

УДК 544.643+544.6.076

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОДХОДОВ В АНАЛИЗЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ШУМОВ НА ПРИМЕРЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА¹

© 2020 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 10.09.2018 г.

После доработки 06.02.2019 г.

Принята к публикации 04.07.2019 г.

Проведены измерения электрохимических шумов твердополимерного водородно-воздушного топливного элемента при различных нагрузках. Опробованы на практике несколько наиболее распространенных подходов в обработке данных электрохимических шумов. Рассчитаны зависимости стандартного отклонения, величины второго и третьего центральных моментов от значения постоянного нагрузочного тока. Построены диаграммы распределения. Выполнен расчет спектральной плотности мощности путем преобразования Фурье, с помощью вейвлет-преобразования, а также через величины стандартных отклонений в заданной полосе частот. Показано хорошее совпадение результатов расчетов различными методами.

Ключевые слова: электрохимический шум, спектральная плотность мощности, топливный элемент, химические источники тока

DOI: 10.31857/S0424857020020036

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химических источников тока, в частности таких, как топливные элементы, требует разработки новых методов их тестирования, а также оценки остаточного срока службы. Традиционно для этого используют классические электрохимические методы, такие как электрохимический импеданс, импульсные методы, циклическую и стационарную вольтамперометрию [1–3]. Помимо них известен и применяется метод анализа электрохимических шумов [4–7]. Одной из проблем его широкого распространения являются прежде всего аппаратные ограничения. Они связаны с малостью амплитуды измеряемых электрошумовых сигналов [8]. Однако эту проблему можно решить путем применения специализированной аппаратуры [8, 9]. Второй особенностью является сложность извлечения из зарегистрированных экспериментальных данных полезной информации. Ранее нами были изучены электрохимические шумы водородно-воздушного топливного элемента в широком интервале рабочих токов [10, 11]. Также была предложена феноменологи-

ческая модель их поведения в полосе частот от 250 Гц до 0.05 Гц [12]. Однако, на наш взгляд, этого пока не достаточно, чтобы по информативности поставить метод электрохимических шумов в один ряд с наиболее близким к нему подходом электрохимического импеданса. В работах [10–12] мы использовали метод расчета частотной зависимости спектральной плотности мощности (СПМ) электрохимического шума. Он является достаточно удобным и широко используется при исследовании шумов и флуктуаций [13, 14]. В нашем случае для расчета СПМ традиционно было использовано преобразование Фурье с усреднением по отрезкам. Однако существуют альтернативные способы, например через вейвлет-преобразования [15, 16], а также с помощью расчета дисперсии и нормировки ее на частоту. Стоит заметить, что последний метод определения спектров СПМ использовал в своих работах Тягай [17, 18]. При этом он был реализован аппаратно, т.е. полосы сигналов выделялись аналоговыми фильтрами, а значения СПМ измерялись вольтметром постоянного тока. Представляется интересным опробовать эти два подхода и сравнить их результаты с традиционным фурье-анализом, так как он имеет несколько недостатков. Первый из них связан с необходимостью детрендирования данных, т.е.

¹ Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Суздаль, 2018.

удаления базовой линии. От его реализации может сильно зависеть получающийся результат вычисления частотной зависимости СПМ [19]. Второй обусловлен зашумленностью получающихся спектров, на фоне которой порой сложно определить достоверность присутствия малых по амплитуде эффектов. Для снижения зашумленности, или дисперсии, применяется усреднение спектров [20].

Главным достоинством метода расчета СПМ является то, что получающиеся частотные зависимости могут быть сопоставлены с данными электрохимического импеданса [11, 12, 21]. В простейшем случае для этого достаточно использовать формулу Найквиста для теплового шума [22]. Благодаря этому спектры СПМ хорошо поддаются моделированию. Однако, предоставляемая при этом информация может оказаться ограниченной. Существует множество альтернативных подходов в анализе шумовых данных. Наиболее простой из них, это анализ величин стандартных отклонений или дисперсии. Он и расчет центральных моментов третьего и четвертого порядков, известных как коэффициенты асимметрии и эксцесса [23–25], были, например, успешно использованы для анализа электрохимических шумов литиевой батареи [25]. В контексте рассмотрения этих параметров, представляется интересным располагать и самими диаграммами распределения амплитуды шумов, которые эти моменты количественно характеризуют. Считается, что с их помощью можно диагностировать различные типы коррозии [23, 24].

Помимо перечисленных, существуют и более современные альтернативные подходы, например предложенная Б.М. Графовым электрохимическая спектроскопия Чебышева [26], которая использует разложение электрошумового сигнала по полиномам [27, 28], а также фликкер-шумовая спектроскопия, разработанная С.Ф. Тимашевым [29]. Оба этих современных и достаточно комплексных подхода уже были опробованы нами ранее [4, 26–28], поэтому, вероятно, нет большого смысла рассматривать их снова.

Таким образом, целью настоящей работы являлась попытка использовать различные хорошо известные и доступные к повторению методы анализа электрохимических шумов. В качестве объекта исследования нами был выбран водородно-воздушный топливный элемент, во-первых, потому что после изучения имеющейся литературы не возникает никаких сомнений в актуальности исследования электрохимических шумов этого химического источника тока. Во-вторых, эта электрохимическая система уже была достаточно подробно исследована нами ранее [3, 4, 10–12], и тем более представляет интерес для дальнейшего изучения.

В настоящей работе были зарегистрированы электрохимические шумы водородно-воздушного твердополимерного топливного элемента, работающего с постоянной резистивной нагрузкой при различных токах. Это позволяет изучить результаты применения того или иного способа обработки данных не в одной точке, а на широком участке вольт-амперной кривой, т.е. исследовать их эволюцию при изменении рабочего тока. Например, в работе [30] проведено исследование влияния внешних условий на характер шумов топливного элемента посредством статистических методов обработки. Однако, не была исследована эволюция результатов обработки в серии точек вольт-амперной кривой топливного элемента. Также не было выполнено сопоставления со спектрами СПМ и не рассматривались диаграммы распределения.

Необходимо отметить, что безусловно, каждый из рассматриваемых в этой работе подходов в обработке шумов достоин рассмотрения в отдельной монографии или серии научных статей. В рамках одной работы невозможно максимально всесторонне изучить особенности каждого из них. Однако вполне можно провести относительное углубленное сравнение для выявления наиболее перспективных из них, с целью более детальной дальнейшей проработки именно в направлении исследования электрохимических шумов химических источников тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В наших предыдущих работах было показано, что шумы топливного элемента под нагрузкой возрастают по мере увеличения рабочего тока. При малых нагрузках регистрируемые шумы оказываются сопоставимы по уровню с шумами аппаратуры. Ввиду того, что в отличие от расчета СПМ не все подходы позволяют вычлечь или учесть шум аппаратуры в явном виде, в этой работе не были использованы низкотоковые нагрузочные режимы (близкие к напряжению разомкнутой цепи).

Измерения проводили в тестовой ячейке Electrochem с рабочей площадью 1 см^2 при температуре 24°C . Компоненты мембранно-электродного блока были следующие: мембрана Nafion[®] NRE-212 толщиной 50 мкм; катализатор 48% Pt/C с загрузкой платины 0.996 мг/см^2 (Inenergy Co.) при отношении N/C, равном 0.7; газодиффузионный слой H23C8 (Freudenberg & Co.) с толщиной 235 мкм. Толщина каталитического слоя составляла 280 мкм. В качестве топлива использовали чистый водород с потоком 12 л/ч, в качестве окислителя – воздух при скорости потока 80 л/ч. Подачу газов осуществляли при 100%-ной влажности. Увлажнители находились при той же тем-

пературе, что и топливный элемент в термоизолированной камере. Были применены избыточные потоки газов для снижения влияния изменения концентрации кислорода по мере прохождения воздуха через газовые каналы топливного элемента, которое может в значительной степени влиять на режим его работы [1, 2] и привести к дополнительной модуляции шумов [31].

В качестве измерительного устройства использовали специализированный прибор NM-4 (Electrochemical Instruments, Россия) [9]. Стандартный измерительный массив данных включал 300 тыс. точек. Использовали коэффициент усиления 100, соответствующий диапазону входного напряжения прибора ± 24 мВ. Измерения выполняли на скорости регистрации данных 500 Гц. В качестве нагрузок использовали постоянные резисторы. Более подробно методика измерения, а также описание аппаратуры изложены в работах [9–12]. Необходимые подробности расчетов описаны в контексте обсуждения результатов. Рабочие точки вольт-амперной кривой, в которых производилось измерение, приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены частотные зависимости СПМ шумов, рассчитанные двумя способами — с помощью преобразования Фурье и через вейвлет-

Таблица 1. Нагрузочные токи и напряжения, при которых регистрировались электрохимические шумы

U , мВ	I , мА
837	8.37
771	23.4
735	73.5
611	191
495	495
272	1007

преобразование. Во всех случаях использованы одни и те же массивы данных длиной по 300 тыс. точек. В расчете с использованием преобразования Фурье применено разбиение на отрезки длиной по 10000 точек, с последующим усреднением. Выполнено детрендрование этих отрезков полиномом первого порядка аналогично тому, как это было сделано в более ранних работах [11, 12]. При выполнении расчетов по методу вейвлет-преобразований был использован классический вейвлет Морле, хорошо себя зарекомендовавший в тематике электрохимических шумов [15].

Как видно из рис. 1, оба набора спектров имеют очень схожий вид в плане своей частотной зависимости. Однако кривые, полученные путем вейвлет-преобразований, выглядят значительно более гладкими. Фактически, они лишены за-

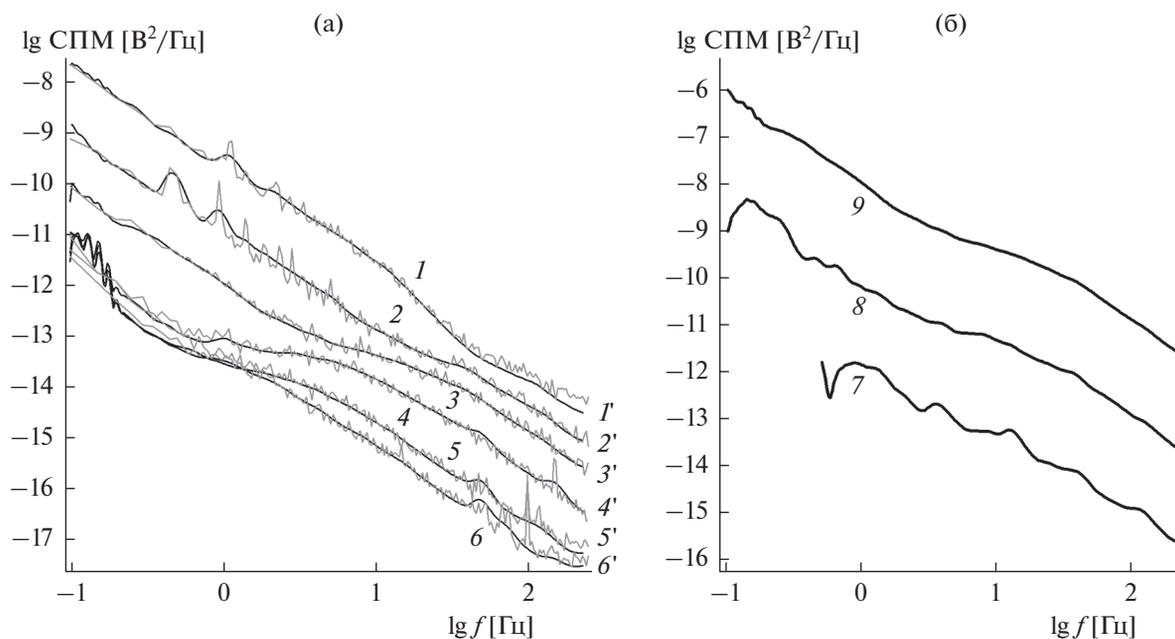


Рис. 1. Спектры СПМ шумов топливного элемента для различных нагрузочных токов (а): 1 – 1007, 2 – 495, 3 – 191, 4 – 73.5, 5 – 23.4, 6 – 8.37 мА. Гладкие спектры, пронумерованные со штрихом получены путем вейвлет-преобразований, зашумленные с пометками без штрихов – через фурье-преобразования. Спектры СПМ, рассчитанные с помощью вейвлет-преобразований, для разных объемов данных при токе 191 мА (б): 7 – 6 тысяч точек; 8 – 30 тыс. точек; 9 – 300 тыс. точек. Для наглядности спектр 8 сдвинут вверх на 2, а спектр 9 на 4 единицы вертикальной оси.

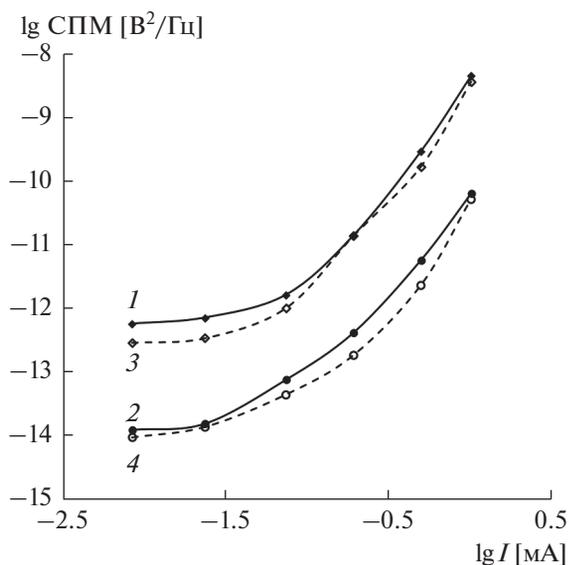


Рис. 2. Зависимость значений СПМ от величины постоянного тока для различных частот. Расчет через значения среднеквадратичных отклонений: 1 – 0.25; 2 – 2.5 Гц. Расчет с помощью вейвлет-преобразования: 3 – 0.25; 4 – 2.5 Гц.

шумленности, характерной для СПМ-кривых, полученных классическим фурье-преобразованием. При этом оба комплекта спектров имеют практически один и тот же набор небольших искажений и особенностей, выражающихся в мелких резонансах и искривлениях. Фактически, частотная зависимость СПМ, полученная путем вейвлет-преобразований, выглядит, как сильно усредненная зависимость, рассчитанная с помощью фурье-преобразований. Однако, можно заметить и незначительные отличия. Вейвлет-спектры СПМ не имеют некоторых высокочастотных резонансов, например при 100 Гц для частотной зависимости номер 6 на рис. 1. Наиболее вероятно, что этот пик связан с промышленной наводкой, так как он является очень острым и узким. Для различных явлений в газовой системе характерно присутствие более размытых резонансов [32]. Этот тип микро-особенностей затруднительно выделить с помощью фурье-преобразования, так как при этом они оказываются на уровне дисперсии самого СПМ-спектра. На всех трех зависимостях, полученных с помощью вейвлет-преобразований, при малых рабочих токах (кривые 1, 2, 3 на рис. 1) имеется некоторая зашумленность в области низких частот. Эти особенности не наблюдаются на спектрах фурье-анализа, так как, в силу специфики рассматриваемых типов расчетов СПМ, в них используется более крупный шаг по частоте и подобные эффекты просто невозможно различить. Также, это может быть и особенностью расчета именно через вейвлет-преобразование.

Стоит отметить, что частотные зависимости, полученные путем вейвлет-преобразований более информативны. Однако за это приходится расплачиваться более длительными расчетами. Их вычисление происходит в несколько десятков раз дольше даже после оптимизации наиболее медленных стадий расчета. Также спектры, подобные приведенным на рис. 1, получаются только при очень большом объеме выборки. При меньших объемах они начинают заметно искажаться. Эта ситуация наглядно продемонстрирована на рис. 1б на примере электрохимических шумов для тока 191 мА. Фактически та неопределенность или недостаток данных, который типично проявляется в зашумленности фурье-спектров СПМ, в вейвлет-спектрах выражает себя как искажения кривых. При этом наибольшие искажения оказываются в низкочастотной части спектра, тогда как в случае фурье-анализа, дисперсия достаточно равномерно распределена по всему диапазону частот. Иными словами, для обоих методов расчета необходимо иметь большие выборки данных, чтобы максимально точно описать исследуемую электрохимическую систему. На нынешнем этапе исследований можно сделать вывод о том, что вейвлет-спектры безусловно представляют очень большой интерес для вычисления СПМ, однако наиболее целесообразно их выполнять в качестве финишного этапа обработки данных, когда более быстрый расчет с помощью фурье-преобразований показал корректность рассматриваемых электрошумовых данных и целесообразность их дальнейшей обработки, например моделирования. Также привлечение обоих подходов к вычислению частотной зависимости СПМ электрохимических шумов. В этом случае один метод является контролирующим для другого.

Следующим этапом обработки данных был расчет дисперсии или величин стандартных отклонений для каждого рабочего тока. Вычисления велись в двух полосах. Для этого, предварительно была выполнена фильтрация: линейное детрендрование, детрендрование скользящим средним (по 100 точкам для частоты 2.5 Гц и по 1000 точкам для частоты 0.25 Гц), снова линейное детрендрование. Далее выполнялся расчет дисперсии и нормировка ее на значение частоты. Полученные таким образом результаты в единицах СПМ приведены на рис. 2 в форме зависимостей от величины постоянного тока. Также на рис. 2 для сравнения представлены результаты расчета значений СПМ для каждой из частот, полученные методом фурье-преобразования.

Как видно из рис. 2, в целом имеется хорошее совпадение результатов расчетов. Для обоих рассматриваемых частот зависимости от величины постоянного тока имеют схожий вид и близкие

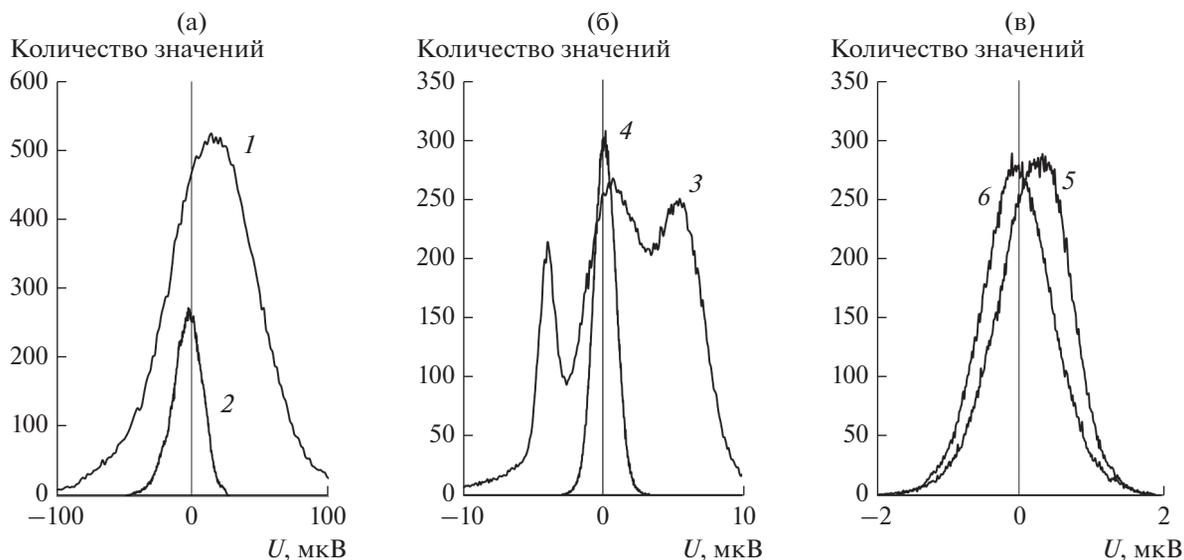


Рис. 3. Диаграммы распределения амплитуды шумов для различных рабочих токов: 1 – 1007, 2 – 495, 3 – 191, 4 – 73.5, 5 – 23.4, 6 – 8.37 мА.

значения. В настоящей работе не приводятся более простые зависимости величины дисперсии или стандартного отклонения от значений постоянного тока, так как они были более подробно рассмотрены нами ранее [10]. Также, как видно из рис. 2, совершенно незначительная и в общем очевидная доработка расчетов в смысле нормировки их на рассматриваемую частотную полосу может дать гораздо более информативные значения СПМ-шумов, которые могут быть использованы для построения или проверки спектров, подобным рис. 1. А они в свою очередь уже могут быть подвергнуты дальнейшему моделированию и сопоставлению с данными импеданса [11, 12, 21].

В ходе расчета величин стандартных отклонений достаточно просто может быть построена диаграмма распределения. Она отражает характер поведения исследуемых шумов в плане распределения их амплитуды по отношению к среднему значению. Можно сказать, что она более детально раскрывает то, что скрыто за брутто-значением величины стандартного отклонения. Диаграммы распределения для различных нагрузочных токов приведены на рис. 3.

При уменьшении величины постоянного тока диаграммы распределения сужаются, что является логичным и согласуется с результатами рис. 2. Можно заметить, что практически все они несколько несимметричны, однако по своей форме большинство из диаграмм похоже на кривую нормального распределения. Значительное отклонение от этого поведения наблюдается только для кривой 3. Как видно, она имеет форму с тремя пиками вместо одного. Возможно, это связано с неравновесными эффектами в исследуемой систе-

ме. Стоит заметить, что предыдущие типы анализов не выявили никаких особенностей в данных, соответствующих постоянному току в 191 мА. На частотных зависимостях 3 и 3' рис. 1 не наблюдается никаких частных особенностей по сравнению с другими спектрами. Также нет никакого выпадения или отклонения от общей зависимости на кривых рис. 2. Хотя можно сказать, что значения при соответствующем постоянном токе 191 мА (третья точка данных справа на всех кривых) кажутся несколько завышенными по сравнению с данными работы [10]. Стоит заметить, что форма диаграммы распределения также сильно зависит от типа предварительной обработки данных.

Диаграммы распределения удобно рассматривать в одном контексте с расчетом центральных моментов третьего и четвертого порядков, именуемых коэффициентами асимметрии и эксцесса. Первый из них характеризует степень отклонения диаграммы распределения по горизонтали, а второй – искажение формы по отношению к кривой нормального распределения. Формулы для их расчетов могут быть легко найдены в литературе [23–25]. В нашей работе мы не использовали нормировку эксцесса на –3. Результаты расчетов приведены на рис. 4. Перед вычислениями была выполнена фильтрация в рассматриваемых частотных полосах, аналогично расчетам диаграмм распределения рис. 3.

Как видно из рис. 4, оба параметра демонстрируют рост по абсолютному значению при увеличении рабочего тока. Рост асимметрии при максимальном токе связан с наличием достаточно длинного хвоста в области отрицательных откло-

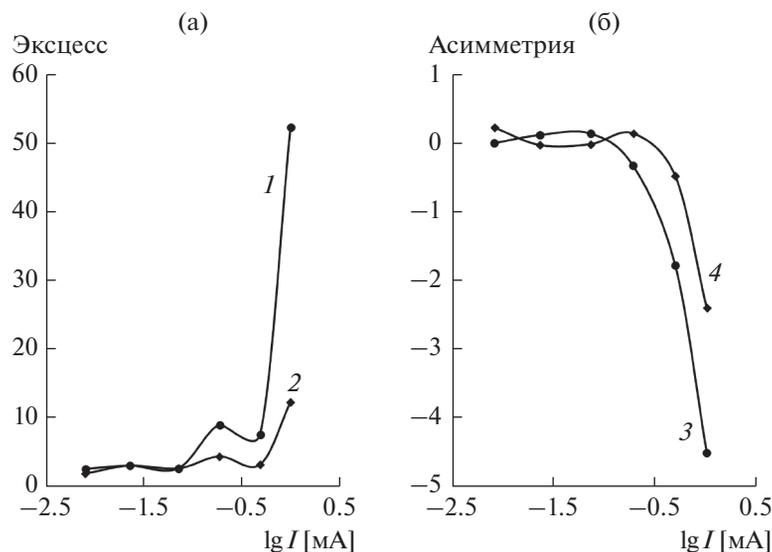


Рис. 4. Зависимость значений эксцесса и асимметрии в различных полосах частот от величины постоянного тока: 1 – эксцесс в полосе 2.5 Гц; 2 – эксцесс в полосе 0.25 Гц; 3 – асимметрия в полосе 2.5 Гц; 4 – асимметрия в полосе 0.25 Гц.

нений от среднего, для диаграммы распределения 1 на рис. 3. Эта область не показана для лучшего масштабирования основного участка с максимумом диаграммы распределения. Для аномальной диаграммы распределения номер 3 на рис. 3 имеется заметный подъем на зависимости эксцесса от величины постоянного тока, в то время как при других токах кривые 1 и 2 рис. 4 достаточно равномерно увеличивают свои значения с ростом постоянного тока. В целом же, из анализа рис. 4 можно сделать однозначный вывод о том, что при переходе к большим токам в области рабочих напряжений топливного элемента ниже 500 мВ наблюдается изменение характера шумов. Этот вывод хорошо и интересным образом согласуется с поведением амплитуды модельных шумовых генераторов работы [12] по моделированию частотных зависимостей СПМ-шумов. Во всех случаях наблюдается заметный рост рассчитываемого характеристического параметра при переходе в диффузионную область вольт-амперной кривой топливного элемента. Это может говорить об изменении их природы. В целом, можно сделать вывод, что расчет центральных моментов может представлять потенциальный интерес для подтверждения каких-либо наблюдений при выявлении закономерностей в поведении электрохимических шумов.

Конечно, на первый взгляд кажется, что результаты, полученные статистическими подходами, сложно использовать для моделирования и прямого сопоставления с результатами других методов, как это удобно делать в случае спектров СПМ [11, 12, 21]. Однако, результаты использования этих подходов могут дать важную дополни-

тельную информацию. В случае шумов водородно-воздушного топливного элемента ею явилось подтверждение того, что в диффузионной области его вольт-амперной кривой природа преобладающих шумов отличается от шумов кинетической и смешанной области. Это кажется логичным, однако необходимо заметить, что для получения этой же качественной информации спектральным методом СПМ пришлось выполнить очень сложное моделирование и сопоставление с данными стороннего метода импедансометрии. Из неподвергнутого же моделированию спектров СПМ эта информация в явном виде не следует. В то же время, значительно более простые в расчетах и программно-алгоритмической реализации статистические методы продемонстрировали этот результат сразу же после их применения. Выводы о пользе статистических подходов в анализе электрохимических шумов сделаны и в работах [7, 24, 25, 30]. Исходя из всех этих наблюдений можно сделать логичное заключение о том, что каждый из общепринятых подходов обработки шумовых данных может быть успешно применен для анализа электрохимических шумов химических источников тока, если будет применен совместно с другими подходами. В частности для контроля, усиления и подтверждения результатов друг друга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрохимических шумов водородно-воздушного топливного элемента в серии точек на вольт-амперной кривой с помощью различных математических подходов. Показано, что расчет спектральной плотности

мощности шумов, выполненный с помощью вейвлет-преобразований, дает менее зашумленные спектры. При этом по сравнению с традиционным фурье-анализом они более точно описывают различные микрорезонансы, имеющиеся в исследуемой системе. В случае же применения фурье-анализа, они могут оказаться маскированы. В обоих случаях увеличение объема экспериментальных данных повышает качество вычислений.

Произведены расчеты значений спектральной плотности мощности через значения стандартного отклонения в нескольких полосах частот. продемонстрировано хорошее совпадение с результатами расчета через фурье-преобразование в широком интервале рабочих токов.

Построены диаграммы распределения шумов для нескольких рабочих токов. Рассчитаны значения центральных моментов. Показано, что в большинстве случаев распределение шумов по амплитудам имеет форму, схожую с нормальным распределением. При этом могут иметься незначительные отклонения по симметрии и форме кривой. Они проявляют себя как отклонение значения эксцесса от характерного гауссовскому распределению и нарушения симметрии с увеличением нагрузочного тока топливного элемента.

Несмотря на затруднительность использования результатов статистической обработки для прямого моделирования, они могут дать полезную дополнительную информацию о характере электрохимического шума, которая хорошо согласуется с применением спектральных методов анализа электрохимических шумов на примере их моделирования для водородно-воздушного топливного элемента.

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. Cruz-Manzo, S., Chen, R., and Rama, P., Study of current distribution and oxygen diffusion in the fuel cell cathode catalyst layer through electrochemical impedance spectroscopy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 1702. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.141>
2. Bao, C. and Bessler, W.G., Two-dimensional modeling of a polymer electrolyte membrane fuel cell with long flow channel. Part II. Physics-based electrochemical impedance analysis, *J. Power Sources*, 2015, vol. 278, p. 675. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.045>
3. Астафьев, Е.А., Лысков, Н.В., Герасимова, Е.В. Электрохимические методы исследования катодов топливного элемента с твердым полимерным электролитом. *Альтернативная энергетика и экология*. № 8. С. 93. [Astaf'ev, 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.]
4. 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. <https://doi.org/10.20964/2017.03.56>
5. Rubio, M.A., Bethune, K., Urquia, A., and St-Pierre, J., Proton exchange membrane fuel cell failure mode early diagnosis with wavelet analysis of electrochemical noise, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 14991. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.292>
6. Legros, B., Thivel, P.-X., Bultel, Y., and Nogueira, R.P., First results on PEMFC diagnosis by electrochemical noise, *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, p. 1514. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.007>
7. 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. <https://doi.org/10.1007/S10008-015-2855-2>
8. Astafev, E.A., The instrument for electrochemical noise measurement of chemical power sources, *Rev. Sci. Instrum.*, 2019. <https://doi.org/10.1063/1.5079613>
9. Astafev, E.A. and Ukshe, A.E., *Peculiarities of Hardware for Electrochemical Noise Measurement in Chemical Power Sources*, *IEEE Instrum. Meas.*, 2019. <https://doi.org/10.1109/TIM.2018.2889232>
10. Астафьев, Е.А. Измерение электрохимических шумов твердополимерного топливного элемента под нагрузкой. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 6. С. 638. [Astaf'ev, E.A., Electrochemical noise measurement of polymer membrane fuel cell under load, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 6, p. 554.] <https://doi.org/10.7868/S0424857018060154> <https://doi.org/doi.10.1134/S1023193518060034>
11. 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. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3892-4>
12. 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. <https://doi.org/10.1149/2.0251809jes>

13. Maizia, R., Dib, A., Thomas, A., and Martemianov, S., Proton exchange membrane fuel cell diagnosis by spectral characterization of the electrochemical noise, *J. Power Sources*, 2017, vol. 342, p. 553.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.053>
14. Denisov, E., Evdokimov, Yu.K., Martemianov, S., Thomas, A., and Adiutantov, N., Electrochemical noise as a diagnostic tool for PEMFC, *Fuel Cells*, 2017, vol. 17, p. 225.
<https://doi.org/10.1002/fuce.201600077>
15. Cottis, R.A., Homborg, A.M., and Mol, J.M.C., The relationship between spectral and wavelet techniques for noise analysis, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 202, p. 277.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.148>
16. Графова, И.Б., Графов, Б.М. Всплески Мейксиера как метод исследования стационарных случайных процессов с дискретным временем. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. № 2. С. 143. [Grafova, I.B. and Grafov, B.M., Meixner wavelet transform: A tool for studying stationary discrete-time stochastic processes, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 130.
<https://doi.org/10.1023/A:1022348606667>]
17. Tyagai, V.A., Faradaic noise of complex electrochemical reactions, *Electrochim. Acta*, 1971, vol. 16, p. 1647.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(71\)85075-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(71)85075-2)
18. 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.].
19. Bertocci, U., Huet F., Nogueira, R.P., and Rousseau, P., Drift removal procedures in the analysis of electrochemical noise, *Corrosion*, 2002, vol. 58, p. 337.
<https://doi.org/10.5006/1.3287684>
20. Bartlett, M.S., Smoothing periodograms from time-series with continuous spectra, *Nature*, 1948, vol. 161, p. 686.
21. Astafev, E.A., Electrochemical noise measurement of a Li/SOCl₂ primary battery, *J. Solid State Electrochem.*, 2018.
<https://doi.org/10.1007/s10008-018-4067-z>
22. Nyquist, H., Thermal agitation of electric charge in conductors, *Phys. Rev.*, 1928, vol. 32, p. 110.
23. Sanchez-Amaya, J.M., Cottis, R.A., and Botana, F.J., Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms, *Corros. Sci.*, 2005, vol. 47, p. 3280.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.047>
24. Cottis, R.A., Interpretation of electrochemical noise data, *Corrosion*, 2001, vol. 57, p. 265.
<https://doi.org/10.5006/1.3290350>
25. 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. № 12. С. 1259. [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, no. 12, p. 1122.
<https://doi.org/10.1134/S1023193516120089>
<https://doi.org/10.7868/S0424857016120082>
26. Grafov, B.M., Dobrovolskii, Yu.A., Klyuev, A.L., Ukshe, A.E., Davydov, A.D., and Astafev, E.A., Median Chebyshev spectroscopy of electrochemical noise, *J. Solid State Electrochem.*, 2017, vol. 21, p. 915.
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3395-0>
27. Графов, Б.М., Добровольский, Ю.А., Давыдов, А.Д., Укше, А.Е., Клюев, А.Л., Астафьев, Е.А. Электрохимическая шумовая диагностика: Анализ алгоритма ортогональных разложений. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 579. [Grafov, B.M., Dobrovolskii, Yu.A., Davydov, A.D., Ukshe, A.E., Klyuev, A.L., and Astafev, E.A., Electrochemical noise diagnostics: Analysis of algorithm of orthogonal expansions, *Russ. J. Electrochem.*, vol. 51, p. 503.
<https://doi.org/10.1134/S1023193515060063>
<https://doi.org/10.7868/S0424857015060067>
28. Клюев, А.Л., Давыдов, А.Д., Графов, Б.М., Добровольский, Ю.А., Укше, А.Е., Астафьев, Е.А. Электрохимическая шумовая спектроскопия: Метод вторичного спектра чебышева. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 1123. [Klyuev, A.L., Davydov, A.D., Grafov, B.M., Dobrovolskii, Yu.A., Ukshe, A.E., and Astafev, E.A., Electrochemical noise spectroscopy: Method of secondary Chebyshev spectrum, *Russ. J. Electrochem.*, vol. 52, p. 1001.
<https://doi.org/10.1134/S1023193516100062>
<https://doi.org/10.7868/S0424857016100066>
29. Timashev, S.F. and Polyakov, Yu.S., Review of Flicker noise spectroscopy in electrochemistry, *Fluct. Noise Lett.*, 2007, vol. 7, p. R15.
<https://doi.org/10.1142/S0219477507003829>
30. Maizia, R., Dib, A., Thomas, A., and Martemianov, S., Statistical short-time analysis of electrochemical noise generated within a proton exchange membrane fuel cell, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 1649.
<https://doi.org/10.1007/s10008-017-3848-0>
31. Niroumand, A.M., Mérida, W., Eikerling, M., and Saif, M., Pressure-voltage oscillations as a diagnostic tool for PEFC cathodes, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 122.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.11.003>
32. Astafev, E.A., Frequency Characteristics of Hydrogen-Air Fuel Cell Electrochemical Noise, *Fuel Cells*, 2018, vol. 18, p. 755.
<https://doi.org/10.1002/fuce.201800102>