнести то, что данная архитектура плохо справляется со сложными задачами, а также нет возможности использовать большое количество скрытых слоёв для увеличения точности, так как это приводит к размыванию градиента функционала ошибки и уменьшению точности модели.

В работе [467] использовалась многослойная нейронная сеть для моделирования поведения напряжения топливного элемента, на основе ряда входных параметров: время работы, периодичность продувки, ток батареи топливных элементов, давление газообразных реагентов на входе. Конечная архитектура имела 2 скрытых слоя по 14 нейронов в каждом и позволила достичь неплохой точности работы, однако прогноз осуществлялся только для среднего значения напряжения без учета его динамических изменений. Для более точного

описания поведения напряжения требуется использование более глубоких моделей и их обучение на больших временных интервалах.

Помимо классических многослойных архитектур в настоящее время существует большое количество различных подходов к построению искусственных нейронных сетей (ИНС). Большинство из них имеют ограниченную возможность для прогнозирования временного поведения водородных топливных элементов в части моделирования и прогнозирования неисправностей, которые характеризуются неопределенно большими временными интервалами и продолжительностями. Анализ существующих нейронных сетей позволяет предположить высокую эффективность для решения указанных выше задач рекуррентных нейронных сетей (РНС), а именно долгая кратковременная память (*Long short-term memory*, *LSTM*) и управляемые рекуррентные блоки (*Gated Recurrent Units*, *GRU*). Из-за меньших вычислительных затрат при сопоставимой точности работы выбор был сделан в пользу *GRU*. Поэтому все последующие результаты получены именно для этой топологии нейронной сети.

Как известно, наиболее частой проблемой в процессе обучения искусственных нейронных сетей (ИНС) является переобучение, когда она показывает хорошие результаты на известной обучающей выборке и плохо работает на новых данных. Часто в качестве причин переобучения могут выступать недостаточное количество информации в обучающих данных или избыточная сложность нейросетевой модели. Одним из наиболее эффективных способов решения указанных проблем является пакетная нормализация данных (*batch normalization*) и регуляризация посредством исключения (*Dropout*).

Также на процесс обучения сети сильное влияние будет оказывать используемый оптимизатор. В данной работе сравнивались два наиболее эффективных и популярных оптимизатора: *RMSProp* и *Adam*. Анализ результатов показывает, что для решения нашей задачи Adam обеспечивает более высокую эффективность обучения. Этот факт может быть объяснен тем, что он является развитием *RMSProp* путем внедрения идеи моментов, позволяющих эффективнее преодолевать локальные минимумы.

Задачу, решаемую в рамках данной работы, можно сформулировать следующим образом, по результатам измерения рабочих параметров батареи водородных топливных элементов прогнозировать величину напряжения, формируемого ими, на 10 секунд. Указанный интервал времени выбран с целью

предоставления возможности корректировки рабочих параметров ТПТЭ системой управления для предотвращения развития критических режимов.

Экспериментальные данные, используемые для обучения нейронной сети, были получены в рамках ресурсных испытаний БТПТЭ, описанных в разделе 5.2.2. Для удобства чтения кратко повторим условия проведения эксперимента. Объектом исследования в рамках данной работы являлась БТПТЭ состоящая из 8 ячеек (*EPICEA v*2) с активной площадью 220 см^2. Номинальная мощность экспериментальной батареи составляла 600 Вт. Рабочие параметры батареи топливных элементов: температура ТЭ – 75-80°C; относительная влажность реагентов – 50%; абсолютное давление внутри ячейки – 1,5 бар; газовая стехиометрия анода – 1,5; газовая стехиометрия анода – 2. Для измерения сигналов использовался АЦП *NI*-9239 с частотой дискретизации 10 кГц и разрядностью 24 бит. Экспериментальные данные для исследования были получены в лаборатории топливных элементов (Бельфор, Франция). Экспериментальная установка включала в себя также группу датчиков, подключенных к микропроцессорной системе, позволявшие измерять следующие параметры: напряжение каждой ячейки (*Ueme*1-8); температура водорода на входе (*TeH*2); температура водорода на выходе (*TH*2); температура воздуха на входе (*TeAir*); температура воздуха на выходе(*TAir*); давление воздуха на входе (*PeAir*); давление воздуха на выходе (*PsAir*); давление водорода на входе (*PeH*2); давление водорода на выходе (*PsH*2); объемный расход воздуха на входе (*DeAIR*_80); полное напряжение батареи (*Estack*); влажность воздуха на входе батареи (*HRinAir*); влажность водорода на входе батареи (*HRinH*2); текущая нагрузка (*I_Dynaload*); объемный расход водорода на входе (*DeH*2_20) и другие.

При сборе данных использовался автоматический режим, позволяющий переключаться между потенциалами 0,9 В и 0,6 В для каждой ячейки, при этом токи нагрузки были равны 5А и 100А, соответственно. Для обучения нейросети в рамках данного проекта использовалась только часть данных, полученных в ходе описанного выше эксперимента.

Как было сказано выше, для реализации нейросетевой модели было принято решение использовать рекуррентные нейронные сети *GRU* с оптимизатором *Adam*. Использовалось несколько наборов данных, разделенных в пропорции 60/40, где 60% используется для обучения нейронной сети, а 40% для тестов. Эмпирическим путем было установлено, что данное соотношение является оптимальным для решения нашей задачи. Изначально в модели использовались 22 сигнала на входном слое,

соответствующие измерительным сигналам, описанным выше. Эти сигналы были отобраны на основе экспертной оценки из более чем 100 измеряемых сигналов как наиболее важные с точки зрения электрохимических процессов внутри ТПТЭ.

Был проведен анализ различных вариантов построения ИНС и было установлено, что наилучший результат, представленный на рисунке 6.7 был получен для следующей конфигурации: 1-й слой – 643 элемента *GRU* с пакетной нормализацией; 2-й слой – 643 элемента *GRU* с исключением (0,5); 3-й слой – 643 элемента *GRU* с исключением (0,8), при размере пакета 128.

Результаты обучения нейронной сети показывают недостаточную точность прогноза. Особенно это заметно на конечном участке рисунка 6.7, когда нейронная сеть дает очень большую погрешность. Анализ полученных данных позволяет предположить, что недостаточная точность может быть обусловлена использованием статистически малозначимых признаков, слабо влияющих на выходное напряжение ТПТЭ. Для поиска таких параметров были исследованы корреляции между входным и выходным параметрами (рисунок 6.8).

Анализ корреляционных зависимостей, частично представленных на рисунке 6.8, позволяет подтвердить тот факт, что признаки имеют разный уровень статистической значимости при прогнозировании величины выходного напряжения БТПТЭ. Например, такие признаки как: влажность водорода на входе батареи (*HRinH2*), температура воздуха на входе (*TeAir*), температура водорода на входе (*TeH2*), давление воздуха на выходе (*PsAir*) и давление воздуха на входе (*PeAir*) не имеют выраженной зависимости от напряжения батареи E_{stack}, а, например, признаки: величина тока нагрузки (*I_Dynaload*), объемный расход водорода на входе (*DeH2_20*) демонстрируют сильную взаимосвязь с прогнозируемым выходным напряжением.

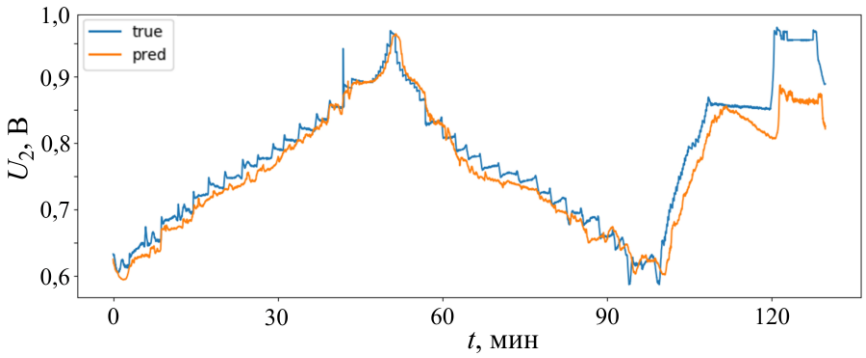


Рисунок 6.7 – Прогнозирование поведения напряжения элемента батареи ТПТЭ

Для ранжирования признаков по их статистической значимости было проведено исследование взаимной энтропии исследуемых признаков и

прогнозируемого параметра (рисунок 6.9). После получения информации о статистической значимости признаков на основе взаимной энтропии, производился постепенный отбор признаков по мере увеличения их статистической значимости. Другими словами, по мере улучшения показателей нейронной сети из рассмотрения удалялся очередной признак с самой низкой взаимной энтропией и проводилось повторное ее обучение с определением точности прогноза.

Наилучшая точность прогноза 93,48% была получена, когда в рассмотрении осталось 13 сигналов (5 признаков с наибольшей величиной взаимной энтропии, выделенных оранжевым цветом на рисунок 6.9, и напряжения на восьми ячейках БТПТЭ) и при использовании 598 элементов *GRU* в каждом из трех слоев нейронной сети. Результаты прогноза нейронной сети для этого случая показаны на рисунке 6.10.

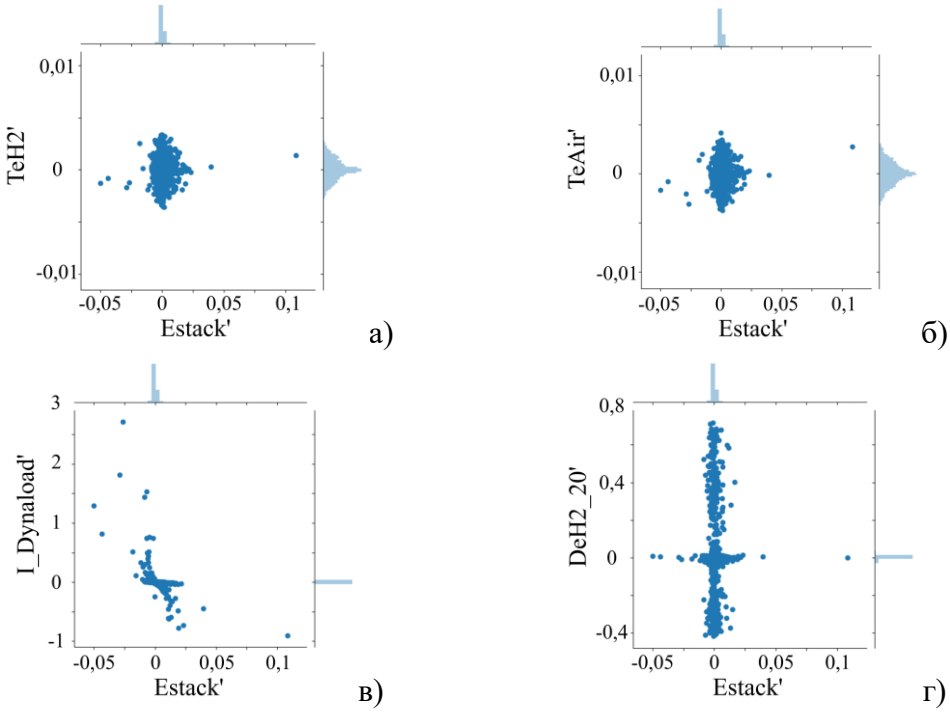


Рисунок 6.8 – Корреляции информационных признаков и выходных сигналов нейронной сети для прогнозирования напряжения элемента БТПТЭ

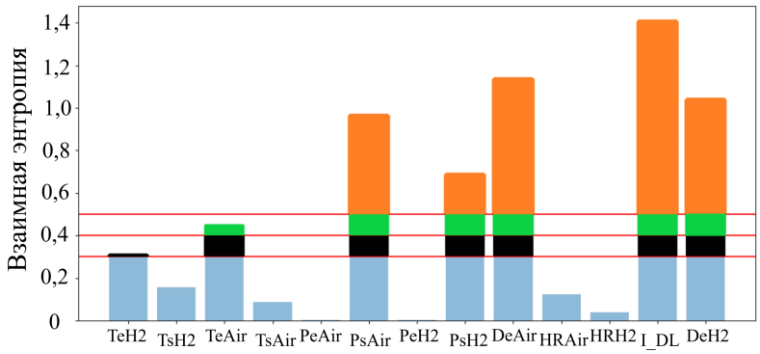


Рисунок 6.9 – Взаимная энтропия признаков и прогнозируемого напряжения БТПТЭ

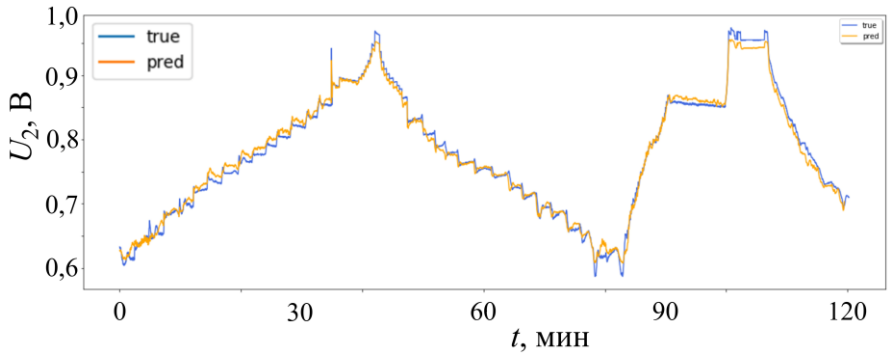


Рисунок 6.10 – Результаты прогноза нейронной сети с тринадцатью входными сигналами и при использовании 598 узлов в каждом слое.

На обучение этой нейронной сети был потрачен один час. Модель прошла обучение на облачном компьютере платформы Google с шестью процессорами и 30 ГБ оперативной памяти. Для достижения большей точности необходимо увеличить объем выборки данных. Полученная точность прогноза (>93%) достаточна для начала практического внедрения и дальнейшее обучение данной модели возможно в процессе реальной эксплуатации.

Полученные результаты могут являться основой для разработки перспективной системы прогнозирования режимов работы водородных топливных элементов с возможностью предотвращения последствий уменьшения эффективности работы путем коррекции рабочих параметров или своевременного переключения на резервные источники энергии. Кроме того, значительное расхождение между прогнозом модели и реальным напряжением может служить в качестве индикатора деградации или неправильного режима работы БТПТЭ. Таким образом, разработанные модели могут быть положены в основу соответствующих систем контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы.

6.2. Двухканальная система оценки спектральной плотности мощности электрических флуктуаций с компенсацией собственных токовых шумов

Дальнейшим путем совершенствования метода двухканального метода измерения СПМ электрических флуктуаций, описанного в разделе 4.2.1, является уменьшение влияния входных токовых шумов измерительной аппаратуры. Такие шумы двух каналов усиления, взаимодействуя с внутренним сопротивлением ОИ, приводят к появлению синфазной суммарной шумовой компоненты, которая усиливается обоими каналами (рисунок 6.11). В этом случае, на последующих этапах отделить шумовую компоненту от исследуемого стохастического сигнала уже невозможно.

Рассмотрим этот эффект более подробно. Обозначим входной шумовой ток первого и второго усилителя как i_{n1} и i_{n1} соответственно. Тогда на вход каждого из измерительных каналов будет поступать сигнал:

$$u_{вх} = u_1 + R_{вн}(i_{n1} + i_{n2}), \tag{6.7}$$

где u_1 – измеряемый случайный сигнал ОИ, $R_{вн}$ – внутреннее сопротивление ОИ. Мгновенные значения сигналов на выходе первого и второго каналов усиления равны:

$$u_{вых1} = U_1 + KR_{вн}(i_{n1} + i_{n2}) + n_1, \tag{6.8}$$

$$u_{вых2} = U_1 + KR_{вн}(i_{n1} + i_{n2}) + n_2. \tag{6.9}$$

Без потери общности будем считать, что оценки собственных шумов напряжения включают в себя как собственные выходные шумы напряжения измерительных усилителей, так и их усиленные собственные входные шумы.

Шумовое напряжение от обоих источников будет хорошо компенсироваться, поскольку шумы обоих каскадов не будут взаимодействовать между собой. Однако, при этом получаемая оценка спектра $S(f)$ будет включать в себя составляющие, связанные не только с измеряемым сигналом ОИ, но и с шумовыми токами измерительных усилителей:

$$S(f) = 4S_{U1}(f) + 4S_{i1}(f) + 4S_{i2}(f). \tag{6.10}$$

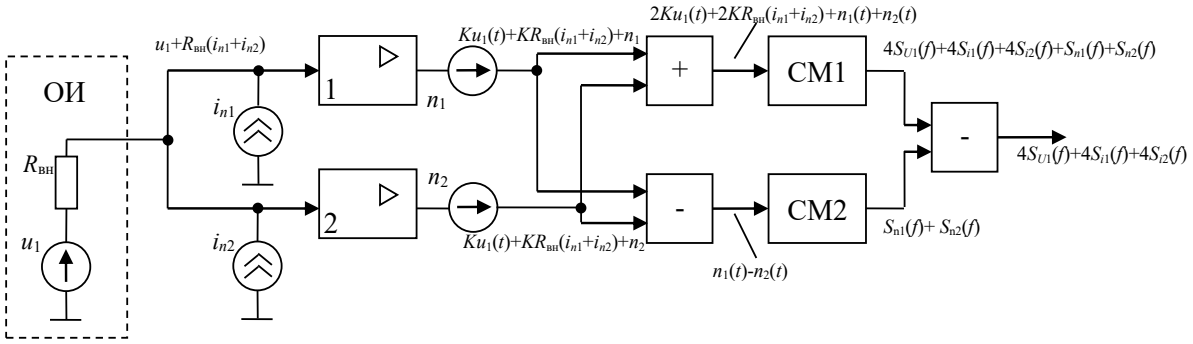


Рисунок 6.11 – Схема двухканального измерения спектра шумового сигнала с учетом входных токовых шумов измерительных усилителей

Рассмотренный выше метод компенсации собственных шумов измерительной аппаратуры не позволяет устранить влияние входных токовых флуктуаций. Для усовершенствования этого метода можно предложить следующую поэтапную процедуру оценки спектра (рисунок 6.12):

1. При замкнутых ключах $K1$ и $K2$, проводится оценка спектра суммарного сигнала двух каналов согласно методике, представленной на рисунке 6.11:

$$S_{\Sigma}(f) = 4S_{U1}(f) + 4S_{i1}(f) + 4S_{i2}(f) + S_{n1}(f) + S_{n2}(f). \quad (6.11)$$

2. При замкнутых ключах $K1$ и $K2$, оценивается спектр разностного канала, по той же методике:

$$S_{\Delta}(f) = S_{n1}(f) + S_{n2}(f); \quad (6.12)$$

3. При разомкнутом ключе $K2$ и замкнутом $K1$, проводится оценка спектра измерительного сигнала первого канала:

$$S_1(f) = S_{U1}(f) + S_{i1}(f) + S_{n1}(f); \quad (6.13)$$

4. При разомкнутом ключе $K1$ и замкнутом $K2$, оценивается спектр измерительного сигнала второго канала:

$$S_2(f) = S_{U1}(f) + S_{i2}(f) + S_{n2}(f); \quad (6.14)$$

5. Решив систему уравнений, образованную соотношениями (6.11)-(6.14), относительно спектра интересующего сигнала $S_{U1}(f)$ получим его оценку:

$$S_{U1}(f) = S_1(f) + S_2(f) - 0,25S_{\Sigma}(f) - 0,75S_{\Delta}(f). \quad (6.15)$$

Предложенный метод, состоящий из пяти этапов оценки спектра случайного сигнала, позволяет компенсировать собственные электрические шумы усилительных каскадов двухканальной измерительной системы. При этом в отличие от известных ранее методов позволяет компенсировать влияние токовых электрических шумов, взаимодействие которых через внутреннее сопротивление ОИ приводит к появлению сильно коррелированных шумовых компонент.

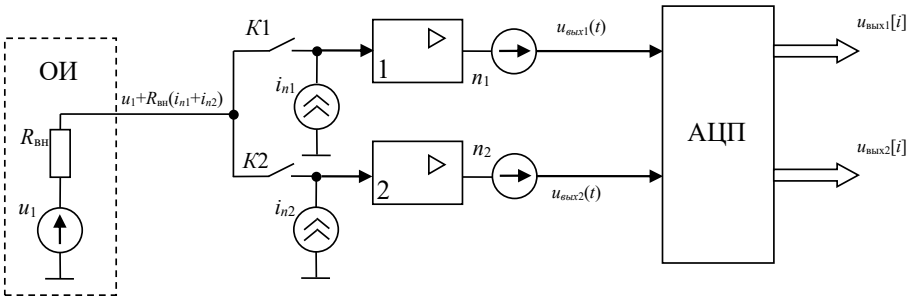


Рисунок 6.12 – Упрощенная функциональная схема двухканального измерения спектра шумового сигнала на основе периодограммного метода с компенсацией входных токовых шумов измерительных усилителей

Для работоспособности предложенного подхода требуется соблюдать следующие требования: 1. Линейность элементов измерительного тракта; 2. Малые собственные шумы усилительных каналов; 3. Стационарность в широком смысле измерительного сигнала и собственных шумов измерительной аппаратуры.

Последнее требование необходимо для обеспечения возможности поэтапного измерения сигналов (6.11)-(6.14). Поскольку это требование накладывается для возможности оценки спектров случайных сигналов на основе периодограммных методов, никаких дополнительных ограничений к уже существующим оно не несет.

Проведем численное испытание предложенного метода двухканального измерения спектра шумового сигнала с компенсацией токовых шумов. Для этого был сгенерирован оцениваемый фликкер-шумовой сигнал, а также собственные шумовые токи и напряжения первого и второго каналов усиления. Для наглядности СКО шумов были взяты различного уровня: n_1 – 0,5 мВ; n_2 – 0,3 мВ; $i_{n1}R_{вн}$ – 0,05 мВ; $i_{n2}R_{вн}$ – 0,1 мВ. Рисунок 6.13 показывает, что метод двухканальной оценки спектра случайного сигнала, хотя и позволяет компенсировать шумы напряжения, подвержен сильному воздействию токовых шумов. При этом метод двухканального измерения СПМ с компенсацией токовых шумов позволяет получить лучшие результаты и проводить оценку спектральных составляющих с амплитудами ниже уровня их собственных шумов.

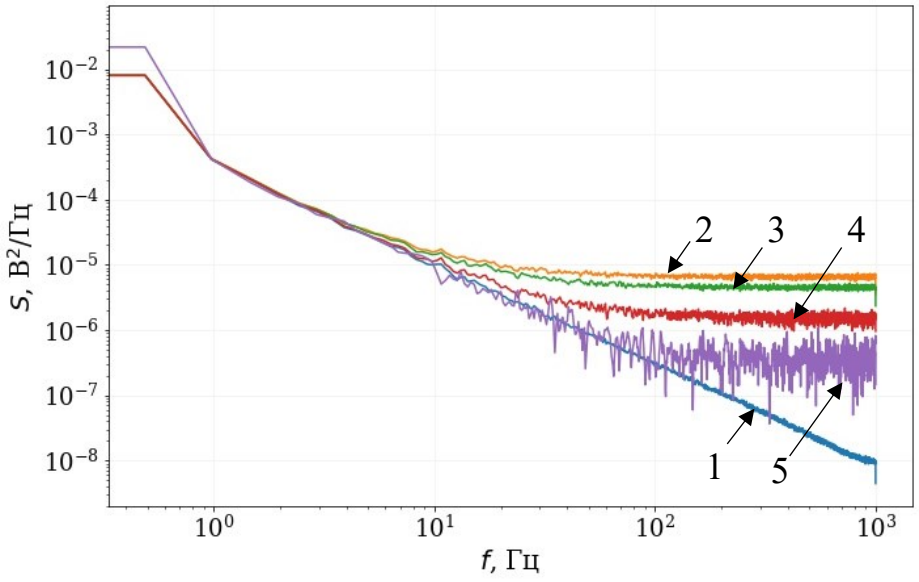


Рисунок 6.13 – Оценки спектральной плотности мощности: 1. –тестовый сигнал; 2. – периодограммный метод Уэлча; 3. – взаимнокорреляционный метод; 4. – метод двухканального измерения спектра шумового сигнала; 5 – метод с компенсацией входных токовых шумов измерительных усилителей

Метод двухканальной оценки спектра флуктуационно-шумового сигнала (рисунок 4.5) был предложен в работе *Carmine Ciofi*, *Felice Crupi* и *Calogero Pace* [407]. К недостаткам предложенного ими метода следует отнести реализацию суммирующего и вычитающего устройства на основе аналоговой аппаратной базы. В этом случае сложно обеспечить линейность устройств в широком диапазоне, а

также предотвратить дополнительное влияние собственных шумов этих устройств. В работе [403] было предложено реализовывать операции суммирования и вычитания после оцифровки сигналов. Кроме того, в этом случае начинают ярче проявляться преимущества этого подхода, поскольку появляется возможность использовать периодограммные методы оценки спектра сигнала. В работах Carmine Ciofi и его коллег развиваются методы компенсации внутренних шумов с использованием многоэтапных методов оценки на основе четырех- [470-472], трех- [473], двух- [474-476] канальных измерений. Основным недостатком этих методов является их ориентация на взаимно корреляционные методы оценки спектра, неэффективные с вычислительной точки зрения и требующие продолжительного времени измерений для накопления статистики достаточной для подавления слабо коррелированных составляющих. Поэтому предложенный в данной работе метод можно считать одним из наиболее оптимальных для экспериментальной оценки спектральных характеристик электрических шумов и флуктуаций ТПТЭ.

6.3. Контроль, диагностика и прогнозирование режимов работы топливных элементов на основе вейвлет-анализа электрических флуктуаций и шумов

6.3.1. Исследование диагностических возможностей вейвлет-преобразования для анализа электрических флуктуаций топливного элемента

В данной работе осуществляется оценка возможности прогнозирования изменений режима работы ТПТЭ на основе информации, полученной при анализе электрических флуктуаций методами вейвлет-преобразования. Реализуемость такого подхода следует из результатов, представленных в Главе 4 и работах [145, 144, 146], в которых показывается, что характеристики электрических флуктуаций имеют зависимость от технического состояния ТПТЭ. Применение вейвлет-преобразования (ВП) обусловлено возможностью выделения локальных особенностей и анализа тонкой структуры сигнала. По аналогии с оконным преобразованием Фурье, ВП позволяет измерять частотно-временные изменения спектральных компонент, при этом оно имеет подвижное частотно-временное окно, позволяющее выделять и низкочастотные и высокочастотные составляющие сигнала [477, 478].

Для анализа сигналов последовательно использовались дискретное вейвлет-преобразование (ДВП) и непрерывное вейвлет-преобразование (НВП). При этом ДВП используется для выделения тренда сигнала, а НВП – для последующего

анализа безтрендового сигнала. Таким образом, анализ электрических флуктуаций осуществлялся следующим образом:

1) разложение сигнала V_{FC} на аппроксимирующие и детализирующие коэффициенты посредством прямого ДВП в базисе ортогональных вейвлетов с последующим обнулением аппроксимирующих коэффициентов для удаления тренда;

2) восстановление сигнала по детализирующим коэффициентам с помощью обратного ДВП $\tilde{V}_{FC}$;

3) применение НВП к сигналу, полученному на предыдущем этапе для выделения локальных особенностей сигнала:

$$W(a,b) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{V}_{FC}(t) \cdot \psi^*_{ab}(t) dt, \qquad (6.16)$$

где $\psi^*_{ab}(t)$ – комплексно-сопряженная вейвлет-образующая функция [479].

4) визуализация суммарных значений вейвлет-коэффициентов $\sum_a |W(a,b)|$ по масштабному коэффициенту *a*;

5) пороговая обработка вейвлет-коэффициентов: сравнение полученных вейвлет-коэффициентов с номинальными.

Определяющим параметром при проведении ВП является выбор оптимального материнского вейвлета. Для анализа рассматривались ортогональные дискретные вейвлеты семейства Добеши, вейвлет-базис которых задается с помощью итерационного алгоритма с изменением масштаба и сдвигом. В случае выбора вейвлета с большим количеством нулевых моментов происходит потеря информативных параметров, использующихся при прогнозировании состояния элемента. Для всех этапов обработки экспериментальных данных применялся вейвлет Добеши второго порядка, аналогичные результаты получаются при использовании вейвлета – симлет с двумя нулевыми моментами.

Для визуализации результатов НВП используем двумерное представление модуля вейвлет коэффициентов в зависимости от сдвига *b*, совпадающего со временем *t*, просуммированных по всем значениям масштабного коэффициента $\sum_a |W(a,b)|$. При выполнении непрерывного вейвлет-преобразования масштабный коэффициент *a* изменяется в диапазоне [1,128] с шагом равным единице. При дальнейшем увеличении значения масштабного коэффициента изменение картины

вейвлет-коэффициентов не наблюдается, отмечается лишь возрастание общего уровня вейвлет-коэффициентов, иллюстрацией служит распределение энергии вейвлет-коэффициентов по масштабам $E_w(a)$ [480] (рисунок 6.14):

$$E_w(a) = \int W^2(a,b)db, \tag{6.17}$$

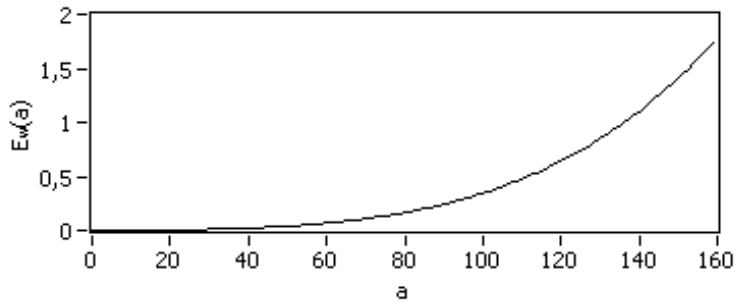


Рисунок 6.14 – Глобальный спектр энергии вейвлет-коэффициентов $E_w(a)$

Рассмотрим электрические флуктуации ТПТЭ, режим работы которого характеризуется следующими параметрами:

T_{FC}=45ºС; T_{HA}=50ºС; P_A=P_C=300кПа; Q_A=Q_C=600 мл/мин; R_L=0,2 Ом. (6.18)

На рисунке 6.15, а приведен фрагмент осциллограммы электрических флуктуаций ТПТЭ, работающего в режиме (6.18), который содержит ярко выраженное нестационарное событие, заключающееся в резком уменьшение величины напряжения на 0,22В. Большая величина падения напряжения и достаточно короткое время восстановления, дают основание предположить, что данное событие обусловлено изменением режима увлажнения мембранно-электродного узла ТПТЭ, что может быть связано с конденсацией воды и образованием капель, частично блокирующими поверхность мембранно-электродного узла. Такой сценарий также предполагает, что перед «сильным» событием, приводящим почти к двукратному уменьшению напряжения, предшествуют более «слабые» события конденсации меньшего количества воды, которые должны приводить к появлению слабых флуктуаций электрического потенциала топливного элемента. Данные малые флуктуации могут служить диагностическими признаками, которые позволят прогнозировать изменение рабочего режима топливного элемента. Для обнаружения этих малых флуктуаций может использоваться предложенная в данной работе методика, основанная на вейвлет-анализе электрических флуктуаций топливного элемента.

Результаты анализа сигнала по предложенной методике представлены на рисунке 6.15, б, из которого следует, что за время 56 с. до изменения характера

флуктуаций, связанное с выходом ТПТЭ из номинального режима работы наблюдается значительное до значения 0,8 увеличение суммы абсолютных значений вейвлет-коэффициентов. Этот факт позволяет сделать предположение, что резкое изменение вейвлет-коэффициентов, позволяет обнаруживать появление малых флуктуаций потенциала ТПТЭ, предшествующих появлению крупномасштабных флуктуаций.

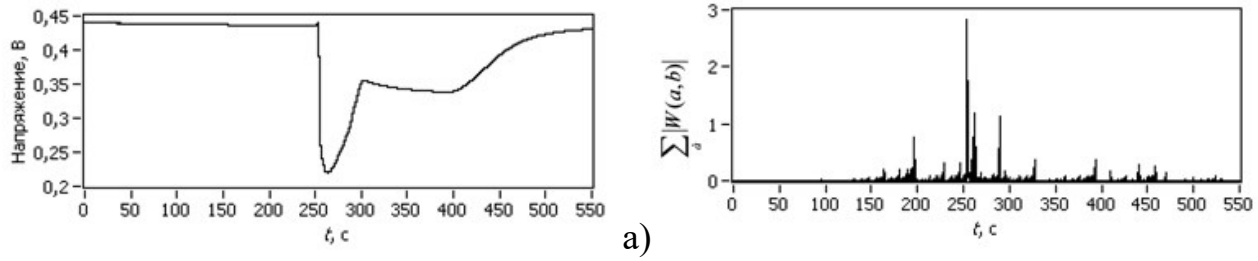


Рисунок 6.15 – Осциллограмма электрических флуктуаций топливного элемента, работающего в режиме (6.18) (*а*); суммарное значение вейвлет-коэффициентов (*б*)

На рисунке 6.16 представлен сигнал напряжения и сумму коэффициентов его вейвлет-разложения ТПТЭ в стабильном режиме [145]:

T_{FC}=80ºС; T_{HA}=50ºС; P_A=P_C=300кПа; Q_A=Q_C=600 мл/мин; R_L=0,2 Ом. (6.19)

Рисунок 6.16, а показывает, что в этом режиме ТПТЭ работает стабильно. При этом значения вейвлет-коэффициентов не превышают величины 0,002. Такое поведение коэффициентов подтверждает их чувствительность к электрическим флуктуациям, обусловленным конденсацией воды при избыточном увлажнении МЭБ.

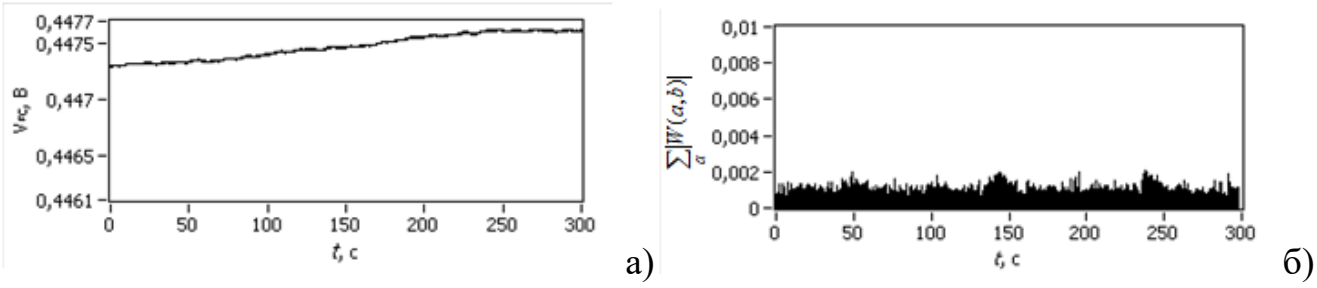


Рисунок 6.16 – Осциллограмма электрических флуктуаций топливного элемента, работающего в режиме (6.19) (*а*); суммарное значение вейвлет-коэффициентов (*б*)

Рассмотрим еще один режим работы ТПТЭ (рисунок 6.17, а). Этот режим характеризуется очень сильным увлажнением мембранно-электродного узла и, как следствие, очень низким потенциалом топливного элемента. Рисунок 6.17, б показывает, что в данном режиме наблюдаются временные значительные (почти трехкратные) увеличения коэффициентов вейвлет-преобразования до величины 0,0015. При работе ТПТЭ в данных условиях происходит изменение временной локализации значительных увеличений вейвлет-коэффициентов в пределах от 20

до 40 с в зависимости от амплитудного значения электрических флуктуаций при неизменной длительности и уровня коэффициентов.

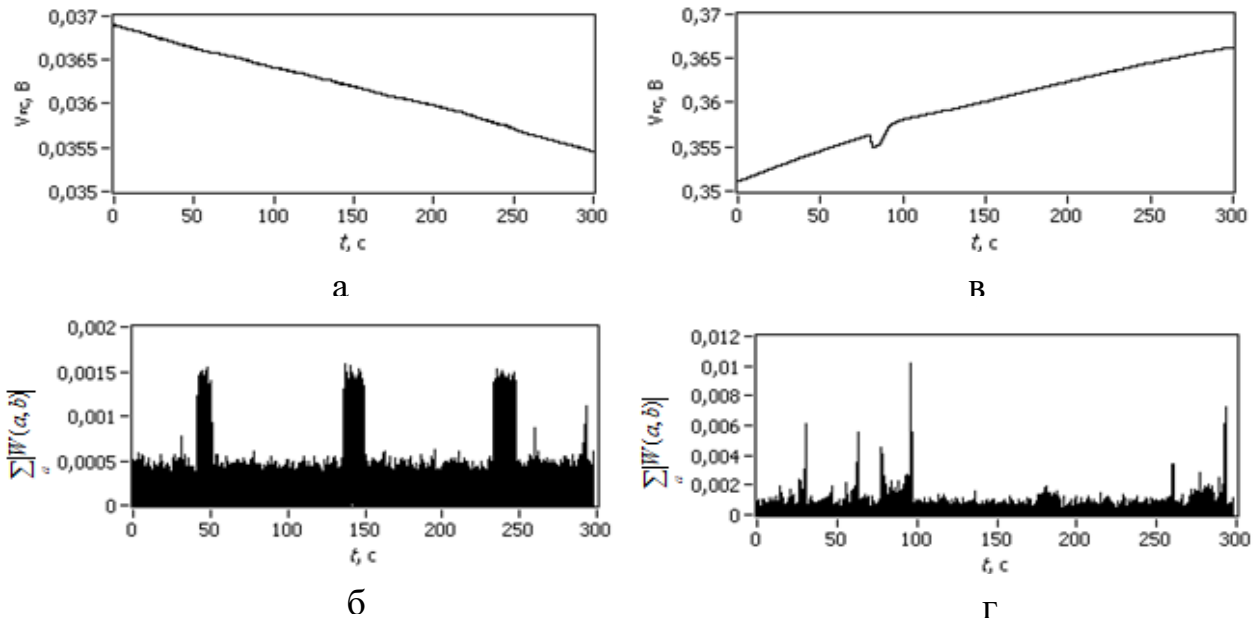


Рисунок 6.17 – Электрические сигналы ТПТЭ, работающего в режиме с сильным переувлажнением МЭБ (*а*, *в*); абсолютные значения вейвлет-коэффициентов (*б*, *г*)

Таким образом, можно сделать вывод, что в рассматриваемом случае возможно обнаружение электрических флуктуаций, связанных с избыточным увлажнением мембранно-электродного узла.

Рассмотрим еще один режим работы ТПТЭ (рисунок 6.17, в), здесь наблюдается монотонное увеличение потенциала ТПТЭ с кратковременным уменьшением напряжения на величину 1,06 мВ в момент времени 77 с. Кратковременный характер уменьшения напряжения также связан с появлением капель воды в мембранно-электродном узле ТПТЭ. Первый существенный рост вейвлет коэффициентов происходит в момент времени 30 с, на 47 с раньше кратковременного уменьшения потенциала ТПТЭ. Как и в предыдущих случаях, резкое увеличение вейвлет коэффициентов, позволяет обнаружить избыточное увлажнение МЭБ. При этом во всех рассмотренных случаях при резком увеличении вейвлет-коэффициентов происходит изменение рабочего режима ТПТЭ.

Таким образом, можно сделать вывод, что предложенная методика позволяет обнаруживать избыточное увлажнение МЭБ на основе анализа коэффициентов вейвлет-преобразования электрических флуктуаций ТПТЭ. При этом показано, что в качестве диагностического признака может использоваться величина абсолютного значения суммы вейвлет-коэффициентов по масштабному коэффициенту $\sum_a |W(a,b)|$.

Показано, что прогнозирование возможного изменения режима работы ТЭ, может осуществляться за время 10-15% характерного масштаба временных процессов в ТЭ, которого в ряде случаев достаточно для осуществления профилактических действий.

6.3.2. Прогнозирование режимов работы топливного элемента на основе вейвлет-анализа

Как уже не раз было отмечено выше, одной из основных проблем при эксплуатации ТПТЭ является обеспечение корректного водного баланса МЭБ. Поэтому часто рекомендуется выбирать режимы работы, позволяющие избежать избыточного увлажнения МЭБ, особенно в катодной области. Однако ряд работ показывают, что работа топливного элемента при избыточной увлажненности МЭБ позволяет получить больший энергетический выход. При этом уменьшается стабильность работы ТПТЭ, что часто связывают с периодическим затоплением МЭУ и газотранспортных каналов ТПТЭ [333]. В реальных приложениях требуется избегать крупномасштабных нестационарных изменений генерируемой ТПТЭ мощности. Одним из возможных вариантов решения этой задачи является прогнозирование появления таких нестационарных изменений, позволяющее осуществить действия по предотвращению их влияния на эксплуатационные характеристики. Такие действия могут заключаться, например, в изменении рабочих режимов или кратковременном переключении на резервные источники питания в виде других ТПТЭ или аккумуляторов. В предыдущем разделе было показано, что вейвлет-анализ позволяет не только обнаруживать режимы с избыточным увлажнением МЭБ, но и потенциально прогнозировать развитие крупномасштабных нестационарных процессов. Рассмотрим это более подробно.

В работе [145] показано, что при сильном увлажнении мембранно-электродного узла электрический режим работы ТЭ и его электрические флуктуации имеют ярко выраженный нестационарный характер. Нестационарность электрического режима работы проявляется в крупномасштабных стохастических изменениях потенциала ТЭ, часто приводящих к резкому снижению отдаваемой в нагрузку энергии. Однако авторами статьи [145] было отмечено, что резкие изменения потенциала ТЭ сопровождаются существенными изменениями параметров электрических флуктуаций, что может быть связано с изменением структуры флуктуаций, в частности, с появлением новых флуктуационных компонент. По нашему мнению, эти «новые» флуктуационные компоненты могут рассматриваться как «предвестники» крупномасштабных изменений потенциала ТПТЭ, а значит и отдаваемой в нагрузку

энергии. Поэтому в данной статье работе предложена методика на основе вейвлет-анализа, позволяющая обнаруживать появление новых компонент в структуре электрических флуктуаций.

Рассмотрим модельный эксперимент позволяющий оценить возможность обнаружения дополнительных компонент в структуре электрических флуктуаций.

Допустим, что

1. В начальный интервал времени $0 \le t \le t_1$ наблюдаются электрические флуктуации $n(t) = n_{-1}(t)$, где $n_{-1}(t)$ – флуктуации со спектром вида f^{-1};
2. В момент времени t_1 появляется дополнительная флуктуационная компонента $n_{-2}(t)$ спектром вида f^{-2}, тогда $n(t) = n_{-1}(t)+n_{-2}(t)$;
3. В момент времени t_2 дополнительная флуктуационная компонента $n_{-2}(t)$ исчезает.

Аналитически изменение в амплитудно-частотной структуре флуктуационного процесса $n(t)$ описываются следующим образом

$$n(t) = \begin{cases} n_{-1}(t), 0 \le t \le t_1; \\ n_{-1}(t) + n_{-2}(t), t_1 \le t \le t_2; \\ n_{-2}(t), t_2 \le t. \end{cases} \quad (6.20)$$

Флуктуационный процесс (6.20) был смоделирован в программной среде *LabVIEW* 8.5 фирмы *National Instruments* (со скриптовой интеграцией пакета *MatLab*) (рисунок 6.18). При моделировании задавались следующие параметры: длительность реализации T=30с, t_1=10с, t_2=20с.

Для детектирования появления дополнительной флуктуационной компоненты $n_{-2}(t)$ применим методы непрерывного вейвлет-преобразования (НВП) к его электрическим флуктуациям. В данном случае избыточность НВП (6.16) является положительным эффектом, так как позволяет достаточно полно представить и проанализировать содержащуюся в экспериментальных данных информацию [480].

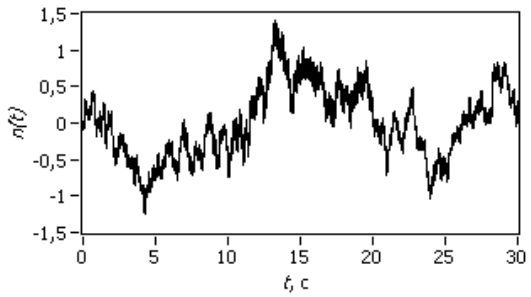


Рисунок 6.18 – Модельная реализация флуктуационного процесса $n(t)$ (6.20)

Рисунок 6.19 показывает, что на малых масштабах величина вейвлет-коэффициентов $W(a,b)$ возрастает в четыре раза при появлении флуктуационной компоненты $n_{-2}(t)$ со спектром вида f^{-2}. На больших масштабах вейвлет-коэффициенты изменяются слабо на всем рассматриваемом временном отрезке.

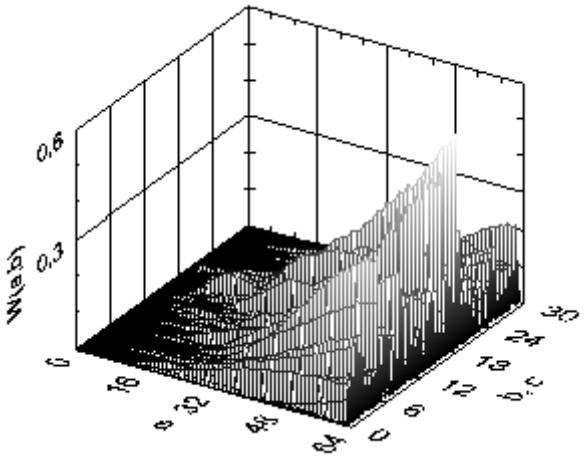


Рисунок 6.19 – Трехмерное представление вейвлет-спектра $W(a,b)$

К сигналу было применено непрерывное вейвлет-преобразование для масштабных значений a=1÷64, в качестве базисного использовался ортогональный вейвлет с компактным носителем Добеши 2 (db2).

На рисунке 6.20 приведена осциллограмма квадрата модуля вейвлет-коэффициентов $|W(10,b)|^2$ для масштабного коэффициента a = 10 от времени, которая показывает, что вейвлет-преобразование позволяет выявить появление компоненты флуктуационного сигнала со спектром вида f^{-2}. Данное свойство вейвлет-преобразования применимо к анализу реальных электрических флуктуаций ТПТЭ.

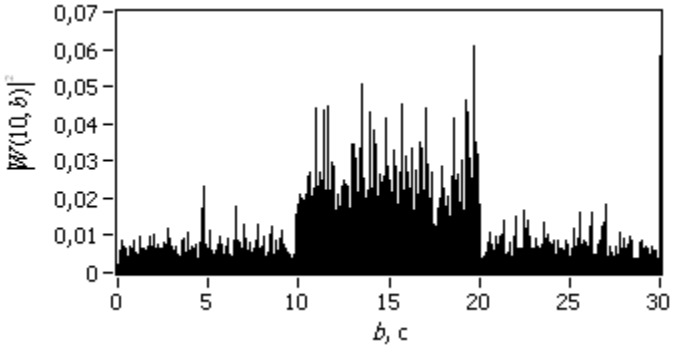


Рисунок 6.20 – Модуль коэффициентов для вейвлета Добеши 2 (db2) при a=10

На рисунке 6.21 приведены флуктуации напряжения ТПТЭ $V_{FC}(t)$, измеренные в режиме:

T_{FC}=45ºС; T_{HA}=50ºС; P_A=P_C=300кПа; Q_A=Q_C=600 мл/мин; R_L=0,2 Ом. (6.21)

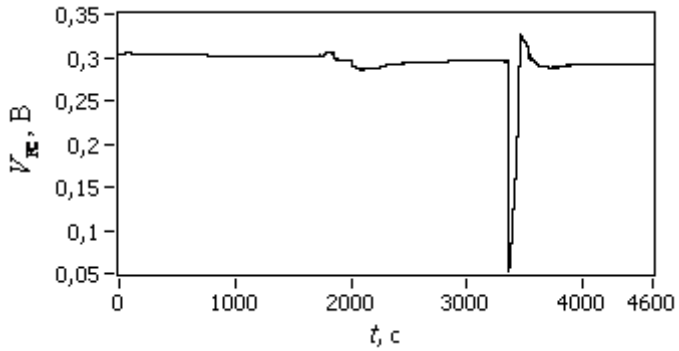
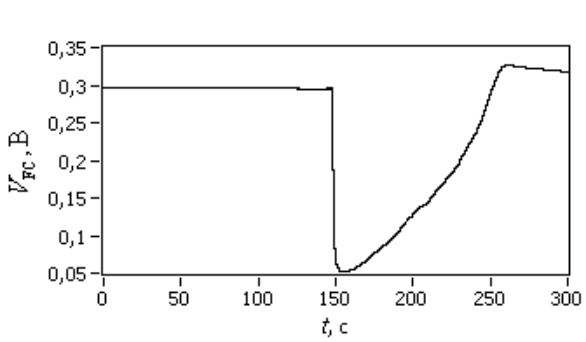


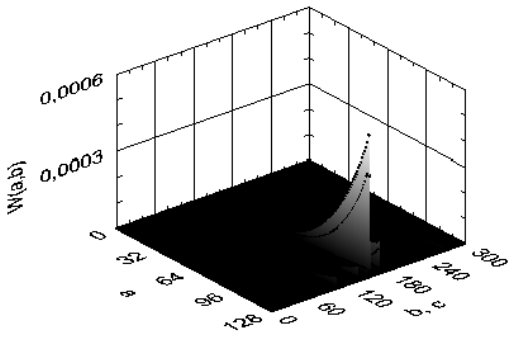
Рисунок 6.21 – Сигнал напряжения ТПТЭ $V_{FC}(t)$ в режиме (6.21)

Дополнительным, по отношению к описанным выше, этапом обработки электрических флуктуаций является выделение трендовой составляющей. Для этого использовались методы быстрого вейвлет-преобразования, при этом в качестве материнского был выбран вейвлет Добеши 2 (db2). Вычисления проводились с помощью встроенного в программную среду *LabVIEW* 8.5 пирамидального алгоритма Малла [478]. Применение материнских вейвлетов с большим числом нулевых моментов на дополнительном этапе обработке электрических флуктуаций приводит к потере «предвестников» резкого изменения потенциала ТЭ. На рисунке 6.22, а приведен фрагмент флуктуаций напряжения ТЭ $V_{FC}(t)$, содержащий критический момент падения потенциала (t = 147с).

Рисунок 6.22, б демонстрирует результат вейвлет-преобразования $W(a,b)$ флуктуаций напряжения ТПТЭ $V_{FC}(t)$, при этом масштабный коэффициент a изменялся в диапазоне [1,128] с шагом равным единице, в качестве вейвлет-образующей функции использовался вейвлет Добеши 2 (db2). Из вейвлет-спектра $W(a,b)$ видно, в моменты времени t = 131с и t = 147с наблюдаются резкие увеличения вейвлет-коэффициентов на масштабах a = 50÷128.



а)



б)

Рисунок 6.22 – Фрагмент сигнала напряжения ТПТЭ $V_{FC}(t)$ в режиме (6.21), а; трехмерное представление вейвлет-спектра электрических флуктуаций ТПТЭ, б

Из рисунка 6.23, отображающего локальный спектр энергии вейвлет-коэффициентов, видно, что при увеличении масштаба a свыше 110 вейвлет-коэффициенты НВП, соответствующие моменту времени $t = 131$с, начинают уменьшаться, в то время как коэффициенты для момента $t = 147$с продолжают нарастать. Для оценки возможности прогнозирования критических изменений потенциала ТЭ рассмотрим зависимость абсолютных значений вейвлет-коэффициентов $|W(a,b)|^2$ для масштабных коэффициентов a =50, a =100 от времени.

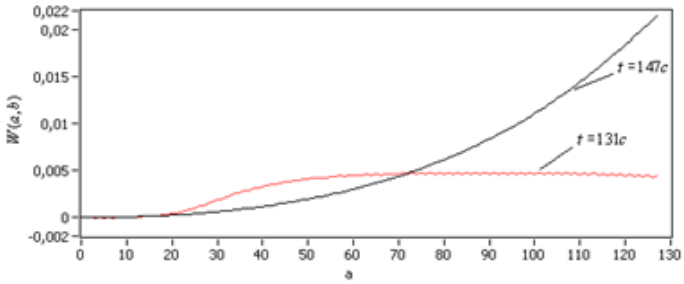


Рисунок 6.23 – Локальный спектр энергии вейвлет-коэффициентов

На рисунке 6.24 приведены зависимости квадрата модуля вейвлет-коэффициентов $|W(a,b)|^2$ на масштабах a=50 и a=100 [312]. Рост энергии вейвлет-коэффициентов при масштабе a=100 наблюдается в момент времени 98 с до уровня $5{,}5 \cdot 10^{-5}$, в момент t = 131 с наблюдается увеличение до уровня $1{,}7 \cdot 10^{-3}$.

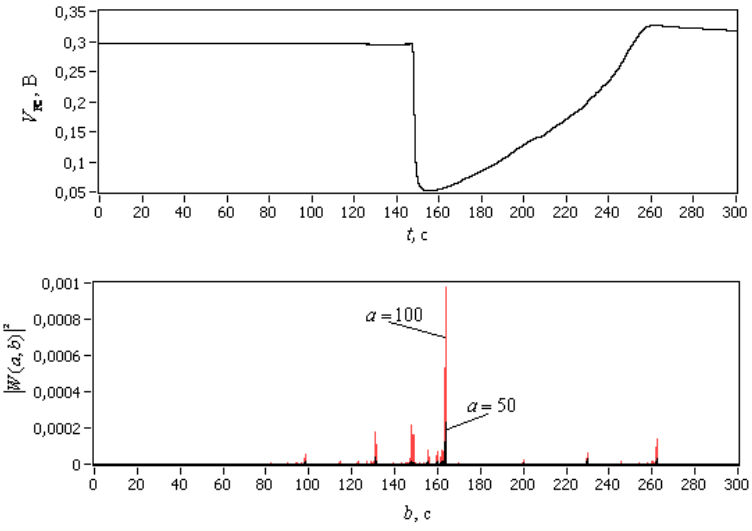


Рисунок 6.24 –Сигнал напряжения ТЭ $V_{FC}(t)$ (а); зависимость абсолютных значений вейвлет-коэффициентов от сдвига b для масштабов a=50 и a=100 (б)

Резкое падение потенциала ТЭ наблюдается в момент t=147 с, абсолютное значение вейвлет-коэффициентов соответствующий данному моменту времени – $2{,}2 \cdot 10^{-3}$. Также в моменты 115 с, 123 с, 127 с и 129 с наблюдаются увеличения

значений вейвлет-коэффициентов до уровня $1{,}28 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, начиная с момента времени 98 с наблюдаются значительные увеличения величины коэффициентов вейвлет-преобразования электрических флуктуаций, связанных с изменением их структуры.

При этом простая пороговая обработка вейвлет-коэффициентов позволяет прогнозировать появление крупномасштабных изменений потенциала ТПТЭ за время ~49 с, которое достаточно для того, чтобы предпринять меры по недопущению крупномасштабных флуктуаций потенциала (например, изменить режим работы ТЭ) или для включения резервного источника электрической энергии.

6.4. Применение распределенных измерительных сред для диагностики водородных твердополимерных топливных элементов

В водородном ТПТЭ многие параметры рабочих процессов, надежность и техническое состояния компонентов зависят от распределения различных параметров по поверхности мембраны или вдоль газотранспортных каналов. Например, распределение температур напрямую влияет на стабильность и равномерность работы ТПТЭ. Рассмотрим специализированные структуры для измерения распределений различной природы в МЭБ.

6.4.1. Обзор распределенных датчиков для измерения распределений физических величин

Многие процессы в технических и технологических системах описываются пространственно-временными полями различной физической природы. Для оценки технических характеристик, контроля и управления такими системами требуются распределенные датчики и соответствующие методы, позволяющие измерять соответствующие пространственно-временные поля.

Одним из вариантов реализации таких измерительных средств являются системы на основе совокупности традиционных точечных датчиков, которые распределяются по объекту измерения и, в процессе работы, формируют набор локальных (точечных) оценок измеряемой физической величины. Основным недостатком такого подхода является необходимость использования большого количества измерительных каналов с прецизионной вторичной аппаратурой и, как следствие, большого количества соединительных проводов.

Улучшить массогабаритные параметры и уменьшить количество соединительных проводов позволяют адресуемые полупроводниковые интегральные

датчики. Особенностью таких датчиков является встроенный измерительный канал и средства передачи результатов измерения по шинам данных. Недостатком таких датчиков является ограничения, связанные с невозможностью работы полупроводниковых материалов в условиях высоких температур, давлений, агрессивных сред, а также их повышенные массогабаритные характеристики, не позволяющие использовать их в МЭБ ТПТЭ. Для измерения физических полей получили развитие адресуемые волоконно-оптические датчики [481-484]. Несмотря на их преимущества, связанные с возможностью работы в агрессивных средах и высокой чувствительностью, их активное применение ограничивается дороговизной и технической сложностью измерительного оборудования.

Другой подход к измерению пространственно-временных полей – применение непрерывных распределенных датчиков [320, 485], которые эквивалентны по информативности нескольким десяткам и сотням дискретным точечным датчикам. Распределенные датчики лишены недостатков многоточечных схем измерения, а именно малого быстродействия, наличия большого количества проводов и измерительных каналов, однако их применение требует реализации сложных алгоритмов обработки измерительной информации.

Промежуточное положение между многоточечными измерительными системами и непрерывными распределенными датчиками занимают квазираспределенные датчики (КРД), которые осуществляют измерение параметров физических полей в заданной совокупности точек объекта измерения посредством дискретных чувствительных элементов (резистивных [486, 487], емкостных, пьезоэлектрических [488, 489], полупроводниковых [490, 491] и др.) без необходимости их подключения к отдельным измерительным каналам. Благодаря устойчивости к внешним воздействиям, технологичности изготовления и экономичности получили широкое распространение квазираспределенные резистивные датчики (КРРД), которые образуются посредством соединения резистивных чувствительных элементов в специализированные измерительные структуры. Широкое распространение в настоящее время получила матричная структура [486, 487, 492] с системами коммутации чувствительных элементов. Для измерения коммутируемого электрического соединения со всеми элементами такие структуры реализуются многослойными. При этом следует учитывать возможность возникновения перекрестных помех, в случае отсутствия подключения одного из выводов к цепям питания или земли. К другому виду КРРД можно отнести сеточную

структуру [487], отдельные резистивные чувствительные элементы которой образуют двумерную сеть с прямоугольной ячейкой. В таком КРРД параметры чувствительных элементов находятся путем решения системы уравнений, составленной на основе результатов измерений токов и напряжений на внешних выводах датчика. Недостатком данной структуры является сложность коммутации измерительного оборудования и вычислительных процедур. Кроме того, наблюдается быстрый рост погрешности измерений с ростом количества чувствительных элементов. Однако эта измерительная структура имеет ряд преимуществ для применения в МЭБ ТПТЭ и будет рассмотрена в следующем разделе.

Несмотря на большое количество работ, связанных с разработкой КРД, требуются дополнительные исследования для увеличения их точности и уменьшения затрат при изготовлении и использовании. Для решения этих задач в работе рассмотрим оригинальную древовидную структуру для КРРД с повышенными эксплуатационными характеристиками [493].

6.4.2. Непрерывно распределенные датчики для контроля физических процессов в топливных элементах

Работа ТПТЭ характеризуется большим количеством пространственно распределенных физических величин, таких как распределение температур, увлажненности и токов по поверхности полимерной протонообменной мембраны, распределение концентраций реагентов вдоль газотранспортных каналов, распределение концентрации активных веществ в каталитическом слое и другие. В этих условиях для обеспечения диагностики и контроля технического состояния важно иметь инструмент для измерения соответствующих распределений физических величин. Рассмотрим вариант использования для этой цели непрерывно распределенных датчиков (НРД) [494] на примере одной из возможных конструкций НРД на основе тонкопленочных *RC*-структур (рисунок 6.25) и использованием импульсного метода измерения распределения температуры $T(x)$.

Рассматриваемый НРД включает в себя три слоя: резистивный термочувствительный верхний слой, диэлектрический средний слой и металлический хорошо проводящий нижний слой, выступающий в качестве общего электрода. Дополнительно может использоваться четвертый диэлектрический слой для обеспечения механической твердости конструкции, если это необходимо. Верхний термочувствительный резистивный и нижний проводящий слои имеют по два электрических вывода 1, 2 и 3, 4 соответственно.

Толщина всей конструкции может быть очень малой до величин 0,1-10 мкм. В этом случае, температурная проводимость в поперечном сопротивлении становится значительно выше, чем в продольном, что подтверждает эквивалентность измеряемого профиля $T(x)$ температурному распределению на объекте измерения.

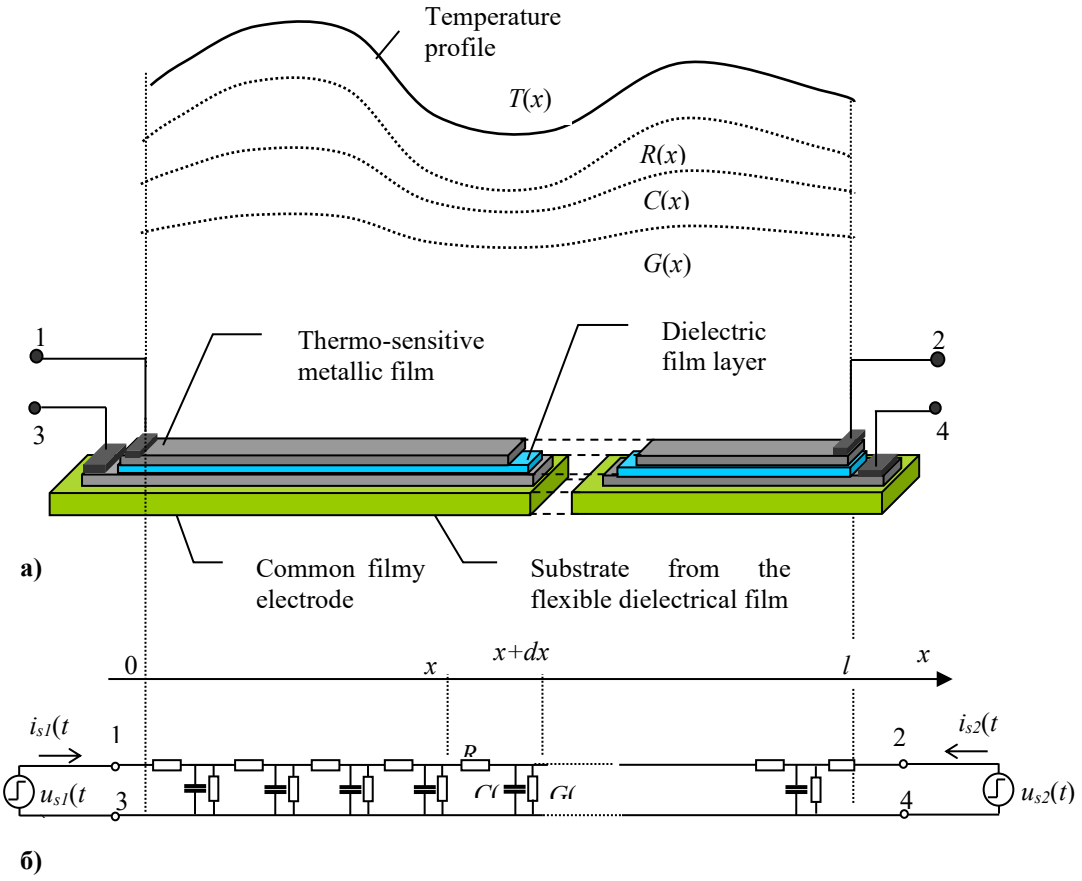


Рисунок 6.25 – Конструкция непрерывно распределенного датчика (а) и его эквивалентная электрическая схема (б)

Один НРД эквивалентен нескольким десяткам отдельных дискретных чувствительных элементов, при этом требуется только несколько проводов для его подключения к измерительной цепи. При одностороннем подключении требуется только два провода, при двухстороннем – три. При использовании традиционных чувствительных элементов с тем же пространственным разрешением требуется десятки соединительных проводов и многоканальное измерительное оборудование. Использование большого количества электрических кабелей может вызывать утечку тепла и искажать измеряемый профиль температур.

Рассмотрим подробнее вопрос получения измерительной информации с НРД. Пусть измеряемое температурное поле $T(x)$ воздействует на НРД, изменяя электрическую емкость $C(x)$ среднего термочувствительного слоя:

$$C(x) = C_0+\Delta C(x) = C_0(1+ k_C\Delta T(x)),\ 0 \le x \le l\,, \qquad (6.22)$$

где k_C – температурный коэффициент емкости среднего чувствительного слоя, C_0 – электрическая емкость слоя при температуре $T=T_0$, $\Delta T=T-T_0$ – изменение температуры, l – длина НРД. Сопротивления C и C_0 являются удельными (погонными) электрическими емкостями. Предположение о линейности температурной зависимости сопротивления (6.22) не ограничивает общности рассматриваемого метода, поскольку восстановление профиля температур может быть осуществлено и для более сложных зависимостей по известному распределению $C(x)$. Оценку распределения электрической емкости вдоль НРД позволяет осуществить обработка временных зависимостей токового сигнала. Рассмотрим соответствующую измерительную процедуру на основе одностороннего подключения ($x = 0$). Если напряжение, приложенное к выводам 1 и 3 (рисунок 6.25), скачкообразно изменится, то будут наблюдаться релаксации электрического тока $i_{s1}(t)$. Таким образом, для восстановления распределения сопротивлений $C(x)$ доступна следующая измерительная информация:

$$x=0:\ u_{s1}(t)= u(0,t),\ 0<t\le T, \qquad (6.23)$$

$$i_{zs1}(t)= i(0,t),\ 0<t\le T, \qquad (6.24)$$

$$x=l:\ i_{ss2}(t)= i(l,t),\ 0<t\le T, \qquad (6.25)$$

где $i_{zs1}(t)$, $i_{zs2}(t)$ – оценки релаксаций токов в начале $i_{s1}(t)$ и конце $i_{s2}(t)$ НРД, полученная с некоторой ошибкой измерений, T – продолжительность измерения. Алгоритм оценки пространственного распределения $C(x)$ основан на идентификации параметров математической модели НРД при известных начальных условиях (6.23)-(6.25). Такой алгоритм относится к классу обратных задач, являющихся некорректными по Адамару-Тихонову [495-497].

Рисунок 6.25, б показывает электрическую модель НРД, представляющую собой каскадного соединения элементарных блоков dx, образованных электрическим сопротивлением R верхней металлической пленки, электрической емкостью C и проводимостью G утечек диэлектрической пленки. Во время переходного процесса, вызванного скачкообразным изменением приложенного потенциала, электрический сигнал распространяется вдоль НРД, определяя релаксации тока $i_{s1}(t)$. На особенности распространения электрического сигнала оказывают влияния пространственные распределения сопротивления $R(x)$ и емкости $C(x)$. Длина, пройденная исследуемым сигналом за время Δt_x, может быть оценена как $l_x \sim (\Delta t_x/RC)^{1/2}$.

Таким образом, математическая модель НРД должна описывать распространение электрического сигнала вдоль датчика, что позволяет делать модель, представленная на рисунке 6.25, б. Градиенты электрических потенциала $u(x,t)$ и тока $i(x,t)$ могут быть найдены в следующей форме:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -R(x)i\,, \tag{6.26}$$

$$\frac{\partial i}{\partial x} = -C(x)\frac{\partial u}{\partial t} - G(x)u\,. \tag{6.27}$$

Дифференцируя (6.27) по x, с учетом (6.26) получим выражение для электрического потенциала $u(x,t)$:

$$C(x)\frac{\partial u}{\partial t} + G(x)u = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{R(x)}\frac{\partial u}{\partial x}\right],\ x\in(0,l),\ t\in(0,T). \tag{6.28}$$

Выражение (6.28) является параболическим дифференциальным уравнением в частных производных и может быть представлено в операторной форме:

$$A_p u=0, \tag{6.29}$$

где $A_p = \frac{\partial}{\partial x}\alpha(x)\frac{\partial}{\partial x} - C(x)\frac{\partial}{\partial t} - G(x)$, $\alpha(x)=1/R(x)$. Поскольку коэффициенты $R(x)$, $C(x)$ и $G(x)$ параметрически зависят от измеряемых физических полей, оператор A_p зависит от исследуемых физических полей. В случае однородного поля $\psi = \psi_0$, оператор также является однородным $A_p(x) = A_{p0}$. Неравномерное распределение поля $\psi(x) = \psi_0 + \delta\psi(x)$ возмущает оператор A_p:

$$A_p(x) = A_{p0} + \delta A_p, \tag{6.30}$$

Восстановление оператора $A_p(x)$ обеспечивает получение информации о возмущении и, как следствие, о пространственном распределении измеряемого физического поля. Для целей измерения требуется адаптировать конструкцию НРД, что, в простейшем случае, может заключаться в обеспечении чувствительности к одному физическому полю одного из коэффициентов (6.28). В этом случае требуется восстанавливать пространственное распределение только одного параметра, например, распределения емкости $C(x)$. Для решения этой задачи достаточно доступной измерительной информации (6.23)-(6.25). В этом случае задача нахождения параметра может быть сведена к задаче оптимального управления для уравнения (6.28) [498-500]. Соответствующая схема представлена на рисунке 6.26, согласно которой разность между реальным откликом НРД (англ. CDS, Continuously Distributed Sensor) и

откликом его модели описывается сигналом ошибки $\Delta(t)$, который определяет функционал ошибки $J = \int_0^T \Delta^2 dt$. Градиент этого функционала $\boldsymbol{J}' = [g_C,\ g_G,\ g_R]^T$ управляет коэффициентами модели $a(x) = [C(x), G(x), \alpha(x)]^T$. Оптимальное управление будет состоять в минимизации функционала ошибки $J \to J_{min}$. Абсолютный минимум функционала ошибки будет достигаться, когда коэффициенты модели совпадут с реальными коэффициентами НРД.

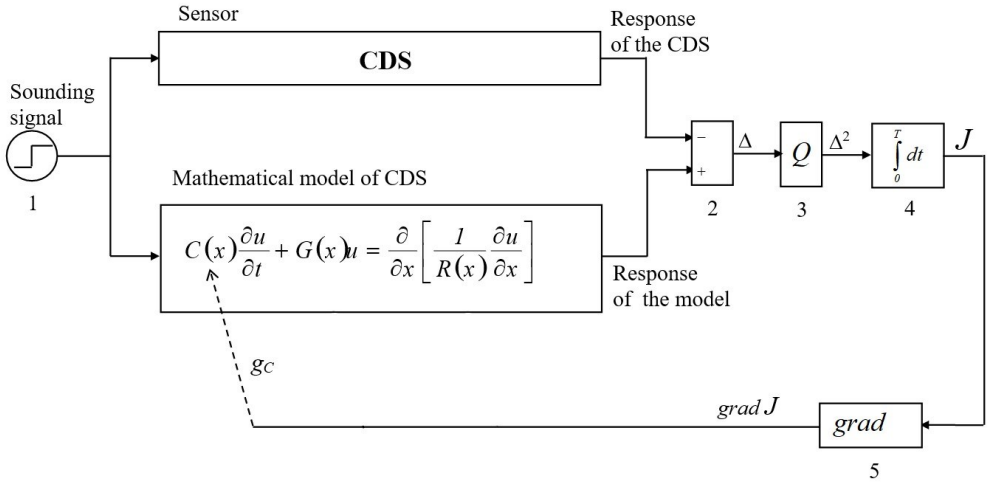


Рисунок 6.26 – Представление обратной задачи как задачи оптимального управления коэффициентами: 1 – источник зондирующего сигнала; 2 – вычитатель; 3 – квадратор; 4 – интегратор; 5 – вычислитель градиента.

Решаемая задача определена в пространстве $Q=\Omega\times\Omega_t$, где $\Omega_t=(0,T)$ и $\Omega=(0,l)$. Решение этой задачи $u(x,t)$ и коэффициенты (6.28) квадратично интегрируемы: $u(x,t)\in L_2(Q)$, $C(x)\in L_2(\Omega)$, $G(x)\in L_2(\Omega)$, $\alpha(x)\in L_2(\Omega)$. В этих условиях функционал ошибки может быть представлен в следующей форме:

$$J(a) = \int_0^T \sum_{n=1}^{2} c_s \left[i_{sn}(t) - i_{zsn}(t) \right]^2 dt + \int_0^T \sum_{k=1}^{m} c_b \left[u(x_k, t) - u_{zk}(t) \right]^2 dt, \qquad (6.31)$$

где $u(x,t)$ – решение уравнения (6.28) с учетом (6.23)-(6.25); c_s и c_b – весовые коэффициенты для учета точности, важности и надежности экспериментальных данных; i_{s1} и i_{s2} - электрические токи измеренные на концах НРД. Таким образом обратная задача сводится к задаче оптимального управления – минимизации функционала ошибки $J(a) \to \min$.

Предполагается, что описанная обратная операторная (коэффициентная) задача имеет единственное и устойчивое решение. Единственность решения обеспечивается соответствием набора измеряемых параметров и

идентифицируемых элементов вектора $a(x)$. Для случая восстановления пространственного распределения только одного параметра достаточно измерений на концах НРД (6.23)-(6.25). Если требуется восстановление дополнительных распределений параметров, для обеспечения единственности решения необходимо увеличивать количества априорной и апостериорной информации, например, посредством внедрения дополнительных точек измерения внутри НРД [494]. Можно рекомендовать следовать общему принципу [501, 502], что для обеспечения единственности определения неизвестных компонент вектора $a(x)$, необходимо обеспечить вектор измерительных сигналов $z(t)$ с размерностью не меньшей размерности неизвестных составляющих вектора $a(x)$. Для проверки стабильности и единственности решений возможно использовать предварительную отработку алгоритмов на основе модельных данных. Кроме того, моделирование позволяет оценить требуемые размерности векторов измерительной информации, гарантирующие достижения заявленной точности решения обратной операторной задачи. Следует отметить, что возможна реализация НРД чувствительных к нескольким физическим полям [494].

Строгое доказательство единственности решения рассматриваемой задачи является предметом отдельного математического исследования и выходит за рамки данной диссертации. Однако следует отметить, что единственность решения аналогичных обратных задач анализируется в работах [497, 501, 503-506].

Вопросы описания градиента функционала и регуляризации рассматриваемой задачи подробно раскрыты в работе [494] и не приводятся здесь для экономии объема диссертации. На основе описанного выше подхода к решению обратной операторной задачи – опишем алгоритм получения измерительной информации НРД. Предложенный алгоритм включает в себя следующие этапы: 1. Прикладывают скачкообразно изменяющиеся сигналы u_{s1} и u_{s2} к концам НРД ($x = 0$, $x = l$) на время измерения $0 < t < T$; 2. Измеряют нестационарные электрические токи $i_{zs1}(t)$ и $i_{zs2}(t)$ во время измерения $0 < t < T$; 3. Составляют начальное приближение распределения искомого коэффициента $C_0(x)$; 4. Решают прямую задачу и находят ее решение $u^i(x,t)$, где i – номер итерации; 5. Вычисляют градиент функционала ошибки $J'(a)$; 6. Выполняют процедуру минимизации функционала ошибки на основе метода сопряженного градиента, вычисляют новую (i+1) итерацию распределений коэффициентов; 7. Проверяют условие $J_{i+1} - J_i < \varepsilon_J$, где ε_J – заданная точность. Если условие истинно, итерационный

алгоритм останавливается и переходят к п. 8, иначе возвращаются к п. 4; 8. Оценивают распределение измеряемых физических полей на основе результатов восстановления электрических параметров – коэффициентов.

При использовании регуляризации алгоритм отличается тем, что вместо градиента функционала ошибки используется градиент функционала Тихонова [494].

На основе предложенного алгоритма был разработан численный алгоритм оценки искомых коэффициентов [494]. Рассмотрим более подробно результаты его реализации и применения. Сетка из $N_x \times N_t = 21 \times 41$ элементов использовалась для НРД с длиной l=1 и длительностью измерений $T = 0{,}5$ с. В качестве начальной аппроксимации неизвестных коэффициентов были выбраны постоянные значения $C = G = \alpha = 1$. При восстановлении одного компонента вектор-функции $[C(x),G(x),\alpha(x)]^T$, релаксации токов i_{s1} и i_{s2} измерялись с обоих сторон датчика. При этом использовалась только токовая составляющая функционала ошибки (6.31). Минимальный уровень относительной погрешности был задан на уровне 0,1%, что соответствует погрешности стандартного десятибитного АЦП. Шумы измерительной аппаратуры моделировались случайным процессом с гауссовским распределением с нулевым средним и среднеквадратическим отклонением ε_s. Зондирующий сигнал определялся функцией Хэвисайда $u_{s1} = u_{s2} = 1(t)$. Начальное распределение потенциала вдоль НРД предполагалось равным нулю. Весовые коэффициенты c_{s1} и c_{s2} (6.31) были заданы равными единице.

Пространственное распределение искомого коэффициента $C(x)$ определялось следующим выражением:

$$C(x) = -2{,}4x^3 + 2{,}35x^2 + 0{,}11x + 0{,}7. \qquad (6.32)$$

Рисунок 6.27 показывает пример восстановления коэффициента $C(x)$ посредством описанного выше алгоритма. Анализ представленных результатов говорит о возможности обеспечения высокой точности измерений НРД. Как было отмечено выше, аналогичные измерительные алгоритмы могут быть реализованы для распределений других электрических параметров НРД [494]. Таким образом, экспериментальные результаты показывают возможность реализации измерений распределений физических величин внутри объекта со встроенным НРД, когда для измерения доступны только внешние элементы. Толщина всей измерительной структуры, включая три слоя и гибкую полимерную подложку, может быть очень малой 0,1-10 мкс. Изготовленные таким образом датчики обладают тем преимуществом, что температурная проводимость в продольном направлении намного меньше, чем в поперечном, что профиль температур,

измеряемых такими датчиками, будет совпадать с реальным. Такие измерения могут быть полезны для исследования внутренних процессов в закрытых ячейках ТПТЭ.

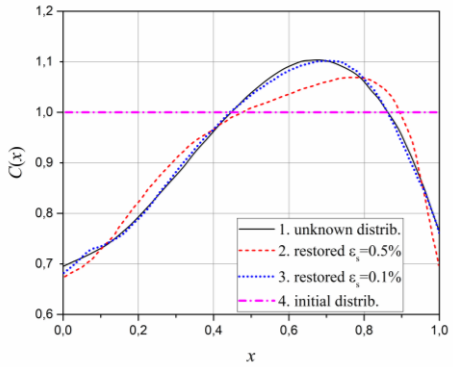


Рисунок 6.27 – Пример восстановления пространственного распределения емкостного коэффициента $C(x)$: 1 –искомое распределение; 2 – восстановленное распределение при заданной погрешности 0,5%; 3 – восстановленное распределение при заданной погрешности 0,1%; 4 – начальное приближение.

Численные оценки показывают, что для низких уровней случайной погрешности измерений (0,1-0,5%), предложенный алгоритм позволяет восстанавливать пространственное распределение физических полей с погрешностью порядка 0,6-4%. Для более высокой случайной погрешности измерений (4-8%) погрешность измерения физических полей возрастает до 4-8%, но алгоритм продолжает работать стабильно. Продолжительность измерений определяется постоянной времени электрических релаксаций НРД и лежит в диапазоне 10^{-2}-10^{-5} с. Применительно к электрохимическим системам это означает возможность измерения некоторых нестационарных тепловых или других типов физических полей с большими временами релаксации. Основными недостатками таких датчиков является сложность изготовления и алгоритмов обработки сигналов, по этой причине рассмотрим квазираспределенные резистивные датчики изготовление и измерительные процедуры которых намного проще.

6.4.3. Квазираспределенные датчики с сеточной структурой для измерения стационарных физических полей

МЭБ является одним из наиболее важных компонентов ТПТЭ. Он состоит из полимерной протонообменной мембраны, пористых электродов и каталитического слоя. Для корректной работы мембрана должна быть увлажнена и нагрета. Неравномерный нагрев мембраны, вызванный, например, неравномерным распределением катализатора или другими причинами, может приводить к снижению эффективности работы ТПТЭ или даже к механическому повреждению мембраны. По этой причине, разработка надежных средств для измерения распределения температуры по поверхности мембраны является актуальной задачей. Соответствующие средства должны иметь

высокую точность и пренебрежимо малое воздействие на процесс функционирования ТПТЭ. Проблема состоит в том, что электроды имеют большую поверхность и тесный контакт с мембраной, что делает почти невозможным использование традиционных датчиков из-за большого количества соединительных проводов. Для решения этой проблемы предложен квазираспределенный резистивный датчик из пространственно разнесенных чувствительных элементов [487] (рисунок 6.28, а), соединенных в решетчатую структуру.

Рассмотрим возможность определения величин сопротивлений такой структуры, если для подключения измерительной аппаратуры доступны только внешние терминалы. Измерительная процедура основывается на идее оценки величин сопротивлений по измерениям распределений потенциалов на выводах датчика при различных подключениях источника зондирующего тока. Для более формального описания измерительной процедуры будем использовать обозначения чувствительных элементов и терминалов в соответствии с рисунком 6.28, б. Далее будет рассматриваться случай квадратного сеточного датчика, когда количество N строк и столбцов чувствительных элементов одинаково. Однако, все выводы будут справедливы и для прямоугольных топологий датчиков.

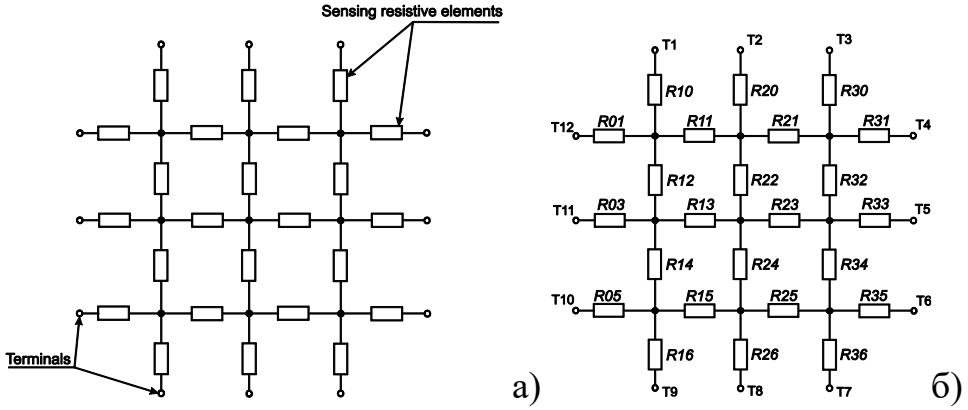


Рисунок 6.28 – Квазираспределенный резистивный датчик с сеточной структурой

Если к какой-либо паре терминалов предложенного квазираспределенного резистивного датчика подключить источник тока (рисунок 6.29), то можно получить систему уравнений на основе традиционного метода узловых потенциалов

$$\mathbf{G} \cdot \vec{V} = \vec{j}, \tag{6.33}$$

где $\mathbf{G}$ – матрица проводимостей, $\vec{V}$ – вектор узловых потенциалов, $\vec{j}$ – вектор источников тока. Матрица проводимостей $\mathbf{G}$ определяется искомыми сопротивлениями $R_{i,j}$, количество которых равно $2N(N+1)$. Для случая, представленного на рисунке 6.28, $N = 3$. Поскольку напрямую для измерения

доступны потенциалы только внутренних узлов, непосредственно граничащих с внешними терминалами, вектор $\vec{V}$ содержит N^2-4(N-1) неизвестных потенциалов. Очевидно, что число неизвестных переменных в системе (6.33) $2N(N+1)+N^2$-4(N-1) больше количества уравнений N^2. Однако, если изменить подключение внешнего источника зондирующего сигнала, становится возможным составить дополнительно N^2 уравнений, при этом, если величины сопротивлений чувствительных элементов не изменяются, количество неизвестных увеличится только на N^2-4·(N-1). После k итераций система уравнений будет включать в себя $2N(N+1) + k(N^2-2N+2)$ неизвестных переменных и kN^2 уравнений. Для обеспечения возможности решения системы уравнений должно выполняться условие:

$$2N(N+1) + k(N^2 - 2N + 2) < kN^2. \quad (6.34)$$

Упростив это соотношение, можем записать

$$k > N(N+1)/(N-1). \quad (6.35)$$

Поскольку максимальное значение числа k ограничено числом сочетаний из двух терминалов из $4N$ возможных, то можно показать, что рассматриваемая расширенная система уравнений может быть решена для любого N. Другими словами, может быть предложена измерительная процедура, позволяющая получить достаточно информации для оценки всех внутренних сопротивлений квазираспределенного резистивного датчика с сеточной структурой.

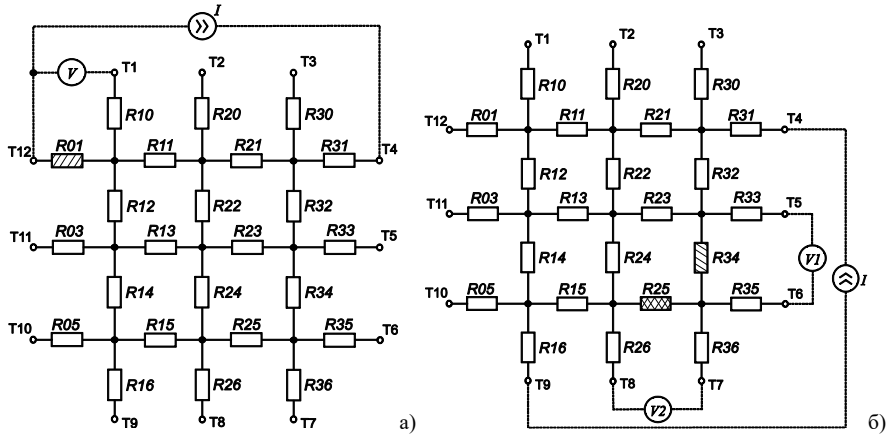


Рисунок 6.29 – Примеры подключения источников зондирующего тока и измерительных модулей к терминалам КРД с сеточной структурой

Однако, решение расширенной системы уравнений затруднено из-за большого количества неизвестных и сложного характера уравнений. Поэтому была предложена итеративная процедура оценки величин сопротивлений датчика. Процедуры для оценки разных чувствительных элементов будут отличаться:

1) Внешние угловые чувствительные элементы

Если источник тока I подключен между выводами T_{12} и T_4 (рисунок 6.29, а), сопротивление чувствительного элемента R_{01} может быть найдено следующим образом:

$$R_{01} = (V_{T1} - V_{T12})/I, \tag{6.36}$$

где V_{T1}, V_{T12} – потенциалы терминалов T_1 и T_{12} соответственно. Здесь и далее предполагается, что измерительное оборудование имеет достаточно большое входное сопротивление, чтобы его входным током можно было пренебречь. Величины сопротивлений чувствительных элементов R_{05}, R_{16}, R_{36}, R_{35}, R_{31}, R_{30}, R_{10} определяются аналогичным образом.

2) Внутренние угловые чувствительные элементы

При подключении источника тока к терминалам T_4 и T_9 (рисунок 6.29, а), через чувствительные элементы R_{25} и R_{34} будет протекать один и тот же электрический ток, что позволяет записать следующее соотношение:

$$R_{34}/R_{25} = (V_{T5} - V_{T6})/(V_{T7} - V_{T8}). \tag{6.37}$$

Если соединить источник тока с терминалами T_4 и T_6, то сопротивление чувствительного элемента можно R_{34} оценить как

$$R_{34} = (V_{T7} - V_{T5} + R_{34}/R_{25}\cdot(V_{T7} - V_{T8}))/I, \tag{6.38}$$

где I – величина зондирующего тока, а отношение R_{34}/R_{25} находится из соотношения (6.38). Зная оценки (6.37) и (6.38), легко найти сопротивления элемента R_{25}. Величины сопротивлений R_{11}, R_{12}, R_{21}, R_{32}, R_{14}, R_{15} находятся аналогичным образом.

3) Средние внешние чувствительные элементы

Величина сопротивления R_{26} может быть оценена следующим образом:

$$R_{26} = (V_{T9} - V_{T7} + (V_{T5} - V_{T6})R_{25}/R_{34})/I, \tag{6.39}$$

где I – электрический ток источника, подключенного между терминалами T_4 и T_8. Аналогичным образом могут быть найдены сопротивления R_{03}, R_{20}, R_{33}.

4) Внутренние сопротивления

Рассмотрим вопрос оценки сопротивлений чувствительных элементов R_{23} и R_{24}. Токи через эти элементы можно оценить следующим образом:

$$i_{24} = (V_{T7} - V_{T8})/R_{25} + (V_{T8} - V_{T10})R_{15}, \tag{6.40}$$

$$i_{23} = (V_{T7} - V_{T5})/R_{34} + (V_{T5} - V_{T4})R_{32}, \tag{6.41}$$

когда источник зондирующего тока подключен между терминалами T_9 и T_3, а также

$$i'_{24} = (V'_{T7} - V'_{T8})/R_{25} + (V'_{T8} - V'_{T10})R_{15}, \tag{6.42}$$

$$i'_{23} = (V'_{T7} - V'_{T5})/R_{34} + (V'_{T5} - V'_{T4})R_{32}, \tag{6.43}$$

когда источник I подключен к выводам T_{12} и T_6.

Учитывая, что величины сопротивлений R_{23} и R_{24} одинаковы для уравнений (6.40)-(6.43), они могут быть найдены согласно следующим соотношениям:

$$R_{24} = (i'_{24}(V_{T5}-V_{T8}) + i_{24}(V'_{T5}-V'_{T8}))/(i_{24}i'_{23}-i_{23}i'_{24}), \quad (6.44)$$

$$R_{23} = (i'_{23}(V_{T5}-V_{T8}) + i_{23}(V'_{T5}-V'_{T8}))/(i_{24}i'_{23}-i_{23}i'_{24}). \quad (6.45)$$

Процедура для определения величин сопротивлений R_{13}, R_{22} полностью аналогична описанной выше. Этот подход может быть обобщен для больших датчиков, содержащих большее число чувствительных элементов. В этом случае, внутренний слой чувствительных элементов может быть найден на основе смежных элементов, оцененных на предыдущем этапе. Измерительная процедура, описанная выше, относительно сложна. Для проверки возможности ее использования в реальных приложениях были проведены модельные и экспериментальные исследования. Моделирование датчика было выполнено в среде *Multisim*. Использовались следующие величины резисторов $R_{13} = R_{34} = 1{,}1$ кОм, $R_{22} = R_{25} = 2$ кОм, остальные – 1 кОм. Все измерения проводились в соответствии с измерительной процедурой, описанной выше. Результаты моделирования показывают, что все номинальные значения сопротивлений могут быть найдены с высокой точностью. Поскольку, в реальных экспериментах будут наблюдаться собственные шумы измерительной аппаратуры, было проведено модельное исследование влияния шумов измерительной аппаратуры на точность оценки сопротивлений чувствительных элементов. Соответствующие результаты для сопротивления R_{22} показывает рисунок 6.30. Исследуемый элемент был выбран, поскольку он является одним из наиболее сложных для определения на основе описанной выше методики. Можно показать, что для достижения требуемой точности, внутренние шумы измерительной аппаратуры не должны превышать 20 мкВ.

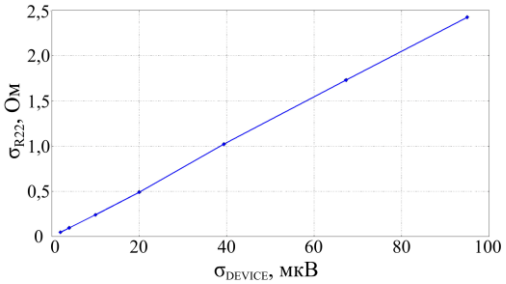


Рисунок 6.30 – Зависимость СКО оценок сопротивления R_{22} от внутренних шумов измерительного оборудования

Экспериментальная проверка предложенного датчика была выполнена с использованием специализированного измерительного оборудования, построенного на базе прецизионного источника тока 2400-*SourceMeter* и нановольтметра 2182-*Nanovoltmeter*, фирмы *Keithley*, США. Оборудование позволяло измерять напряжение

с микровольтным разрешением в диапазоне до 10 В. Результаты экспериментальной верификации, представленные в работе [487], показали, что погрешность оценки сопротивлений чувствительных элементов не превышает 0,1%. Этот факт подтверждает, что предложенный квазираспределенный резистивный датчик и метод его опроса позволяют обеспечить точность оценки достаточную для построения квазираспределенного датчика температуры и других физических параметров. Другими преимуществами предложенного подхода являются пассивность датчика, малые габариты и простота разработки и изготовления.

6.4.4. Квазираспределенные датчики с древовидной структурой

Рассмотрим квазираспределенные резистивные датчики (КРРД) на основе оригинальной древовидной структуры, которая позволяет обеспечить разные пути протекания зондирующего и измерительного токов. Одномерная древовидная структура представляет собой соединение трех чувствительных элементов в каждом узле. Пример соответствующего КРРД из 15 чувствительных резистивных элементов показан на рисунке 6.31.

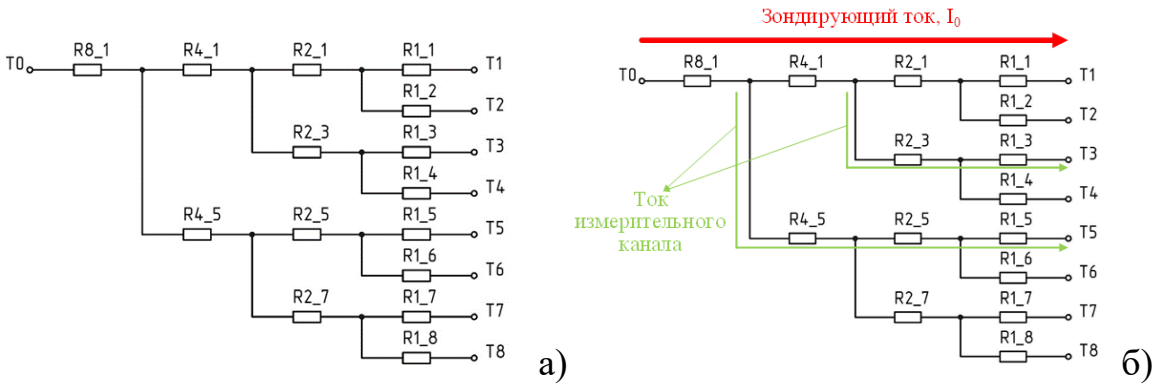


Рисунок 6.31 – Структура квазираспределенного резистивного датчика с древовидной структурой, состоящего из 15 чувствительных элементов (а) и распределение токов при измерении сопротивления R4_1 (б)

В общем случае, при определении величин сопротивлений чувствительных элементов требуется решить систему уравнений:

$$\mathbf{G} \cdot \vec{V} = \vec{I}, \tag{6.46}$$

где $\vec{I}$ - вектор значений токов; $\vec{V}$ – вектор значений узловых потенциалов; $\mathbf{G}$ – матрица проводимостей, полученная из неизвестных сопротивлений R чувствительных элементов.

Следует отметить, что при фиксированном подключении источника тока, система (6.46) не может быть решена относительно неизвестных сопротивлений, поскольку их количество превышает число уравнений системы. Система уравнений

(6.46) может быть расширена необходимым количеством уравнений при измерении распределения токов, вызванных, например, изменением точек подключения источника тока. Однако в общем случае это приводит к необходимости решения системы уравнений высокого порядка. Предложенная ниже организация древовидной структуры позволяет упростить расчет системы уравнений (6.46), поскольку топологическое разнесение путей протекания зондирующего и измерительного токов позволяет оценивать сопротивления отдельных чувствительных элементов по методу «вольтметра-амперметра». Рассмотрим предложенный метод на примере измерения сопротивления чувствительного элемента *R*4_1 (рисунок 6.31). Каждый вывод этого элемента, как и остальных элементов схемы, имеет минимум два независимых пути подключения к внешним терминалам, которые могут использоваться для подключения источника тока и измерительного оборудования. Это позволяет составить для их электрического описания два независимых уравнения. Например, источник тока, подключенный к терминалам *T*0 и *T*1, вызывает протекание зондирующего тока через элементы *R*8_1 – *R*4_1 – *R*2_1 – *R*1_1, а входной ток измерителя напряжения, соединенного с терминалами *T*3 и *T*5, проходит через элементы *R*1_5 – *R*2_5 – *R*4_5 – *R*4_1 – *R*2_3 – *R*1_3. Как мы видим, зондирующий и измерительный токи одновременно протекают только через исследуемый чувствительный резистивный элемент *R*4_1, и можно записать соотношение:

$$V_{T3T5} = I_{изм} \cdot (R1_5 + R2_5 + R4_5 + R4_1 + R2_3 + R1_3) + I_{зонд} \cdot R4_1, \quad (6.47)$$

где V_{T3T5} – разность потенциалов между выводами *T*3 и *T*5; $I_{изм}$ и $I_{зонд}$ – измерительный и зондирующий токи соответственно. Учитывая большое входное сопротивление современных измерителей напряжения, величина измерительного тока мала $I_{изм} << I_{зонд}$, первым слагаемым в (6.47) можно пренебречь и найти неизвестное сопротивление *R*4_1 как

$$R4_1 = V_{T3T5} / I_{зонд}. \quad (6.48)$$

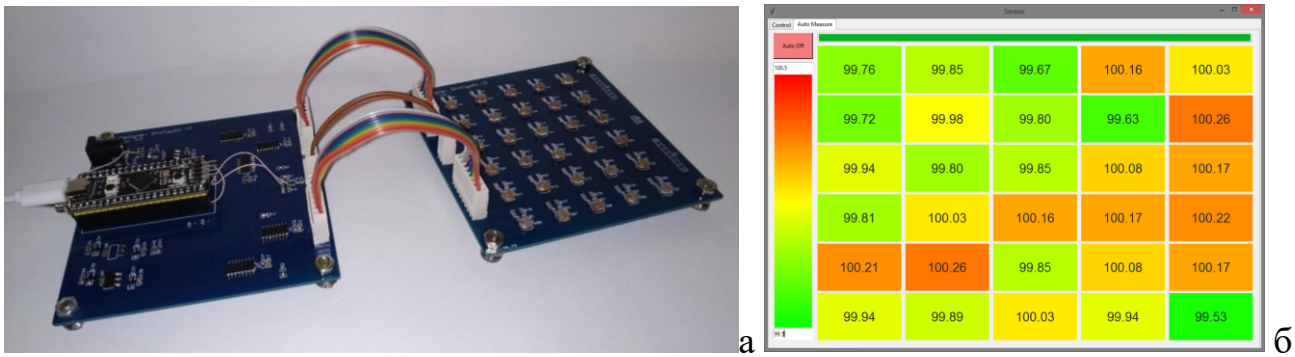
Аналогичный подход может использоваться для нахождения сопротивлений остальных элементов схемы. Таким образом, предложенная топологическая структура позволяет свести решение системы уравнений (6.46) к операциям только внешней коммутации измерительного оборудования и нахождения соотношения между показаниями измерителя напряжения и величины зондирующего тока. Следует отметить, что принцип разделения путей протекания для зондирующего и измерительного токов схож с принципом, положенным в основу

четырехпроводной схемы измерения сопротивлений в мостовых схемах и т.п.

В общем случае зондирующий ток может быть переменным. При этом измерительные процедуры будут проводиться на переменном токе, что приведет к устранению ряда мешающих факторов, таких как влияние термопарных эффектов в зоне контакта различных металлов, а также фликкер-шумов. В этом случае величины в формулах (6.46) – (6.48) представляются в комплексный форме.

Экспериментальная проверка предложенной структуры КРРД проводилась на основе макета из 15 резисторов (рисунок 6.31) с номинальным сопротивлением 1кОм и разбросом параметров 1%. Измерения производились с помощью потенциостата-гальваностата *P-2X* от *Electrochemical Instruments*. Действительные значения сопротивлений определялись путем усреднения 2000 результатов их непосредственной оценки. Величины сопротивлений чувствительных элементов КРРД с древовидной структурой определялись согласно предложенной выше методике. Оценка вносимой погрешности предложенной структуры КРРД показала, что относительная погрешность определения величин сопротивлений в древовидной структуре не превышает 0,05%. Данная погрешность учитывает инструментальную и методическую погрешности, а ее малое значение подтверждает эффективность предложенного КРРД и соответствующей методики измерения.

Макет измерительной системы на основе фоторезистивных датчиков и интерфейс программного обеспечения представлены на рисунке 6.32. Исполнение системы с терморезистивными чувствительными элементами будет отличаться только конструкцией датчика, который в этом случае будет представлять собой тонкие проволочные или напыленные чувствительные элементы, соединенные в древовидную структуру и внедренные в МЭБ.



а б

Рисунок 6.32 – Прототип измерительной системы на основе фоторезистивных датчиков (а) и интерфейс программного обеспечения (б)

Предложен КРРД, к преимуществам которого можно отнести высокую точность измерений при невысокой вычислительной нагрузке, использование стандартных

измерительных средств и несложной схемы коммутации, а также возможность конструктивного исполнения с возможностью встраивания в МЭБ ТПТЭ. Указанные преимущества обусловлены оригинальной древовидной топологической структурой, обеспечивающей разделение путей протекания зондирующего и измерительного токов. Предложена методика измерений сопротивлений чувствительных элементов КРРД на основе данных измерений потенциалов и токов на внешних терминалах при различных подключениях источника зондирующего тока. Экспериментально показано, что предложенный датчик обеспечивает малый уровень методической погрешности и общая погрешность измерений, в основном, обусловлена превалирующим вкладом инструментальной составляющей погрешности. Более подробную информацию о принципах построения соответствующих КРРД и особенностях их программного и аппаратного обеспечения можно найти в следующих работах [493, 507-513]. В качестве заслуживающего внимания дополнения соответствующего датчика можно отметить квазираспределенный термоанемометрический датчик, позволяющий оценивать распределения скоростей в поперечном сечении флюида [514]. Кроме того, путем добавления параллельных емкостных чувствительных элементов такой датчик можно сделать чувствительным сразу к нескольким физическим величинам [509, 515].

Предложенный КРРД имеет широкий спектр других возможных применений, связанных с задачами измерения, управления, контроля и диагностики пространственно-распределенных объектов различной природы.

6.5. Прогнозирование деградации твердополимерных топливных элементов на основе анализа малосигнальных параметров

Одним из важнейших вопросов для широкого улучшения эффективности эксплуатации ТПТЭ и энергетических установок на их основе является задача прогнозирования их технического состояния оценки остаточного ресурса до замены или технического обслуживания. В этом разделе рассмотрим вопрос использования для решения рассматриваемой задачи малосигнальных параметров, определяемых на основе разрабатываемых в рамках данной работы методов.

6.5.1. Модели деградации твердополимерных топливных элементов

Как было установлено в Главе 1, существуют несколько факторов ускоряющих деградацию ТПТЭ при долговременной работе: механические, термические и электрохимические воздействия. Деградация как правило будет проявляться в виде постепенного ухудшения показателей эффективности работы

ТПТЭ. Для оценки критерия критической деградации, приводящей к выводу из эксплуатации или ремонту ТПТЭ, (англ. *End-of-Life*, *EoL* критерий) используются разные подходы. Согласно рекомендациям *US Department of Energy* (*DOE*) такой критерий соответствует уменьшению напряжения на 10% [516, 517]. Европейской организацией *Fuel Cell Testing and Standards Network* предлагается другой *EoL* критерий в форме предварительно заданного минимального электрического напряжения ячейки ТПТЭ (например, 0,3 В) [518]. Проблемой использования этих критериев является зависимость напряжения от режима работы, определяемого в том числе нагрузкой ТПТЭ. Поэтому при использовании этих критериев требуется делать поправки, определяемые режимами работы.

Рассмотрим типовые модели деградации ТПТЭ. Такие модели можно разделить на две большие группы [519]: модели, основанные на использовании физико-химических закономерностей, выраженных в форме математических зависимостей, и модели, основанные на методах машинного обучения. В данной работе будем ориентироваться на первую группу моделей, поскольку они позволяют получить закономерности, выраженные в явном виде, а не скрытые в сложной структуре нейросетевых алгоритмов, характерных для второй группы методов. Среди рассматриваемой группы моделей можно выделить эмпирические и полуэмпирические модели. Эмпирические модели используют аппроксимацию наборов экспериментальных данных, полученных на разных стадиях цикла эксплуатации ТПТЭ, для выявления закономерностей и описания процессов деградации. *Pucheng Pei* и его соавторы [520] выявили эмпирическую зависимость времени жизни ТПТЭ от количества циклов сильного изменения нагрузки n_1, количества циклов запуска-остановки n_2, времени простоя t_1 и времени нахождения при повышенной нагрузки t_2:

$$T_f = \frac{\Delta P}{k_p(P_1' n_1 + P_2' n_2 + P_3' t_1 + P_4' t_2)}, \tag{6.49}$$

где ΔP – заданная величина уменьшения характеристик ТПТЭ с начала до окончания его эксплуатации, k_p – коэффициент ускорения деградации, зависящий например, от загрязненности воздуха, P_1', P_2', P_3', P_4' – скорости уменьшения характеристик из-за циклов изменения нагрузки, циклов запуска-остановки, времени простоя и работы при повышенной нагрузке. *Marine Jouin* с коллегами [521] предложила метод прогноза состояния ТПТЭ на основе многочастичного фильтра (англ. *Particle filter*):

$$P(t) = -a\ln(t) - bt + c, \tag{6.50}$$

где $P(t)$ – изменение электрической мощности ТПТЭ во времени; a, b и c –

коэффициенты модели, находящиеся посредством идентификации модели по экспериментальным данным. *Kui Chen* и его соавторы [522], исследуя разные типы моделей деградации ТПТЭ с использованием фильтра Калмана «без запаха» (*unscented Kalman filter*), пришли к выводу, что наилучшая точность достигается при использовании логарифмической модели:

$$x_k = x_{k-1} - \alpha - \beta \ln\left(k/(k-1)\right) + Q_{k-1}, \tag{6.51}$$

где x_k – напряжение ТПТЭ на k-м шаге дискретизации, эмпирические коэффициенты α и β определяют скорость деградации при постоянной и переменной нагрузке соответственно.

Несмотря на простоту и достаточно высокую точность аппроксимации процессов деградации, чисто эмпирические зависимости, рассмотренные выше, сложны в использовании поскольку их параметры будут сильно зависеть от конкретных условий эксплуатации ТПТЭ. Для уточнения этих моделей можно использовать широкий класс полуэмпирических моделей деградации, использующих комбинацию моделей деградации и моделей физико-химических процессов, определяющих работу ТПТЭ.

В статье [52] научной группой профессора *Daniel Hissel* предложена модель уменьшения электрической мощности вследствие деградации ТПТЭ, с использованием модели деградации поляризационной характеристики:

$$\begin{aligned} P(I,t) = nI(t)\Bigg[& E_{rev} - \frac{RT}{2\alpha_a F}\ln\left(\left(i_{loss,0}e^{b_{loss}t} + \frac{I(t)}{A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}}\right)\frac{1}{i_{0,a}}\right) - \\ & - \frac{RT}{2\alpha_a F}\ln\left(\left(i_{loss,0}e^{b_{loss}t} + \frac{I(t)}{A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}}\right)\frac{1}{i_{0,c}}\right) - \frac{I(t)\left(R_{ion,0}e^{b_{ion}t} + R_0 + b_R t\right)}{A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}} - \\ & - \left(b_{c,j} + b_B t\right)\ln\left(1 - \frac{I(t)}{A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}}\frac{RTL_{GDL}}{4F\left(D_{O2,j} + b_D t\right)P_{O2}}\right)\Bigg] - p, \end{aligned} \tag{6.52}$$

где E_{rev} – потенциал ячейки ТПТЭ, R – универсальная газовая постоянная, n – число ячеек в батарее, T – температура батареи ТПТЭ, α_a и α_c – коэффициенты переноса заряда на аноде и катоде, $i_{loss,0}$ – начальный внутренний ток утечки, b_{loss} – параметр скорости старения $i_{loss,0}$, i_{0a} и i_{0c} – плотности тока обмена на электродах, $R_{ion,0}$ – начальная ионная проводимость, b_{ion} – параметр скорости старения $R_{ion,0}$, R_0 – общее электрическое сопротивление электропроводящих элементов и контактов, b_R – параметр скорости старения R_0, b_c – эмпирический параметр, учитывающий влияние аккумуляции воды и газа приводящей к неравномерному распределению токов на электродах, D_{O2} –

коэффициент диффузии кислорода, b_D – параметр старения D_{O2}, p – корректирующий параметр, $I(t)$ – электрический ток,

$$A(t) = A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t} \tag{6.53}$$

модель уменьшения площади активной поверхности электродов в процессе старения [52], полученная на основе анализа большого количества экспериментальных данных разных исследовательских групп.

В работе *Mathieu Bressel* и его коллег [523] предложена более простая модель старения, также использующая обобщенную модель поляризационной кривой, но включающая в себя только один параметр, изменяющийся во времени:

$$E = E_{rev} - R_0(1+\alpha(t))i - AT\ln\left(i/i_0\right) - BT\ln\left(1 - i/i_{L,0}(1-\alpha(t))\right), \tag{6.54}$$

где $\alpha(t)=\beta t$, E_{rev} – напряжение ТПТЭ, i – плотность тока, T – абсолютная температура, R_0 – начальное полное сопротивление, A – коэффициент Тафеля, B – концентрационная константа равновесия, $i_{L,0}$ – начальная плотность предельного тока, i_0 – плотность тока обмена. Схожие модели были предложены другими исследовательскими группами в престижных научных журналах [524-527], что подтверждает адекватность предложенного подхода для описания процессов деградации ТПТЭ.

6.5.2. Применение параметров малосигнальных моделей твердополимерных топливных элементов для оценки процессов деградации и остаточного ресурса

Рассмотренные в предыдущем разделе модели деградации используют статические характеристики, такие как модель поляризационной кривой. Рассмотрим возможность использования малосигнальных методов анализа ТПТЭ для решения задачи прогнозирования изменения технического состояния ТПТЭ и его остаточного ресурса. Параметры эквивалентной электрической схемы можно отнести к малосигнальным дифференциальным параметрам, поэтому для прогнозирования их изменения при деградации рассмотрим производную по току от модели поляризационной кривой, входящей в уравнение (6.52):

$$\frac{\partial U}{\partial I} = -\frac{RT}{2F}\frac{i_{0,a}/\alpha_a + i_{0,c}/\alpha_c}{(A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t})i_{loss,0}e^{b_{loss}t} + I(t)} - \frac{R_{ion,0}e^{b_{ion}t} + R_0 + b_R t}{A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}} -$$
$$-\frac{4F\left(D_{O2,j} + b_D t\right)P_{O2}/RTL_{GDL}}{4F\left(D_{O2,j} + b_D t\right)P_{O2}/RTL_{GDL} - I(t)/\left(A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}\right)}\frac{b_{c,j} + b_B t}{A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}}, \tag{6.55}$$

Анализ выражения (6.55) позволяет установить три слагаемых, каждое из

которых можно соотнести с тремя сопротивлениями малосигнальной электрической эквивалентной схемы (рисунок 2.4):

$$r_e(t) = -\frac{RT}{2F}\frac{i_{0,a}/\alpha_a + i_{0,c}/\alpha_c}{(A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}) i_{loss,0} e^{b_{loss}t} + I(t)}, \quad (6.56)$$

$$R_M = \frac{R_{ion,0} e^{b_{ion}t} + R_0 + b_R t}{A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}}, \quad (6.57)$$

$$R_D = \frac{(D_{O2,j} + b_D t)(b_{c,j} + b_B t)}{(D_{O2,j} + b_D t)(A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}) - I(t) RTL_{GDL}/4FP_{O2}}. \quad (6.58)$$

При этом емкость двойного электрического слоя будет изменяться в соответствии с изменением площади активной поверхности электродов:

$$C_{ДС}(t) = C_{ДС,0}\left(A_0 e^{-b_{A1}t} + A_1 e^{-b_{A2}t}\right)/\left(A_0 + A_1\right), \quad (6.59)$$

где $C_{ДС,0}$ – емкость двойного электрического слоя в начальный момент времени.

Временные зависимости (6.56)-(6.59) могут служить основой для прогнозирования изменения технического состояния ТПТЭ в процессе длительной эксплуатации, они позволяют учесть процессы старения и деградации основных его компонентов. При практическом использовании этих временных зависимостей потребуется провести идентификацию неизвестных параметров моделей деградации (6.56)-(6.59), что может быть сделано непосредственно для конкретного образца ТПТЭ путем накопления статистики изменения параметров эквивалентной электрической схемы на начальном этапе его эксплуатации и идентификации по ним параметров моделей деградации. В процессе дальнейшего накопления статистики параметры моделей деградации могут уточняться для получения более точных оценок текущего технического состояния и остаточного ресурса ТПТЭ до достижения малосигнальными параметрами критических значений, делающих дальнейшую эксплуатацию нецелесообразной. Второй подход может использоваться при эксплуатации серийных ТПТЭ, когда параметры моделей старения (6.56)-(6.59) могут быть определены заранее на этапе лабораторных испытаний соответствующих энергетических установок.

6.5.3. Применение флуктуационно-шумовых характеристик твердополимерных топливных элементов для оценки процессов деградации

Группой ученых из лаборатории *FC-LAB* (Франция) на основании анализа экспериментальных данных исследовательских групп Политехнического университета Виргинии (*Virginia Tech*, США) [60] и подразделения *Fuel Cell Activities Division*

компании *General Motors* [528] было показано [52], что площадь активной поверхности электродов уменьшается со временем по двухэкспоненциальному закону (6.53). В разделе 4.3.2 было показано, что изменение распределения плотности тока приводит к изменению спектральных характеристик электрических флуктуаций. В данной случае при работе ТПТЭ в гальваностатическом режиме при уменьшении активной поверхности электродов будет увеличиваться плотность тока и как следствие изменяться измеряемые спектральные характеристики ТПТЭ. Для оценки этого изменения воспользуемся формулой (4.28). Тогда с учетом выражения для плотности тока

$$j(x,y) = I / \left(A_0 e^{-b_{A1} t} + A_1 e^{-b_{A2} t} \right) \tag{6.60}$$

получим:

$$S_I(f) = \int_{S_0} \frac{\alpha_H}{C \cdot h \cdot f^{\gamma}} \left(\frac{I}{A_0 e^{-b_{A1} t} + A_1 e^{-b_{A2} t}} \right)^{\mu} dS = \frac{\alpha_H}{C \cdot h \cdot f^{\gamma}} \frac{I^{\mu}}{\left(A_0 e^{-b_{A1} t} + A_1 e^{-b_{A2} t} \right)^{\mu-1}}. \tag{6.61}$$

где I – полный ток через систему. Иначе говоря, СПМ электрических флуктуаций в процессе деградации будет увеличиваться согласно следующей закономерности:

$$S_I(f) = \left(\left(A_0 + A_1 \right) / \left(A_0 e^{-b_{A1} t} + A_1 e^{-b_{A2} t} \right) \right)^{\mu-1} S_{I,0}(f), \tag{6.62}$$

где $S_{I,0}(f)$ – СПМ электрических флуктуаций в начальный момент эксплуатации ТПТЭ. Измеряя соотношение между начальной и текущей СПМ, можно проводить оценку текущей площади активной поверхности электродов ТПТЭ:

$$S_{АПЭ} = S_{АПЭ,0} \left(S_{I,0}(f) / S_I(f) \right)^{\frac{1}{\mu-1}}, \tag{6.63}$$

где $S_{АПЭ}$, $S_{АПЭ,0}$ – площади активной поверхности электродов в текущий и начальные моменты времени. Оценки соотношения СПМ могут делаться на отдельных характерных частотах или на поддиапазоне частот, во втором случае оценки будут более устойчивыми. Для повышения стабильности текущих оценок и прогноза рекомендуется применять фильтр Калмана [529, 530] или использовать другие способы уменьшения случайной погрешности.

Оценка текущей $S_{АПЭ}$ позволяет интегрально оценивать степень деградации МЭБ ТПТЭ, а также с учетом соотношения (6.53) оценивать остаточный ресурс до достижения критического значения площади активной поверхности электродов.

6.6. Особенности реализации распределенных систем контроля и диагностики водородных топливных элементов с удаленным доступом

Рассмотренные выше электрические малосигнальные методы контроля и диагностики ТПТЭ в процессе функционирования требуют реализации достаточно

точных измерений и сложных вычислительных алгоритмов с возможностью накопления большого статистического материала. Рассмотрим типовые структуры приборов, реализующих данный функционал для различных предложенных в этой работе методов диагностики и рассмотрим возможность разработки универсальной аппаратной платформы для реализации малосигнальных электрических методов диагностики и контроля. Кроме того, рассмотрим вопрос упрощения аппаратной платформы посредством реализации вычислительно нагруженных операций и накопления данных на специально выделенных серверных устройствах. Рассмотрим принципы построения таких распределенных систем и оценим их основные функциональные характеристики.

6.6.1. Типовая структура приборов электрической малосигнальной диагностики водородных топливных элементов

В данной работе представлено несколько новых перспективных методов малосигнальной электрической диагностики: импедансная спектроскопия на основе широкополосных сигналов, анализ релаксационных характеристик и флуктуационно-шумовая диагностика и контроль. Рассмотрим типовые структуры систем диагностики и контроля, реализующих рассмотренные методы (рисунок 6.33).

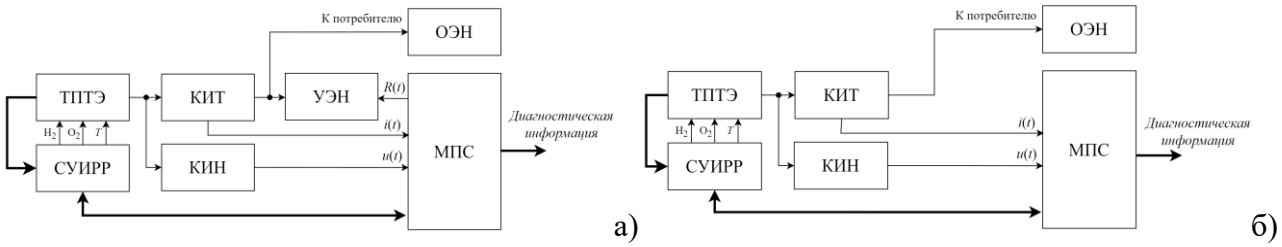


Рисунок 6.33 – Типовые структуры систем контроля на базе методов импедансной спектроскопии на базе широкополосных сигналов и анализа релаксационных процессов (а), метода флуктуационно-шумовой диагностики (б)

Структуры систем диагностики и контроля, реализующих рассмотренные в данной диссертации методы, основанные на анализе импедансных и релаксационных характеристик, во многом совпадают. Соответствующая обобщенная структура (рисунок 6.33, а) содержит: 1. систему управления рабочим режимом (СУРР), обеспечивающую поддержание расхода, увлажненности и давление топлива и окислителя; 2. канал измерения тока (КИТ); 3. канал измерения напряжения (КИН); 4. управляемую электрическую нагрузку (УЭН), подключаемую параллельно основной электрической нагрузке (ОЭН) и обеспечивающую формирование зондирующих сигналов для проведения измерений; 5. микропроцессорную систему, обеспечивающую управление УЭН для формирования зондирующих сигналов в одном

из следующих режимов: гальваностатический, потенциостатический или постоянной нагрузки; задание режимов работы ТПТЭ посредством подачи управляющих сигналов СУРР; прием и обработка измерительных сигналов $i(t)$ и $u(t)$.

Отличие между двумя указанными методами будет заключаться в принципе работы УЭН и МПС. Однако в обоих случаях будет формироваться малое широкополосное воздействие на ТПТЭ и оцениваться отклик системы на это воздействие. Рисунок 6.33, б показывает упрощенную структуру автоматизированной системы шумовой диагностики. В отличие от предыдущей здесь отсутствует блок УЭН, поскольку этот метод не предполагает какого-либо воздействия на исследуемый объект и все измерения проводятся в режиме естественного функционирования.

Анализ показывает возможность реализации всех рассматриваемых методов на основе единой аппаратной платформы. Отличие может заключаться в том, что для более специализированных средств может изменяться требования к отдельным функциональным блокам. Так для метода шумовой диагностики помимо отсутствия УЭН, ужесточаются требования по чувствительности и собственным шумам КИН и уменьшаются – к точности КИТ. При флуктуационно-шумовых методах контроля и диагностики ТПТЭ целесообразно строить КИН на основе методов многоканальной обработки сигналов, рассмотренных в разделах 4.2.1 и 4.2.2. При анализе релаксационных характеристик можно понизить требования к чувствительности и уровню собственных шумов КИН, однако требуется расширить анализируемый частотный диапазон. При реализации метода импедансной спектроскопии, использующего широкополосные зондирующие сигналы, усиливаются требования к точности и широкополосности КИТ. Оценки минимально допустимых требований для каждого метода измерений представлены в таблице 6.1

Таблица 6.1 – Требования к каналам измерения тока и напряжения для реализации методов малосигнальной электрической диагностики

Характеристика	Импедансометрия на основе широкополосных сигналов	Анализ релаксационных характеристик	Флуктуационно-шумовая диагностика
Частотный диапазон КИН, кГц	$1\cdot10^{-5}$ – 10	0 – 10	0 – 2
Уровень собственных шумов КИН на частоте 1 кГц , $В^2$/Гц	$1\cdot10^{-13}$	$1\cdot10^{-13}$	$1\cdot10^{-15}$
Частотный диапазон КИТ, кГц	$1\cdot10^{-5}$ – 10	0-1	0-0,1
Погрешность измерения КИТ, %	0,01	0,1%	1%

В данной главе показано, что рассмотренные методы малосигнальной электрической диагностики ТПТЭ могут выполняться на основе единой аппаратной платформы, а также определены минимальные требования к элементам этих систем.

Для всех рассмотренных методов одной из основных проблем является необходимость использования вычислительно сложных алгоритмов обработки сигналов, а также накопление и анализ большого объема статистических данных, что приводит к существенному увеличению сложности и стоимости аппаратного обеспечения, а также снижению оперативности принятия диагностических решений. Для преодоления этого недостатка рассмотрим перенос части функционала диагностической системы на удаленные вычислительные серверы.

6.6.2. Оценка эксплуатационных характеристик распределенных систем диагностики водородных топливных элементов с использованием локальных и глобальных телекоммуникационных сетей

Как было отмечено выше, существенным недостатком устройств электропитания на основе ТПТЭ является необходимость использования сложных устройств автоматического управления для поддержания высоких энергетических характеристик и обеспечения стабильной работы, а также специализированных систем контроля и диагностики для обнаружения возможных неисправностей на ранних этапах их развития. К наиболее информативным методам контроля технического состояния ТПТЭ следует отнести импедансную спектрометрию в частотной и временной областях, анализ флуктуационно-шумовых и релаксационных процессов. В большинстве указанных выше методов из-за сложных физико-химических процессов в ТПТЭ требуются вычислительно сложные алгоритмы обработки измерительной информации. Это условие приводит к необходимости использования достаточно производительных вычислительных средств, имеющих высокую стоимость и энергопотребление. Для преодоления этого недостатка рассмотрим возможности использования вычислительных ресурсов удаленных серверных устройств [531-533], взаимодействие с которыми осуществляется через локальные и глобальные телекоммуникационные сети. Основным вопросом, которому посвящен данный раздел, является оценка временных задержек из-за обработки сигналов на удаленных устройствах [534].

Большинство из рассматриваемых в этой работе методов диагностики требуют вычислительно нагруженной обработки измерительной информации и могут быть представлены в виде упрощенной схемы, представленной на рисунке 6.34. В методах диагностики, основанных на анализе импедансных и релаксационных характеристик, используются процедуры идентификации параметров электрической динамической модели [113, 347, 351, 535], а в методах флуктуационно-шумовой диагностики кроме процедур идентификации динамической флуктуационно-шумовой модели [354, 536]

используются методы обработки случайных сигналов. Во всех этих случаях для реализации систем распределенного мониторинга требуется передача измеренных электрических сигналов и параметров рабочих режимов ТПТЭ на удаленный сервер. В случае обнаружения отклонений от заданного режима работы, аномального поведения системы или развития критических режимов функционирования удаленный сервер формирует управляющие сигналы, оперативность прихода которых на управляемую систему оценим в данном разделе. Предложенный подход также оправдан экономически, поскольку позволит существенно сократить требования к аппаратному обеспечению локальных устройств распределенной системы диагностики ТПТЭ.

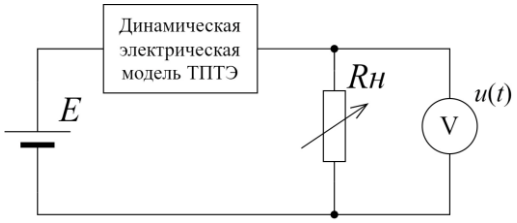


Рисунок 6.34 – Упрощенная схема формирование релаксационного отклика электрохимического источника энергии (ЭХИЭ) при изменении нагрузки

Рассмотрим типовую структуру локального устройства (рисунок 6.35), которая включает в себя следующие основные элементы: устройство управления нагрузкой (УУН), канал измерения напряжения (КИН), система управления рабочими режимами (СУРР), микропроцессорная система (МПС), приемопередатчик (ПП). Данное локальное устройство работает следующим образом. После формирования УУН скачкообразного изменения нагрузки, КИН измеряет релаксационный отклик $u_{ТЭ}(t)$ ТПТЭ. Сигнал $u_{ТЭ}(t)$ обрабатывается в МПС и вместе с информацией о текущих режимах работы ТПТЭ отправляется на удаленный сервер через глобальную или локальную телекоммуникационную сеть. После обработки измерительной информации на сервере приходит управляющий сигнал, на основании которого принимается решение о продолжении, приостановке или изменении режимов работы ТПТЭ.

Поскольку режимы работы ТПТЭ могут изменяться достаточно быстро, возникает вопрос насколько оперативно можно оценивать техническое состояние и формировать управляющие сигналы с учетом задержек передачи информации сетью и ее обработки сервером. Для этой цели была разработана процедура оценки задержек формирования управляющих сигналов и проведено их экспериментальное исследование.

Распределенная система диагностики электрохимических источников энергии включает в себя два основных элемента: локальный измерительный модуль и удаленный сервер. Рассмотрим их работу более подробно.

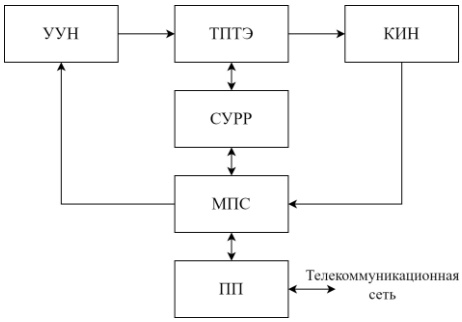


Рисунок 6.35 – Упрощенная структурная схема локальных устройств распределенной системы диагностики ТПТЭ

Локальный измерительный модуль работает следующим образом: 1. Формируется сигнал скачкообразного изменения нагрузки; 2. Проводится измерение релаксационного отклика; 3. Формируется запрос на удаленный сервер, включающий в себя информацию о воздействии и релаксационном отклике; 4. Фиксируется момент отправки запроса на сервер; 5. Отправляется запрос на удаленный сервер; 6. Принимается ответ от удаленного сервера; 7. Фиксируется момент приема ответа от удаленного сервера; 8. Принимается то или иное диагностическое решение на основе результатов аппроксимации релаксационного процесса; 9. Проверяется нужна ли остановка модуля. Если да, работа модуля останавливается. Если нет, возврат к п. 1.

Удаленный сервер работает следующим образом: 1. Проверяется получен ли запрос. Если да, переход к п. 2. Если нет, возврат к п. 1; 2. Фиксируется момент приема запроса удаленным сервером; 3. Извлекаются данные из запроса; 4. Осуществляется идентификация параметров модели путем аппроксимации релаксационной характеристики; 5. Формируется ответ сервера; 6. Фиксируется момент отправки сообщения сервером; 7. Отправляется ответ сервера на локальный измерительный модуль; 8. Проверяется нужна ли остановка модуля. Если да, работа модуля останавливается. Если нет, возврат к п. 1. В передаваемом сообщении содержится информация о четырех моментах времени: отправка запроса клиентом, прием серверным устройством запроса, отправка обработанного сообщения сервером и прием ответа локальным устройством. Это позволяет непосредственно оценивать любые временные задержки, возникающие в процессе функционирования соответствующих распределенных диагностических систем.

На основании описанной выше процедуры оценки задержек формирования управляющих сигналов было проведено соответствующее экспериментальное исследование для четырех различных каналов передачи сообщений: «локальная сеть»,

«Казань-Казань», «Казань-Ташкент», «Казань-Канзас». Такое распределение позволяет нам оценить задержки в сетях различного масштаба: локальной, городской, континентальной, межконтинентальной. При проведении измерений сервер на базе процессора *AMD Ryzen* 5 3500*X* 6-*Core Processor* с частотой 3.59 ГГц, установленном на материнской плате *B*450*M S*2*H* от *Gigabyte Technology Co.*, *Ltd.*, с 16 ГБ оперативной памяти, размещался в городе Казань. Сервер работал под управлением 64-разрядной операционной системы *Windows* 10. Клиентские приложения, запускаемые на различных компьютерах, располагались в отмеченных выше концевых точках различных каналов передачи сообщений. Клиент передавал сообщение о сигнале релаксационного отклика и рабочих режимах ТПТЭ объемом 31 кБ. Сервер проводил идентификацию параметров и оценку параметров, характеризующих техническое состояние электрохимической системы. Результаты оценки времени задержки ответа сервера для анализируемых четырех каналов передачи данных показаны в виде гистограмм на рисунке 6.36. Анализ показывает сложный характер распределений временных задержек для всех каналов.

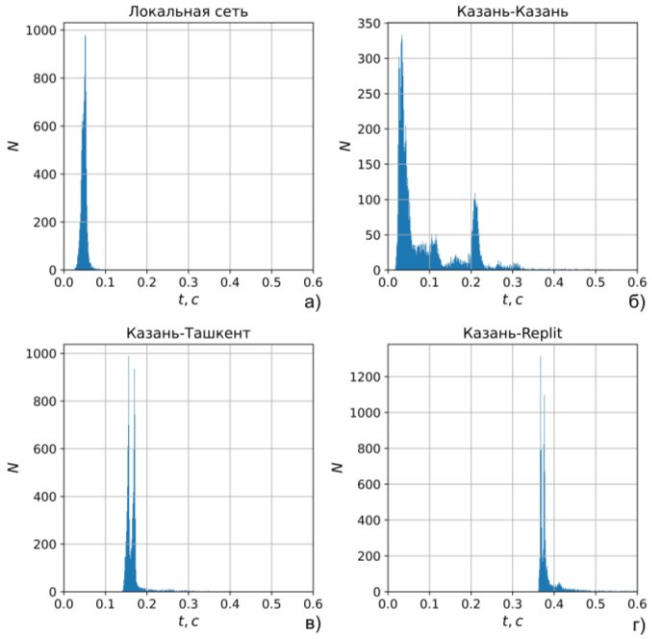


Рисунок 6.36 – Гистограммы распределения задержек передачи данных для четырех каналов: «локальная сеть» (а), «Казань-Казань» (б), «Казань-Ташкент» (в), «Казань-Канзас» (г)

Все распределения можно характеризовать как распределения с «тяжелыми хвостами», то есть наличием редко встречающихся больших величин временных задержек. Большие временные задержки были убраны при построении гистограмм, для повышения их наглядности. Кроме того, все каналы кроме локальной сети демонстрируют полимодальный характер распределений, что, скорее всего, связано с наличием нескольких альтернативных маршрутов доставки сообщений. При этом

следует также отметить, что задержки исследуемых каналов лежат в различных временных масштабах от десятков миллисекунд до нескольких секунд. Численные статистические оценки времени задержки сообщений представлены в таблице 6.2. Анализ показывает, что наименьшие минимальные величины задержек были зафиксированы для локальной сети и линии связи «Казань-Казань», тогда как по мере увеличения расстояния между клиентом и сервером растет минимальная задержка до величин 140 мс («Казань-Ташкент») и 361 мс («Казань-Канзас»).

Таблица 6.2 – Оценки статистических характеристик задержек передачи данных

Измерение	Статистические метрики задержек, с				
	Минимальное	Среднее	Медианное	Квантиль 0,95	Квантиль 0,99
1. Локальная сеть	0,019	0,050	0,049	0,057	0,076
2. Казань – Казань	0,017	0,146	0,050	0,245	0,374
3. Казань – Ташкент	0,140	0,176	0,163	0,223	0,349
4. Казань – Канзас	0,361	0,391	0,375	0,477	0,661

Медианное значение задержек близко для локальной и внутригородской сети (49 и 50 мс, соответственно) и также растет по мере увеличения расстояния между клиентом и сервером. Интересным фактом является близость квантильных оценок (0,95 и 0,99) для внутригородской («Казань-Казань») и международной («Казань-Ташкент») сетей. Этот факт может быть объяснен наличием малой вероятности больших задержек из-за стабильных линии связи. Для всех типов оценок характерно увеличение задержек по мере роста расстояния. Можно утверждать, что даже при использовании очень удаленных межконтинентальных линий связи задержка с вероятностью 0,99 не превышает величину 0,661 с. Для повышения оперативности принятия решений требуется уменьшение расстояния между серверным и локальным устройствами.

Проведенные оценки статистических параметров задержек, возникающих при автоматической диагностике с использованием удаленного сервера, показывают, что в 99% случаев для локальной сети диапазон задержек лежит в пределах 19-76 мс, для внутригородской сети «Казань-Казань» – 17-349 мс; для международной сети «Казань-Ташкент» – 140-349 мс; а межконтинентальной сети «Казань-Канзас» – 361-661 мс. Эти результаты показывают достаточно высокую оперативность принятия диагностических и управляющих решений, не превосходящую одну секунду в большинстве случаев. Для повышения оперативности принятия решений требуется сократить расстояния между клиентскими и серверными устройствами. Анализ, рассмотренных в данном

разделе задержек, показывает достаточную скорость обмена данными между «клиентом» и «сервером» для большинства применений диагностических систем электрохимических источников энергии. С экономической точки зрения применение таких систем позволит уменьшить цену каждой единицы локального оборудования. Поэтому целесообразно рекомендовать к использованию подобные распределенные системы измерения, контроля и диагностики.

6.6.3. Структура распределенной системы малосигнального электрического контроля и диагностики твердополимерных топливных элементов

В предыдущем разделе была установлена целесообразность использования распределенных систем удаленного малосигнального контроля и диагностики ТПТЭ. Типовая структурная схема такой системы показана на рисунке 6.37.

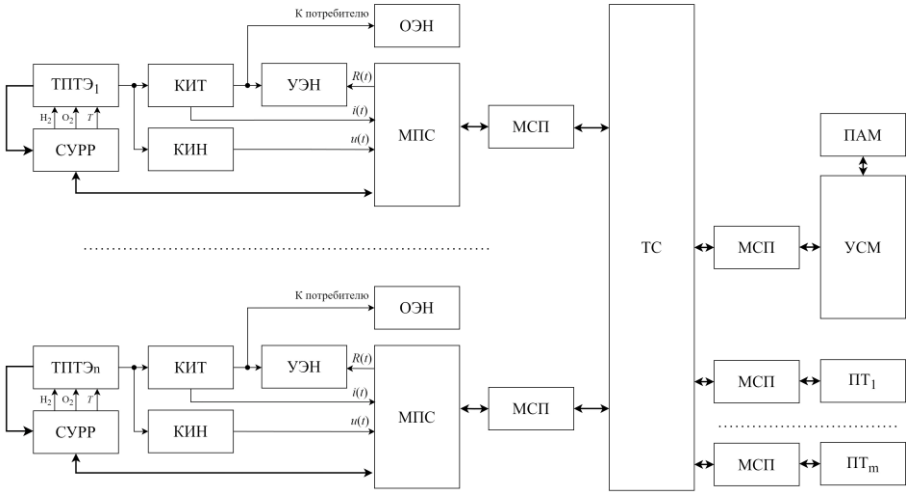


Рисунок 6.37 – Типовая структура распределенной системы малосигнального электрического контроля и диагностики ТПТЭ

Локальные модули, обеспечивающие рабочие режимы и необходимую измерительную информацию, целесообразно делать на основе модулей для релаксационной или импедансной диагностики, структура которых показана на рисунке 6.33, а. При реализации флуктуационно-шумовой диагностики можно исключить модуль УЭН. Локальные модули оснащаются модулями сетевого подключения (МСП) для передачи данных через телекоммуникационную сеть (ТС) на удаленный серверный модуль (УСМ), где происходит их обработка и формирование управляющих команд для отдельных ячеек ТПТЭ. Статистическая информация, модели управления и поданные на локальный модуль команды сохраняются в памяти данных (ПАМ). Операторы могут получать доступ к системе через пользовательские терминалы (ПТ). Предложенная структура позволяет строить распределенные системы контроля и диагностики произвольной сложности. Кроме того, такая организация работы позволит накапливать

статистические данные для реализации эффективных алгоритмов управления, контроля и диагностики на основе методов машинного обучения.

6.7. Выводы по главе 6

В данной главе решена шестая задача диссертационного исследования, связанная с разработкой научно-методических основ интеллектуализации контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы ТПТЭ, а также соответствующих структур приборов и систем, их аппаратного, алгоритмического и программного обеспечения. При этом получены следующие основные результаты:

1. Разработаны нейросетевые средства для анализа технического состояния и прогнозирования режимов работы ТПТЭ, которые включают в себя нейросетевой алгоритм идентификации параметров эквивалентной схемы по релаксационным динамическим характеристикам, вызванным вариациями сопротивления нагрузки, и нейросетевая модель для прогнозирования режимов работы ТПТЭ. Экспериментальное исследование на модельных примерах показало возможность оценки параметров с погрешностью, достигающей 0,02%. Показано, что для прогнозирования режимов работы ТПТЭ можно эффективно использовать рекуррентные нейронные сети на основе блоков GRU. Выявлены информативные признаки для обучения нейронной сети и ее оптимальная конфигурация. Показана достижимость 93% точности прогноза с упреждением в 10 секунд и потенциал ее повышения при увеличении обучающей выборки. Полученные результаты могут являться основой для разработки перспективной системы прогнозирования режимов работы ТПТЭ с предоставлением информации для своевременной коррекции рабочих режимов или переключения на резервные источники энергии.

2. Показана возможность применения вейвлет-анализа электрических флуктуаций и шумов для оценки технического состояния ТПТЭ. Предложена методика обнаружения избыточного увлажнения МЭБ на ранних этапах развития и прогнозирования его влияния на выходное напряжение по диагностическому признаку на основе модулей коэффициентов вейвлетов низких порядков с компактным носителем (Добеши 2 и симлет 2). Показано, что прогнозирование изменения режима работы может осуществляться за время равное 10-15% от характерного временного масштаба нестационарных процессов, вызванных избыточным увлажнением. В ряде случаев этого запаса времени достаточно для осуществления коррекции режимов работы и предотвращения негативных последствий.

3. Предложен двухканальный трехэтапный метод экспериментальной оценки спектральной плотности мощности электрических микрофлуктуаций и шумов, позволяющий осуществлять компенсацию влияния собственных токовых и потенциальных шумов измерительной аппаратуры.

4. Предложены непрерывные и квазираспределенные датчики для оценки технического состояния МЭБ ТПТЭ. Предложенные распределенные измерительные структуры позволяют измерять распределения физических полей внутри сложных пространственно-распределенных объектов, таких как мембранно-электродные блоки, при доступе только к внешним терминалам датчика. Численные оценки показывают возможность восстановления пространственного распределения физических полей с погрешностью порядка 0,1-4%. Такие датчики могут располагаться внутри МЭБ или во вспомогательных биполярных пластинах для измерения внутренних физических полей и повышения точности оценки технического состояния ТПТЭ.

5. Разработаны модели оценки деградации и прогнозирования остаточного ресурса ТПТЭ по результатам анализа малосигнальных характеристик. Показано, что параметры эквивалентной электрической схемы могут использоваться в качестве признаков для оценки степени деградации и прогнозирования остаточного ресурса в виде оценки времени до достижения этими параметрами критических значений. Показано, что в процессе работы ТПТЭ уменьшается эффективная площадь активной поверхности электродов, для обнаружения которой целесообразно использовать информационные свойства электрических шумов и флуктуаций. Установлено, что оценкой деградации может служить соотношение между спектральными плотностями мощности в начальный и текущий моменты эксплуатации.

6. В работе приведены оценки статистических параметров задержек, возникающих при использовании удаленного сервера для принятия диагностических решений на основе анализа релаксационных характеристик. Показана высокая оперативность принятия диагностических и управляющих решений. В 99% случаев для локальной сети диапазон задержек лежит в пределах 76-661 мс. Для повышения оперативности принятия решений рекомендуется сократить расстояние между клиентскими и серверными устройствами. С экономической точки зрения применение таких систем позволит уменьшить стоимость каждой единицы локального оборудования. Разработаны типовые структуры систем управления режимами, контроля и диагностики ТПТЭ в локальном и распределенном исполнении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом данной работы является решение важной научно-технической проблемы – создание теории и техники флуктуационно-шумового и релаксационного контроля водородных твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) и разработки на их основе технологии нового класса методов маловозмущающего и оперативного контроля и диагностики.

Решены следующие задачи:

1. Аналитический обзор показал, что для расширения области применения источников электрической энергии на базе ТПТЭ требуется решить актуальную задачу создания маловозмущающих методов контроля и диагностики, обеспечивающих оперативное обнаружение неисправностей ТПТЭ и их критических режимов работы, а также формирование рекомендаций, минимизирующих влияние на эксплуатационные характеристики;

2. Предложены и разработаны нелинейная и линейная системные диагностические модели ТПТЭ, в основу которых положены нелинейные связи между входными и выходными величинами и матричные соотношения для малых возмущений, обеспечивающих малоинвазивность контроля и диагностики.

Разработанная научно-методологическая основа, базируется на:

а) применении маловозмущающего входного воздействия в виде гармонического сигнала или динамического скачка и использовании соответствующих откликов в форме импеданса или релаксационного процесса;

б) использовании флуктуаций и шумов на электрической нагрузке, являющихся неизбежными атрибутами режимов работы ТПТЭ.

Исследование информационных свойств этих сигналов, измеренных с высокой точностью, является базисом для разработки перспективных систем контроля и диагностики (СКД) ТПТЭ. Показана эквивалентность диагностических свойств импедансных и релаксационных методов. Преимуществом предложенного релаксационного метода является повышение оперативности получения диагностической информации в η=2-10 раз;

Предложена и разработана флуктуационно-шумовая электрическая модель ТПТЭ, содержащая электрические элементы с флуктуирующими параметрами и источники электрических тепловых, дробовых и фликкер шумов. Показано, что статистические характеристики флуктуационно-шумовых сигналов (ФШС) содержат диагностическую информацию для создания СКД.

Доказаны диагностические возможности линейной электрической модели для идентификации параметров, определяющих скорость электрохимической реакции, процессы диффузии, проводимость полимерной мембраны и емкость двойного электрического слоя. Предложена модификация элемента Варбурга линейной модели эквивалентной схемой Кауэра, позволяющая существенно сократить вычислительную сложность модели при обеспечении заданной точности в полосе рабочих частот. Обе модели служат основой предложенных методов импедансной и релаксационной диагностики режимов работы ТПТЭ, включающих в себя этапы измерения характеристик, идентификации параметров модели и формирования диагностической или прогностической информации.

3. Разработаны автоматизированные стенды и методики для экспериментального исследования диагностических свойств импедансных, релаксационных и флуктуационно-шумовых характеристик как отдельных ячеек, так и батарей ТПТЭ. Стенды позволяют управлять и контролировать электрические режимы и режимы подачи, увлажнения и поддержания давления водорода и кислорода, температуры ТПТЭ, а также измерять электрические флуктуационно-шумовые, импедансные и релаксационные характеристики. Погрешность задания и регулирования неэлектрических параметров режима работы ТПТЭ не превышает 2%. Собственные шумы электрических средств измерения, приведенные ко входу, не более 5 мкВ в диапазоне частот до 10 кГц.

Предложена методика оценки частотных характеристик импеданса ТПТЭ по скачкообразным возмущениям электрической нагрузки, позволяющей достичь погрешностей оценки амплитудно- и фазо-частотных характеристик 1,6% и 3,8% соответственно. Методика позволяет в 4-10 раз повысить оперативность оценки импеданса ТПТЭ и упростить диагностическое оборудование.

Предложены методики оценки параметров электрической модели непосредственно по временному отклику на скачкообразное возмущение тока или величины нагрузки. Показана идентификация параметров электрической модели на основе аппроксимации моделей переходной характеристики. Такая вычислительная процедура позволяет эффективно реализовать методику на микроконтроллерах общего назначения;

4. Предложены методы и средства получения диагностических флуктуационно-шумовых сигналов, генерируемых в процессе работы ТПТЭ. Предложена методика

компенсации влияния электромагнитных сетевых помех, позволяющая уменьшить до 40% погрешность измерения СПМ шумов в полосе 0,1-1 кГц.

Проведено теоретическое исследование механизмов флуктуаций и шумов ТПТЭ и их связь с диагностическими свойствами. Количественно показано, что неравномерность плотности тока протонообменной мембраны приводит к изменению фликкер-шумового спектра. Исследованы механизмы влияния блокировки поверхности мембранно-электродного блока, водородного и кислородного голодания, а также динамики процессов конденсации и испарения капель воды в мембранно-электродном блоке на спектр электрического шума, которые положены в основу предложенной флуктуационно-шумовой диагностики.

Экспериментальные исследования электрических флуктуаций и шумов в различных режимах работы подтвердили возможность использования флуктуационно-шумовых характеристик для контроля и диагностики отдельных ячеек и батарей ТПТЭ. Цифровой обработкой и анализом экспериментальных данных показаны: 1. Фликкер-шумовой характер электрических флуктуаций и шумов; 2. Диагностические связи электрических флуктуаций и внутренних процессов ТПТЭ; 3. Возможность оценки процессов деградации.

5. Впервые проведены системные и продолжительные экспериментальные исследования флуктуационно-шумовых характеристик батарей ТПТЭ. Получена статистически значимая база экспериментальных данных и характеристик флуктуационных и шумовых процессов ТПТЭ и их батарей.

Для реализации флуктуационно-шумовой диагностики предложены четыре подхода, основанные на оценках: 1. Спектральных характеристик; 2. Моментов высокого порядка; 3. Коэффициентов ряда Прони; 4. Вейвлет разложения. Подходы имеют различные информативность и требования к аппаратно-программным средствам.

Предложен новый подход к количественному описанию флуктуационных и шумовых сигналов ТПТЭ на основе последовательности ранжированных амплитуд, позволяющий повысить чувствительность к дрейфу флуктуационно-шумовых характеристик при деградации;

На основе экспериментальных исследований разработаны следующие методики: 1. Обнаружения критических режимов увлажнения мембранно-электродного блока; 2. Детектирования неравномерной плотности тока в мембранно-электродном блоке; 3. Описания квазипериодических флуктуаций и получения

диагностической информации по разложению Прони; 4. Оценки и прогнозирования технического состояния ТПТЭ на основе вейвлет-анализа; 5. Использования моментов высокого порядка для исследования деградации ТПТЭ; 6. Использования параметрического представления линейной модели для решения задач прогнозирования деградации ТПТЭ.

6. Предложены методические основы построения алгоритмического, программного и аппаратного обеспечения СКД ТПТЭ, реализующие предложенные импедансные, релаксационные и флуктуационно-шумовые методы. Разработаны модели деградации параметров линейной модели ТПТЭ, которые могут уточняться в процессе накопления статистики деградации конкретных элементов. Указанные модели деградации могут использоваться для прогнозирования эксплуатационных характеристик и остаточного ресурса ТПТЭ.

Разработан трехэтапный двухканальный метод измерения спектра электрических флуктуаций и шумов с компенсацией собственных токовых и потенциальных шумов измерительной аппаратуры. Этот метод позволяет на порядок расширить частотный диапазон измерения спектра фликкер-шумовых сигналов.

Показана эффективность применения клиент-серверных систем распределенного контроля и диагностики для повышения оперативности принятия решений, а также обеспечения накопления статистических данных для обучения искусственных нейронных сетей. Разработаны типовые структуры систем управления рабочими режимами, контроля и диагностики ТПТЭ в локальном и распределенном исполнении;

Разработаны научно-методические основы интеллектуализации контроля и диагностики ТПТЭ на основе искусственных нейронных сетей. Предложено использовать импедансные, релаксационные и флуктуационно-шумовые данные в качестве входной обучающей информации. Проведен сравнительный анализ типов и структур нейронных сетей для контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы ТПТЭ. Из них по критерию надежности диагностики и простоты реализации выбран многослойный перцептрон. Показано, что структура, содержащая менее 11000 нейронов, образующих шесть скрытых слоев, позволяет оценивать параметры электрической модели по релаксационным характеристикам с погрешностью менее 2%. Для решения задачи технического контроля ТПТЭ и диагностики неисправностей полученные нейросетевые оценки параметров могут подаваться на пороговые устройства, величины которых выбираются в зависимости от режимов работы.

Прогнозирование режимов работы и оценка остаточного ресурса ТПТЭ осуществляется на основе модели деградации параметров. Процедура прогноза обеспечена дополнительной входной информацией о режимах работы ТПТЭ и применением рекуррентной нейронной сети, которая позволяет обеспечить прогноз критических режимов работы с упреждением около 10 секунд с надежностью свыше 93%. Надежность прогноза улучшается в процессе работы по мере накопления обучающей выборки в процессе ее функционирования.

Предложенные решения могут служить основой для разработки перспективных интеллектуальных систем оперативного контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы ТПТЭ.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

Статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК РФ

А1. Денисов, Е.С. Оценка возможности реализации распределенных систем диагностики водородных топливных элементов с использованием локальных и глобальных телекоммуникационных сетей / Е. С. Денисов, Р. Р. Енилиев, Н. Р. Гайсин и др. // Интеллектуальные системы в производстве. – 2024. – Т. 22, № 1. – С. 4-10. (К2)

А2. Денисов, Е.С. 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. (К2)

А3. Особенности реализации метода контроля технического состояния литиевых источников тока на основе анализа релаксационных процессов, вызванных изменением нагрузки / Е. С. Денисов, Г. В. Никишина, Р. Р. Енилиев и др. // Контроль. Диагностика. – 2023. – Т. 26, № 7(301). – С. 36-43. (К1)

А4. 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. (К2)

А5. Денисов Е.С. Повышение точности оценки параметров электрического шума для систем диагностики водородных топливных элементов / Е.С. Денисов // Вестник Казанского гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. – 2022. – Т. 78. – № 1. – С. 86-91. (К2)

А6. 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. (К2)

А7. Денисов Е.С. 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. (К2)

А8. Денисов Е.С. Схемотехническая реализация квазираспределенного RC датчика с древовидной структурой и особенности его применения / Е.С. Денисов, Ю.К. Евдокимов, И.Д. Шафигуллин // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2022. – № 8. – С. 6-14. (К1)

А9. Денисов Е.С. Диагностика электрохимических источников тока на основе анализа переходных процессов, вызванных изменениями нагрузки / Г.В. Никишина, Е.С. Денисов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2021. – Т. 77. – № 2. – С. 74-81. (К2)

А10. Денисов Е.С. 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. (К1)

А11. Денисов Е.С. Квазираспределённый резистивный датчик с древовидной структурой / Е.С. Денисов, И.Д. Шафигуллин, Ю.К. Евдокимов // Автометрия. – 2021. – Т. 57. – № 2. – С. 117-121. (Индексируется в Scopus, Q3). (К1)

А12. Денисов Е.С. Релаксационные процессы батарей твердополимерных водородных топливных элементов и оценка их диагностических свойств / Т.П. Никишин, Е.С. Денисов, Н.А. Адъютантов // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2020. – № 7. – С. 1-12. (К1)

А13. Денисов Е.С. 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. (К2)

А14. 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. (К2)

А15. Денисов Е.С. Прогнозирование режимов работы водородного топливного элемента на основе вейвлет-анализа / О.В. Шиндор, Е.С. Денисов, Ю.К. Евдокимов // Нелинейный мир. – 2011. – Т. 9. – № 12. – С. 813-817. (К2)

А16. Денисов Е.С. Электрический шум водородного топливного элемента и исследование его диагностических свойств / Ю.К. Евдокимов, С.А. Мартемьянов, Е.С. Денисов // Нелинейный мир. – 2009. – Т. 7. – № 9. – С. 706-712. (К2)

А17. Денисов Е.С. Нелинейная и линейная электрические модели водородного топливного элемента и идентификация его параметров / Е.С. Денисов // Нелинейный мир. – 2008. – Т. 6. – № 8. – С. 81-85. (К2)

Статьи в изданиях, входящих в международные наукометрические базы Scopus / WoS , приравниваемые к категории К1 журналов, рекомендованным ВАК:

A18. Denisov E.S. Small-Signal Electrical Model of PEM Fuel Cell / E.S. Denisov // Theoretical Foundation of Chemical Engineering. – 2024. – P. 1-6. (K1)

A19. Generation of Statistical Descriptors for Running PEM Fuel Cell Stack by Means of Long-Time Electrochemical Noise Measurements / A. Thomas, N. Adiutantov, E. Denisov, et al. // Nanobiotechnology Reports. – 2021. – V. 16. – №. 2. – P. 222-230. (K1)

A20. Denisov E.S. One-dimensional continuously distributed sensors for thermophysical fields: method of measurement, model, and numerical algorithm / Yu.K. Evdokimov, E.S. Denisov, L.Y. Fadeeva // Measurement. – 2021. – V. 186. – P. 110082. (K1)

A21. Electrochemical noise analysis of a PEM fuel cell stack under long-time operation: noise signature in the frequency domain / S. Martemianov, A. Thomas, E. Denisov, et al. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2020. – V. 24. – №. 11. – P. 3059-3071. (K1)

A22. Lithium battery transient response as a diagnostic tool / E. Denisov, R. Nigmatullin, Y. Evdokimov, et al. // Journal of Electronic Materials. – 2018. – V. 47. – № 8. – P. 4493-4501.

A23. Electrochemical noise as a diagnostic tool for PEMFC / E.S. Denisov, Y.K. Evdokimov, S. Martemianov, et al. // Fuel Cells. – 2017. – Т. 17. – №. 2. – С. 225-237. (K1)

A24. Spectral mthod for PEMFC operation mode monitoring based on electrical fluctuation analysis / E. Denisov, Yu.K. Evdokimov, R.R. Nigmatullin, et al. // Scientia Iranica. – 2017. – Т. 24. – №. 3. – С. 1437-1447. (K1)

A25. New approach for PEMFC diagnostics based on quantitative description of quasi-periodic oscillations / R.R. Nigmatullin. S. Martemianov, E. Denisov, et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – №. 29. – P. 12582-12590. (K1)

Статья в журнале, включенном в перечень ВАК по смежной специальности:

A26. Денисов Е.С. Оценка диагностических свойств электрического шума водородного топливного элемента / Е.С. Денисов, А.Ш. Салахова, Н.А. Адъютантов, Ю.К. Евдокимов // Нелинейный мир. – 2017. – Т. 15. – № 1. – С. 71-77. (К2)

Патенты и иные объекты интеллектуальной собственности:

A27. Патент РФ №2791425 Квазираспределенный термоанемометрический датчик для измерения распределения скорости потока газа: опубл. 07.03.2023 / Е.С. Денисов, И.Д. Шафигуллин, Ю.К. Евдокимов. – 14 с.

A28. Патент РФ №2787301 Способ определения нестационарного теплового

потока: опубл. 09.01.2023 / Ю.К. Евдокимов, Л.Ю. Фадеева, И.Д. Шафигуллин, Е.С. Денисов. – 16 с.

А29. Патент РФ №2787300 Способ определения нестационарного теплового потока: опубл. 09.01.2023 / Ю.К. Евдокимов, Л.Ю. Фадеева, И.Д. Шафигуллин, Е.С. Денисов. – 11 с.

А30. Патент РФ №2766991 Квазираспределенный резистивный датчик и способ измерения распределенных параметров физических величин на его основе: опубл. 16.03.2022 / Денисов Е.С., Шафигуллин И.Д., Евдокимов Ю.К. – 15 с.

А31. Патент РФ №2753085 Способ оценки технического состояния электрохимического источника тока и устройство, его реализующее: опубл. 11.08.2021 / Денисов Е.С., Никишина Г.В. – 19 с.

А32. Патент РФ №2739719 Способ определения концентрации газа Евдокимов Ю.К., Фадеева Л.Ю., Денисов Е.С. // 28.12.2020. Заявка № 2020126167 от 03.08.2020.

А33. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2023613458 (15.02.2023) Программа для автоматизированных измерений электрического импеданса // Е. С. Денисов, И. Д. Шафигуллин. – №2023612455, Заявл. 13.02.2023.

А34. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2022663898 (21.07.2022) Программное обеспечение для обучения нейросетевого алгоритма идентификации параметров эквивалентной электрической схемы // Е.С. Денисов, А.Р. Хаирова, Н.Р. Гайсин. – №2022662479, Заявл. 06.07.2022.

А35. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2022662485 (04.07.2022) Программа для автоматизированных измерений электрических сопротивления и емкости чувствительных элементов в квазираспределенном RC-датчике с древовидной структурой / Е.С. Денисов, И.Д. Шафигуллин. – №2022662097, Заявл. 30.06.2022.

А36. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2022619667 (24.05.2022) Программный модуль для дробного дифференцирования сигналов электрохимического датчика, записанного в Excel-файлах / Е.С. Денисов, Ю.С. Хованская. – №2022619084, Заявл. 14.05.2022.

А37. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2021660199 (23.06.2021) Программный модуль для оценки параметров модели переходного процесса электрохимического источника тока при неизвестном моменте скачкообразного изменения сигнала / Е.С. Денисов. – №2021618892, Заявл. 10.06.2021.

А38. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2021667473 (29.10.2021) Программа для регистрации релаксационных процессов литиевых аккумуляторов, вызванных изменением сопротивления нагрузки, с защитой от избыточного разряда / Е.С.

Денисов, Г.В. Никишина, Р.Р. Енилиев. – №2021666729, Заявл. 25.10.2021.

А39. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2021667719 (02.11.2021) Программа для формирования набора данных для обучения нейросетевых алгоритмов диагностики электрохимических источников тока по переходным характеристикам / Е.С. Денисов, Г.В. Никишина, А.Р. Хаирова и др. – №2021666702, Заявл. 25.10.2021.

А40. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2021614455 (24.03.2021) Программное обеспечение автоматизированной системы измерения на основе квазираспределенного резистивного датчика с древовидной структурой / И.Д. Шафигуллин, Е.С. Денисов. – №2021612968, Заявл. 11.03.2021.

А41. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2020610350 (13.01.2020) Программное обеспечение модуля формирования зондирующего сигнала для систем диагностики электрохимических источников тока по переходным характеристикам / А.М. Демидов, Е.С. Денисов, Г.В. Никишина. – №2019665628, Заявл. 02.12.2019

А42. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2020664715 (18.11.2020) Программа для измерения параметров модели второго порядка переходной характеристики электрохимических аккумуляторов / Е.С. Денисов, Г.В. Никишина. – №2020619251, Заявл. 10.08.2020.

А43. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2020662997 (21.10.2020) Программа оценки частотных характеристик импеданса электрохимической системы по переходным характеристикам / Е.С. Денисов, Г.В. Никишина. – №2020619142, Заявл. 10.08.2020.

А44. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2020619992 (26.08.2020). Программа для исследования трендов параметров модели водородных топливных элементов // Т.П. Никишин, Е.С. Денисов. – № 2020619165, Заявл. 10.08.2020.

А45. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2019666322 (09.12.2019). Программа для определения величин сопротивлений в квази-распределенном датчике на основе матрицы резистивных элементов / И.Д. Шафигуллин, Е.С. Денисов, Г.В. Никишина и др. – № 2019665572, Заявл. 02.12.2019.

А46. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2011617357 (21.09.2011). Программное обеспечение автоматизированной системы флуктуационно-шумовой диагностики топливного элемента. / Е.С. Денисов, Ю.К. Евдокимов. – №2011617357, Заявл. 21.07.2011.

А47. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2011617356 (21.09.2011). Программа оценки оптимальной величины порога для целей флуктуационно-шумовой диагностики водородного топливного элемента. / Е.С. Денисов , Ю.К. Евдокимов. –

№2011617356, Заявл. 21.07.2011.

Статьи в изданиях, входящих в международные наукометрические базы Scopus/WoS:

A48. Denisov E. Automated System for Lithium-Ion Batteries Study Based on Relaxation Processes Analysis // R. Eniliev, E. Denisov, G. Nikishina // 2022 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering (APEDE). – IEEE, 2022. – P. 153-156.

A49. Denisov E.S. Automated System for Physical Fields Measurements Based on a Quasi-distributed Resistive Sensor / I.D. Shafigullin, E.S. Denisov, Yu.K. Evdokimov // 2021 International Ural Conference on Electrical Power Engineering (UralCon). – IEEE, 2021. – P. 365-369.

A50. Denisov E.S. Electrochemical power sources relaxations related with step-like load variation / E. Denisov, G. Nikishina, A. Demidov // Proc. of the Ural Symposium on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology. – 2020. – P. 230-233.

A51. Denisov E. Automated excitation signal generation system for time-domain impedance spectroscopy / E. Denisov, G. Nikishina, A. Demidov // Proc. of the Ural Symposium on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology. – 2019. – P. 328-331.

A52. Denisov E.S. Study of lithium battery fluctuations in the open-circuit conditions / G.V. Timergalina, E.S. Denisov // Proc. of the International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering. – 2018. – P. 153-155.

A53. Denisov E.S. Relaxation processes in fuel cells / T.P. Nikishin, E.S. Denisov // 2018 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering (APEDE). – IEEE, 2018. – C. 83-88.

A54. Electrochemical Sensors for Vanadium Determination / E.V. Gogol, E.S. Denisov, I.V. Lunev, et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – V. 225. – №. 1. – P. 012251.

A55. Application of new signal processing methods for electrochemical power source relaxation modes detection / G. Timergalina, T. Nikishin, E.S. Denisov, et al. // Proc. of the Systems of Signal Synchronization, Generating and Processing in Telecommunications. – 2017. – 7997561.

A56. Denisov E.S. Fluctuation-noise model for PEM fuel cell / E.S. Denisov, A.Sh. Salakhova, N.A. Adiutantov, Yu.K. Evdokimov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – V. 225. – №. 1. – P. 012110.

A57. Application of new statistical methods for triangular sensor signal analysis / G.V. Timergalina, T.P. Nikishin, E.S. Denisov, et al. // 2016 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering (APEDE). – IEEE, 2016. – Т. 2. – С. 1-6.
A58. Quasi-distributed resistive sensor for steady-state field measurements / E. Denisov, N. Adiutantov, Yu. K. Evdokimov, et al. // 2016 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). – IEEE, 2016. – С. 1-5.
A59. Vanadium redox flow batteries diagnostics adapted for telecommunication application / E. Denisov, A. Salakhova, A. Poudyal, et al. //2014 6th International Congress on Ultra Modern Telecommunications and Control Systems and Workshops (ICUMT). – IEEE, 2014. – С. 165-168.
A60. Denisov E.S. Fluctuation-noise diagnostics of optical system power supply units based on fuel cell / Y.K. Evdokomov, E.S. Denisov // Optical Technologies for Telecommunications 2012. – SPIE, 2013. – V. 8787. – P. 91-101.

Главы в монографиях

A61. Денисов Е.С. Распределенные измерительные среды и системы. Фрактальная обработка сигналов / Ю.К. Евдокимов, Р.Р. Нигматуллин, Е.С. Денисов. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2024. – 432 с.
A62. New methods of complex systems inspection: Comparison of the ADC device in different operating modes / R.R. Nigmatullin, Yu.K. Evdokimov, E.S. Denisov, W. Zhang // Computational problems in science and engineering. – Springer, Cham, 2015. – P. 187-204.
A63. Фрактальный анализ флуктуаций и статистической динамики для количественной оценки сложных систем / Ю.К. Евдокимов, Е.С. Денисов, Д.В. Шахтурин // Динамические явления в сложных системах. – Казань: Изд-во МОН РТ, 2011. – С. 103-126.
A64. Денисов Е.С. Методы фрактальной геометрии и фрактальных процессов в задачах анализа и диагностики сложных систем // Фракталы и дробные операторы: коллективная монография. – М.: Фэн, 2010. – Гл. 3. – С. 191-251.

Другие публикации по теме диссертации:

A65. Нейросетевая модель водородного топливного элемента с твердым полимерным электролитом / Е.С. Денисов, Н.Р. Гайсин, Т.П. Никишин и др. // 15-е Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», 30 ноября – в 07 декабря 2021 г., г. Черноголовка, Россия.

A66. Denisov E. Application of PEMFC electrical fluctuation for in-situ diagnostics / E. Denisov // IX. European Conference on Renewable Energy Systems (ECRES 2021), Istanbul, Turkey, 21-23 April 2021. – P. 31.
A67. The peculiarities of relaxation processes in PEM fuel cell / Denisov E., Nigmatullin R., Nikishin T., et al. // V European Conference on Renewable Energy Systems (ECRES2017), Sarajevo, Bosnia-Herzegovina, 27-30 August 2017.
A68. Adiutantov N., Denisov E., Evdokimov Y., et al. Electrochemical noise as diagnostic tool for PEMFC // 6th International Conference on "Fundamentals & Developement of Fuel Cells", FDFC 2015, Toulouse, France, 03-05 février 2015;
A69. Denisov E.S. Study of Transient Behavior of Vanadium Redox Flow Battery at Varying Flow Rates and States of Charge / E.S. Denisov, A. Poudyal, A. Bund // 225th ECS Meeting (Orlando, USA, May 11-15, 2014), Paper №31356.
A70. Diagnostic des PEMFC par la mesure de bruit électrochimique / N. Adiutantov, E. Denisov, Yu. Evdokimov, et al. // GdR 3652 HySPàC "Hydrogène, Systèmes et Piles à Combustible" (Poitiers, 17 - 19 Novembre 2014)). – p. 51.
A71. Денисов, Е. С. Флуктуационно-шумовые и релаксационные методы неразрушающего контроля водородных топливных элементов / Е. С. Денисов // Электроника, фотоника и киберфизические системы. – 2024. – Т. 4, № 1. – С. 17-25.
A72. Денисов, Е. С. Релаксационные методы контроля и диагностики технического состояния водородных топливных элементов / Е. С. Денисов, Г. В. Никишина, Т. П. Никишин // Нигматуллинские чтения - 2023 : Сборник докладов Международной научной конференции, Казань, 09–12 октября 2023 года. – Казань: Академия наук Республики Татарстан, 2023. – С. 108-110.
A73. Денисов, Е. С. Современное состояние и перспективы развития малосигнальных систем контроля и диагностики водородных топливных элементов / Е. С. Денисов // Нигматуллинские чтения - 2023 : Сборник докладов Международной научной конференции, Казань, 09–12 октября 2023 года. – Казань: Академия наук Республики Татарстан, 2023. – С. 121-123.
A74. Хаирова, А. Р. Нейросетевая диагностика водородных топливных элементов на основе релаксационных процессов / А. Р. Хаирова, Н. Р. Гайсин, Е. С. Денисов // Динамика нелинейных дискретных электротехнических и электронных систем : Материалы XV Всероссийской научно-технической конференции, Чебоксары, 02 июня 2023 года. – Чебоксары: ЧГУ имени И.Н. Ульянова, 2023. – С. 36-37.
A75. Денисов, Е. С. Малосигнальные методы контроля как инструмент для повышения

надежности систем электропитания телекоммуникационных устройств / Е. С. Денисов // VI Научный форум "Телекоммуникации: теория и технологии" ТТТ-2023 : Материалы XXV Международной научно-технической конференции, Казань, 22–24 ноября 2023 года. – Казань: КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ, 2023. – С. 454-455.

А76. Никишина, Г. В. Экспериментальный стенд для измерения релаксационных динамических характеристик литиевых аккумуляторов, вызванных ступенчатым изменением нагрузки / Г. В. Никишина, Е. С. Денисов, Р. Р. Енилиев // Проблемы техники и технологии телекоммуникаций: Материалы XXIV Международной научно-технической конференции. В 2-х томах, Уфа, 23–25 ноября 2022 года. Том I. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2023. – С. 295-296.

А77. Енилиев, Р. Р. Разработка и моделирование канала измерения напряжения литиевого аккумулятора для реализации системы релаксационного динамического контроля / Р. Р. Енилиев, Е. С. Денисов // Производственные технологии будущего: от создания к внедрению : Материалы VI Международной научно-практической конференции молодых ученых. В 2-х частях, Комсомольск-на-Амуре, 05–11 декабря 2022 года / Часть 1. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2023. – С. 183-186.

А78. Енилиев, Р. Р. Автоматизированная система для исследования релаксационных процессов литиевых аккумуляторов и их диагностических свойств / Р. Р. Енилиев, Е. С. Денисов, Г. В. Никишина // Фундаментальные, поисковые, прикладные исследования и инновационные проекты : Сборник трудов Национальной научно-практической конференции, Москва, 10–11 ноября 2022 года / Под редакцией С.У. Увайсова. – Москва: МИРЭА - Российский технологический университет, 2022. – С. 225-227.

А79. Шафигуллин И.Д. Алгоритм опроса чувствительных элементов квазираспределенного резистивного датчика с древовидной структурой / И.Д. Шафигуллин, Е.С. Денисов // Прикладная электродинамика, фотоника и живые системы - 2022 : материалы IX Молодежной междунар. научно-техн. конф-ции, Казань, 28–30 апреля 2022 года. Казань: ИП Сагиева А.Р. 2022. pp. 421-422.

А80. Денисов, Е. С. Автоматизированная система измерения электрических флуктуаций водородного топливного элемента с компенсацией электромагнитных наводок / Е. С. Денисов // Информационные технологии в электротехнике и электроэнергетике : материалы XIII всероссийской научно-технической конференции, Чебоксары, 03 июня 2022 года. – Чебоксары: ЧГУ имени И.Н. Ульянова, 2022. – С. 69-70.

А81. Денисов, Е. С. Разработка диагностической флуктационно-шумовой модели водородных топливных элементов с протоннобменной мембраной / Е. С. Денисов // Прикладная электродинамика, фотоника и живые системы - 2021 : VIII Молодежная международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов, Казань, 08–10 апреля 2021 года. – Казань: ИП Сагиева А.Р., 2021. – С. 104-105.

А82. Коньков, К. В. Устройство для измерения электрохимического импеданса / К. В. Коньков, Е. С. Денисов // Динамика нелинейных дискретных электротехнических и электронных систем : материалы XIV Всероссийской научно-технической конференции, Чебоксары, 04 июня 2021 года. – Чебоксары: ЧГУ имени И.Н. Ульянова, 2021. – С. 81-82.

А83. Денисов, Е. С. Исследование влияния температурных режимов работы твердополимерного топливного элемента на электрические флуктуации / Е. С. Денисов // Динамика нелинейных дискретных электротехнических и электронных систем : материалы XIV Всероссийской научно-технической конференции, Чебоксары, 04 июня 2021 года. – Чебоксары: ЧГУ имени И.Н. Ульянова, 2021. – С. 83-84.

А84. Шафигуллин И.Д. Автоматизированная измерительная система для квазираспределенного резистивного датчика с древовидной структурой / И.Д. Шафигуллин, Е.С. Денисов // САПР и моделирование в современной электронике : Сборник научных трудов IV Международной научно-практической конференции, Брянск, 22–23 октября 2020 года. Брянск: Брянский гос. техн. ун-т. 2020. pp. 142-145.

А85. Денисов, Е.С. Однослойный квазираспределенный резистивный датчик / Е.С. Денисов, И.Д. Шафигуллин // Информационные технологии в электротехнике и электроэнергетике: материалы XII Всерос. науч.-техн. конф-ции, Чебоксары, 05 июня 2020 года. – Чебоксары: ЧГУ И.Н. Ульянова. – 2020. – С. 510-512.

А86. Гайсин, Н. Р. Нейросетевая модель для диагностики критических режимов работы водородного топливного элемента / Н. Р. Гайсин, Е. С. Денисов // Информационные технологии в электротехнике и электроэнергетике : материалы XII Всероссийской научно-технической конференции, Чебоксары, 05 июня 2020 года. – Чебоксары: ЧГУ имени И.Н. Ульянова, 2020. – С. 131-132.

А87. Автоматизация измерений переходных характеристик электрохимических источников тока с использованием потенциостата Р-2Х / Ю. С. Хованская, З. С. Хисматулина, Е. С. Денисов, Г. В. Никишина // Решетневские чтения : Материалы XXIV Международной научно-практической конференции: в 2 частях, Красноярск,

10–13 ноября 2020 года. Том Часть 2. – Красноярск: Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 2020. – С. 256-257.

А88. Никишин, Т. П. Микропроцессорная система обработки данных для диагностики водородных топливных элементов по релаксационным характеристикам / Т. П. Никишин, Е. С. Денисов, Ю. К. Евдокимов // Информационные технологии в электротехнике и электроэнергетике : материалы XII Всероссийской научно-технической конференции, Чебоксары, 05 июня 2020 года. – Чебоксары: ЧГУ имени И.Н. Ульянова, 2020. – С. 26-27.

А89. Никишин, Т. П. Автоматизированная установка для исследования релаксационных режимов работы водородного топливного элемента / Т. П. Никишин, Г. В. Тимергалина, Е. С. Денисов // Информационные технологии в электротехнике и электроэнергетике : материалы XI всероссийской научно-технической конференции , Чебоксары, 08 июня 2018 года. – Чебоксары: ЧГУ имени И.Н. Ульянова, 2018. – С. 422-424.

А90. Денисов, Е. С. Использование электрических флуктуаций для обнаружения неравномерного распределения токов в топливном элементе / Е. С. Денисов // Нигматуллинские чтения - 2018 : Тезисы докладов, Казань, 09–12 октября 2018 года / Международная научная конференция. Тезисы докладов. Том I. – Казань: Академия наук Республики Татарстан, 2018. – С. 173-175.

А91. Применение новых методов обработки сигналов для распознавания релаксационных режимов работы электрохимических источников энергии / Г.В. Тимергалина, Т.П. Никишин, Е.С. Денисов, Р.Р. Нигматуллин // Системы синхронизации, формирования и обработки сигналов. – 2017. – Т. 8, № 3. – С. 93-98.

А92. Метод диагностирования и прогнозирования работы водородного топливного элемента / Н. А. Адъютантов, Е. С. Денисов, Ю. К. Евдокимов [и др.] // Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики "АНТЭ-2015" : Международная научно-техническая конференция : Материалы конференции , Казань, 19–21 октября 2015 года. – Казань: Издательство "Бриг", 2015. – С. 599-602.

А93. Денисов, Е. С. Стенд с дистанционным доступом для исследования топливных элементов с протонообменной мембраной / Е. С. Денисов, Н. А. Адъютантов, А. Ш. Салахова // Проблемы и перспективы развития наукоемкого машиностроения: Международная НТК, Казань, 19–21 ноября 2013 года. – Казань: Казанский государственный университет, 2013. – С. 185-188.

А94. Денисов, Е.С. Диагностическая модель для разработки метода флуктуационно-

шумовой диагностики водородного топливного элемента / Е.С. Денисов, Ю.К. Евдокимов, С.А. Мартемьянов // Проблемы и перспективы развития наукоемкого машиностроения : Международная научно-техническая конференция, Казань, 19–21 ноября 2013 года. Казань: Казанский гос. ун-т. – 2013. – С. 188-190

А95. Денисов, Е. С. Флуктуационно-шумовая диагностика неравновесных режимов увлажнения мембранно-электродного узла топливного элемента с протоннообменной мембраной / Е. С. Денисов, Ю. К. Евдокимов, С. А. Мартемьянов // Проблемы и перспективы развития наукоемкого машиностроения : Международная научно-техническая конференция, Казань, 19–21 ноября 2013 года. – Казань: Казанский государственный университет, 2013. – С. 190-192.

А96. Евдокимов, Ю.К. Автоматизированная система электрошумовой диагностики водородного топливного элемента с протонообменной мембраной / Ю.К. Евдокимов, Е.С. Денисов // Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments: Сборник трудов 9-й междунар. научно-практ. конф-ции, Москва, 3-4 декабря 2010 г. – Москва: РУДН. 2010. – С. 371-373.

А97. Денисов, Е.С. Исследование диагностических свойств электрического шума водородного топливного элемента / Е.С. Денисов // Электроника и информационные технологии. – 2009. – №2(7).

А98. Евдокимов, Ю.К. СКВИД-устройства как инструмент для измерения сверхмалых сигналов наносистем / Ю.К. Евдокимов, Е.С. Денисов // Проблемы нелинейного анализа в инженерных системах. – 2008. – Т. 14, № 1(29). – С. 27-34.

А99. Денисов, Е.С. Инструментальные методы измерения спектральной плотности мощности шумового сигнала / Е.С. Денисов, Ю. К. Евдокимов // Методы и средства управления технологическими процессами: Материалы IV междунар. конференции, Саранск, 24-26 октября 2007 г. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та., 2007. – С. 60-66.

А100. Денисов, Е.С. Двухканальное измерение спектральной плотности мощности шумового сигнала / Е.С. Денисов // Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments: V – международная научно-практическая конференция, Москва, 17-18 Ноября 2006 г. – Москва: Российский университет дружбы народов, 2006. – С. 230-233.

А101. Денисов, Е.С. Двухканальное измерение спектральной плотности мощности шумового сигнала / Е.С. Денисов // XIV Туполевские чтения: Международная молодежная научная конференция: Материалы конференции, Казань, 10-11 ноября 2006 г. – Том V. – Казань: Изд-во Казан, гос. техн. ун-та, 2006. – С. 46-48.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективы развития мировой энергетик до 2050 года – декабрь 2021 года. / Лукойл [Электронный ресурс] – URL: https://lukoil.ru/FileSystem/9/ 570591.pdf (дата обращения 01.03.2023).

2. The Role of Hydrogen in Achieving Long Term Japanese Energy System Goals / A. Chaube, A. Chapman, Y. Shigetomi [et al.] // Energies, 2020. – Vol. 13. – P. 4539.

3. The National Hydrogen Strategy / [Электронный ресурс] // GermanFederal Ministry for Economic Affairs and Climate Action : [сайт]. – URL: https://www.bmwi.de/Redaktion/EN/Publikationen/Energie/the-national-hydrogen-strategy.pdf. (дата обращения: 05.03.2023).

4. Stratégie nationale pour le développement de l'hydrogène décarboné en France / 2020 [Электронный ресурс] // Gouvernement de la République française: [сайт]. – URL: https://minefi.hosting.augure.com/Augure_Minefi/r/ContenuEnLigne/Download?id=5C30E7B2-2092-4339-8B92-FE24984E8E42&filename=DP – Stratégie nationale pour le développement de l'hydrogène décarboné en France.pdf. (дата обращения: 05.03.2023).

5. Australia's National Hydrogen Strategy / [Электронный ресурс] // Australian Government: [сайт]. – URL: https://www.industry.gov.au/data-and-publications/australias-national-hydrogen-strategy. (дата обращения: 05.03.2023).

6. A Hydrogen Strategy for a Climate Neutral Europe. / [Электронный ресурс] // EU Commission: [сайт]. – URL: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/FS_20_1296. (дата обращения: 05.03.2023).

7. The US Clean Hydrogen Strategy and Roadmap / [Электронный ресурс] // Federal government of the United States: [сайт]. – URL: https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/clean-hydrogen-strategy-roadmap-at-a-glance.pdf (дата обращения: 05.05.2024).

8. Среднесрочные и долгосрочные планы развития водородной энергетики / [Электронный ресурс] National Development and Reform Commission // URL: https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/jd/zctj/202203/t20220323_1320046.html?code=&state=123 (дата обращения: 05.05.2024).

9. Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации: Распоряжение Правительства Российской Федерации, от 5 августа 2021 г. №2162-р. / [Электронный ресурс]. – URL: http://static.government.ru/media/files/5JFns1CDAKqYKzZ0mnRADAw2NqcVsexl.pdf (дата обращения: 05.03.2023).

10. The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition – A Technological and Geopolitical Perspective / M. Noussan, P.P. Raimondi, R. Scita, M. Hafner //

Sustainability. – 2020. – Vol. 13, №1. – P. 298.
11. Newborough, M.C.G. Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours / M.C.G. Newborough // Fuel Cells Bulletin. – 2020. – № 11. – P. 16-22.
12. Smit, M. Towards 40 000 hours of operation for Nedstack's FCS XXL PEM fuel cell stacks / M. Smit // Fuel Cells Bulletin. – 2014. – № 8. – P. 12-15.
13. Aspects of PEMFC degradation / S.F. Burlatsky, V. Atrazhev, N. Cipollini [et al.] // ECS Transactions. – 2006. – Vol. 1, №8. – P. 239-246.
14. Thermodynamic and economic study of PEMFC stack considering degradation characteristic / X. Chen, J. Xu, C. Yang [et al.] // Energy Conversion and Management, 2021. – Vol. 235. – P. 114016.
15. PEMFC for aeronautic applications: A review on the durability aspects / N. Dyantyi, A. Parsons, C. Sita, S. Pasupathi // Open Engineering. – 2017. – Vol. 7, №1. – P. 287-302.
16. Remaining useful life prediction of PEMFC systems under dynamic operating conditions / Z. Hua, Z. Zheng, E. Pahon [et al.] // Energy Conversion and Management. – 2021. – Vol. 231. – P. 113825.
17. Haseli, Y. Maximum conversion efficiency of hydrogen / Y. Haseli // International Journal of Hydrogen Energy, 2018. – Vol. 43, №18. – P. 9015-9021.
18. Barbir, F. PEM Fuel Cells. Theory and Practice. 2nd ed. / F. Barbir // Academic Press, 2012. – 444 pp.
19. Fuel Cell Systems for Maritime: A Review of Research Development, Commercial Products, Applications, and Perspectives / A.G. Elkafas, M. Rivarolo, E. Gadducci [et al.] // Processes. – 2023. – Vol. 11, № 1. – P. 97.
20. Madier, L. Contribution au développement d’outils de modélisation et de diagnostic des piles à combustible de type PEM: PhD-thesis / L. Madier // Poitiers: Universite de Poitiers, 2009.
21. Gottesfeld, S. Polymer Elecrtolyte fuel cells / S. Gottesfeld, T.A. Zawodzinski // Advances in Electrochemical Science and Engeneering. – New York: Wiley-VCH. – 1997. – P. 195-301.
22. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А. Б. Ярославцев, Ю. А. Добровольский, Н. С. Шаглаева [и др.] // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 3. – С. 191-220.
23. A review of membranes in proton exchange membrane fuel cells: Transport phenomena, performance and durability / M. Pan, C. Pan, C. Li, J. Zhao // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021. – Vol. 141. – P. 110771.

24. Recent advances in MOFs-based proton exchange membranes / Y.R. Liu, Y.Y. Chen, Q. Zhuang, G. Li // Coordination Chemistry Reviews. – 2022. – Vol. 471. – P. 214740.
25. Peighambardoust, S. J. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications / S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35, №17. – P. 9349-9384.
26. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов / Ю.А. Добровольский, Е.В. Волков, Ю.А. Писарева [и др.] // Российский химический журнал. – 2006. – Vol. L, №6. – С. 94-104.
27. Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells / J.S. Lee, N.D. Quan, J.M. Hwang [et al.] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2006. – Vol. 12, №2. – P. 175-183.
28. Recent progress in the development of composite membranes based on polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications / J. Escorihuela, J. Olvera-Mancilla, L. Alexandrova [et al.] // Polymers. – 2020. – Vol. 12, №9. – P. 1861.
29. Robert, M. Impact of degradation and aging on properties of PFSA membranes for fuel cells: PhD-thesis / M. Robert // Nancy: University of Lorraine, 2021.
30. Gierke, T.D. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies / T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1981. – Vol. 19, №11. – P. 1687-1704.
31. Тимонов, А.М. Твердые полимерные электролиты: структура, свойства и применение / А.М. Тимонов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 8. – С. 69-75.
32. High-resolution imaging of ion conductivity of Nafion membranes with electrochemical atomic force microscopy / R. Hiesgen, E. Aleksandrova, G. Meichsner [et al.] // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 55. – P. 423-429.
33. Development of Water Content Control System for Fuel Cell Hybrid Vehicles Based on AC Impedance / N. Kitamura, K. Manabe, Y. Nonobe, M. Kizaki // SAE 2010 World Congress & Exhibition. Detroit. 2010. – P. 1-7.
34. Electrochemical Impedance Spectra of Solid-oxide Fuel Cells and Polymer Membrane Fuel Cells / N. Wagner, W. Schnurnberger, B. Mueller, M. Lang // Electrochimica Acta. – 1988. – Vol. 43, №24. – P. 3785-3793.
35. Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability / R.L. Borup, A. Kusoglu, K.C. Neyerlin [et al.] // Current Opinion in Electrochemistry. – 2020. – Vol. 21. – P. 192-200.

36. Platinum alloy catalysts for oxygen reduction reaction: Advances, challenges and perspectives / D. Wu, X. Shen, Y. Pan [et al.] // ChemNanoMat. – 2020. – Vol. 6, №1. – P. 32-41.
37. Reduced graphene oxide-supported Pt-based catalysts for PEM fuel cells with enhanced activity and stability / I.V. Pushkareva, A.S. Pushkarev, V.N. Kalinichenko [et al.] // Catalysts. – 2021. – Vol. 11, №2. – P. 256.
38. Патент №2660900C1. Способ получения наноструктурированных платиноуглеродных катализаторов: № 2017120848: заявл. 15.06.2017: опубл. 11.07.2018 / К.С. Новикова, Е.В. Герасимова, Ю.А. Добровольский, Н.В. Смирнова; заявитель, патентообладатель Институт проблем химической физики Российской Академии наук (ИПХФ РАН). – 6 с.
39. Nanostructured Pt20/SiOx2/C Electrocatalysts for Water-Balance Stabilization in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell / D.D. Spasov, N.A. Ivanova, R.M. Mensharapov [et al.] // Nanobiotechnology Reports. – 2022. – Vol. 17, №3, P. 320–327.
40. On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells / S. Grigoriev, E.K. Lyutikova, V.N. Fateev, S. Martemianov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, №17. – P. 4438-4442.
41. Polyaromatic-terminated iron(ii) clathrochelates as electrocatalysts for efficient hydrogen production in water electrolysis cells with polymer electrolyte membrane / A.S. Pushkarev, I.V. Pushkareva, M.A. Solovyev [et al.] // Mendeleev Communications. – 2021. – Vol. 31, №1. – P. 20-23.
42. Биомиметические молекулярные анодные катализаторы на основе координационных бис (дифосфиновых) комплексов никеля для протонообменных мембранных топливных элементов / М. К. Кадиров, А. А. Карасик, Д. М. Кадиров [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71, № 7. – С. 1402-1409.
43. Brouzgou, A. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects / A. Brouzgou, S.Q. Song, P. Tsiakara // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – Vol. 127. – P. 371-388.
44. A Nickel-Based Pectin Metal-Organic Framework as a Hydrogen Oxidation Reaction Catalyst for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells / M.K. Kadirov, S.T. Minzanova, I.R. Nizameev [et al.] // ChemistrySelect. – 2019. – Vol. 16, №4. – P. 4731-4734.
45. On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells / S.A. Grigoriev, E.K. Lyutikova, S. Martemianov, V.N. Fateev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, №17. – P. 4438-4442.

46. Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: A review / N.F. Asri, T. Husaini, A.B. Sulong [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, №14. – P. 9135-9148.
47. Wang, H. Reviewing metallic PEMFC bipolar plates / H. Wang, J.A. Turner // Fuel Cells. – 2010. – Vol. 10, №4. – P. 510-519.
48. Mehta, V. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing / V. Mehta, J.S. Cooper // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 114, №1. – P. 32-53.
49. Planes, E. Polymer composites bipolar plates for PEMFCs / E. Planes, L. Flandin, N. Alberola // Energy Procedia. – 2012. – Vol. 20. – P. 311-323.
50. A review of composite bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells: Electrical properties and gas permeability / K.I. Jeong, J. Oh, S.A. Song [et al.] // Composite Structures. – 2021. – Vol. 262. – P. 113617.
51. Lee, J.H. Modeling fuel cell stack systems / J.H. Lee, T.R. Lalk // Journal of Power Sources. – 1998. – Vol. 73. – P. 229-241.
52. Degradations analysis and aging modeling for health assessment / M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel [et al.] // Reliability Engineering and System Safety. – 2016. – Vol. 148. – P. 78-95.
53. Degradation of polymer electrolyte membranes / A. Collier, H. Wang, X.Z. Yuan [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2006. – Vol. 31, № 13. – P. 1838-1854.
54. Gittleman, C.S. Membrane Durability: Physical and Chemical Degradation / C.S. Gittleman, F.D. Coms, Y.-H. Lai // Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation. – Academic Press, 2012. – P. 15-88.
55. Understanding the degradation of MEA in PEMFC: Definition of structural markers and comparison between laboratory and on-site ageing / G. De Moor, C. Bas, F. Lesage [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol. 120, № 6. – P. 3501-3510.
56. Mechanical degradation of proton exchange membrane during assembly and running processes in proton exchange membrane fuel cells with metallic bipolar plates / W. Liu, D. Qiu, L. Peng [et al.] // International Journal of Energy Research. – 2020. – Vol. 44, № 11. – P. 8622-8634.
57. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies / J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin [et al.] // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 184, № 1. – P. 104-119.
58. Giner-Sanz, J.J. Hydrogen crossover and internal short-circuit currents experimental characterization and modelling in a proton exchange membrane fuel cell / J.J. Giner-Sanz,

E.M. Ortega, V. Pérez-Herranz // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, №25. – P. 13206-13216.

59. An experimental study of the temperature, relative humidity and flow rate effects on the performances of a single PEMFC / S. Wasterlain, D. Candusso, D. Hissel [et al.] // Fundamentals & Developments of Fuel Cells (FDFC). Nancy, 2008. – P. 1-12.

60. Liu, D. Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile / D. Liu, S. Case // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 162, №1. – P. 521-531.

61. Degradation mechanism study of PTFE/Nafion membrane in MEA utilizing an accelerated degradation technique / T.-Ch. Jao, G.-B. Jung, Sh.-Ch. Kuo [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37, №18. – P. 13623-13630.

62. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells / M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake [et al.] // Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 51, № 26. – P. 5746-5753.

63. Darling, R.M. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs / R.M. Darling, J.P. Meyers // Journal of the Electrochemical Society. – 2003. – Vol. 150, №11. – P. A1523.

64. Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review / P.C. Okonkwo, O.O. Ige, P.C. Uzoma [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, №29. – P. 15850-15865.

65. Young, A.P. Characterizing the Structural Degradation in a PEMFC Cathode Catalyst Layer: Carbon Corrosion / A.P. Young, J. Stumper, E. Gyenge // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156, №8. – P. B913.

66. Yu, X. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst / X. Yu., S. Ye // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 172, №1. – P. 145-154.

67. Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications / K.A. Starz, E. Auer, T. Lehmann, R. Zuber // Journal of Power Sources. – 1999. – Vol. 84, №2. – P. 167-172.

68. Electrochemical durability of gas diffusion layer under simulated proton exchange membrane fuel cell conditions / G. Chen, H. Zhang, H. Ma, H. Zhong // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34, №19. – P. 8185-8192.

69. Schmittinger, W. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells / W. Schmittinger, A. Vahidi // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 180, №1. – P. 1-14.

70. A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells / W. Dai, H. Wang, X.Z. Yuan [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34, №23. – P. 9461-9478.
71. A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization / N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso [et al.] // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 183, №1. – P. 260-274.
72. Energy efficiency improvements by investigating the water flooding management on proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) / O.S. Ijaodola, Z. El-Hassan, E. Ogungbemi [et al.] // Energy. – 2019. – Vol. 179, P. 246-267.
73. Al-Baghdadi, M.A.S. Effect of operating parameters on the hygro–thermal stresses in proton exchange membranes of fuel cells / M.A.S. Al-Baghdadi, H.A.S. Al-Janabi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, №17. – P. 4510-4522.
74. Van Nguyen, T. A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks / T. Van Nguyen, M.W. Knobbe // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 114, №1. – P. 70-79.
75. Improvement of water management in air-breathing and air-blowing PEMFC at low temperature using hydrophilic silica nano-particles / U.H. Jung, S.U. Jeong, K.T. Park [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, № 17. – P. 4459-4465.
76. Active water managment for PEM fuel cell / S. Litster, C.R. Buie, T. Fabian [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 2007. – Vol. 154, №10. – P. B1049.
77. Behavior of PEMFC in starvation / Z. Liu, L. Yang, Z. Mao [et al.] // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 157, №1, P. 166-176.
78. Whiteley, M. Simulation of polymer electrolyte membrane fuel cell degradation using an integrated Petri Net and 0D model / M. Whiteley, S. Dunnett, L Jackson // Reliability Engineering and System Safety. – 2020. – Vol. 196. – P. 106741.
79. Kosters, L. Safety considerations and time constant determined extended / L. Kosters, X. Gao // CEAS Aeronautical Journal. – 2021. – Vol. 12. – P. 767-775.
80. Experimental investigation on voltage response characteristics of hydrogen-oxygen proton exchange membrane fuel cells under gas starvation / K. Meng, B. Chen, H. Zhou [et al.] // Energy Conversion and Management. – 2022. – Vol. 268. – P. 115973.
81. O'Hayre, R.P. Fuel cell fundamentals 3rd ed. / R.P. O'Hayre, S. Cha, W. Colella, F.B. Prinz // John Wiley & Sons, 2016. – 608 pp.
82. Hoogers, G. Fuel cell technology handbook / G. Hoogers // CRC Press, 2002. – 376 pp.
83. Cooper, K.R. Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells / K.R. Cooper // Scribner Associates, 2005. – 119 pp.

84. Dicks, A. Fuel Cell Systems Explained. 3rd ed. / A. Dicks, D.A.J. Rand // John Wiley & Sons Ltd., 2018. – 496 pp.
85. Ilie, V. A. Contribution à l'optimisation des AMEs et au développement des métrologies spécifiques pour les piles à combustible PEMFC st SAMFC: PhD-Thesis // Poitiers: University of Poitiers, 2010.
86. Electrochemical characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells and polarization curve analysis / M. Mohsin, R. Raza, M. Mohsin-ul-Mulk, V. Hacker // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45. – P. 24093-24107.
87. Weng, F.-B. Experimental investigation of PEM fuel cell aging under current cycling using segmented fuel cell / F.-B. Weng, Ch.-Y. Hsu, Ch.-W. Li // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – P. 3664-3675.
88. Development of new test instruments and protocols for the diagnostic of fuel cell stacks / S. Wasterlain, D. Candusso, F. Harel [et al.] // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 5325-5333.
89. Pahon, E. A review of accelerated stress tests dedicated to proton exchange membrane fuel cells – Part I: Fuel cell component level / E. Pahon, D. Hissel, N.A. Yousfi-Steiner // Journal of Power Sources. – 2022. – Vol. 546. – P. 231895.
90. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques / J. Wu, X.Z. Yuan, H. Wang [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33. – P. 1735-1746.
91. Ticianelli, E.A. Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells / E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, S. Srinivasan // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1988. – Vol. 251, №2. – P. 275-295.
92. Low-cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells: Performance in single cells and Ballard stacks / T.R. Ralph, G.A. Hards, J.E. Keating [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144, №11. – P. 3845-3857.
93. Потенциометрические и вольтамперометрические методы исследования и анализа: учебно-методическое пособие / Н. А. Малахова, А. В. Ивойлова, Н. Н. Малышева [и др.]. – Екатеринбург: УрФУ, 2019. – 160 с.
94. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces / H.N. Dinh, X.M. Ren, F.H. Garzon [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2000. – Vol. 491, №1-2. – P. 222-233.
95. Investigation of reactant transport within a polymer electrolyte fuel cell using localised CO stripping voltammetry and adsorption transients / D.J.L. Brett, S. Atkins, N.P. Brandon

[et al.] // Journal of Power Sources. – 2004. – Vol. 133, №2. – P. 205-213.
96. Rubio, M.A. Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption / M.A. Rubio, A. Urquia, S. Dormido // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 171, №2. – P. 670-677.
97. Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack / T. Mennola, M. Mikkola, M. Noponen [et al.] // Journal of Power Sources. – 2002. – Vol. 112. – P. 261-272.
98. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of electron transport and recombination in ZnO nanorod dye-sensitized solar cells / C. He, Z. Zheng, H.L. Tang [et al.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – P. 10322-10325.
99. Electrochemical impedance spectroscopy / Sh. Wang, J. Zhang, O. Gharbi [et al.] // Nature Review Methods Primers. – 2021. – Vol. 1. – P. 41.
100. Brett, Ch.M.A. Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Characterisation and Application of Modified Electrodes for Electrochemical Sensors and Biosensors / Ch.M.A. Brett // Molecules. – 2022. – Vol. 27, №5. – P. 1497.
101. Pajkossy, T. Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies / T. Pajkossy, R. Jurczakowski // Current Opinion in Electrochemistry. – 2017. – Vol. 1. – P. 53-58.
102. Wide bandwidth cell impedance spectroscopy based on digital auto balancing bridge method / N. Li, H. Xu, Zh. Zhou [et al.] // 2011 IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference (BioCAS), San Diego, CA, USA. San Diego, CA, USA, 2011. – P. 53-56.
103. A high-speed bioelectrical impedance spectroscopy system based on the digital auto-balancing bridge method / N. Li, H. Xu, W. Wang [et al.] // Measurement Science and Technology. – 2013. – Vol. 24, №6. – P. 065701.
104. Agilent Impedance Measurement Handbook. A guide to measurement technology and techniques. 4th ed. // Agilent Technologies Inc., 2009. – 140 pp.
105. Poprukov, G.S. Optimization of the perturbation signal for electrochemical impedance / G.S. Poprukov, R.N. Schnidler // Review of Scientific Instruments. – 1993. – Vol. 64. – P. 3111-3115.
106. An EIS alternative for impedance measurement of a high temperature PEM fuel cell stack based on current pulse injection / Jeppesen C., Araya S.S., Sahlin S.L. [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, №24. – P. 15851-15860.
107. Boškoski, P. Fast Electrochemical Impedance Spectroscopy: As a Statistical Condition Monitoring Tool / P. Boškoski, A. Debenjak, B.M. Boshkoska // Springer, 2017. – 96 pp.
108. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis – A review / X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, J. Zhang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – P. 4365-4380.
109. Condition Monitoring and Fault Diagnosis of PEMFC Systems / C. Shou, C. Yan,

J. Chen [et al.] // 2019 Chinese Automation Congress (CAC). Hangzhou, China, 2019. – 22-24 Nov. 2019. – P. 4787-4791.

110. Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells / H. Schichlein, A.C. Muller, M. Voigts [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2002. – Vol. 32. – P. 875-882.

111. Анализ спектров электрохимического импеданса литиевого электрода с использованием функции распределения времен релаксации / Д.В. Колосницын, Д.А. Осипова, Е.В. Кузьмина [и др.] // Электрохимия. – 2023. – Т. 59, №7. – С. 417-430.

112. Asghari, S. Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy / Asghari S., Mokmeli A., Samavati M. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, №17. – P. 9283-9290.

113. Денисов, Е.С. Нелинейная и линейная электрические модели водородного топливного элемента и идентификация его параметров / Е.С. Денисов // Нелинейный мир. – 2008. – Т. 6, № 8. – С. 81-85.

114. Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters / S. Chevalier, D. Trichet, B. Auvity [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38, №26. – P. 11609-11618.

115. 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, Y.J. Wang [et al.] // Journal of Power Sources. – 2020. – Vol. 468. – P. 228361.

116. EIS measurements in the diagnosis of the environment within a PEMFC stack / S. Rodat, S. Sailler, F. Druart [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry, 2010. – Vol. 40, №5. – P. 911-920.

117. Guarino, A. Automatic features extraction of faults in PEM fuel cells by a Siamese artificial neural network / A. Guarino, G. Spagnuolo // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, №70. – P. 34854-34866.

118. Fault diagnosis of PEMFC based on the AC voltage response and 1D convolutional neural network / S. Zhou, T. Tranter, T.P. Neville [et al.] // Cell Reports Physical Science. – 2022. – Vol. 3, №9. – P. 101052.

119. Model predictive control for electrochemical impedance spectroscopy measurement of fuel cells based on neural network optimization / L. Zhang, Z. Zhou, Q. Chen [et al.] // IEEE Transactions on Transportation Electrification, 2019. – Vol. 5, №2. – P. 524-534.

120. A fast fuel cell parametric identification approach based on machine learning inverse

models / A. Guarino, R. Trinchero, F. Canavero, G. Spagnuolo // Energy, 2022. – Vol. 239. – P. 122140.
121. Букун, Н.Г. Импеданс твердоэлектролитных систем (обзор) / Н.Г. Букун, А.Е. Укше // Электрохимия. – 2009. – Vol. 45, №1. – P. 13-27.
122. Reconstruction of relaxation time distribution from linear electrochemical impedance spectroscopy / Y. Zhang, Y. Chen, M. Ya, F. Chen // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 283, № 464-477. – 2015.
123. Dion, F. The use of regularization methods in the deconvolution of underlying distributions in electrochemical processes / F. Dion, A. Lasia // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1999. – Vol. 475. – P. 28-37.
124. Study of the impact of water management on the performance of PEMFC commercial stacks by impedance spectroscopy / P. Moçotéguy, B. Ludwig, D. Beretta, T. Pedersen // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, №33. – P. 16724-16737.
125. On-line fault diagnosis for proton exchange membrane fuel cells based on a fast electrochemical impedance spectroscopy measurement / H. Lu, J. Chen, Ch. Yan, H. Liu // Journal of Power Sources. – 2019. – Vol. 430. – P. 233-243.
126. Nusev, G. Fast Impedance Measurement of Li-ion Battery Using Discrete Random Binary Excitation and Wavelet Transform / G. Nusev, M. Gaberščček, P. Boškoski // IEEE Access. – 2021. – Vol. 9. – P. 46152-46165.
127. Munjal, R. Embedded wideband measurement system for fast impedance spectroscopy using undersampling / R. Munjal, F. Wendler, O. Kanoun // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 2019. – Vol. 69, №6. – P. 3461-3469.
128. Suresh, R. Rapid impedance spectroscopy using dual phase shifted chirp signals for electrochemical applications / R. Suresh, S. Swaminathan, R. Rengaswamy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, №17. – P. 10536-10548.
129. Patent Number: 6,103,409. Date of Patent: Aug. 15, 2000. Fuel cell flooding detection and correction. Inventors: A. DiPierno Bosco, M.H. Fronk, H. Falls: General Motors Corporation, Detroit, Mich.
130. A review on water fault diagnosis of PEMFC associated with the pressure drop / P. Pei, Y. Li, H. Xu, Z. Wu // Applied Energy. – 2016. – Vol. 173. – P. 366-385.
131. Experimental validation of two-phase pressure drop multiplier as a diagnostic tool for characterizing PEM fuel cell performance / R. Banerjee, D. Howe, V. Mejia, S.G. Kandlikar // International Journal of Hydrogen Energy, 2014. – Vol. 39. – P. 17791-17801.
132. Barbir, F. Pressure drop as a diagnostic tool for PEM fuel cells / F. Barbir, A. Husar, R.

Venkataraman // Electrochemical Society Fall Meeting. San Francisco, 2001. – P. 3221-3228.
133. He, W. Diagnostic tool to detect electrode flooding in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells / W. He, G. Lin, T.V. Nguyen // AlChE Journal. – 2003. – Vol. 49. – P. 3221-3228.
134. Water distribution measurement for a PEMFC through neutron radiography / Y.-S. Chen, H. Peng, D.S. Hussey [et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 170. – P. 376-386.
135. Fishman, Z. Microscale tomography investigations of heterogeneous porosity distributions of PEMFC GDLs / Z. Fishman, J. Hinebaugh, A. Bazylak // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 157, №11. – P. B1643.
136. Star, A.G. FIB-SEM Tomography Connects Microstructure to Corrosion-Induced Performance Loss in PEMFC Cathodes / A.G. Star, Th.F. Fuller // Journal of the Electrochemical Society. – 2017. – Vol. 164, №9. – P. F901.
137. Visualization of water accumulation in micro porous layers in polymer electrolyte membrane fuel cells using synchrotron phase contrast tomography / S.S. Alrwashdeh, A.M. Al-Falahat, H. Markotter, I. Manke // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2022. – Vol. 6. – P. 100260.
138. Observation of flooding-induced performance enhancement in PEMFCs / H. Choi, J. Kim, O. Kwan [et al.] // Internation Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – P. 6259-6268.
139. Visualization of water transport in a transparent PEMFC. International Journal of Hydrogen Energy / Z. Zhan, C. Wang, W. Fu, M. Pan // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37, №1. – P. 1094-1105.
140. Efficient fault diagnosis of proton exchange membrane fuel cell using external magnetic field measurement / Zh. Liu, Y. Sun, L. Mao [et al.] // Energy Conversion and Management. – 2022. – Vol. 266. – P. 115809.
141. SQUID detection of magnetic fields produced by chemical reactions / J.R. Claycomb, M. Nersesyan, D. Luss, J.H. Miller // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. – Vol. 11. – P. 863-866.
142. Nondestructive testing of PEM fuel cells / J.R. Claycomb, A. Brazdeikis, M. Le [et al.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2003. – Vol. 13, №2. – P. 211-214.
143. Евдокимов, Ю.К. СКВИД-устройства как инструмент для измерения сверхмалых сигналов наносистем / Ю.К. Евдокимов, Е.С. Денисов // Проблемы нелинейного анализа в инженерных системах. – 2008. – Т. 14, № 1(29). – С. 27-34.
144. Евдокимов, Ю. К. Электрический шум водородного топливного элемента и исследование его диагностических свойств / Ю.К. Евдокимов, С.А. Мартемьянов, Е.С.

Денисов // Нелинейный мир. – 2009. – Т. 7, № 9. – С. 706-712.
145. 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.
146. Шиндор, О.В. Прогнозирование режимов работы водородного топливного элемента на основе вейвлет-анализа / О.В. Шиндор, Е.С. Денисов, Ю.К. Евдокимов // Нелинейный мир. – 2011. – Т. 9, № 12. – С. 813-817.
147. Денисов, Е.С. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2011617357 (21.09.2011). Программное обеспечение автоматизированной системы флуктуационно-шумовой диагностики топливного элемента. / Е.С. Денисов , Ю.К. Евдокимов. – №2011617357, Заявл. 21.07.2011.
148. Денисов, Е.С. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ №2011617356 (21.09.2011). Программа оценки оптимальной величины порога для целей флуктуационно-шумовой диагностики водородного топливного элемента. / Е.С. Денисов , Ю.К. Евдокимов. – №2011617356, Заявл. 21.07.2011.
149. Денисов, Е.С. Методы фрактальной геометрии и фрактальных процессов в задачах анализа и диагностики сложных систем / Е.С. Денисов, Д.В. Шахтурин, Ю.К. Евдокимов // Фракталы и дробные операторы. – Казань: Фэн, 2010. – С. 191-251.
150. Евдокимов, Ю.К. Фрактальный анализ флуктуаций и статистической динамики для количественной оценки сложных систем / Ю.К. Евдокимов, Е.С. Денисов, Д.В. Шахтурин // Динамические явления в сложных системах. Казань: Изд-во МОН РТ. – 2011. – С. 103-126.
151. Денисов, Е.С. Исследование диагностических свойств электрического шума водородного топливного элемента / Е.С. Денисов // Электроника и информационные технологии. – 2009. – №2(7).
152. First results on PEMFC diagnosis by electrochemical noise / B. Legros, P.-X. Thivel, Y. Bultel, R.P. Nogueira // Electrochemistry Communications. – 2011. – Vol. 13, №12. – P. 1514-1516.
153. Proton exchange membrane fuel cell diagnosis by spectral characterization of the electrochemical noise / R. Maiza, A. Dib, A. Thomas, S. Martemianov // Journal of Power Sources. – 2017. – Vol. 342. – P. 553-561.
154. Statistical short-time analysis of electrochemical noise generated within a proton exchange membrane fuel cell / R. Maizia, A. Dib, A. Thomas, S. Martemianov // Journal of

Solid State Electrochemistry. – 2018. – Vol. 22, №6. – P. 1649-1660.
155. Electrochemical noise diagnostics of PEM fuel cell stack for micro-cogeneration application / S. Martemianov, A. Thomas, A. Gervex [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2021. – Vol. 25, №12. – P. 2835-2847.
156. Diagnostic tools for PEMFCs: from conception to implementation / C. Cadet, S. Jemei, F. Druart, D. Hissel // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 10613-10626.
157. An analysis of fluidic voltage statistical correlation for a diagnosis of PEM fuel cell flooding / S. Giurgea, R. Tirnovan, D. Hissel, R. Outbib // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38, №11. – P. 4689-4696.
158. Proton exchange membrane fuel cell failure mode early diagnosis with wavelet analysis of electrochemical noise / M.A. Rubio, K. Bethune, A. Urquia, J. St-Pierre // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, №33. – P. 14991-15001.
159. Failure mode diagnosis in proton exchange membrane fuel cells using local electrochemical noise / M.A. Rubio, D.G. Sanchez, P. Gazdzicki [et al.] // Journal of Power Sources. – 2022. – Vol. 541. – P. 231582.
160. Flicker noise spectroscopy in the analysis of electrochemical noise of hydrogen-air PEM fuel cell during its degradation / E.A. Astafev, A.E. Ukshe, R.A. Manzhos [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38, №11. – P. 4689-4696.
161. Astafev, E.A. The model of electrochemical noise of a hydrogen-air fuel cell / E.A. Astafev, A.E. Ukshe, Y.A. Dobrovolsky // Journal of the Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165, №9. – P. F604.
162. 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, №6. – P. 1839-1849.
163. Electrochemical Noise Measurement and Analysis of Hydrogen-air PEM Fuel Cell / E.A. Astafev, Y.A. Dobrovolsky, A.E. Ukshe, R.A. Manzhos, B.M. Grafov // Journal of Advanced Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 6, №3, P. 1000162.
164. Assessment of Fuel Cells' State of Health by Low-Frequency Noise Measurements / A. Szewczyk, Ł. Gaweł, K. Darowicki, J. Smulko // Energies. – 2021. – Vol. 14, №24. – P. 8340.
165. Mao, L. Fault Diagnosis of Practical Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cell System with Data-driven Approaches / L. Mao, L. Jackson, S. Dunnett // Fuel cells, 2017. – Vol. 17, №2. – P. 247-258.

166. Johnson, J.B. The Schottky Effect in Low Frequency Circuits / J.B. Johnson // Physical Review. – 1925. – Vol. 26, №1. – P. 71-85.
167. Schottky, W. Small-Shot Effect and Flicker Effect / W. Schottky // Physical Review. – 1926. – Vol. 28, №1. – P. 74-103.
168. Ван дер Зил, А. Шумы при измерениях – М.: Мир, 1979. – 296 с.
169. Пряников, В.С. Прогнозирование отказов полупроводниковых приборов. – М.: Энергия, 1978. – 112 с.
170. Лукьянчикова, Н.Б. Флуктуационные явления в полупроводниках и полупроводниковых приборах. – М.: Радио и связь, 1990. – 296 с.
171. Коган, Ш.М. Низкочастотный токовый шум со спектром типа 1/f в твердых телах // Успехи физических наук. – 1985. –Т. 145, №. 2. – С. 285-328.
172. Коган, Ш. М. Электронный шум и флуктуации в твердых телах / Ш. М. Коган. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 365 с. – ISBN 978-5-9221-1106-5. – EDN UGLISB.
173. Claeys, C. Noise as a diagnostic tool for semiconductor material and device characterization / C. Claeys, E. Simoen // Journal of the Electrochemical Society. – 1998. – Vol. 145, № 6. – P. 2058-2067. – DOI 10.1149/1.1838597.
174. Noise diagnostics of graphene interconnects for atomic-scale electronics / L. Pósa, Z. Balogh, D. Krisztián [et al.] // npj 2D Materials and Applications. – 2021. – Vol. 5, № 1. – P. 57.
175. Litvinov, V. G. Complex method of diagnostics of diode-like quantum well heterostructures with use of low frequency noise spectroscopy / V. G. Litvinov, A. V. Ermachikhin, N. B. Rybin [et al.] // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2015. – Vol. 9, № 6. – P. 756-761.
176. Vandamme, L. K. J. Noise as a Diagnostic Tool for Quality and Reliability of Electronic Devices / L. K. J. Vandamme // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1994. – Vol. 41, № 11. – P. 2176-2187.
177. Bertocci, U. Noise resistance applied to corrosion measurement: II. Experimental tests / U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144, № 37. – P. 37-43.
178. Bertocci, U. Noise resistance applied to corrosion measurements: I. Theoretical analysis // U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet [et al.] // Journal of the Electrochemical society. – 1997. – Vol. 144, № 31. – P. 31-37.
179. Астафьев, М. Г. Исследование электрохимических шумов литиевого электрода в органических электролитах методом корреляционных функций / М. Г. Астафьев, Л.

С. Каневский, Б. М. Графов // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 586-594.
180. Martinet, S. Application of electrochemical noise analysis to the study of batteries: state-of-charge determination and overcharge detection / S. Martinet, R. Durand, P. Ozil et al. // Journal of Power Sources. – 1999. – Vol. 83, № 1-2. – P. 93-99.
181. Коттис, Р.А. Источники электрохимических шумов в корродирующих системах / Р.А. Коттис // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 557-566.
182. Tyagai, V.A. Electrochemical noise of iodine reduction on a cadmium sulfide surface / V.A. Tyagai, N.B. Lukyanchikova // Surface Science. – 1968. – Vol. 12. – P. 331-340.
183. Martemianov, S. New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries / S. Martemianov, N. Adiutantov, F. Maillard et al. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2015. – Vol. 19, № 9. – P. 2803-2810.
184. Astafev, E.A. The measurement of electrochemical noise of a Li-ion battery during charge-discharge cycling / E.A. Astafev // Measurement. – 2020. – Vol. 154. – P. 107492.
185. Czernichowski, A. Spectral and electrical diagnostics of gliding arc / A. Czernichowski, H. Nassar, A. Ranaivosoloarimanana et al. // Acta Physica Polonica A. – 1996. – Vol. 89, № 5-6. – P. 595-603.
186. Ван дер Зил, А. Шум. Источники, описание, измерение / А. Ван дер Зил. – М.: Советское радио, 1973. – С. 228.
187. Nyquist, H. Thermal agitation of electric charge in conductors / H. Nyquist // Physical Review – 1928. – Vol. 32, № 1. – P. 110-113.
188. Johnson, J. Thermal Agitation of Electricity in Conductors / J. Johnson // Nature – 1927. – Vol. 119. – P. 50-51.
189. Tew, W. L. Johnson Noise Thermometry near the Zinc Freezing Point Using Resistance-Based Scaling / W. L. Tew, J. R. Labenski, S.W. Nam et al. // International Journal of Thermophysics – 2007. – Vol. 28, № 2. – P. 629–645.
190. Bentley, R.E. Handbook of temperature measurement: Volume 1, Temperature and Humidity Measurement / R.E. Bentley. – Springer Science & Business Media, 1998. – P. 223.
191. Schottky, W. Über spontane Stromschwankungen in verschiedenen Elektrizitätsleitern / W. Schottky //Annalen der Physik Thermophysics. – 1918. – Vol. 362, № 23. – P. 541-567.
192. Jevtić, M. M. Noise as a diagnostic and prediction tool in reliability physics / M. M. Jevtić // Microelectronics Reliability – 1995. – Vol. 35, № 2. – P. 455-477.
193. Tjapkin, D. A. On the small-signal equivalent circuit of p-n junctions in the condition of finite carriers multiplication / D. A. Tjapkin, M. M. Jevtić // Solid-State Electronics –

1980. – Vol. 23, № 2. – P. 133-138.
194. McIntyre, R. J. Multiplication noise in uniform avalanche diodes / R. J. McIntyre // IEEE Transactions on Electron Devices – 1966. – Vol. ED-13, № 1. – P.164-168.
195. Букингем, М. Шумы в электронных приборах и системах / М. Букиншем – М.: Мир, 1986. – С. 399.
196. Wong, H. Low-frequency noise study in electron devices: Review and update / H. Wong // Microelectronics Reliability. – 2003. – Vol. 43, № 4. – P. 585-599.
197. McWhorter, A.L. 1/f Noise and germanium surface properties. Semiconductor surface physics ed. / A. L. McWhorter // In: Semiconductor surface physics. Philadelphia: University of Philadelphia Press. – 1957. – P. 207-228.
198. Hooge, F.N. 1/f noise is no surface effect / F. N. Hooge// Physics Letters A. – 1969. – Vol. 29A, № 3. – P. 139-140.
199. Жигальский, Г.П. Неравновесный 1/f □-шум в проводящих пленках и контактах / Г. П. Жигальский // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173, № 5. – С. 465-490.
200. Бочков, Г.Н. Новое в исследованиях 1/f-шума / Г. Н. Бочков, Ю. Е. Кузовлев // Успехи физических наук. – 1983. – Т. 141, № 1. – С. 151-176.
201. Жигальский, Г.П. Шум вида 1/f и нелинейные эффекты в тонких металлических пленках / Г.П. Жигальский // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 6. – С. 623-648.
202. Kleinpenning, T.G.M. Low-frequency noise in Schottky barrier diodes / T.G.M. Kleinpenning // Solid-State Electronics. – 1979. – Vol. 22, No 2. – P. 121-128.
203. Hooge, F. N. 1/f-noise in continuous thin gold films / Hooge F.N., Hoppenbrouwers A.M.H. // Physica. – 1969. – Vol. 45, № 3. – P. 386-392.
204. Pelz, J. Dependence of 1/f-noise on defect induced in copper films by electron irradiation / J. Pelz, J. Clarke // Physical Review Letters. – 1985. – Vol. 55, № 7. – P. 738-741.
205. Ebenhard, J.W. Temperature dependence of 1/f noise in silver and copper / J.W. Ebenhard, P.M. Horn // Physical Review Letters. – 1977. – Vol. 39, № 10. – P. 643-646.
206. Fleetwood, D.M. Direct link between 1/f noise and defects in metal films / D.M. Fleetwood, N. Giordano // Physical Review B. – 1985. – Vol. 31, № 2. – P. 1157-1160.
207. Pavelka, J. Noise and transport characterisation of tantalum capacitors / J. Pavelka, J. Sikula, P. Vasina et al. // Microelectronics Reliability. – 2002. – Vol. 42. – P. 841-847.
208. Vandamme, L.K.J. Specific contact resistance and noise in contacts of thin layers / L.K. J. Vandamme, A. Douib // Solid State Electronics. – 1982. – Vol. 25, № 11. – P. 1125-1127.
209. Vandamme, L.K.J. On the calculation of 1/f noise of contacts / L.K.J. Vandamme //

Journal of Applied Physics. – 1976. – Vol. 11. – P. 89-96.
210. Hsu, S. T. Surface-state related 1/f noise in p-n junction and MOS transistors / S. T. Hsu, D. J. Fitzgerald, A. S. Grove // Applied Physics Letters. – 1968. – Vol. 12, № 9. – P. 287-289.
211. Grove, A. S. Surface effect on p-n junctions: Characteristics of surface space-charge regions under non-equilibrium conditions / A. S. Grove, D. Fitgerald // Solid-State Electronics. – 1966. – Vol. 9, № 8. – P. 783-806.
212. Kim, V. D. Noise spectral density as a diagnostic tool for reability of p-n junction / V. D. Kim, R. P. Misra // IEEE Transactions on Reliability. – 1969. – Vol. 18, № 4. – P. 197-200.
213. Sullivan, A. T. Measurement and selection of low noise avalanche diodes / A. T. Sullivan // Radio and Electronic Engineer. – 1971. – Vol. 41, № 10. – P. 471-474.
214. Lukyanchikova, N.B. New «universal» relation concerning 1/f noise / N.B. Lukyanchikova // Physics Letters A. – 1993. – Vol. 180, № 3. – P. 285-288.
215. Simoen, E. On the relationship between the bulk recombination lifetime and the excess 1/f noise in silicon / E. Simoen, J. Vanhellemont, C. Claeys// Solid State Communications. – 1996. – Vol. 98, № 11. – P. 961-963.
216. Vandamme, L.K.J. Noise as a diagnostic tool for quality and reliability of electronic devices / L.K.J. Vandamme // IEEE Transactions on Electron Devices – 1994. – Vol. 41, № 11. – P. 2174-2187.
217. Electrical noise of laser diodes measured over a wide range of bias current / X.Y. Chen, A. Pedersen, O. G. Helleso, A.D. van Rheenen // Microelectronics Reliability. – 2000. – Vol. 40, № 11. – P. 1925-1928.
218. Взрывной и 1/f шум в светоизлучающих диодах на квантовых точках / А. В. Беляков. М.Ю. Перов, А.В. Якимов, Л.К.Дж. Фандамме // Известия вузов: Радиофизика. – 2006. – Vol. XLIX, № 5. – 437-447.
219. Van der Ziel, A. Low-frequency noise predicts when a transistor will fail / A. Van der Ziel, H. Tong // Electronics. – 1966. – Vol. 39. – P. 95-97.
220. Stoisiek, M. Origin of 1/f noise in bipolar transistors / M. Stoisiek, D. Wolf // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1980. – Vol. 27, № 9. – P. 1753-1757.
221. Kleinpenning, T.G.M. Low-frequency noise in modern bipolar transistors: impact of intrinsic transistor and parasitic series resistances / T.G.M. Kleinpenning // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1994. – Vol. 41, № 11. – P. 1981-1991.
222. Zhuang, Y. Correlation between 1/f noise and long-term instability in silicon bipolar devices / Y. Zhuang, Q. Sun // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1991. – Vol. 38, № 11. – P. 2540-2547.

223. Khobare, S.K. Noise measurement analysis of NPN-transistors after gamma irradiation – An investigation for reliability / S.K. Khobare // Microelectronics Reliability. – 1981. – Vol. 21, № 2. – P. 221-224.
224. Mihaila, M. 1/f, g-r, and burst noise induced by emmiter-edge dislocations in bipolar transistors / M. Mihaila, K. Amberiadis, A. Van der Ziel // Solid-State Electronics. – 1984. – Vol. 27, № 7. – P. 675-676.
225. Stojadinović, N. D. Effect of accelerated temperature testing on the low-frequency noise of the planar npn transistors / N. D. Stojadinović // Microelectronics Reliability. – 1983. – Vol. 23, № 5. – P. 899-901.
226. Impact of polysilicon emitter interfacial layer engeneering on the 1/f noise of bipolar transistors / E. Simoen, S. Decoutere, A. Cuthbertson [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1996. – Vol. 43, № 12. – P. 2261-2268.
227. Reduction of 1/f noise in polysilicon emitter bipolar transistors / N. Siabi-Shahrivar, W. Redman-White, P. Ashburn, H.A. Kemhadjian // Solid-State Electronics – 1995. – Vol. 38, № 2. – P. 389-400.
228. Deen, M.J. Low frequency noise in polysilicon-emitter bipolar junction transistors / Deen M.J., Ilowski J., Yang P. // Journal of Applied Physics – 1995. – Vol. 77. – P. 6278-6288.
229. Dai, Y. A dynamic noise measurement technique used to estimate activation energies for failure mechanisms of a transistor / Y. Dai // Microelectronics Reliability. – 1993. – Vol. 33, № 15. – P. 2207-2215.
230. Карба, Л.П. О выборе шумовых параметров для прогнозирования отказов транзисторов / Л.П. Карба, Н.Н. Ульман // Электронная техника. Сер. – 1978. – Vol. 8. – P. 14-19.
231. Surya, C. Theory and experiment on the 1/f γ noise in p-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistors at low drain bias / C. Surya, T. Y. Hsiang // Physical Review B. – 1986. – Vol. 33, № 7. – P. 4898-4905.
232. Celik-Butler, Z. Spectral dependence of 1/*f*γ noise on gate bias in n-MOSFETS / Z. Celik-Butler, T. Y. Hsiang //Solid-State Electronics. – 1987. – Vol. 30, № 4. – P. 419-423.
233. Vandamme, L. K. J. Gate current 1/f noise in GaAs MESFET's / L. K. J. Vandamme et al. //IEEE Transactions on Electron Devices. – 1988. – Vol. 35, № 7. – P. 1071-1075.
234. Back-gate induced random telegraph signal noise in fully-depleted silicon-on-insulator nMOSFETs / E. Simoen, U. Magmusson, J. Vermeiren, C. Claeys // Solid-State Electronics. – 1993. – Vol. 36, № 11. – P. 1593-1596.

235. Kolarova, R. Low frequency noise in thin gate oxide MOSFETs / R. Kolarova, T. Skotnicki, J.A. Chroboczek // Microelectronics Reliability. – 2001. – Vol. 41. – P. 579- 585.
236. Simoen, E. Random telegraph signal noise: A probe for hot-carrier degradation effects in submicrometer MOSFET's? / E. Simoen, B. Dierickx, C. Claeys // Microelectronic Engineering. – 1992. – Vol. 19. – № 1-4. – P. 605-608.
237. Simoen, E. The low-frequency noise behaviour of silicon-on-insulator technologies / E. Simoen, C. Claeys // Solid-State Electronics. – 1996. – Vol. 39, № 7. – P. 949-960.
238. Simoen, E. Alternative random telegraph signal mechanisms in silicon-on-insulator MOS transistors / E. Simoen, C. Claeys // Microelectronic Engineering. – 1993. – Vol. 62, № 8. – P. 876-878.
239. Discrete resistance switching in submicrometer silicon inversion layers: individual interface traps and low-frequency (1/f) noise / K.S. Ralls, W.J. Skocpol, L.D. Jackel [et al.] // Physical Review Letters. – 1984. – Vol. 52, № 3. – P. 228-231.
240. Kirton, M. J. Noise in solid-state microstructures: A new perspective on individual defects, interface states and low-frequency (1/f) noise / M. J. Kirton, M. J. Uren // Advances in Physics. – 1989. – Vol. 38, № 4. – P. 367-468.
241. Xiaosong, L. 1/f noise in MOSFET as a diagnostic tool / L. Xiaosong, L.K.J. Vandamme // Solid-State Electronics. – 1992. – Vol. 35, № 10. – P. 1477-1481.
242. 1/f noise in MOSFETs at low drain bias / J. Peransin, P. Vignaud, D. Rigaud [et al.] // IEEE Transaction on Electron Devices. – 1990. – Vol. 37, № 10. – P. 2250-2253.
243. Jones, B.K. Excess noise as an indicator of digital integrated circuit reliability / B.K. Jones, Y.Z. Xu // Microelectronics reliability. – 1991. – Vol. 31, № 2-3. – P. 351-361.
244. Jones, B.K. Electrical measurements as performance indicators of electromigration / B.K. Jones, Y.Z. Xu, T.C. Denton // Quality and Reliability Engineering International. – 1994. – Vol. 10, № 4. – P. 315-318.
245. Guo, J. The excess noise in integrated circuit interconnects before and after electromigration damage / J. Guo, B. K. Jones, G. Trefan // Microelectronics Reliability. – 1999 – Vol. 39, № 11. – P. 1677-1690.
246. Dai, Y. Analog circuit fault diagnosis based on noise measurement / Y. Dai, J. Xu // Microelectronics Reliability. – 1999. – Vol. 39, № 11. – P. 1293-1298.
247. Yiqi, Z. 1/f noise as a prediction of long-term instability in integrated operational amplifiers / Z. Yiqi, S. Qing // Microelectronics Reliability. – 1996. – Vol. 36. – P. 189-193.
248. Тягай, В. А. Равновесные флуктуации в электрохимических процессах / В. А. Тягай, Н. Б. Лукьянчикова // Электрохимия. – 1967. – Т. 3. – №. 3. – С. 316-322.

249. Iverson, W. P. Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys / W. P. Iverson // Journal of Electrochemical Society. – 1966. – Vol. 115. – P. 617-618.
250. Measuring atmospheric corrosion with electrochemical noise: A review of contemporary methods / C. Ma, Z. Wang, Y. Behnamian [et al.] // Measurement. – 2019. – Vol. 138. – P. 54-79.
251. Cottis, R. A. Electrochemical noise for corrosion monitoring / R. A. Cottis // Techniques for Corrosion Monitoring. – 2021. – P. 99-122.
252. Searson, P.C. Analysis of electrochemical noise generated by corroding electrodes under open-circuit condition / P.C. Searson, J.L. Dawson // Journal of the Electrochemical Society. – 1988. – Vol. 135, № 8. – P. 1908-1915.
253. Mansfeld, F. Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media / F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu // Electrochimica Acta. – 2001. – Vol. 46, № 24-25. – P. 3651-3664.
254. Legat, A. Chaotic analysis of electrochemical noise measured on stainless steel / A. Legat, V. Doleček // Journal of the Electrochemical Society. – 1995. – Vol. 142. – P. 1851-1858.
255. Uruchurtu, J.C. Noise analysis of pure allumimum under different pitting conditions / J. C. Uruchurtu, J. L. Dawson // Corrosion. – 1987. – Vol. 43, № 1. – P. 19-26.
256. Liu, L. Pitting mechanism on an austenite stainless steel nanocrystalline coating investigated by electrochemical noise and in-situ AFM analysis / L. Liu, Y. Li, F. Wang // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 54, № 2. – P. 768-780.
257. In-situ monitoring of pitting corrosion of AZ31 magnesium alloy by combining electrochemical noise and acoustic emission techniques / Z. Zhang, Zh. Zhao, P. Bai [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 878. – P. 160334.
258. Effect of compressive stress on cavitation erosion-corrosion behavior of nickel-aluminum bronze alloy / Zh. Qin, X. Li, D.-H. Xia [et al.] // Ultrasonics Sonochemistry. – 2022. – Vol. 89. – P. 106143.
259. Newman, R. C. Correlation of acoustic and electrochemical noise in the stress-corrosion cracking of a-brass / R. C. Newman, K. Sieradzki // Scripta Metallurgica. – 1983. – Vol. 17. – P. 661-664.
260. Electrochemical noise of stress corrosion cracking of P110 tubing steel in sulphur-containing downhole annular fluid / J.Yu, D. Zhang, R. Pan, Z. Dong // Acta Metallurgica Sinica – 2018. – Vol. 54, № 10, – P. 1399-1407.
261. Алекперов, С. А. Температурная зависимость шума 1/f в InSb / Алекперов С.А., Гусейнов Н.Я., Каджар Ч.О. [и др.] // Физика и техника полупроводников. –

1986. – Т. 20. – №. 8. – С. 1549-1551.
262. Пархутик, В. П. Информационная сущность шума: новые данные по электрохимии кремния / В. П. Пархутик, С. Ф. Тимашев // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – №. 11. – С. 1378-1394.
263. Тимашев, С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических потоков в распределенных динамических диссипативных системах / С.Ф. Тимашев // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – №. 10. – С. 1900-1908.
264. Тимашев, С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – С. 248.
265. Тимашев, С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия как "прибор" для индивидуальной медицины будущего / С.Ф. Тимашев, С.А. Демин, О.Ю. Панищев [и др.] // Ученые записки казанского университета. Физико-математические науки. – 2012. – Т. 154, № 4. – С. 161-177.
266. Тимашев, С.Ф. Информационная значимость хаотических сигналов: фликкер-шумовая спектроскопия и ее приложения / С.Ф. Тимашев// Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 5. – Р. 480-524.
267. Тимашев, С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических временных рядов динамических переменных и проблема отношения "сигнал-шум" / С.Ф. Тимашев, Г.В. Встовский // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 2. – Р. 156-169.
268. Timashev, S.F. Review of flicker noise spectroscopy in electrochemistry / S.F. Timashev, Y.S. Polyakov // Fluctuation and Noise Letters. – 2007. – Vol. 7. – P. R15-R47.
269. Flicker Noise Spectroscopy in the Analysis of Electrochemical Noise of Hydrogen-air PEM Fuel Cell During its Degradation / E.A. Astafev, A.E. Ukshe, R.A. Manzhos [et al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2017. – Vol. 12. – P. 1742-1754.
270. Grafov, B.M. Noise characterization of surface processes of the Li/organic electrolyte interface / B. M. Grafov, L. S. Kanevskii, M. G Astafiev // Journal of Applied Electrochemistry. – 2005. – Vol. 35. – P. 1271-1276.
271. Astafev, E.A. Measurement of electrochemical noise of a Li/MnO2 primary lithium battery / E.A. Astafev, A.E. Ukshe, Y.A. Dobrovolsky // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – Vol. 22, № 11. – P. 3597-3606.
272. Electrochemical noise (EN) technique: review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research / I. B. Obot, I.B. Onyeachu, A. Zeino [et al.] // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2019. – Vol. 33, № 13. – P. 1453-1496.

273. Cottis, R. A. The significance of electrochemical noise measurement on asymmetric electrodes / R. A. Cottis // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 7585-7589.
274. Gabrielli, C. Fluctuation of concentration overpotential generated at gas-evolving electrodes / C. Gabrielli, F. Huet, R. P. Nogueira // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50, № 18. – P. 3726-3736.
275. Hodgson, D. R. Application of electrochemical noise and in situ microscopy to the study of bubble evolution on chlorine evolving anodes / D. R. Hodgson // Electrochimica Acta. – 1996. – Vol. 41, № 4. – P. 605-609.
276. Kanevskii, L. S. The Noise Diagnostics of Organic Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries / L. S. Kanevskii, B. M. Grafov, M. G. Astafiev // AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 2005 – Vol. 780, № 1. – P. 647-650.
277. Шумовая диагностика промышленных литиево-ионных аккумуляторов с использованием моментов высокого порядка / С.А. Мартемьянов, Ф. Майяр, А. Тома, П. Лагонот // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – №. 12. – С. 1259-1268.
278. Uzundal, C.B. A method for voltage noise measurement and its application to primary batteries / C.B. Uzundal, B. Ulgut // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165, № 11. – P. A2557.
279. Karaoğlu, G. Electrochemical noise analysis in batteries / G. Karaoğlu, G. Hatipoğlu, B. Ulgut // Electrochimica Acta. – 2022. – Vol. 435. – P. 141343.
280. Smulko, J. Methods of trend removal in electrochemical noise data – Overview / J. Smulko, L. Lentka // Measurement. – 2019. – Vol. 131. – P. 569-581.
281. Детрендирование и другие особенности обработки данных при измерении электрохимических шумов / Е.А. Астафьев, А.Е. Укше, Л.С. Леонова, Р.А. Манжос // Электрохимия. – 2018. – Т. 54. – №. 8S. – С. 48-58.
282. Time–frequency methods for trend removal in electrochemical noise data / A.M. Homborg, T. Tinga, X. Zhang [et al.] // Electrochimica Acta. – 2012. – Vol. 70. – P. 199-209.
283. Nigmatullin, R.R. Fluctuation-noise spectroscopy and a “universal” fitting function of amplitudes of random sequences / R.R. Nigmatullin, G. Smith // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2003. – Vol. 320. – P. 291-317.
284. Astafev, E. Electrochemical noise measurement methodologies of chemical power sources / E. Astafev // Instrumentation Science & Technology. – 2019. – Vol. 47. – P. 233-247.
285. Astafev, E.A. Wide frequency band electrochemical noise measurement and analysis of a Li/SOCl2 primary battery / E.A. Astafev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2019. – Vol. 23. – P. 389-396.

286. Astafev, E. A. Electrochemical noise of a Li-ion battery: measurement and spectral analysis // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2019. – Vol. 23. – P. 1145-1153.
287. Астафьев, Е. А. Измерение и анализ электрохимических шумов литий-ионного аккумулятора // Электрохимия. – 2019. – Т. 55. – №. 6. – С. 654-662.
288. Astafev, E. A. State-of-charge determination of Li/SOCl2 primary battery by means of electrochemical noise measurement // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2019. – Vol. 23, № 5. – P. 1493-1504.
289. Astafev, E. A. Electrochemical noise measurement of a lithium iron(II) phosphate (LiFePO4) rechargeable battery // Instrumentation Science and Technology. – 2020. – Vol. 48, № 1. – P. 75-85.
290. Astafev, E. A. Relaxation electrochemical noise of Li/SOCl2 and Li/MnO2 primary batteries / E. A. Astafev, Yu. A. Dobrovolsky // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2019. – Vol. 23. – P. 3319-3328.
291. Астафьев, Е.А. Электрохимические шумы химических источников тока : специальность 02.00.05 «Электрохимия» : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Астафьев Евгений Андреевич, 2020. – 323 с.
292. Roberge, P.R. Voltage noise measurements on sealed lead-acid batteries / P.R. Roberge, R. Beaudoin // Journal of Power Sources. – 1989. – Vol. 27, №2. – P. 177-186.
293. In Situ Optical Diagnostics for Measurements of Water Vapor Partial Pressure in a PEM Fuel Cell / S. Basu, H. Xu, M.W. Renfro, B.M. Cetegen // Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage– 2006. – Vol. 3, № 1. – P. 1-7.
294. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II: Physical/chemical methods / J. Wu, X.Z. Yuan, H. Wang [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33, № 6. – P. 1747-1757.
295. Diagnosis of PEM fuel cell stack based on magnetic fields measurements / T. Hamaz, C. Cadet, F. Druart, G. Cauffet // IFAC Proceedings Volumes. – 2014. – Vol. 47, № 3. – P. 11482-11487.
296. A segmented cell approach for studying the effects of serpentine flow field parameters on PEMFC current distribution / T. V. Reshetenko, G. Bender, K. Bethune, R. Rocheleau // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 88. – P. 571-579.
297. Experimental Investigation on Local Behaviors of PEMFC with Segmented Cell / Y. Cong, Y. Gao, K. Li [et al.] // Automotive Innovation. – 2021. – Vol. 4. – P. 165-175.
298. Influence of the dwell time in the polarization hysteresis of polymer electrolyte membrane fuel cells / A. Iranzo, S.J. Navas, J. Pino [et al.] // Electrochimica Acta. – 2022.

– Vol. 426. – P. 140809.
299. On-line fault diagnosis for proton exchange membrane fuel cells based on a fast electrochemical impedance spectroscopy measurement / H. Lu, J. Chen, C. Yan, H. Liu // Journal of Power Sources. – 2019. – Vol. 430. – P. 233-243.
300. Fast time domain identification of electrochemical systems at low frequencies using fractional modeling / A. Nasser-Eddine, B. Huard, J.D. Gabano [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – Vol. 862. – P. 113957.
301. A two steps method for electrochemical impedance modeling using fractional order system in time and frequency domains / A. Nasser-Eddine, B. Huard, J.D. Gabano, Th. Poinot // Control Engineering Practice. – 2019. – Vol. 86. – P. 96-104.
302. Denisov, E. Lithium battery transient response as a diagnostic tool / E. Denisov, R. Nigmatullin, Yu. Evdokimov [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2018. – Vol. 47, № 8. – P. 4493-4501.
303. Евдокимов, Ю.К. Автоматизированные системы измерения, контроля и управления РЭС: Учебное пособие / Ю.К. Евдокимов. – Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 1999. – 52 с.
304. Марпл, С.Л. Цифровой спектральный анализ и его приложения / С.Л. Марпл. – М.: Мир, 1990. – 584 с.
305. Cadzow, J.A. Spectral estimation: An overdetermined rational model equation approach / J.A. Cadzow // Proceedings of the IEEE. – 1982. – Vol. 70. – P. 907-939.
306. Nigmatullin, R.R. Is it possible to replace the probability distribution function describing a random process by the Prony's spectrum? / R.R. Nigmatullin // Journal of Applied Nonlinear Dynamics. – 2012. – Vol. 1, № 2. – P. 173-194.
307. Pisarenko, V.F. On the Estimation of Spectra by Means of Non-linear Functions of the Covariance Matrix / V.F. Pisarenko // Geophysical Journal International. – 1972. – Vol. 28, № 5. – P. 511-531.
308. Бендат, Дж. Прикладной анализ случайных данных / Дж. Бендат, А. Пирсол. – М.: Мир., 1989. – 540 с.
309. Bartlett, M.S. On the theoretical specification and sampling properties of autocorrelated time-series / M.S. Bartlett // Supplement to the Journal of the Royal Statistical Society. – 1946. – Vol. 8. – P. 27-41.
310. Bartlet, M.S. Smoothing periodograms from time series with continuous spectra / M.S. Bartlet // Nature. – 1948. – Vol. 161. – P. 686-687.
311. Welch, P.D. The use of fast Fourier transform for estimation of power spectra: a

method based on time averaging over short, modified periodograms / P.D. Welch // IEEE Transactions on Audio Electroacoustics. – 1967. – № AU-15. – P. 70-73.

312. Шиндор, О.В. Исследование диагностических возможностей вейвлет-преобразования / О.В. Шиндор, Е.С. Денисов, Ю.К. Евдокимов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2013. – № 4. – P. 120-124.

313. Electrochemical Noise as a Diagnostic Tool for PEMFC / E.S. Denisov, Yu.K. Evdokimov, N. Adiutantov [et al.] // Fuel Cells. – 2017. – Vol. 17, № 2. – P. 225-237.

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

315. Евдокимов, Ю.К. Электрические модели границы одномерного электрода с электролитом и их приложение в измерении потоков и массопереноса / Ю. К. Евдокимов, Р.Ш. Нигматуллин // Тепло- и массообмен в химической технологии. Межвуз. сб. научных трудов. – 1991. – С. 77-88.

316. Евдокимов, Ю.К. Распределенный электрохимический датчик основы и применение в измерении потоков / Ю.К. Евдокимов // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 1. – С. 13-16.

317. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая Школа, 1987. – 295 с.

318. Macdonald, J. R. Superionic conductors / J. R Macdonald, G. D. Mahan, W. L. Roth – N.Y.: Plenium press, 1976. – 81 pp.

319. Sluyters-Rehbach, M. Electroanalytical chemistry: A series of advances / M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters – N.Y.: Dekker, 1970. – 128 pp.

320. Евдокимов, Ю. К.. Распределенные измерительные среды : специальность 05.13.05 «Элементы и устройства вычислительной техники и систем управления : диссертация на соискание ученой степени доктора технических / Евдокимов Юрий Кириллович, 1995. – 328 с.

321. Покрывайло, Н. Электродиффузионная диагностика течений в суспензиях и полимерных растворах. / Н. Покрывайло, О. Вайн, Н. Д. Ковалевская. – Минск: Наука и техника, 1988. – 230 с.

322. Электродиффузионный метод исследования локальной структуры турбулентных течений / Никоряков В.Е., Бурдуков А.П., Кошинский О.Н. [и др]. – Новосибирск: СО АН СССР, ИТФ, 1986. – 247 с.

323. Электрохимические методы исследования процессов переноса в жидкостях / Р.Ш. Нигматуллин, Б.А. Кадер, В.С. Крылов [и др.] // Успехи химии. – 1975. – Т. 44, №. 11. – С. 2008-2034.
324. Electrodiffusion Diagnostics of Flows. Proc. 3rd Intern. Workshop. /Ed. C.Deslouis, B.Tribollet. – Paris-Dourdan: CNRS publ. – 1993. – 450 pp.
325. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова [и др.]. – М.: Сов. Радио, 1993. – 336 с.
326. Графов, Б. М. Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах/ Б. М. Графов, С. А. Мартемьянов, Л. Н. Некрасов. – М.: Наука, 1990. – 450 с.
327. Графов, Б. М. Электрохимические цепи переменного тока / Б.М. Графов, Е.А. Укше. – М.: Наука, 1973. – 128 с.
328. Литвиненко, О.Н. Теория неоднородных линий и их применение в радиотехнике / О.Н. Литвиненко, В.И. Сошников – М.: Сов. радио. – 1964. – 536 с.
329. Каганов, З.Г. Электрические цепи с распределенными параметрами и цепные схемы. – Энергоатомиздат, 1990. – 247 с.
330. Pajkossy, T. Diffusion to fractal surfaces – II. Verification of theory / T. Pajkossy, L. Nyikos // Electrochimica Acta. – 1989. – Vol. 34, № 2. – P. 171-179.
331. Diffusion to fractal surfaces IV. The case of the rotating disc electrode of fractal surface / L. Nyikos, T. Pajkossy, A. Borosy [et al.] // Electrochimica Acta – 1990. – Vol. 35, № 9. – P. 1423-1424.
332. Electrochemical parameter estimation in operating proton exchange membrane fuel cells / M. A. Rubio, A. Urquia, R. Kuhn, S. Dormido // Journal of Power Sources – 2008. – Vol. 183, № 1. – P. 118-125.
333. Performance and instabilities of proton exchange membrane fuel cells / J. J. A. Kadjo, J. P. Garnier, J. P. Maye [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry – 2006. – Vol. 42, № 5. – P. 467-475.
334. Денисов, Е. С. Стенд с дистанционным доступом для исследования топливных элементов с протонообменной мембраной / Е. С. Денисов, Н. А. Адъютантов, А. Ш. Салахова // Проблемы и перспективы развития наукоемкого машиностроения: Международная НТК, Казань, 19–21 ноября 2013 года. – Казань: Казанский государственный университет, 2013. – С. 185-188.
335. Денисов, Е.С. Флуктуационно-шумовая диагностика и контроль водородного топливного элемента с протонообменной мембраной: специальность 05.11.13 «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий»:

диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Денисов Евгений Сергеевич. – Казань, 2012. – 227 с.
336. Астафьев, М.Г. Релаксационные спектры импеданса Варбурга и элементов постоянной фазы / М. Г. Астафьев // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – С. 306-317.
337. Вяселев, М.Р. Оптимальный синтез многозвенных неоднородных резистивно-емкостных цепей, моделирующих обобщенный импеданс Варбурга / М.Р. Вяселев, Д.В. Глебов // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – №. 2. – С. 219-223.
338. Секушин, Н.А. Эквивалентная схема импеданса Варбурга / Н.А. Секушин // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 7. – С. 889-894.
339. Секушин, Н.А. Моделирование конечного диффузионного импеданса RC-двухполюсником / Н.А. Секушин // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – С. 121-125.
340. Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications. / X. Z. Yuan, Ch. Song, H. Wang, J. Zhang. – London : Springer, 2010. – 420 c.
341. Dynamic modeling and experimental analysis of PEMFCs: A comparative study / A. Saadi, M. Becherif, D. Hissel, H.S. Ramadan // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, №2. – P. 1544-1557.
342. Wang, H. A review of DC/DC converter-based electrochemical impedance spectroscopy for fuel cell electric vehicles / H. Wang, A. Gaillard, D. Hissel // Renewable Energy. – 2019. – Vol. 141. – P. 124-138.
343. New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data / D. Klotz, M. Schönleber, J. P. Schmidt, E. Ivers-Tiffée // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 56, №24. – P. 8763-8769.
344. Alavi, S.M. Time-domain fitting of battery electrochemical impedance models / S.M. Alavi, C.R. Birkl, D.A. Howey // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 288. – P. 345-352.
345. A modified-electrochemical impedance spectroscopy-based multi-time-scale fractional-order model for lithium-ion batteries / H. Ruan, B. Sun, J. Jiang [et al.] // Electrochimica Acta. – 2021. – Vol. 394 – P. 139066.
346. 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.
347. Никишина, Г.В. Диагностика электрохимических источников тока на основе анализа переходных процессов, вызванных изменениями нагрузки / Г.В. Никишина, Е.С. Денисов // Вестник Казанского государственного технического

университета им. А.Н. Туполева. – 2021. – Т. 77, № 2. – С. 74-81.
348. Multi-Sine EIS for Early Detection of PEMFC Failure Modes / P. Fortin, M. R. Gerhardt, O. Ulleberg [et al.] // Frontiers in Energy Research. – 2022. – Vol. 10. – P. 855985.
349. Wang, H. Online electrochemical impedance spectroscopy detection integrated with step-up converter for fuel cell electric vehicle / H. Wang, A. Gaillard, D. Hissel // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, №2. – P. 1110-1121.
350. Denisov, E. Electrochemical Power Sources Relaxations Related with Step-like Load Variation / E. Denisov, G. Nikishina, A. Demidov // Proceedings - 2020 Ural Symposium on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology, USBEREIT 2020, Yekaterinburg, 14–15 May 2020. – Yekaterinburg, 2020. – P. 230-233.
351. Денисов, Е.С. Малосигнальная электрическая модель твердополимерного водородного топливного элемента / Е.С. Денисов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 3(49). – С. 152-158.
352. Classified Foster and Cauer circuits for the choice of a model / P. Lagonotte, F. Soulier, A. Thomas, S. Martemianov // Advances in Theoretical & Computational Physics. – 2022. – Vol. 5, №1. – P. 324-331.
353. Вяселев, М.Р. Оптимальный синтез дробно-операторных цифровых фильтров / М.Р. Вяселев, Е.Ф. Базлов, В.А. Романов // Проблемы и перспективы развития наукоемкого машиностроения : Международная научно-техническая конференция, Казань, 19–21 ноября 2013 года. – Казань: Казанский государственный университет, 2013. – С. 52-53.
354. Fluctuation-Noise Model for PEM Fuel Cell / E.S. Denisov, A.S. Salakhova, N.A. Adiutantov, Y.K. Evdokimov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering : 1, Hyderabad, 03–04 July 2017. – Hyderabad, 2017. – P. 012110.
355. Оценка диагностических свойств электрического шума водородного топливного элемента / Е.С. Денисов, А.Ш. Салахова, Н. А. Адъютантов, Ю.К. Евдокимов // Нелинейный мир. – 2017. – Т. 15, № 1. – С. 71-77.
356. 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 November 2012. – Ufa, 2013. – P. 87870E.
357. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020662997 РФ. Программа оценки частотных характеристик импеданса электрохимической системы по переходным характеристикам : № 2020619142 : заявл. 10.08.2020 : опубл. 21.10.2020 / Е.С. Денисов, Г.В. Никишина ; заявитель КНИТУ-КАИ. – 1 с.

358. Nigmatullin, R. Detection of quasi-periodic processes in repeated measurements: New approach for the fitting and clusterization of different data / R. Nigmatullin, R. Rakhmatullin // Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. – 2014. – Vol. 19, №12. – P. 4080-4093.

359. Nigmatullin, R. R. NAFASS: Fluctuation spectroscopy and the Prony spectrum for description of multi-frequency signals in complex systems / R.R. Nigmatullin, I.A. Gubaidullin // Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. – 2018. – Vol. 56. – P. 252-269.

360. Денисов, Е.С. Оценка влияния собственных шумов измерительной аппаратуры при измерении импеданса водородных топливных элементов на основе широкополосных зондирующих сигналов / Е.С. Денисов, К.В. Коньков, Г. В. Никишина // Южно-Сибирский научный вестник. – 2024. – №2 (54). – С. 33-39.

361. Никишина, Г. В. Метод релаксационного динамического контроля литиевых источников тока в рабочем режиме : специальность 22.80.00 : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Никишина Гузель Венеровна (Научный руководитель: Денисов Е.С.). – Казань, 2022. – 169 с.

362. Denisov, E. Automated Excitation Signal Generation System for Time-Domain Impedance Spectroscopy / E. Denisov, G. Nikishina, A. Demidov // Proceedings - 2019 Ural Symposium on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology, USBEREIT 2019, Yekaterinburg, 25–26 April 2019. – Yekaterinburg: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2019. – P. 328-331.

363. Application of new signal processing methods for electrochemical power source relaxation modes detection / G. Timergalina, T. Nikishin, E.S. Denisov, R.R. Nigmatullin // 2017 Systems of Signal Synchronization, Generating and Processing in Telecommunications, SINKHROINFO 2017, Kazan, 03–04 July 2017. – Kazan, 2017. – P. 7997561.

364. 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, №15. – P. 377-382.

365. Frequential identification of an electrochemical cell impedance using fractional modeling / A. Nasser-Eddine, B. Huard, J. D. Gabano [et al.] // IFAC-PapersOnLine. – 2018. – Vol. 51, №15. – P. 802-807.

366. Никишин, Т.П. Релаксационные процессы батарей твердополимерных водородных топливных элементов и оценка их диагностических свойств / Т.П.

Никишин, Е.С. Денисов, Н.А. Адъютантов // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2020. – № 7. – С. 1-12.
367. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020610350 Российская Федерация. Программное обеспечение модуля формирования зондирующего сигнала для систем диагностики электрохимических источников тока по переходным характеристикам : № 2019665628 : заявл. 02.12.2019 : опубл. 13.01.2020 / А.М. Демидов, Е.С. Денисов, Г.В. Никишина ; заявитель ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ». – 1 с.
368. Автоматизация измерений переходных характеристик электрохимических источников тока с использованием потенциостата Р-2Х / Ю. С. Хованская, З. С. Хисматулина, Е. С. Денисов, Г. В. Никишина // Решетневские чтения : Материалы XXIV Международной научно-практической конференции: в 2 частях, Красноярск, 10–13 ноября 2020 года. Том Часть 2. – Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 2020. – С. 256-257.
369. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023613458 Российская Федерация. Программа для автоматизированных измерений электрического импеданса : № 2023612455 : заявл. 13.02.2023 : опубл. 15.02.2023 / Е.С. Денисов, И.Д. Шафигуллин ; заявитель КНИТУ-КАИ. – 1 с.
370. Comparative study on the proton conductivity of perfluorosulfonic and polybenzimidazole based polymer electrolyte membranes / S.G. Avramov, E. Lefterova, H. Penchev [et al.] // Bulgarian Chemical Communications. – 2016. – Vol. 48. – P. 43-50.
371. Increased sensitivity when testing linear circuits using transient response analysis / D. Taylor, T.I. Pritchard, I.C. Butler, P.S.A. Evans // Analog Integrated Circuits and Signal Processing. – 1995. – Vol. 8. – P. 201-208.
372. Гоноровский, И.С. Радиотехнические цепи и сигналы: Учебник для вузов. / И.С. Гоноровский. – Москва : Радио и связь, 1986. – 512 с.
373. Патент на полезную модель № 66526 U1 РФ, МПК G01M 15/00. Стенд для исследования рабочих процессов двигателя внутреннего сгорания в динамических режимах : заявл. 02.05.2007 : опубл. 10.09.2007 / А.К. Юлдашев, Ю.К. Евдокимов, С.А. Синицкий [и др.]; заявитель Казанский государственный аграрный университет. – 18 с.
374. Федоров, Д.Г. Определение средней силы удара для разрушения структурных элементов зерна гречихи / Д.Г. Федоров, А.В. Дмитриев, Е.С. Денисов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2017. – № 2(148). – С. 151-155.

375. Волков, Ю.В. Системы технического диагностирования, автоматического управления и защиты: Учебное пособие. Часть 1. / Ю.В. Волков. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПб ГУПТД, 2019. – 115 с.
376. Vanadium redox flow batteries diagnostics adapted for telecommunication application / E. Denisov, A. Salakhova, A. Poudyal [et al.] // International Congress on Ultra Modern Telecommunications and Control Systems and Workshops : 6, St. Petersburg, 06–08 October 2014. – St. Petersburg, 2015. – P. 165-168.
377. Comparison of Several Methods for Determining the Internal Resistance of Lithium Ion Cells / H.-G. Schweiger, O. Obeidi, O. Komesker [et al.] // Sensors. – 2010. – Vol. 10, №6. – P. 5604-5625.
378. Применение новых методов обработки сигналов для распознавания релаксационных режимов работы электрохимических источников энергии / Г.В. Тимергалина, Т.П. Никишин, Е.С. Денисов, Р.Р. Нигматуллин // Системы синхронизации, формирования и обработки сигналов. – 2017. – Т. 8, № 3. – С. 93-98.
379. Kumar, V.G. Electrode impedance parameters and internal resistance of a sealed nickel/metal-hydride cell / V. G. Kumar, N. Munichandraiah, A. K. Shukla // Journal of Power Sources. – 1996. – Vol. 63, №2. – P. 203-208.
380. Analysis of a nanofilm of the mercaptophenyl diazonium modified gold electrode within new statistical parameters / R. R. Nigmatullin, D. Baleanu, E. Dinç [et al.] // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. – 2010. – Vol. 7, №3. – P. 562-570.
381. Stress-induced traps in multilayered structures / M. L. Ciurea, S. Lazanu, I. Stavarache [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 109, №1. – P. 013717-6.
382. Мэтьюз, Дж. Математические методы в физике / Дж. Мэтьюз, Р. Уокер ; пер. с англ. В. П. Крайнова. – Москва : Атомиздат, 1972. – 392 с.
383. Johnson, V. H. Temperature-dependent battery models for high-power lithium-ion batteries / V. H. Johnson, A. A. Pesaran, T. Sack // 17th Annual Electric Vehicle Symposium. – Montreal, Canada. October 15-18, 2000. – P. 1-14.
384. Rahmoun, A. Modelling of Li-ion batteries using equivalent circuit diagrams / A. Rahmoun, H. Biechl // Przeglad elektrotechniczny. – 2012. – Vol. 88, №7b. – P. 152-156.
385. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 for Li-ion Batteries / L. Wang, J. Zhao, X. He [et al.] // International Journal of Electrochemcal Science. – 2012. – Vol. 7. – P. 345-353.

386. Babu, G. Synthesis and Surface Modification of LiCo1/3Ni1/3Mn1/3O2 for Lithium Battery Applications / G. Babu, N. Kalaiselvi, D. Bhuvaneswari // Journal of Electronic Materials. – 2014. – Vol. 43. – P. 1062-1070.
387. Zhu, J. Cycling Effect on Morphological and Interfacial Properties of RuO2 Anode Film in Thin-Film Lithium Ion Microbatteries / J. Zhu, K. Zeng, L. Lu // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – Vol. 44. – P. 26-34.
388. Zhang, Ya. Cycling degradation of an automotive LiFePO4 lithium-ion battery / Ya. Zhang, Ch.-Y. Wang, X. Tang // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 1513-1520.
389. Tran, M-K. Sensor fault detection and isolation for degrading lithium-ion batteries in electric vehicles using parameter estimation with recursive least squares / M-K. Tran, M. Fowler // Batteries. – 2020. – Vol. 6, №1. – P. 1-16.
390. Diagnosis method for Li-ion battery fault based on an adaptive unscented Kalman filter / C. Zheng, Y. Ge, Z. Chen [et al.] // Energies. – 2017. – Vol. 10, №11. – P. 1810.
391. Comparative research on RC equivalent circuit models for lithium-ion batteries of electric vehicles / L. Zhang, H. Peng, Z. Ning [et al.] // Applied Sciences. – 2017. – Vol. 7, №10. – P. 1002.
392. 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.
393. Оценка импеданса водородных топливных элементов с применением вейвлет-анализа / Е. С. Денисов, Ю.К. Евдокимов, О.В. Шиндор, Коньков К.В. // Контроль. Диагностика. – 2025. – Т. 28, № 4. – С. 13-22.
394. Denisov, E. Electrochemical Power Sources Relaxations Related with Step-like Load Variation / E. Denisov, G. Nikishina, A. Demidov // Proceedings - 2020 Ural Symposium on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology, USBEREIT 2020, Yekaterinburg, 14–15 May 2020. – Yekaterinburg, 2020. – P. 230-233.
395. Eniliev, R. Automated system for lithium-ion batteries study based on relaxation processes analysis / R. Eniliev, E. Denisov, G. Nikishina // 2022 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE 2022. – Kazan, 2022. – P. 153-156.
396. A comprehensive study on the degradation of lithium-ion batteries during calendar ageing: The internal resistance increase / D.-I. Stroe, M. Swierczynski, S. K. Kær, R. Teodorescu // 2016 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), 18-22

September 2016. – Milwaukee, WI, USA, 2016. – P. 1-7.
397. Determination of Optimal Indicators Based on Statistical Analysis for the State of Health Estimation of a Lithium-Ion Battery / G. Shi, S. Chen, H. Yuan [et al.] // Frontiers in Energy Research. – 2021. – Vol. 9. – P. 690266.
398. Денисов, Е.С. Сигналы, шумы и флуктуации в электрохимических системах как сложных объектах фрактальной структуры / Е.С. Денисов // Фрактальная радиоэлектроника. В 2 т. Т. 2. Распределенные измерительные среды и системы. Фрактальная обработка сигналов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2024. – С. 379-447.
399. Voltage instability in a simulated fuel cell stack correlated to cathode water accumulation / J. Owejan, T. Trabold, J. Gagliardo [et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 171, №2. – P. 626-633.
400. Kadjo, A. Caractérisation et contribution à l'optimisation des performances électriques des PEMFC: PhD-Thesis / A. Kadjo. – L'Universite de Poitiers. – Poitiers, 2006.
401. Евдокимов, Ю.К. Методы фрактальной геометрии и фрактальных процессов в задачах анализа и диагностики сложных систем / Ю.К. Евдокимов, Е.С. Денисов, Д.В. Шахтурин // Фракталы и дробные операторы. – Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2010. – Разд. 3 – С. 191-251.
402. Денисов, Е.С. Корреляционный измеритель спектральных характеристик случайных сигналов / Е.С. Денисов // XII Туполевские чтения : материалы конф., Казань, 10–11 нояб. 2004 года. – Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та. 2004. – С. 97-99.
403. Денисов, Е.С. Двухканальное измерение спектральной плотности мощности шумового сигнала / Е.С. Денисов // Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments: V – международная научно-практическая конференция, Москва, 17-18 Ноября 2006 г. – Москва: Российский университет дружбы народов, 2006. – С. 230-233.
404. Денисов, Е.С. Двухканальное измерение спектральной плотности мощности шумового сигнала / Е.С. Денисов // XIV Туполевские чтения: Международная молодежная научная конференция: Материалы конференции, Казань, 10-11 ноября 2006 г. – Том V. – Казань: Изд-во Казан, гос. техн. ун-та, 2006. – С. 46-48.
405. Денисов, Е.С. Инструментальные методы измерения спектральной плотности мощности шумового сигнала / Е.С. Денисов, Ю. К. Евдокимов // Методы и средства управления технологическими процессами: Материалы IV междунар. конференции, Саранск, 24-26 октября 2007 г. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та., 2007. – С. 60-66.
406. Dedicated instrumentation for high sensitivity, low frequency noise measurement

systems / C. Ciofi, G. Giusi, G. Scandurra, B. Neri // Fluctuation and Noise Letters. – 2004. – Vol. 4, №2. P. L385-L402.
407. Ciofi, C. A new method for high sensitivity noise measurements / C. Ciofi, F. Crupi, C. Pace // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 2002. – Vol. 51. P. 656-659.
408. Денисов, Е.С. Повышение точности оценки параметров электрического шума для систем диагностики водородных топливных элементов / Е.С. Денисов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2022. – Т. 78, № 1. – С. 86-91.
409. Timergalina, G.V. Study of Lithium Battery Fluctuations in the Open-Circuit Conditions / G.V. Timergalina, E.S. Denisov // 2018 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE 2018, Saratov, 27–28 September 2018. – Saratov: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2018. – P. 153-155.
410. Nigmatullin, R.R. Strongly correlated variables and existence of a universal distribution function for relative fluctuations / R.R. Nigmatullin // Physics of Wave Phenomena. – 2008. – Vol. 16. – P. 119-145.
411. Nigmatullin, R.R. Eigen-coordinates: New method of analytical functions identification in experimental measurements / R.R. Nigmatullin // Applied Magnetic Resonance. – 1998. – Vol. 14, №4. – P. 601-633.
412. Nigmatullin, R.R. Recognition of nonextensive statistical distributions by the eigencoordinates method / R.R. Nigmatullin // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2000. – Vol. 285, №3-4. – P. 547-565.
413. Nigmatullin, R.R. Evidences of the fractional kinetics in temperature region: Evolution of extreme points in ibuprofen / R.R. Nigmatullin, A.R. Brás, N.T. Correia // Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. – 2010. – Vol. 15. – P. 2942-2966.
414. Kulikovsky, A.A. On the origin of voltage oscillations of a polymer electrolyte fuel cell in galvanostatic regime / A.A. Kulikovsky, H. Scharmann, K. Wippermann // Electrochemistry Communications. – 2004. – Vol. 6, №7. – P. 729-736.
415. Astafev, E.A. Electrochemical Noise Measurement of Polymer Membrane Fuel Cell under Load / E.A. Astafev // Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54. – P. 554-560.
416. Kornyshev, A.A. Characteristic length of fuel and oxygen consumption in feed channels of polymer electrolyte fuel cells / A.A. Kornyshev, A.A. Kulikovsky // Electrochimica Acta. – 2001. – Vol. 46, №28. – P. 4389-4395.

417. Kulikovsky, A. A. Dynamics of fuel cell performance degradation / A. A. Kulikovsky, H. Scharmann, K. Wippermann // Electrochemistry Communications. – 2004. – Vol. 6, №1. – P. 75-82.
418. Zhang, F. Y. Liquid water removal from a polymer electrolyte fuel cell / F. Y. Zhang, X. G. Yang, C. Y. Wang // Journal of the Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153. – P. A225.
419. Бронштейн, И. Н. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов: Учебное пособие. / И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев – Санкт-Петербург : Изд-во "Лань", 2010. – 608 с.
420. Евдокимов, Ю.К. Автоматизированная система электрошумовой диагностики водородного топливного элемента с протонообменной мембраной / Ю.К. Евдокимов, Е.С. Денисов // Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments: Сборник трудов 9-й междунар. научно-практ. конф-ции, Москва, 3-4 декабря 2010 г. – Москва: РУДН. 2010. – С. 371-373.
421. Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation / A. J. J. Kadjo, P. Brault, A. Caillard [et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 172, №2. – P. 613-622.
422. Wang, L. Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields / L. Wang, H. Liu // Journal of Power Sources. – 2004. – Vol. 134, №2. – P. 185-196.
423. A parametric study of PEM fuel cell performances / L. Wang, A. Husar, T. Zhou, H. Liu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2003. – Vol. 28, №11. – P. 1263-1272.
424. Model prediction of effects of operating parameters on proton exchange membrane fuel cell performance / W. Yuan, Y. Tang, M. Pan [et al.] // Renewable Energy. – 2010. – Vol. 35, №3. – P. 656-666.
425. Thermal and electrical energy management in a PEMFC stack - An analytical approach / S. Pandiyan, K. Jayakumar, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2008. – Vol. 51, №3-4. – P. 469-473.
426. Kaytakoğlu, S. Optimization of parametric performance of a PEMFC / S. Kaytakoğlu, L. Akyalçin // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, №17. – P. 4418-4423.
427. A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells / W. Dai, H. Wang, X. Z. Yuan [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34, №23. – P. 9461-9478.
428. Larminie, J. Fuel cell system explained – 2nd ed. / J. Larminie, A. Dicks. – John Wiley & Sons Ltd., 2003. – 460 c.

429. Experimental approaches for distribution and behavior of water in PEMFC under flow direction and differential pressure using neutron imaging technique / T. Kim, J. Kim, C. Sim [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2009. – Vol. 600, №1. – P. 325-327.
430. Zhang, L. Model predictive control of water management in PEMFC / L. Zhang, M. Pan, S. Quan // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 180, №1. – P. 322-329.
431. Predicting water and current distributions in a commercial-size PEMFC / S. Shimpalee, S. Greenway, J. W. V. Zee, D. Spuckler // Journal of Power Sources. – 2004. – Vol. 135, №1-2. – P. 79-87.
432. Mallant, R.K.A.M. PEMFC systems: the need for high temperature polymers as a consequence of PEMFC water and heat management / R.K.A.M. Mallant // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 118, №1-2. – P. 424-429.
433. Reactants flow behavior and water management for different current densities in PEMFC / D. H. Ahmed, H. J. Sung, J. Bae, D. R. Lee // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2008. – Vol. 51, №7-8. – P. 2006-2019.
434. Pressure-voltage oscillations as a diagnostic tool for PEFC cathodes / A.M. Niroumand, M. Saif, W. Mérida, M. Eikerling // Electrochemistry Communications. – 2010. – Vol. 12, №1. – P. 122-124.
435. Nogueira, J.A. Voltage Oscillations in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with Pd-Pt/C and Pd/C Anodes / J.A. Nogueira, H. Varela // ChemistryOpen. – 2017. – Vol. 6, №5. – P. 629-636.
436. Martemianov, S. Improvement of the proton exchange membrane fuel cell performances by optimization of the hot-pressing process for membrane electrode assembly / S. Martemianov, V.A. Raileanu Ilie, C. Coutanceau // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2014. – Vol. 18, №5. – P. 1261-1269.
437. New approach for PEMFC diagnostics based on quantitative description of quasi-periodic oscillations / R.R. Nigmatullin, Y.K. Evdokimov, E. Denisov [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, №29. – P. 12582-12590.
438. Arun, R.K. Self oscillating potential generated in patterned micro-fluidic fuel cell / R. K. Arun, W. Bekelea, A. Ghatak // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 87. – P. 489–496.
439. Kadyk, T. Autonomous potential oscillations at the pt anode of a polymer electrolyte membrane fuel cell under CO poisoning / T. Kadyk, S. Kirscha, R. Hanke-Rauschenbach // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 56, №28. P. 10593–10602.
440. Lopes, P. P. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a

Pd-Pt/C anode / P. P. Lopes, E. A. Ticianelli, H. Varela // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196, №1. – P. 84-89.
441. Zhang, J. Electrochemical preferential oxidation of CO in reformate / J. Zhang, R. Datta // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152, №6. P. A1180–A1187.
442. Lu, H. Spontaneous oscillations of cell voltage, power density, and anode exit CO concentration in a PEM fuel cell / H. Lu, L. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher // PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol. 13, №40. – P. 18179-18185.
443. Zhang, J. Sustained potential oscillations in proton exchange membrane fuel cells with PtRu as anode catalyst / J. Zhang, R. Datta // Journal of the Electrochemical Society. – 2002. – Vol. 149, №11. – P. A1423.
444. Xia, D.H. Electrochemical noise: a review of experimental setup, instrumentation and DC removal / D.H. Xia, Ya. Behnamian // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51, №7. – P. 593-601.
445. Wang, R. Application of transform in fault diagnostics of power electronics circuits / R. Wang, Y. Zhan, H. Zhou // Scientia Iranica. – 2012. – Vol. 19, №3. – P. 721–726.
446. Petrone, R. A review on model-based diagnosis methodologies for PEMFCs / R. Petrone, Z. Zheng, D. Hissel [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – P. 7077-7091.
447. Nigmatullin, R.R. General theory of experiment containing reproducible data: The reduction to an ideal experiment / R.R. Nigmatullin, W. Zhang, D. Striccoli // Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. – 2015. – Vol. 27. – P. 175-192.
448. Nigmatullin, R. R. Detection of quasi-periodic processes in complex systems: How do we quantitatively describe their properties? / R. R. Nigmatullin, A. A. Khamzin, J. Tenreiro Machado // Physica Scripta. – 2014. – Vol. 89, №1. – P. 015201.
449. New methods of complex systems inspection: Comparison of the ADC device in different operating modes / R.R. Nigmatullin, Y.K. Evdokimov, E.S. Denisov, W. Zhang // Lecture Notes in Electrical Engineering. – 2015. – Vol. 343. – P. 187-204.
450. Vorotyntsev, M.A. Temporal correlation of current pulsations at one or several electrodes: A technique to study hydrodynamic fluctuation characteristics of a turbulent flow / M.A. Vorotyntsev, S.A. Martem'yanov, B.M. Grafov // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1984. – Vol. 179, №1-2. – P. 1-23.
451. Adolphe, X. On the small-scale statistics of turbulent mixing in electrochemical systems / X. Adolphe, L. Danaila, S. Martémianov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2007. – Vol. 600, №1. – P. 119-130.

452. Martemianov, S. On the study of electrochemical turbulent noise in a stirred vessel / S. Martemianov, L. Danaila// Fluctuation and Noise Letters. – 2003. – Vol. 3. – P. L463-L471.
453. Kay, S.M. Spectrum analysis – A modern perspective / S.M. Kay, S.L. Marple // Proceedings of the IEEE. – 1981. – Vol. 69, №11. – P. 1380-1419.
454. Мартемьянов, С.А. Статистическая теория турбулентного массопереноса в электрохимических системах / С.А. Мартемьянов // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – P. 1212-1224.
455. Martemyanov, S.A. Turbulent pulsations of the microelectrode limiting diffusion current / S.A. Martemyanov, N.V. Petrovskiy, B.M. Grafov // Journal of Applied Electrochemistry. – 1991. – Vol. 21, №12. – P. 1099-1102.
456. Electrochemical noise analysis of a PEM fuel cell stack under long-time operation: noise signature in the frequency domain / S. Martemianov, A. Thomas, N. Adiutantov [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2020. – Vol. 24. – P. 3059-3071.
457. Astaf'ev, E. A. Comparison of Approaches in Electrochemical Noise Analysis Using an Air–Hydrogen Fuel Cell / E. A. Astaf'ev // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – Vol. 56, №2. – P. 156-162.
458. Statistical Short Time Analysis for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Diagnostic-Application to Water Management / A. Dib, R. Maizia, S. Martemianov, A. Thomas // Fuel Cells. – 2019. – Vol. 19, №5. – P. 539-549.
459. Generation of Statistical Descriptors for Running PEM Fuel Cell Stack by Means of Long-Time Electrochemical Noise Measurements / Thomas A., Adiutantov N., Denisov E. [et al.] // Nanobiotechnology Reports. – 2021. – Vol. 16. – P. 222-230.
460. Nikishin, T. P. Relaxation Processes in Fuel Cells / T. P. Nikishin, E. S. Denisov // 2018 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE 2018, Saratov, 27–28 сентября 2018 года. – Saratov: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2018. – P. 83-88.
461. Moré, J.J. The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory / J.J. Moré // Numerical Analysis. Lecture Notes in Mathematics. Springer. – 1978. – Vol 630. – P. 105-116.
462. 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.
463. 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, Н.А. Адъютантов // Приборы и

системы. Управление, контроль, диагностика. – 2021. – № 12. – С. 11-16.
464. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021667719 РФ. Программа для формирования набора данных для обучения нейросетевых алгоритмов диагностики электрохимических источников тока по переходным характеристикам : № 2021666702 : заявл. 25.10.2021 : опубл. 02.11.2021 / Е. С. Денисов, Г. В. Никишина, А. Р. Хаирова, Л. А. Юманова ; заявитель КНИТУ-КАИ. – 1 с.
465. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022663898 РФ. Программное обеспечение для обучения нейросетевого алгоритма идентификации параметров эквивалентной электрической схемы: № 2022662479: заявл. 06.07.2022: опубл. 21.07.2022 / Е. С. Денисов, А. Р. Хаирова, Н. Р. Гайсин ; заявитель КНИТУ-КАИ. – 1 с.
466. Giner-Sanz, J.J. Montecarlo based quantitative Kramers–Kronig test for PEMFC impedance spectrum validation / J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega, V. Pérez-Herranz // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40, №34. P. 11279-11293.
467. Performance prediction and analysis of a dead-end PEMFC stack using data-driven dynamic model / M.M. Barzegari, S.M. Rahgoshay, L. Mohammadpour, D. Toghraie // Energy. – 2019. – Vol. 188. – P. 116049.
468. Remaining useful life prediction of PEMFC systems based on the multi-input echo state network / Z. Huaa, Z. Zhengc, M.-C. Péra, F. Gaoa // Applied Energy. – 2020. – Vol. 265. – P.114791.
469. Remaining useful life prediction of PEMFC based on long short-term memory recurrent neural networks / J. Liu, Q. Li, W. Chen [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, №11. – P. 5470-5480.
470. A novel ultra sensitive method for voltage noise measurements / F. Crupi, G. Giusi, C. Ciofi, C. Pace // IMTC 2005 – Instrumentation and Measurement Technology Conference, Ottawa, Canada, 17-19 May 2005. – Ottawa, Canada. 2005. – P. 1190-1193.
471. Enhanced Sensitivity Cross-Correlation Method for Voltage Noise Measurements / F. Crupi, G. Giusi, C. Ciofi, C. Pace // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 2006. – Vol. 55, №4. P. 1143-1147.
472. Four channels cross correlation method for high sensitivity current noise measurements / C. Ciofi, G. Scandurra, R. Merlino [et al.] // Noise and Fluctuations in Circuits, Devices, and Materials, Proc. of SPIE. – 2007. – Vol. 6600. – P. 660012-1 - 660012-8.
473. Three-channel amplifier for high-sensitivity voltage noise measurements / G. Giusi, F. Crupi, C. Ciofi, C. Pace // Review of Scientific Instruments. 2006. – Vol. 77. – P. 095104.

474. Giusi, G. Cross-correlation-based trans-impedance amplifier for current / G. Giusi, C. Pace, F. Crupi // International Journal of Circuit Theory and Applications. – 2008. – Vol. 37, №6. – P. 781-792.
475. A new correlation method for high sensitivity current noise measurements / C. Ciofi, G. Scandurra, R. Merlino [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 2007. – Vol. 78. P. 114702-1 - 114702-6.
476. Crupi, F. Two-channel amplifier for high-sensitivity voltage noise measurements / F. Crupi, G. Giusi, C. Pace // Instrumentation and Measurement Technology Conference - IMTC 2007, Warsaw, Poland, May 1-3, 2007. – Warsaw, Poland. 2007. – P. 1-4.
477. Дремин, И.М. Вейвлеты и их использование / И.М. Дремин, О.В. Иванов, В.А. Нечитайло // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, № 5. – С. 465-501.
478. Малла, С. Вейвлеты в обработке сигналов / С. Малла ; пер. с англ. Я. М. Жилейкина. – М.: Мир, 2005. – 671 с.
479. Короновский, А.А. Непрерывный вейвлетный анализ и его приложения / А.А. Короновский, А.Е. Храмов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 176 с.
480. Астафьева, Н.М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения / Н.М. Астафьева // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166, №. 11. – P. 1145-1170.
481. Морозов, О.Г. Адресные волоконные брэгговские структуры в квазираспределённых радиофотонных сенсорных системах / О.Г. Морозов, А.Ж. Сахабутдинов // Компьютерная оптика. – 2019. – Т. 43, № 4. – С. 535-543.
482. Многоадресные волоконные брэгговские структуры в радиофотонных сенсорных системах / Т.А. Аглиуллин, В.И. Анфиногентов, Р.Ш. Мисбахов [и др.] // Труды учебных заведений связи. – 2020. – Т. 6, № 1. – С. 6-13.
483. Calibration of combined pressure and temperature sensors / A.Z. Sahabutdinov, A.Z. Kuznetsov, I.I. Nureev [et al.] // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – Vol. 10, №24. – P. 44948-44957.
484. Distributed optical fiber sensors based on optical frequency domain reflectometry: A review / Z. Ding, C. Wang, K. Liu [et al.] // Sensors. – 2018. – Vol. 18, №4. – P. 1-31.
485. Evdokimov, Y.K. Continuously distributed sensors for steady-state temperature profile measurements: main principles and numerical algorithm / Y.K. Evdokimov, S. Martemianov // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2004. – Vol. 47. – P. 329–340.
486. Shu, L. A New Approach for Readout of Resistive Sensor Arrays for Wearable Electronic Applications / L. Shu, X. Tao, D.D. Feng // IEEE Sensors Journal. – 2015. – №15. – P. 442-452.

487. Quasi-distributed resistive sensor for steady-state field measurements / E. Denisov, N. Adiutantov, Y. K. Evdokimov [et al.] // 2016 International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON 2016, Moscow, 12–14 May 2016. – Moscow, 2016. – P. 7491824.
488. Евдокимов, Ю.К. Квазираспределённые пьезорезонансные датчики в промышленных системах измерения температуры / Ю.К. Евдокимов, Я.А. Партс // Мир измерений. – 2010. – №3. – С. 13-20.
489. Three Realizations and Comparison of Hardware for Piezoresistive Tactile Sensors / F. Vidal-Verdú, Ó. Oballe-Peinado, J.A. Sánchez-Durán [et al.] // Sensors. – 2011. – P. 3249-3266.
490. Евдокимов, Ю.К. Полупроводниковый одномерный распределенный датчик температурного поля: численный алгоритм и его программа реализация / Ю.К. Евдокимов, Х.С.А. Мохаммед, Л.Д. Храмов // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. – 2018. – №4. – P. 118-122.
491. Евдокимов, Ю.К. Математическая модель и измерительный алгоритм непрерывно распределенного полупроводникового датчика профиля температуры в неизотермических потоках / Ю.К. Евдокимов, Х.С.А. Мохаммед, Л.Д. Храмов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2019. – Т. 21. – С. 146-153.
492. Mourey D.A., Hoffman R.L., Stasiak J.W., Benson B. Configurable sensor arrays, Патент США Patent US №9651407 B2, 2017.
493. Денисов, Е.С. Квазираспределённый резистивный датчик с древовидной структурой / Е.С. Денисов, И.Д. Шафигуллин, Ю.К. Евдокимов // Автометрия. – 2021. – Т. 57, №2. – С. 117-121.
494. Evdokimov, Yu.K. One-dimensional continuously distributed sensors for thermophysical fields: Method of measurement, model, and numerical algorithm / Yu.K. Evdokimov, E.S. Denisov, L.Yu. Fadeeva // Measurement. – 2021. – Vol. 186. – P. 110082.
495. Thikhonov, A.N. Solutions of ill-posed problems / A.N. Thikhonov, V.J. Arsenin. – New York: John Wiley & Sons. – 1977. – 258 pp.
496. Inverse Heat Conduction: Ill-Posed Problems, 2nd Edition / K.A. Woodbury, H. Najafi, F. de Monte, J.V. Beck. – John Wiley & Sons. – 2023. – 352 pp.
497. Marchuk, G.I. Adjoint Equations and Analysis of Complex Systems / G.I. Marchuk. – Springer Dordrecht. – 1995. – 468 pp.
498. Evdokimov, Yu.K. Distributed electrochemical sensor: principles and applications in flow measurements / Yu.K. Evdokimov // Soviet Electrochemistry. – 1993. – Vol. 29. – P. 13-16.
499. Evdokimov, Yu.K. One-dimensional and two-dimensional distributed electrodiffusion sensors for turbulence field measurement / Yu.K. Evdokimov// Proceedings of 3rd Int.

Workshop on Electrodiffusion Diagnostics of Flows. Dourdan, France. – 1993. – P. 327-340.
500. Gilmutdinov, A.K. Finite distributed element method for fractal element analysis based on multilayer resistive-capacitive media / A.K. Gilmutdinov, R.Z. Dautov, P.A. Ushakov // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2020. – Vol. 65. – P. 1414-1421.
501. Alifanov, O.M. Extreme methods for solving Ill-Posed Problems with Applications to Inverse Heat Transfer Problems / O.M. Alifanov, E.A. Artioukhine, S.V. Rumyantsev. – New York: Begell house, 1995. – 306 pp.
502. Alifanov, O.M. Inverse Heat Transfer Problems / O.M. Alifanov. – Berlin: Springer Verlag, 1994. – 348 pp.
503. Danilaev, P.G. Coefficient inverse problems for parabolic type equations and their application / P.G. Danilaev. – Berlin, Boston: De Gruyter, 2001. – 115 pp.
504. Hao, D.N. A non-characteristic Cauchy problem for linear parabolic equations and related inverse problems: I. Solvability / D.N. Hao // Inverse Problems. – 1993. – Vol. 10. – P. 295-315.
505. Elayyan, A. On an inverse diffusion problem / A. Elayyan, V. Isakov // SIAM Journal on Applied Mathematics. – 1997. – Vol. 57. – P. 1737-1748.
506. Equivalence of time-domain inverse problems and boundary spectral problems / A. Kachalov, Y. Kurylev, M. Lassas, N. Mandache // Inverse Problems. – 2004. – Vol. 20. – P. 419-436.
507. Денисов Е.С., Шафигуллин И.Д., Евдокимов Ю.К. Квазираспределенный резистивный датчик и способ измерения распределенных параметров физических величин на его основе : № 2020126840 : заявл. 10.08.2020 : опубл. 16.03.2022, заявитель КНИТУ-КАИ, Патент № 2766991 C2 Российская Федерация, МПК G01D 5/16., 2022.
508. Денисов Е.С., Шафигуллин И.Д. Программа для автоматизированных измерений электрических сопротивления и емкости чувствительных элементов в квазираспределенном RC-датчике с древовидной структурой : № 2022662097 : заявл. 30.06.2022 : опубл. 04.07.2022, заявитель КНИТУ-КАИ, Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022662485 РФ, 2022.
509. Денисов Е.С. Схемотехническая реализация квазираспределенного RC датчика с древовидной структурой и особенности его применения / Е.С. Денисов, Ю.К. Евдокимов, И.Д. Шафигуллин // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2022. – №8. – С. 6-14.
510. Шафигуллин И.Д. Алгоритм опроса чувствительных элементов квазираспределенного резистивного датчика с древовидной структурой / И.Д.

Шафигуллин, Е.С. Денисов // Прикладная электродинамика, фотоника и живые системы - 2022 : материалы IX Молодежной междунар. научно-техн. конф-ции, Казань, 28–30 апреля 2022 года. Казань: ИП Сагиева А.Р. 2022. pp. 421-422.

511. Шафигуллин И.Д. Автоматизированная измерительная система для квазираспределенного резистивного датчика с древовидной структурой / И.Д. Шафигуллин, Е.С. Денисов // САПР и моделирование в современной электронике : Сборник научных трудов IV Международной научно-практической конференции, Брянск, 22–23 октября 2020 года. Брянск: Брянский гос. техн. ун-т. 2020. pp. 142-145.

512. Денисов, Е.С. Однослойный квазираспределенный резистивный датчик / Е.С. Денисов, И.Д. Шафигуллин // Информационные технологии в электротехнике и электроэнергетике: материалы XII Всерос. науч.-техн. конф-ции, Чебоксары, 05 июня 2020 года. – Чебоксары: Чувашский гос. ун-т имени И.Н. Ульянова. – 2020. – С. 510-512.

513. Shafigullin, I.D. Automated System for Physical Fields Measurements Based on a Quasi-distributed Resistive Sensor / I.D. Shafigullin, E.S. Denisov, Y.K. Evdokimov // 2021 International Ural Conference on Electrical Power Engineering (UralCon). Magnitogorsk. – 2021. – P. 365-369.

514. Денисов Е.С., Шафигуллин И.Д., Евдокимов Ю.К. Квазираспределенный термоанемометрический датчик для измерения распределения скорости потока газа, заявитель КНИТУ-КАИ, Патент № 2791425 C1 Российская Федерация, МПК G01P 5/12. № 2021139694 : заявл. 29.12.2021 : опубл. 07.03.2023, 2023.

515. Denisov, E. RC Quasi-Distributed Sensor With Tree-Like Structure Adaptable for Physical Fields Measurement / E. Denisov, I. Shafigullin // Preprints. – 2022. – Article number: 2022100367.

516. Estimating the End-of-Life of PEM Fuel Cells: Guidelines and Metrics / M. Jouin, M. Bressel, S. Morando [et al.] // Applied Energy. – 2016. – Vol. 177. – P. 87-97.

517. A Review on Lifetime Prediction of Proton Exchange Membrane Fuel Cells System / Hua Z., Zheng Z., Pahon E. [et al.] // Journal of Power Sources. – 2022. – Vol. 529. –P. 231256.

518. Review of the Durability of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell in Long-Term Operation: Main Influencing Parameters and Testing Protocols / H.L. Nguyen, J. Han, X.L. Nguyen [et al.] // Energies. – 2021. – Vol. 14. – P. 4048.

519. Nguyen, H.-L. A Comprehensive Review of Degradation Prediction Methods for an Automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cell / H.-L. Nguyen, S.-M. Lee, S. Yu // Energies. – 2023. – Vol. 16. – P. 4772.

520. Chen, H. Lifetime Prediction and the Economic Lifetime of Proton Exchange Membrane

Fuel Cell / H. Chen, P. Pei, M. Song // Applied Energy. – 2015. – Vol. 142. – P. 154-163.
521. Prognostics of PEM Fuel Cell in a Particle Filtering Framework / M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 481-494.
522. Chen, K. Fuel Cell Health Prognosis Using Unscented Kalman Filter: Postal Fuel Cell Electric Vehicles Case Study / K. Chen, S. Laghrouche, A. Djerdir // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P. 1930-1939.
523. Extended Kalman Filter for Prognostic of Proton Exchange Membrane Fuel Cell / M. Bressel, M. Hilairet, D. Hissel, B.O. Bouamama // Applied Energy. – 2016. – Vol. 164. – P. 220-227.
524. Degradation Identification and Prognostics of Proton Exchange Membrane Fuel Cell under Dynamic Load / M. Yue, Z. Li, R. Roche [et al.] // Control Engineering Practice. – 2022. – Vol. 118. – P. 104959.
525. A Novel Degradation Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cells for State of Health Estimation and Prognostics / P. Wang, H. Liu, J. Chen [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 31353-31361.
526. An Ensemble of Models for Integrating Dependent Sources of Information for the Prognosis of the Remaining Useful Life of Proton Exchange Membrane Fuel Cells / D. Zhang, P. Baraldi, C. Cadet [et al.] // Mechanical Systems and Signal Processing. – 2019. – Vol. 124. – P. 479-501.
527. Mao, L. Investigation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Internal Behaviour during Long Term Operation and Its Use in Prognostics / L. Mao, L. Jackson, T. Jackson // Journal of Power Sources. – 2017. – Vol. 362. – P. 39-49.
528. Two fuel cell cars in every garage? / M.F. Mathias, R. Makharia, H.A. Gasteiger [et al.] // The Electrochemical Society Interface. – 2005. – Vol. 14, №3. – P. 24-36.
529. Khismatulina, Z. Investigation of Microwave Indoor Positioning System Accuracy and Its Improvement / Z. Khismatulina, I. Shafigullin, E. Denisov // 2023 Third International Conference on Advances in Electrical, Computing, Communication and Sustainable Technologies (ICAECT). Bhilai, India. – 2023. – P. 1-4.
530. Хисматулина, З.С. Исследование точности СВЧ-системы позиционирования внутри помещений и способов ее повышения / З.С. Хисматулина, Е.С. Денисов, И.Д. Шафигуллин // Южно-Сибирский научный вестник. – 2022. – №6 (46). – С. 250-255.
531. Евдокимов Ю.К. Экспериментальное исследование и имитационная модель динамики системы дистанционного управления экспериментом в многопользовательском режиме / Ю.К. Евдокимов, А.Ш. Салахова // Нелинейный

мир. – 2021. – Т. 9, №8. – С. 507-514.

532. Салахова, А.Ш. Фрактальные свойства динамики обслуживания в телекоммуникационной системе дистанционного управления экспериментом / А.Ш. Салахова, Д.В. Шахтурин // Нелинейный мир. – 2010. – №6. – С. 376-383.

533. Кирсанов, А.Ю. Экспериментальное исследование статистической динамики системы дистанционного управления экспериментом в многопользовательском режиме / А.Ю. Кирсанов, А.Ш. Салахова // Нелинейный мир. – 2009. – №5. – Р. 405-409.

534. Оценка возможности реализации распределенных систем диагностики водородных топливных элементов с использованием локальных и глобальных телекоммуникационных сетей / Е.С. Денисов, Р.Р. Енилиев, Н.Р. Гайсин, И.Д. Шафигуллин // Интеллектуальные системы в производстве. – 2024. – № 1. – С. 4-10.

535. Особенности реализации метода контроля технического состояния литиевых источников тока на основе анализа релаксационных процессов, вызванных изменением нагрузки / Е.С. Денисов, Г.В. Никишина, Р.Р. Енилиев, Т.П. Никишин // Контроль. Диагностика. – 2023. – Т. 26, №7. – С. 36-43.

536. Денисов, Е.С. Диагностическая модель для разработки метода флуктуационно-шумовой диагностики водородного топливного элемента / Е.С. Денисов, Ю.К. Евдокимов, С.А. Мартемьянов // Проблемы и перспективы развития наукоемкого машиностроения : Международная научно-техническая конференция, Казань, 19–21 ноября 2013 года. Казань: Казанский гос. ун-т. – 2013. – С. 188-190.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ
проректор по научной и
инновационной деятельности
КНИТУ-КАИ
д-р техн. наук, доцент
В.М. Бабушкин
27.09.2024

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
соискателя ученой степени доктора технических наук
Денисова Евгения Сергеевича

Комиссия в составе:

1. Надеев А.Ф. – директор института радиоэлектроники, фотоники и цифровых технологий (ИРЭФ-ЦТ), ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» (КНИТУ-КАИ), д-р физ.-мат. наук, профессор – председатель комиссии;

2. Морозов О.Г. – председатель научно-технического совета ИРЭФ-ЦТ, профессор кафедры радиофотоники и микроволновых технологий, д-р техн. наук, профессор – зам. председателя комиссии;

3. Данилаев М.П. – профессор кафедры электронных и квантовых средств передачи информации, д-р техн. наук, профессор – член комиссии;

4. Шахтурин Д.В. – и.о. заведующего кафедрой радиоэлектроники и информационно-измерительной техники, канд. техн. наук, доцент – член комиссии,

составила настоящий акт о том, что в период с 2007 г. по настоящее время в научно-исследовательский процесс ИРЭФ-ЦТ КНИТУ-КАИ внедрены следующие разработки, в которых используются результаты диссертационной работы Денисова Е.С.:

1. Методы и средства получения измерительной информации и определения диагностических свойств электрических шумов и флуктуаций твердополимерных топливных элементов и соответствующие математические

модели – в рамках выполнения грантов РФФИ №07-08-92167 НЦНИ_а «Изучение нестационарных и флуктуационных явлений в топливных элементах с протонообменной мембраной», №16-38-00464 мол_а «Технический контроль электрохимических источников энергии и прогнозирование их критических режимов работы» и государственного задания Минобрнауки РФ № 8.2568.2011 «Разработка теоретического и алгоритмического обеспечения интегрированного комплекса моделирования специализированных программно-определяемых радиоэлектронных инфокоммуникационных систем».

2. Методы и программно-аппаратные средства контроля, диагностики и прогнозирования режимов работы твердополимерных топливных элементов и их батарей на основе анализа электрических шумов и флуктуаций – в рамках выполнения гранта РФФИ №16-38-00464 мол_а «Технический контроль электрохимических источников энергии и прогнозирование их критических режимов работы», проекта French National Research Agency № ANR-12-PRGE-0001 «Prognostics et Health Management de Systemes Piles a Combustible de Type PEMFC» и государственного задания Минобрнауки РФ №075-03-2020-051/6 «Исследования фундаментальных принципов при создании новых материалов и технологий».

3. Методы и приборы для релаксационного контроля и диагностики электрохимических источников энергии – в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ №075-03-2020-051/6 «Исследования фундаментальных принципов при создании новых материалов и технологий» и программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № 075-15-2021-1140.

Комиссия отмечает, что результаты диссертационной работы Денисова Е.С. широко использовались при выполнении российский и международных научно-исследовательских работ.

Председатель комиссии ___ Надеев А.Ф

Заместитель председателя комиссии ___ Морозов О.Г.

Члены комиссии ___ Данилаев М.П.

___ Шахтурин Д.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ
проректор по
образовательной деятельности
КНИТУ-КАИ
_____ Р.Е. Моисеев
19.09.2024

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
соискателя ученой степени доктора технических наук
Денисова Евгения Сергеевича

Комиссия в составе:

1. Надеев А.Ф. – директор института радиоэлектроники, фотоники и цифровых технологий (ИРЭФ-ЦТ), ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» (КНИТУ-КАИ), д-р физ.-мат. наук, профессор – председатель комиссии;

2. Шахтурин Д.В. – председатель учебно-методической комиссии ИРЭФ-ЦТ, и.о. заведующего кафедрой радиоэлектроники и информационно-измерительной техники, канд. техн. наук, доцент – зам. председателя комиссии;

3. Данилаев Д.П. – заведующий кафедрой электронных и квантовых средств передачи информации, д-р техн. наук, доцент – член комиссии;

4. Кузнецов А.А. – заведующий кафедрой радиофотоники и микроволновых технологий, д-р техн. наук, доцент – член комиссии,

составила настоящий акт о том, что в период с 2006 г. по настоящее время в учебный процесс кафедры радиоэлектроники и информационно-измерительной техники ИРЭФ-ЦТ по направлениям подготовки бакалавров 11.03.01 «Радиотехника», 25.03.01 «Техническая эксплуатация летательных аппаратов и двигателей» и магистров 11.04.01 «Радиотехника» внедрены следующие учебно-методические разработки, в которых используются результаты диссертационной работы Денисова Е.С.:

1. лабораторные учебные стенды для изучения принципов измерения флуктуационно-шумовых, импедансных и релаксационных характеристик водородных топливных элементов и других электрохимических источников энергии для дисциплин «Методы и приборы контроля материалов, веществ и изделий», «Цифровая техника и электронные приборные системы»;
2. математические модели и наборы экспериментальных данных флуктуационно-шумовых и релаксационных характеристик водородных топливных элементов для применения в лабораторных практикумах по дисциплинам «Методы и приборы контроля материалов, веществ и изделий», «Основы машинного обучения».

Перечисленные учебно-методические разработки внедрены в учебный процесс по профилям подготовки бакалавров «Интеллектуальные устройства киберфизических систем», «Техническое обслуживание летательных аппаратов и авиационных двигателей» и магистров «Встроенные и робототехнические системы».

По материалам диссертационной работы опубликовано 3 учебных пособия для подготовки бакалавров и магистров по направлению «Радиотехника».

Комиссия отмечает, что результаты диссертационной работы Денисова Е.С. широко использовались при выполнении выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров.

Председатель комиссии — Надеев А.Ф

Заместитель председателя комиссии — Шахтурин Д.В.

Члены комиссии — Данилаев Д.П.

Кузнецов А.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «АЙ ДЖИ ЭФ-ИНЖИНИРИНГ»
_____ Э.М. Губайдуллина
«23» декабря 2021 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени доктора технических наук
Денисова Евгений Сергеевича

Комиссия в составе:
Председателя: главного конструктора Кораблева Е.Н.;
членов комиссии: первого заместителя генерального директора Кремлёвой О.В., начальника ОАЦУ Рахматуллина А.Ф.
составила настоящий акт о том, что научно-технические результаты диссертационной работы на соискание ученой степени доктора технических наук Денисова Евгения Сергеевича, подготовленной по научной специальности 2.2.8. «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» используются в деятельности предприятия, а именно:

– математические модели флуктуационно-шумовых характеристик электрохимических источников тока и методы их использования для разработки систем диагностики;

– математические модели первого и второго порядков релаксационных динамических характеристик литиевых источников тока при переменной нагрузке;

– база экспериментальных данных релаксационных динамических характеристик литиевых источников тока, полученных при их различных технических состояниях и режимах работы.

Комиссия отмечает, что результаты диссертационной работы Денисова Е.С. могут быть использованы для разработки перспективных средств моделирования поведения и оценки технического состояния электрохимических источников тока.

Председатель комиссии: _____ Кораблёв Е.Н.

Члены комиссии: _____ Кремлёва О.В.

_____ Рахматуллин А.Ф.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ООО "СТЕМ Инструментс"
info@steminst.ru

129164, город Москва, ул Кибальчича,
д. 11 к. 1, цоколь, помещ. IV ком. 2, оф.9

STEM INSTRUMENTS

от «14» декабря 2021 г.

Директор Образовательной программы
STEM Instruments
Киселев И.В.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

на соискание ученой степени доктора технических наук

Денисова Евгений Сергеевича

Комиссия в составе

Председателя: Киселев И.В.

Членов комиссии: Рябова Л.А., Киселева В.П.

составила настоящий акт о том, что научно-технические результаты диссертационной работы на соискание ученой степени доктора технических наук Денисова Евгения Сергеевича, подготовленной по научной специальности 2.2.8. «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» частично внедрены и используются в производственном процессе предприятия, а именно:

– метод диагностики водородного топливного элемента по флуктуационно-шумовым характеристикам;

– типовая структура измерительной системы для реализации метода флуктуационно-шумовой диагностики электрохимических источников тока;

– методика идентификации параметров эквивалентной электрической схемы по переходным характеристикам, вызванным скачкообразным изменением нагрузки ЭХИТ

– типовая структура, алгоритмическое и программное обеспечение прибора контроля литиевых источников тока, позволяющего оценивать техническое состояние объекта по его релаксационным динамическим характеристикам в рабочем режиме.

Комиссия отмечает, что результаты диссертационной работы Денисова Евгения Сергеевича. могут быть использованы для разработки перспективных систем технического состояния электрохимических источников тока на основе технологий National Instruments.

Директор образовательный программы

/Киселев И.В./

М.П.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «НПП РИСАЛ»
Кандидат технических наук, доцент
Салахов Ришат Ризович
«17» апреля 2024 г.

АКТ
о внедрении результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени доктора технических наук
Денисова Евгения Сергеевича

Комиссия в составе:
Председатель комиссии:
Директор ООО «НПП РИСАЛ», к.т.н., доцент, Салахов Р.Р.
Члены комиссии:
- Заместитель директора ООО «НПП РИСАЛ», Хафизов И.Р.
- Начальник отдела НИОКР ООО «НПП РИСАЛ», к.т.н., доцент, Ермаков А.М.
- Руководитель направления электроники ООО «НПП РИСАЛ», Идиатуллин Б.М.

Составила настоящий акт о том, что научно-технические результаты диссертационной работы на соискание ученой степени доктора технических наук Денисова Евгения Сергеевича, подготовленной по научной специальности 2.2.8. «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» используются в разработках ООО «НПП РИСАЛ», а именно:

– флуктуационно-шумовая модель водородного топливного элемента;

– метод флуктуационно-шумовой диагностики технического состояния водородного топливного элемента;

– принципы построения систем флуктуационно-шумового контроля и диагностики.

Комиссия отмечает, что результаты диссертационной работы Денисова Е.С. используются при разработке систем контроля и диагностики твердополимерных топливных элементов перспективных транспортных средств на водородном топливе в режиме функционирования.

Председатель комиссии: Салахов Р.Р.

Члены комиссии: Хафизов И.Р.

Ермаков А.М.

Идиатуллин Б.М.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ (РОССТАНДАРТ)

ВНИИМ им. Д.И.Менделеева

Всероссийский научно-исследовательский институт расходометрии – филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ВНИИР – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. 2-я Азинская, д. 7 «а»
тел. (843) 272-70-62; факс (843) 272-00-32; сайт: www.vniir.org; e-mail: office@vniir.org

ИНН 7809022120, КПП 166043001, ОКПО 43333315, ОГРН 1027810219007,
ОКТМО 92701000001, ОКОПФ 30002, ОКОГУ 1323565, ОКФС 12

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора филиала по науке
ВНИИР – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», канд. тех. наук
_____ Горчев А.И.
мая _____ 2024 г.

АКТ
о внедрении результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени доктора технических наук
Денисова Евгения Сергеевича

Комиссия в составе:
председателя
Сладовская О.Ю., канд. техн. наук, ученый секретарь ученого совета ВНИИР – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»;
членов комиссии:
Кондаков А.В., канд.хим.наук, начальник НИО-7,
Яковлев А.Б., канд.тех.наук, ведущий сотрудник НИО-13,
Нурмухаметов Р.Р., канд.тех.наук, начальник НИО-14,
составила настоящий акт о том, что научно-технические результаты диссертационной работы на соискание ученой степени доктора технических наук Денисова Евгения Сергеевича, подготовленной по научной специальности 2.2.8. «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» используются в работе Всероссийского научно-исследовательского института расходометрии – филиала Федерального государственного унитарного предприятия "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева", а именно:

– алгоритмическое и программное обеспечение микропроцессорных средств сбора и обработки данных о газодинамических и электрических режимах работы водородных топливных элементов;

– принципы построения распределенных измерительных и диагностических систем.

Комиссия отмечает, что результаты диссертационной работы Денисова Е.С. используются в научно-исследовательской деятельности и при разработке перспективных измерительных средств.

Председатель комиссии: Сладовская О.Ю.

Члены комиссии: Кондаков А.В.

Яковлев А.Б.

Нурмухаметов Р.Р.

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

УТВЕРЖДАЮ
Главный конструктор
ООО «ИРЗ ТЭК»
канд. техн. наук
С.В. Феофилактов
«30» мая 2024 г.

АКТ
о внедрении результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени доктора технических наук
Денисова Евгения Сергеевича

Комиссия в составе:
Чернов Д.В. – начальник отдела 565 – председатель комиссии;
Салахов Д.Ф. – начальник конструкторского бюро 515 – зам. председателя комиссии;
Зайцев А.М. – инженер-конструктор о.565 – член комиссии;
Русинов Д.А. – инженер-конструктор о.565 – член комиссии,

составила настоящий акт о том, что научно-технические результаты диссертационной работы на соискание ученой степени доктора технических наук Денисова Евгения Сергеевича, подготовленной по научной специальности 2.2.8. «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» используются в работе ООО «ИРЗ ТЭК», а именно:

– методы обнаружения критических режимов работы оборудования и анализа долговременных временных трендов на основе спектральных и корреляционных оценок;

– принципы построения квазираспределенных резистивных датчиков;

– принципы построения комплексных систем малоинвазивного оперативного контроля сложных технических объектов с использованием анализа флуктуационных сигналов, возникающих в процессе эксплуатации подобных систем.

Комиссия отмечает, что результаты диссертационной работы Денисова Е.С. используются при разработке перспективных средств контроля и диагностики различного назначения.

Председатель комиссии: Д.В. Чернов

Заместитель председателя комиссии Д.Ф. Салахов

Члены комиссии: А.М. Зайцев

Д.А. Русинов

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального
директора – главный конструктор
_____Р.Р. Хайруллин
мая _____ 2024 г.

АКТ
о внедрении результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени доктора технических наук
Денисова Евгения Сергеевича

Комиссия в составе:

Председатель комиссии директор по научной работе – заместитель главного конструктора, канд. техн. наук, Фролов Игорь Николаевич

Члены комиссии

–ведущий научный сотрудник, д-р техн. наук, Логинов Сергей Сергеевич,

–главный конструктор Яруллин Раушан Разапович,

–главный конструктор Олудин Александр Викторович

составила настоящий акт о том, что научно-технические результаты диссертационной работы на соискание ученой степени доктора технических наук Денисова Евгения Сергеевича, подготовленной по научной специальности 2.2.8. «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» используются в разработках АО "НПО "Радиоэлектроника" им. В.И. Шимко", а именно:

– аппаратно-программные методы измерения спектральных характеристик флуктуационно-шумовых сигналов с компенсацией внутренних шумов измерительной аппаратуры;

– алгоритмы обнаружения критических режимов работы электрохимических источников тока по наблюдениям их релаксационных характеристик;

– методы анализа случайных сигналов и их использования для обнаружения изменений состояния технических систем.

Комиссия отмечает, что результаты диссертационной работы Денисова Е.С. используются при разработке средств диагностики технического состояния электрохимических источников энергии специализированного назначения.

Председатель комиссии: Фролов И.Н.

Члены комиссии: Логинов С.С.

Яруллин Р.Р.

Олудин А.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ И

КРЭТ
КПКБ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«КАЗАНСКОЕ ПРИБОРОСТРОИТЕЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО»
АО «КПКБ», 420061, г. Казань, ул. Сибирский тракт, 1
e-mail: office@kpkb.ru, тел/факс: (843) 202-05-02

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
по НИОКР и развитию

_____ /А.А. Садыков

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Денисова Евгения Сергеевича «Флуктуационно-шумовые и релаксационные электрические методы и приборы интеллектуального контроля и диагностики водородных твердополимерных топливных элементов» представленной на соискание ученой степени доктора технических наук

Комиссия в составе:

Председатель: Главный конструктор электронной аппаратуры – начальник управления Маркина Наталья Анатольевна,

Члены комиссии:

Ведущий инженер-программист Пеньков Сергей Евгеньевич

Инженер-конструктор 2 кат. Хабибуллин Азат Айдарович

составила настоящий акт о том, что научные результаты, полученные Денисовым Евгением Сергеевичем в диссертации «Флуктуационно-шумовые и релаксационные электрические методы и приборы интеллектуального контроля и диагностики водородных твердополимерных топливных элементов», а именно:

1) принципы построения, аппаратное и программное обеспечение квазираспределенных резистивных датчиков температуры и давления;

2) способ оценки частотной характеристики импеданса по наблюдениям релаксационных процессов;

3) структура распределенных систем контроля и диагностики электрохимических источников энергии

были использованы при формирования научно-технического задела для последующего применения в опытно-конструкторских работ АО "Казанское приборостроительное конструкторское бюро", в частности, при проведении разработки систем диагностики и измерения датчиков температуры и давления в интересах авиационной промышленности.

Комиссия отмечает, что результаты диссертационной работы Денисова Е.С. могут использоваться при разработке перспективных средств измерения параметров, контроля и диагностики технически сложных объектов различного назначения.

Председатель комиссии _____ / Маркина Н.А.

Члены комиссии: _____ / Пеньков С.Е.

_____ / Хабибуллин А.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ К

УТВЕРЖДАЮ
Начальник отдела по эксплуатации и
ремонту энергетического оборудования
СП «Татнефть-Добыча»
ПАО «Татнефть
_____Д.С. Грабовецкий
«__» 06 2024 г.

АКТ
о внедрении результатовдиссертационной работы
на соискание ученой степени доктора технических наук
Денисова Евгения Сергеевича

Комиссия в составе:

Председатель комиссии: Грабовецкий Д.С., начальник отдела по эксплуатации и ремонту энергетического оборудования СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть

Члены комиссии: Шагвалиев Т.Р. эксперт ПО ЦТР ПАО «Татнефть», к.т.н.

составила настоящий акт о том, что научно-технические результатыдиссертационной работына соискание ученой степени доктора технических наук Денисова Евгения Сергеевича,подготовленной по научной специальности 2.2.8.«Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» используются в работе ПАО «Татнефть», а именно:

– методы и приборы релаксационного и флуктуационно-шумового контроля водородных топливных элементов;

– принципы построения комплексных приборов оперативного контроля электрохимических систем и процессов с использованием анализа флуктуационных сигналов;

– принципы построения нейросетевых алгоритмов оценки и прогнозирования технического состояния сложных объектов.

Комиссия отмечает, что результаты диссертационной работы Денисова Е.С. используютсяпри разработке перспективных средствмониторинга и диагностики средств получения электрической энергии из водородного топлива.

Председатель комиссии: Д.С. Грабовецкий
Члены комиссии: Т.Р. Шагвалиев