

УДК 544.643+544.6.076

ИЗМЕРЕНИЕ И АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ШУМОВ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА¹

© 2019 г. Е. А. Астафьев*

*Институт проблем химической физики РАН
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

**e-mail: tdsipch@list.ru*

Поступила в редакцию 27.09.2018 г.

После доработки 06.12.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

Выполнено измерение электрохимических шумов литий-ионного аккумулятора в процессе разряда через постоянный резистор. Проведен статистический анализ зарегистрированных шумов, сделана оценка стандартного отклонения, эксцесса и асимметрии. Получены зависимости этих параметров от степени разряженности аккумулятора. Произведен расчет частотной зависимости спектральной плотности мощности электрохимического шума методом преобразования Фурье. Показано, что в исследованном частотном диапазоне 10–1000 Гц спектры характеризуются классической дробно-степенной зависимостью от частоты $1/f$. Выявлена зависимость угла наклона спектров от степени разряженности аккумулятора. Установлено, что состояние предельного разряда сопровождается резкими изменениями параметров спектра. При этом поднимается общий уровень спектральной мощности и увеличивается степень частотной зависимости.

Ключевые слова: электрохимический шум, спектральная плотность мощности, литий-ионный аккумулятор

DOI: 10.1134/S0424857019060033

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время электрохимическая энергетика является одним из наиболее активно развивающихся направлений в прикладной электрохимии. Совершенствование химических источников тока сопровождается улучшением их характеристик. При этом также необходима разработка новых методов их тестирования и оценки остаточного срока службы. Для решения этих задач традиционно используются метод электрохимического импеданса, импульсные и различные вольтамперметрические методы [1–6]. Каждый из этих подходов имеет свои достоинства, но также ограничения и недостатки. В связи с этим, разработка новых способов тестирования химических источников тока является современной и актуальной задачей.

Для ее решения может быть применен метод электрохимических шумов. Впервые он был использован для исследования химического источника тока еще в середине 20-го века [7]. Позже было выполнено несколько работ по измерению электрохимических шумов химических источни-

ков тока различных типов [8–10]. Ранее нами были исследованы электрохимические шумы водородно-воздушного топливного элемента [11–13], а также первичных литиевых батарей [14, 15], предложены модели поведения частотных зависимостей их электрохимических шумов [15, 16].

Наибольший же интерес в настоящий момент представляют литиевые аккумуляторы. Имеется несколько современных публикаций по измерению их электрохимических шумов [17, 18]. В этих работах использована статистическая обработка электрошумовых данных. Выполнен расчет дисперсии, а также центральных моментов третьего и четвертого порядков, известных как асимметрия и эксцесс. При этом не было проведено исследования частотных характеристик шумов литиевого аккумулятора. Однако, как было показано нами ранее на примерах других типов химических источников тока [11–16], именно подход с расчетом частотных параметров шумов, потенциально может представлять наибольший интерес для дальнейшей обработки, например моделирования.

Поэтому целью настоящей работы являлось измерение электрохимических шумов литий-ионного аккумулятора в ходе разряда через по-

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

стоянную резистивную нагрузку. В качестве основного метода обработки электрошумовых данных планировалось рассчитать частотные зависимости спектральной плотности мощности (СПМ) шумов. При этом наибольший интерес представлял поиск закономерностей в эволюции полученных спектров в процессе разряда аккумулятора. Помимо этого, кажется интересным опробовать предложенные в литературе статистические подходы в анализе данных. Следует заметить, что все описанные методы обработки электрохимических шумов достаточно давно известны и активно используются в коррозионной тематике [19–22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована экспериментальная установка и метод расчета СПМ, аналогичные описанным в публикации [15]. Для регистрации экспериментальных данных использован прибор NM-5 [23, 24] (компания Electrochemical Instruments, Россия) с коэффициентом усиления канала измерения шумов 530. Входной фильтр собран на низкоимпедансном электролитическом конденсаторе Panasonic 3300 мкФ, 16 В, типа EEUFM1C332L. Параллельно с ним установлен многослойный керамический конденсатор GRM32ER60J107ME20L на 100 мкФ, 16 В. Дополнительный высокочастотный конденсатор небольшой емкости нужен для шунтирования импеданса электролитического конденсатора на высоких частотах, так как хорошо известно, что внутреннее сопротивление электролитических конденсаторов растет на частоте в 1 кГц и выше. Это связано с особенностями их рулонной конструкции. Резистор фильтра 1 кОм. Частота среза фильтра 0.05 Гц. В качестве нагрузки использован магазин постоянных резисторов с результирующим номиналом 6.5 кОм. Все резисторы Vishay, тонкопленочные, серии MSU08050, точностью 0.1% и стабильностью 25 ppm.

Прибор NM-5 имеет в своем составе два канала. Первый из них служит для измерения электрохимических шумов. На его входе установлен отключаемый высокочастотный фильтр, компоненты которого описаны выше. Он служит для удаления постоянной составляющей исследуемого объекта. Следующий каскад – это усилитель, собранный на нескольких идентичных параллельных усилителях. В используемой в настоящей работе конфигурации применено два параллельных усилителя. Они собраны на двояном маломощном операционном усилителе ADA4898-2. Он делает электрошумовой сигнал пригодным для работы аналого-цифрового преобразователя (АЦП). В приборе NM-5 он реализован с использованием 32-разрядного АЦП AD7177-2. Используются три источника опорного напряжения LTC6655VHMS8-2.5, установленные параллель-

но, для снижения шумов и расширения динамического диапазона АЦП. Второй канал служит для измерения постоянного напряжения на исследуемом объекте. Он работает без фильтра, в остальном же очень похож на основной канал, но с коэффициентом усиления 1/2. Таким образом, прибор может измерять постоянные напряжения в диапазоне ± 5 В. Максимальное быстродействие АЦП составляет 10 кГц. Прибор и исследуемый объект помещаются в двойной экран. Первый – алюминиевый бокс, второй – стальной шкаф. Используется тщательное заземление и двойная гальваническая изоляция. Более подробно прибор и его испытания описаны в работах [23, 24].

В качестве объекта исследования был выбран малогабаритный литий-ионный аккумулятор EEMB LIR1220 со следующими параметрами: номинальное напряжение 3.6 В, максимальное напряжение заряда 4.2 В, минимальное – 2.75 В, минимальная емкость 8 мА ч, номинальная – 12 мА ч, количество циклов заряд–разряд более 500, форм-фактор 1220. Работа с нагрузочным резистором выбранного номинала соответствовала разрядному току от 0.65 мА в начале до 0.4 мА в конце разрядной кривой. Размеры и емкость выбранного аккумулятора необычно малы (диаметр 12 мм при высоте 2 мм, как следует из его названия). Такой выбор был сделан не случайно. Исследуемый объект компактных размеров существенно меньше подвергнут наводкам. Борьба с ними порой представляет большие трудности, несмотря на двойное сплошное экранирование, примененное в настоящей работе. Также, малогабаритные аккумуляторы представляют интерес для дальнейшей, более углубленной работы. Они обладают относительно высокими значениями импеданса в единицы Ом, тепловой шум которых измерить по этой причине легче, чем более крупных с низким внутренним сопротивлением в доли Ом.

В работе использованы две скорости оцифровки данных – 10 кГц и 500 Гц. Измерения выполнялись последовательно, сначала на низкой, а затем на высокой. После этого в регистрации шумов выдерживалась пауза. Нагрузочный резистор при этом не отключался. Далее такой цикл повторялся несколько раз до тех пор, пока не было достигнуто напряжение разряда менее 2.8 В. Ниже напряжения 2.6 В исследование не велось, так как этот режим опасен для аккумулятора исследуемого типа и мог привести к необратимым его изменениям, что потенциально затруднило бы повторное воспроизведение результатов. Для проверки их достоверности измерение было повторено более 3 раз. В настоящей работе приведены результаты одного из замеров, выполненных на десятом цикле заряда–разряда аккумулятора. Предшествующие циклы были использованы для подбора оптимальных режимов регистрации электрохими-

ческих шумов, а также для выхода аккумулятора на воспроизводимые годографы импеданса и электрошумовые спектры. Степень разряженности батареи рассчитывалась для каждого спектра в расчете на то, что выбранное финальное напряжение разряда соответствовало 100% разряда (100% степени разряженности).

Расчет частотных зависимостей СПМ шумов выполнен с помощью преобразования Фурье. Он подробно описан в публикациях [11–16]. В настоящей работе использовано разбиение каждого экспериментального массива данных длиной 30000 точек на отрезки по 100 точек с локальным детрендированием линейной аппроксимацией. Такая методика удаления тренда была нами опробована и испытана, а также проведено ее детальное сравнение с другими способами детрендирования в работе [26]. Результаты расчетов спектров были ограничены по частоте сверху в 1 кГц, для того чтобы не было необходимости вычитать собственные шумы прибора, так как только на более высоких частотах спектр собственных шумов прибора пересекается с наиболее низко идущим спектром электрохимических шумов. Было опробовано также дополнительное предварительное детрендирование всего массива экспериментальных данных, до разбиения на отрезки. Оно заключалось в аппроксимации полиномом 22 порядка. Но это не дало никаких видимых отличий в спектрах по сравнению со штатным методом удаления тренда.

Статистическая обработка велась с использованием данных низкочастотных измерений по тем же причинам, так как в низкочастотной области электрохимические шумы более чем на порядок превышают шумы аппаратуры для всех степеней разряженности аккумулятора. Перед статистической обработкой выполнялось детрендирование всего массива данных из 30000 точек полиномом 20-го порядка. Экссесс не был нормирован на –3. В работе также представлены данные статистической обработки, полученные при применении дополнительного удаления тренда. Он был выполнен сразу после полиномиального детрендирования, но перед выполнением самой статистической обработки. Это дополнительное удаление тренда было основано на методе скользящего среднего по количеству точек – 400. Оно было применено последовательно два раза.

Все спектры СПМ были пересчитаны в единицы эквивалентного электрошумового сопротивления с помощью формулы Найквиста для тепловых шумов. Это сделано для того, чтобы можно было провести сопоставление со спектром действительной составляющей импеданса.

Электрохимический импеданс измеряли с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х с модулем частотного анализатора FRA-24М (компа-

ния Electrochemical Instruments, Россия) при степенях разряженности аккумулятора 0 и 100%. Измерение велось в потенциостатическом режиме относительно напряжения разомкнутой цепи при амплитуде переменного сигнала 5 мВ после релаксации батареи в течение 4 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а–1б представлены результаты проверки прибора, которая выполнялась путем измерения тепловых шумов постоянного резистора номиналом 10 Ом. При этом были выполнены измерения как с включенным конденсатором фильтра (рис. 1а), так и без него (рис. 1б). В обоих случаях получено хорошее согласование спектров тепловых шумов резистора с теоретическим значением в полосе частот, в которой планируется дальнейшая работа. Сложно сказать, что какой-либо из этих двух спектров (кривые 2 и 5 на рис. 1) снят качественнее другого или с использованием менее шумящей аппаратуры.

Также на рис. 1 приведены частотные зависимости собственных шумов прибора с фильтром и без него (кривые 1 и 4). Для кривой 1 закорочен вход фильтра, а для кривой 4 фильтр удален и закорочен непосредственно вход усилителя. Единственная незначительная разница между двумя этими спектрами заключается в низкочастотном поведении. При наличии конденсатора собственные шумы прибора оказываются на несколько Ом выше вследствие роста импеданса конденсатора фильтра на низкой частоте. Указанный рост теоретически близок к значению 5 Ом. Это значение меньше дисперсии рассматриваемых кривых 1 и 4 на рис. 1, но можно сказать, что разница между ними не превышает это значение. Также, представляется логичным, что этот рост шума прибора на частоте 10 Гц не вызван увеличением входных токовых шумов операционных усилителей на низких частотах. Это объясняется тем, что вычитание спектра шумов аппаратуры с конденсатором прошло так же успешно, как и без него, в случае измерения теплового шума резистора (кривые 2 и 5). Значение резистора было выбрано как максимально близкое к импедансу исследуемого аккумулятора. Помимо проверки аппаратуры и методики расчета спектров СПМ, рис. 1а и 1б наглядно демонстрируют необходимость в вычитании спектров шумов аппаратуры. В противном случае выполнить достоверное проверочное измерение для резистора (кривые 2 и 5) не удалось бы, так как значение его сопротивления было бы завышено в несколько раз (кривые 7 и 8) и формально не соответствовало бы действительности. В случае же вычитания спектра шумов прибора, как видно, удается получить достаточно точные данные, хорошо согласующиеся с теоретическими зависимостями.

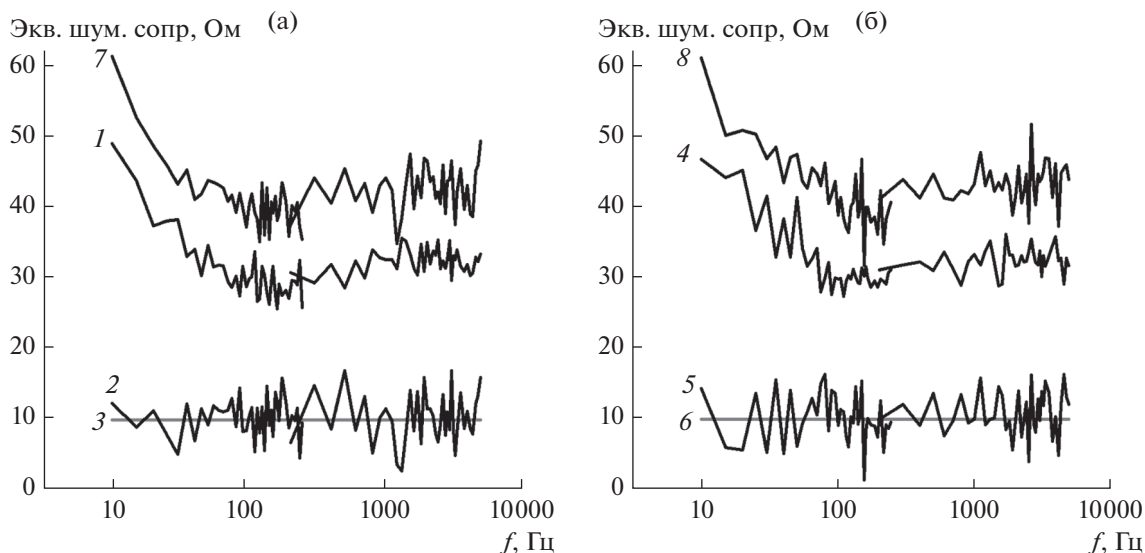


Рис. 1. Спектры проверки аппаратуры с конденсатором фильтра (а): 1 – собственные шумы прибора; 2 – тепловой шум резистора 10 Ом; 3 – теоретическое сопротивление резистора. Спектры проверки аппаратуры без конденсатора фильтра (б): 4 – собственные шумы прибора; 5 – тепловой шум резистора 10 Ом; 6 – теоретическое сопротивление резистора; 7 – тепловой шум резистора до вычитания спектра шумов прибора; 8 – тепловой шум резистора до вычитания спектра шумов прибора.

Проведение таких испытаний аппаратуры крайне необходимо, так как дальнейшая работа с исследуемым электрохимическим объектом потребует измерения схожих по амплитуде ультра малых электрошумовых сигналов. При этом импеданс исследуемого объекта на высоких частотах также окажется на уровне сопротивления проверочного резистора. Крайне важно выполнить подобную валидацию аппаратуры перед измерением и дополнительную проверку после них [25]. К сожалению, далеко не все работы по исследованию электрохимических шумов руководствуются этими рекомендациями.

На рис. 2а представлен внешний вид электрохимических шумов для различных степеней разряженности аккумулятора. Видно, что амплитуда шумов максимальна в конце разрядной кривой. Этот факт был достаточно предсказуем, если принять в рассмотрение опыт исследований первичных литиевых батареек [14, 15]. Это явление хорошо согласуется с поведением величины среднеквадратичного отклонения (рис. 2б). Из него также видно, что амплитуда шума максимальна в конце разряда. Этот результат хорошо согласуется с литературными данными [17]. В центральной же части разрядной кривой амплитуда практически неизменна, лишь изредка появляются отдельные всплески, вероятность появления которых, судя по всему, растет со степенью разряженности аккумулятора. На этом же рисунке (рис. 2в–2г) представлены зависимости центральных моментов третьего и четвертого порядков (асимметрия и эксцесс) от степени разряженности аккумулятора.

Видно, что, как и в случае среднеквадратичного отклонения, значения обоих центральных моментов незначительно растут в конце разряда. В остальной же части разрядной кривой они колеблются около стандартных значений, характерных для шума с гауссовским распределением: в пределах единицы по модулю для асимметрии и около трех для ненормированного значения эксцесса. Небольшие максимумы в конце разряда для обоих параметров в целом согласуются с поведением шумов литий-ионного аккумулятора, описанным в публикации [18]. Однако, в нашей работе не наблюдается столь явного первого максимума, в начале разряда. Хотя и имеется небольшое увеличение значений статистических параметров для нескольких первых точек. Такое отличие может быть связано с разницей в марке и модели тестируемой батареи, а также и в различных их геометриях. Последнее обстоятельство, например, заметно влияло на поведение электрохимических шумов первичных литиевых батареек [27].

Также, на рис. 2 приведены результаты статистической обработки, перед выполнением которой было применено дополнительное удаление тренда, связанное с двукратным применением метода скользящего среднего в дополнение к полиномиальному. Видно, что хотя и расположение конкретных точек на диаграммах при этом изменилось, общий вид зависимости не претерпел кардинальных изменений. Это может говорить о достаточности стандартного полиномиального метода детрендинга в случае применения рассматриваемых статистических методов обработки к электрошумовым данным изучаемой батареи.

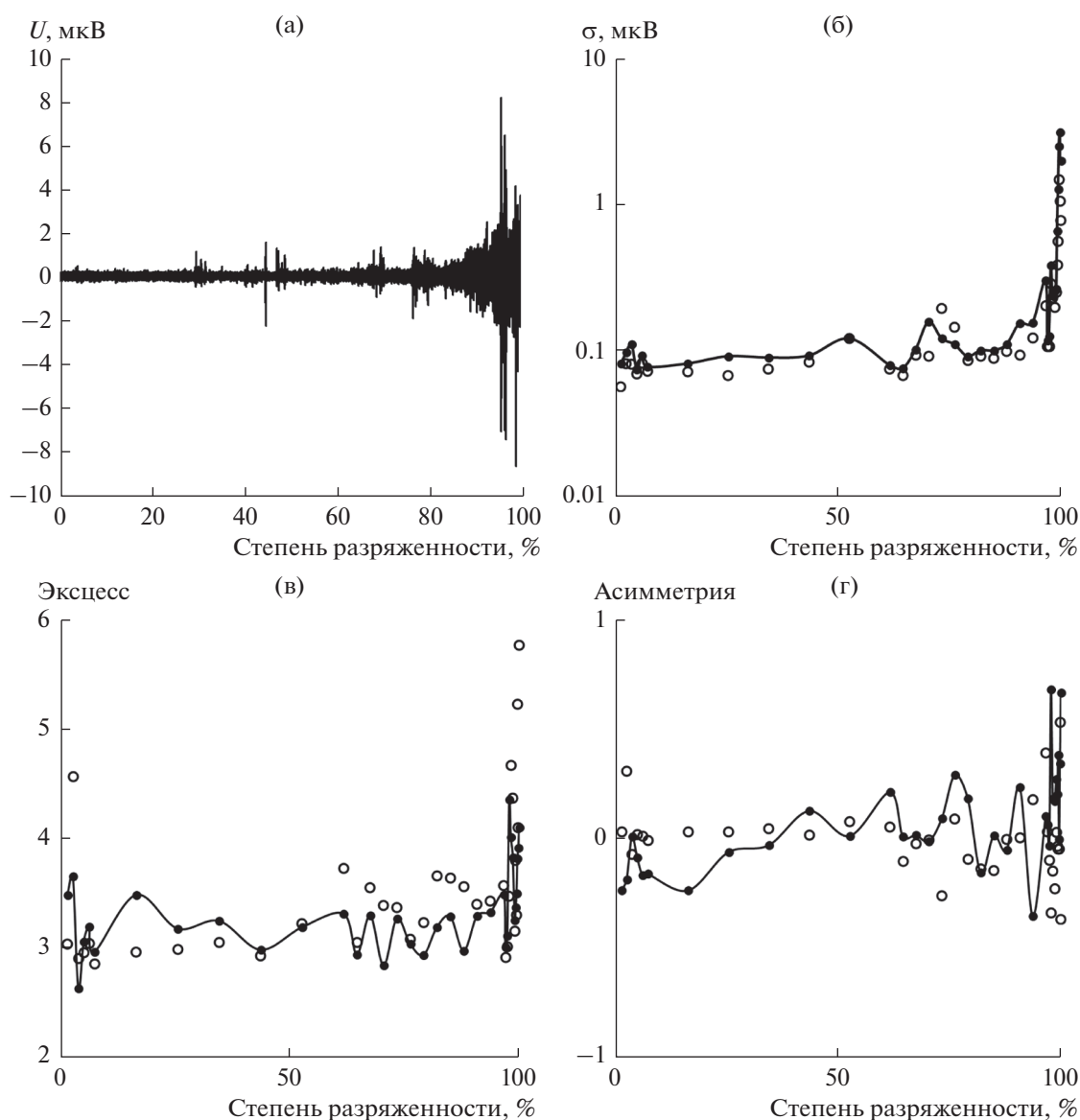


Рис. 2. Внешний вид шумов батареи в ходе разряда (а). Зависимость величины стандартного отклонения от степени разряженности аккумулятора (б). Зависимость величины эксцесса от степени разряженности (в). Зависимость величины асимметрии от степени разряженности (г). Пустыми маркерами показаны те же зависимости, но для данных, дополнительно дважды детрендированных скользящим средним по 400 точкам.

Следующим этапом обработки данных являлся спектральный анализ. На рис. 3 представлены частотные зависимости СПМ электрохимических шумов.

Как уже отмечалось раньше, для записи шумов были использованы две скорости регистрации данных. В результате, для каждой точки разрядной кривой были получены два спектра – высокочастотный и низкочастотный. Это было сделано для того, чтобы иметь минимально зашумленные, точные и максимально удобные для дальнейшей работы частотные зависимости. Эти спектры были построены попарно вместе (высокочастотный

и низкочастотный) для того, чтобы образовать единый спектр для каждой исследованной точки разрядной кривой. Из рис. 3 видно, что в каждой такой низко- и высокочастотной паре имеется перекрытие в центральной частотной области. При этом оба спектра – высокочастотный и низкочастотный, очень хорошо согласуются друг с другом. Это хороший признак того, что, во-первых, примененная процедура детрендирования выполнена корректно, а во-вторых, что высокочастотная и низкочастотная части отвечают одному и тому же состоянию исследуемой системы. Также из этого наблюдения можно сделать вывод о том, что в целом измерение выполнено кор-

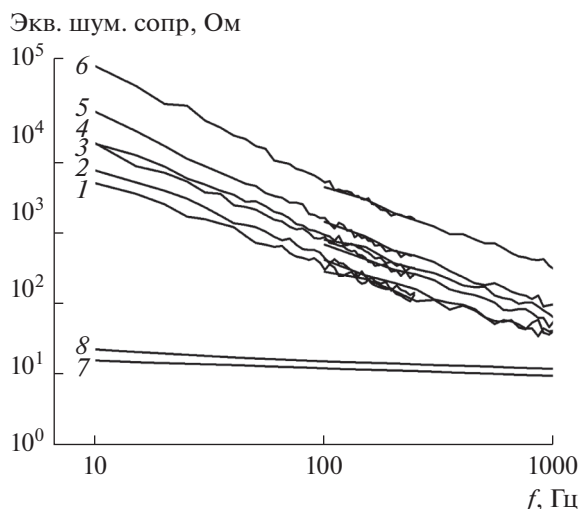


Рис. 3. Частотные зависимости СПМ в единицах эквивалентного электрошумового сопротивления для различных стадий разряженности аккумулятора: 1 – 1, 2 – 61, 3 – 93.6, 4 – 96.9, 5 – 98.6, 6 – 100%; спектры действительной составляющей импеданса: 7 – 0, 8 – 100% разряженность аккумулятора.

ректно, поскольку внутри одного эксперимента имеется столь высокое самосогласование замеров с разными скоростями регистрации данных.

Для сравнения с данными электрохимического импеданса, на рис. 3 приведены кривые 7–8, отвечающие спектрам действительной составляющей электрохимического импеданса для полностью заряженного и разряженного аккумулятора. В координатах рис. 3 они соответствуют уровням тепловых шумов для спектров электрохимических шумов, кривые 1 и 6, так как зарегистриро-

ваны для тех же степеней разряженности батареи. Соответствие частотной зависимости СПМ теплового шума спектру действительной части импеданса было подробно изучено и показано для химических источников тока [28].

Видно, что электрохимический шум более чем на порядок превышает тепловые шумы. Также он имеет более выраженную частотную зависимость в исследованном частотном диапазоне. Для того, чтобы достичь пересечения двух этих спектров – теплового и электрохимического шумов, с целью полного описания частотной зависимости электрохимического шума, необходимо не только использование более высокочастотных данных, но также и снижение уровня спектра электрохимических шумов. Наиболее просто этого можно достичь, снизив разрядный ток аккумулятора. Также представляет интерес и подъем уровня тепловых шумов путем деградации тестируемого аккумулятора, который наиболее вероятно увеличит его импеданс. Эти исследования планируется провести в будущем, так как они выходят за рамки интересов настоящей работы.

В исследуемой полосе частот все полученные спектры имеют вид, близкий к линейному с частотной зависимостью типа $1/f^n$. Для количественного их описания, далее были выполнены расчеты углов их наклона, а также амплитуд для различных степеней разряженности аккумулятора. Результаты представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что значения СПМ на низких частотах очень медленно растут по мере разряда аккумулятора вплоть до 70–80%-ной степени разряженности. Далее наблюдается резкий подъем, особенно сильный для финальных стадий

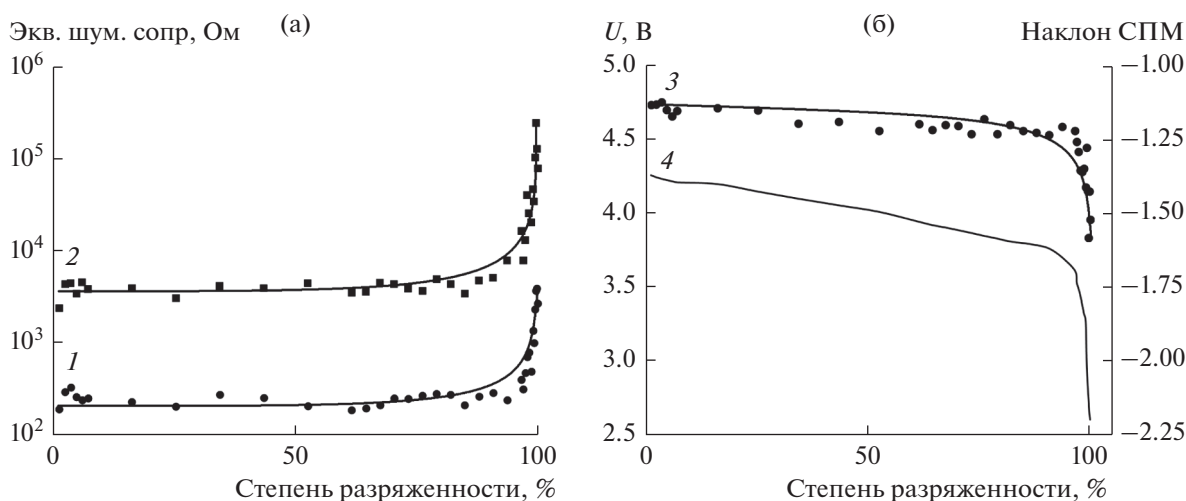


Рис. 4. (а) Зависимость значений СПМ в единицах эквивалентного шумового сопротивления на частоте 1 кГц – 1, на частоте 10 Гц – 2 от степени разряженности аккумулятора; (б) угол наклона спектра СПМ в билогарифмических координатах в зависимости от степени разряженности – 3 (правая ось); зависимость постоянного напряжения на аккумуляторе от степени разряженности – 4 (левая ось).

разряда. Схожая, но несколько менее выраженная картина наблюдается и на высоких частотах. Угол наклона спектров по абсолютной величине меняется подобным же образом. При этом диапазон его значений находится в интервале от -1.14 в минимуме для полностью заряженной батареи до -1.6 при 100% разряда. Стоит отметить, что в случае первичных батарей [14, 15] эволюции СПМ шумов демонстрируют схожую, однако более выраженную картину. Также, углы наклона в случае аккумулятора оказываются более низкими по абсолютной величине. В частности, они достаточно далеки от значения -2 даже в самом конце разряда. Интересно отметить, что разрядная кривая (рис. 4б, зависимость 4) имеет внешний вид, очень схожий с эволюцией угла наклона СПМ. Особенно стоит отметить резкое изменение значений для обоих кривых при степенях разряженности более 80%.

Рассмотрим простейшую RC-модель, предложенную В.А. Тягаем [29, 30] и другими учеными [31–33]. Она состоит из емкости, включенной параллельно с сопротивлением и модельным электрошумовым источником. Она была доработана нами путем замещения емкости элементом постоянного сдвига фаз для описания распределенных электродов химических источников тока [15, 16]. Также эта модель включает в себя сопротивление резистивной нагрузки [34]. Если попытаться описать полученные в настоящей работе спектры СПМ такой моделью, то окажется, что показатель степени элемента постоянного сдвига фаз находится в интервале от 0.57 до 0.8. Такие значения характерны скорее для диффузионного процесса, а не емкости двойного слоя, как это было в случае топливного элемента [16] и первичной батареи [15]. Это – интересный экспериментальный факт, не описанный ранее в литературе. Его необходимо будет исследовать в дальнейшем с целью более точного выявления природы электрошумового источника и аккуратного моделирования СПМ шумов литиевого аккумулятора в ходе разряда. Также большой интерес представляет расширение частотного диапазона измерения электрохимического шума с целью максимально полного изучения исследуемой системы [35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрохимических шумов литий-ионного аккумулятора в ходе его разряда на постоянную резистивную нагрузку. Показано, что амплитуда шумов сильно возрастает в конце разряда.

Выполнена обработка экспериментальных данных с помощью статистических подходов. Показано, что для исследованного типа аккумулятора эксцесс и асимметрия увеличивают свои значения главным образом в конце разряда.

Остальной ход разрядной кривой сопровождается генерацией электрохимического шума со стандартными Гауссовскими значениями этих параметров.

Произведен расчет частотных зависимостей СПМ шумов для различных стадий разряженности аккумулятора. Показано, что полученные спектры имеют частотную зависимость типа $1/f^n$ в исследованном частотном диапазоне. Построены зависимости углов наклона этих спектров, а также значений СПМ для крайних частот от степени разряженности аккумулятора. Показано, что для исследованной марки и модели аккумулятора только последние 20% разряда сопровождаются значительным ростом угла наклона и значений спектров СПМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 01201361853.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ
ORCID ID 0000-0003-1166-9271 Астафьев Е.А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астафьев, Е.А., Лысков, Н.В., Герасимова, Е.В. Электрохимические методы исследования катодов топливного элемента с твердым полимерным электролитом. *Альтернативная энергетика и экология*. 2009. № 8. С. 93. [Astafiev, E.A., Lyskov, N.V., and Gerasimova, E.V., Research of polymer electrolyte fuel cell cathodes by electrochemical techniques, *Альтернативная Энергетика и Экология* (in Russian), 2009, no. 8, p. 93.]
2. Астафьев, Е.А., Добровольский, Ю.А. Поведение мембранно-электродных блоков полимерных топливных элементов: электрохимические методы исследования каталитической активности и коррозионной устойчивости электродов. *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. № 12. С. 72. [Astafiev, E.A. and Dobrovolsky, Yu.A., The behavior of membrane-electrode units of polymeric fuel cells: electrochemical methods to study catalytic activity and corrosion resistance of electrodes, *Альтернативная Энергетика и Экология* (in Russian), 2007, no. 12, p. 72.]
3. Укше, А.Е., Чикин, А.И., Букун, Н.Г., Астафьев, Е.А. Малосигнальные электрохимические методы исследования источников тока *in situ*. *Альтернативная энергетика и экология*. 2010. № 11. С. 117. [Ukshе, A.E., Chikin, A.I., Bukun, N.G., and Astafiev, E.A., Low-signal electrochemical methods for testing of electrochemical power sources *in situ*, *Альтернативная Энергетика и Экология* (in Russian), 2010, no. 11, p. 117.]

4. Denisov, E., Nigmatullin, R., Evdokimov, Yu., and Timergalina, G., Lithium battery transient response as a diagnostic tool, *J. Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, p. 4493. doi 10.1007/s11664-018-6346-y
5. Каневский, Л.С. Особенности разрядных характеристик тионилхлоридно-литиевых элементов разного типа и проблема их диагностики. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 899. [Kanevskii, L.S., Special features of discharge characteristics of different types of lithium-thionyl chloride cells and the problem of their diagnostics, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 835. doi 10.1134/S1023193509080011]
6. Луковцев, В.П., Ротенберг, З.А., Дрибинский, А.В., Максимов, Е.М., Урьев, В.Н. Оценка степени разряженности тионилхлоридно-литиевых источников тока по их импедансным характеристикам. *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 1234. [Lukovtsev, V.P., Rotenberg, Z.A., Dribinskii, A.V., Maksimov, E.M., and Ur'ev, V.N., Estimating depth of discharge of lithium-thionyl chloride batteries from their impedance characteristics, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 1097. doi 10.1007/s11175-005-0187-8]
7. Knott, K.F., Measurement of battery noise and resistor-current noise at subaudio frequencies, *Electron. Lett.*, 1965, vol. 1, p. 132. doi 10.1049/el:19650123
8. Martinet, S., Durand, R., Ozil, P., Leblanc, P., and Blanchard, P., Application of electrochemical noise analysis to the study of batteries: state-of-charge determination and overcharge detection, *J. Power Sources*, 1999, vol. 83, p. 93. doi 10.1016/S0378-7753(99)00272-4
9. Baert, D.H.J. and Vervaet, A.A.K., Small bandwidth measurement of the noise voltage of batteries, *J. Power Sources*, 2003, vol. 114, p. 357. doi 10.1016/S0378-7753(02)00599-2
10. Huet, F., Nogueira, R.P., Lailier, P., and Torcheux, L., Investigation of the high-frequency resistance of a lead-acid battery, *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, p. 1012. doi 10.1016/j.jpowsour.2005.11.026
11. Astafev, E.A., Ukshe, A.E., Manzhos, R.A., Dobrovolsky, Yu.A., Lakeev, S.G., and Timashev, S.F., Flicker noise spectroscopy in the analysis of electrochemical noise of hydrogen-air PEM fuel cell during its degradation, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 1742. doi 10.20964/2017.03.56
12. Astafev, E.A., Ukshe, A.E., Gerasimova, E.V., Dobrovolsky, Yu.A., and Manzhos, R.A., Electrochemical noise of a hydrogen-air polymer electrolyte fuel cell operating at different loads, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 1839. doi 10.1007/s10008-018-3892-4
13. Астафьев, Е.А. Измерение электрохимических шумов твердополимерного топливного элемента под нагрузкой. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 638. doi 10.7868/S0424857018060154 [Astafev E.A., Electrochemical noise measurement of polymer membrane fuel cell under load, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 554. doi 10.1134/S1023193518060034]
14. Astafev, E.A., Ukshe, A.E., and Dobrovolsky, Yu.A., Measurement of electrochemical noise of a Li/MnO₂ primary lithium battery, *J. Solid State Electrochem.*, 2018. doi 10.1007/s10008-018-4074-0
15. Astafev, E.A., Electrochemical noise measurement of a Li/SOCl₂ primary battery, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, doi 10.1007/s10008-018-4067-z
16. Astafev, E.A., Ukshe, A.E., and Dobrovolsky, Yu.A., The model of electrochemical noise of a hydrogen-air fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. F604. doi 10.1149/2.0251809jes
17. Martemianov, S., Adiutantov, N., Evdokimov, Yu.K., Madier, L., Maillard, F., and Thomas, A., New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 2803. doi 10.1007/s10008-015-2855-2
18. Мартемьянов, С.А., Майяр, Ф., Тома, А., Лагонот, П., Мадье, Л. Шумовая диагностика промышленных литиево-ионных аккумуляторов с использованием моментов высокого порядка. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 1259. doi 10.7868/S0424857016120082 [Martemianov, S., Maillard, F., Thomas, A., Lagonotte, P., and Madier, L., Noise diagnosis of commercial Li-ion batteries using high-order moments, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, Vol. 52, p. 1122. doi 10.1134/S1023193516120089]
19. Bertocci, U. and Huet, F., Noise analysis applied to electrochemical systems, *Corrosion*, 1995, vol. 51, p. 131. doi 10.5006/1.3293585
20. Cottis, R.A., Al-Awadhi, M.A.A., Al-Mazeedi, H., and Turgoose, S., Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 3665. doi 10.1016/S0013-4686(01)00645-4
21. Al-Mazeedi, H.A.A. and Cottis, R.A., A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 2787. doi 10.1016/j.electacta.2004.01.040
22. Cottis, R.A., Interpretation of electrochemical noise data, *Corrosion*, 2001, vol. 57, no. 3, p. 265.
23. Astafev, E.A., Electrochemical Noise Measurement Methodologies of Chemical Power Sources, *Instr. Sci. Tech.*, doi 10.1080/10739149.2018.1521423
24. Астафьев, Е.А. Малошумящий широкополосный прибор для измерения электрохимических шумов химических источников тока. *Приборы и техника эксперимента*. 2019. № 1. doi 10.1134/S0032816219010038 [Astafev E.A., Low-noise wide-frequency band instrument for electrochemical noise of chemical power sources measurement, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta* (in Russian), 2019, no. 1, doi 10.1134/S0032816219010038]
25. Ritter, S., Huet, F., and Cottis, R.A., Guideline for an assessment of electrochemical noise measurement devices, *Mat. Corr.*, 2012, vol. 63, p. 297. doi 10.1002/maco.201005839
26. Астафьев, Е.А., Укше, А.Е., Леонова, Л.С., Манжос, Р.А., Добровольский Ю.А. Детрендинг и другие особенности обработки данных при измерении электрохимических шумов. *Электрохимия*. Т. 54. С. S48. doi 10.1134/S0424857018120034 [Astafev, E.A., Ukshe, A.E., Leonova, L.S., Manzhos, R.A., and Dobrovolsky, Yu.A., Drift removal and processing features in electrochemical noise analysis, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. (submitted).]
27. Каневский, Л.С. Особенности разрядных характеристик тионилхлоридно-литиевых элементов разного типа и проблема их диагностики. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 899. [Kanevskii, L.S., Special fea-

- tures of discharge characteristics of different types of lithium-thionyl chloride cells and the problem of their diagnostics, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 835. doi 10.1134/S1023193509080011]
28. Астафьев Е.А. Программные и аппаратные способы повышения разрешения при регистрации электрохимических шумов. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 1055. doi 10.1134/S0424857018130078 [Astafev E.A., Software and instrumentation methods of resolution enhancement in electrochemical noise measurement, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1055, doi 10.1134/S0424857018130078]
29. Тягай, В.А. Шумы электрохимических систем. *Электрохимия*. 1974. Т. 10. С. 3. [Tyagai, V.A., Noise in electrochemical systems, *Elektrokhimiya* (in Russian), 1974, vol. 10, p. 3.]
30. Тягай, В.А., Лукьянчикова, Н.Б. Равновесные флуктуации в электрохимических процессах. *Электрохимия*. 1967. Т. 3. С. 316. [Tyagai, V.A. and Luk'yanchikova, N.B., Equilibrium fluctuations in electrochemical processes, *Elektrokhimiya* (in Russian), 1967, vol. 3, p. 316.]
31. Singh, P.S. and Lemay, S.G., Stochastic processes in electrochemistry, *Anal. Chem.*, 2016, vol. 88, p. 5017. doi 10.1021/acs.analchem.6b00683
32. Barker, G.C., Faradaic reaction noise, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 82, p. 145.
33. Barker, G.C., Large signal aperiodic equivalent electrical circuits for diffusion and faradaic impedances, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 58, p. 5.
34. Астафьев Е.А. Сравнение метода и аппаратуры электрохимического импеданса с методом измерения и анализа электрохимических шумов. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 1044. doi 10.1134/S0424857018130066 [Astafev E.A., Comparison of the method and hardware for electrochemical impedance with the method of electrochemical noise measurement and analysis, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1044. doi 10.1134/S0424857018130066]
35. Astafev E.A., Frequency Characteristics of Hydrogen-Air Fuel Cell Electrochemical Noise, *Fuel Cells*, 2018. doi 10.1002/fuce.201800102