

УДК 541.136

## ОБНАРУЖЕНИЕ СТАЦИОНАРНЫХ ГАУССОВЫХ ШУМОВ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Ю. В. Сиротинский<sup>✉</sup>, М. А. Абатуров

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

<sup>✉</sup> E-mail: yusiro@mail.ru

Поступила в редакцию 24.01.2018 г.

Рассматриваемая задача является частью общей проблемы флуктуационно-шумовых исследований химических источников тока. Измерения были выполнены на цепочке из двух идентичных элементов, обеспечивающих взаимную компенсацию постоянной составляющей. Регистрируемый шумовой сигнал охватывал диапазон от 10 до 1200 Гц. Было установлено, что исследуемые сигналы представляют собой стационарные случайные гауссовы шумы с почти равномерным спектром. Показано что исследуемые шумы можно идентифицировать как джонсоновские шумы, возникающие на резистивном импедансе химического источника тока. Проведённая работа может быть полезной как для фундаментальных исследований флуктуационно-шумовых явлений, так и для прикладных целей диагностики химических источников тока.

*Ключевые слова:* химические источники тока, электрохимические шумы, флуктуационно-шумовые явления, гауссов шум.

## DETECTION OF STATIONARY GAUSSIAN NOISE ARISING IN LITHIUM CURRENT SOURCES

**Yuriy V. Sirotinskiy**<sup>✉</sup>, ORCID: 0000-0002-8917-3180, yusiro@mail.ru

**Mikhail A. Abatur**, ORCID: 0000-0002-6798-3756, abatur@yandex.ru

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
31, Leninsky Prosp., Moscow, 199071, Russia*

Received 24.01.2018

The considered problem is a part of the general problem of fluctuation and noise studies of chemical current sources. The measurements were made on a chain of two identical elements, providing mutual compensation of the constant component. The recorded noise signal covered a range from 10 Hz to 1200 Hz. It was found that the analyzed signals are stationary Gaussian random noise with a nearly uniform spectrum. It is shown that the studied noises can be identified as Johnson noises arising from the resistive impedance of the chemical current source. The work carried out can be useful both for fundamental research of fluctuation-noise phenomena and for applied purposes of diagnostics of chemical current sources.

*Key words:* chemical current sources, electrochemical noises, fluctuating noise phenomena, Gaussian noise.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-1-3-7

## ВВЕДЕНИЕ

Флуктуационно-шумовые явления всегда привлекали внимание исследователей в различных областях науки. В электрохимии такие основополагающие работы обобщены в классическом обзоре [1]. В настоящее время благодаря современной измерительной и вычислительной технике эти ис-

следования получили новое развитие по следующим основным направлениям.

Во-первых, это изучение медленно меняющихся вариаций, характеризующихся временами от нескольких минут до года и более [2, 3]. Во-вторых – нестационарных, спонтанных, импульсных сигналов, называемых фликкер-шумами, или  $1/f$ -шумами [4]. И, в-третьих, это изучение случайных, недетерминированных стационарных

шумов, которые проявляются в диапазоне частот от единиц герц до десятков килогерц [5].

Как видно, флуктуационно-шумовые сигналы отличаются исключительным разнообразием и для их измерения и анализа разрабатываются специфические методы с учётом особенностей конкретной задачи. Это могут быть как фундаментальные исследования физико-химических систем, так и различные прикладные задачи, прежде всего контроль коррозионных процессов, а также диагностика состояния химических источников тока (ХИТ).

В настоящей работе рассматривается одна из таких задач – обнаружение и анализ стационарных шумов литиевого ХИТ. Эти сигналы обычно характеризуются предельно малой величиной, что затрудняет проведение измерений. Но следует отметить, что в отличие от вариаций и фликкерных шумов стационарные шумы хорошо описываются законами статистики. Такой подход позволяет достаточно строго проводить анализ и идентификацию сигнала.

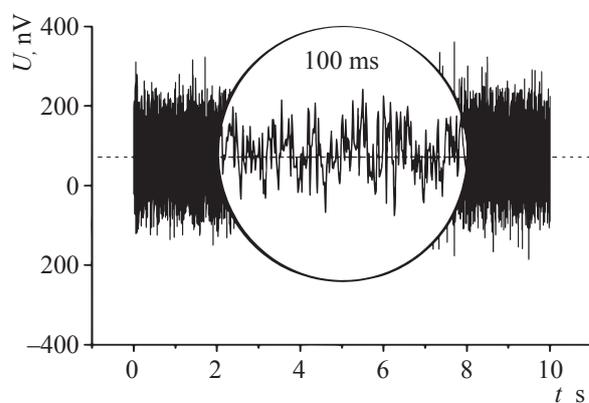
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Методика измерений

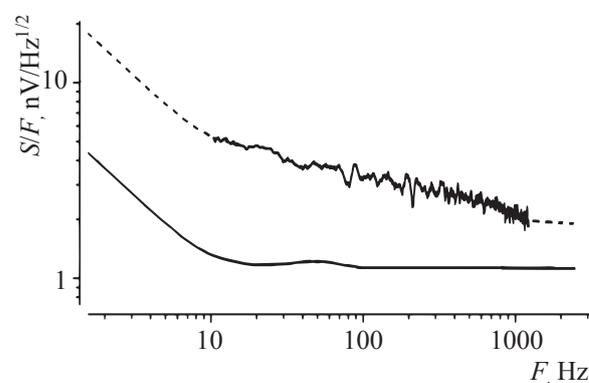
Измерения шумовых сигналов ХИТ проводились на цепочке из двух литиевых диоксид-марганцевых элементов типа CR2032 (фирма «ЕЕМВ», США), соединённых последовательно, что обеспечивало взаимную компенсацию постоянной составляющей напряжения. Это решение позволяло регистрировать шумы предельно малого уровня. Оба элемента находились в так называемом режиме «разомкнутой цепи», т. е. без протекания разрядного тока. Шумовые широкополосные сигналы регистрировались в полосе 10–1200 Гц. Схема данной установки и методика предобработки сигнала уже описаны ранее [6] и здесь не приводятся. Последующий анализ проводился с помощью стандартной программы OriginLab.

### Результаты измерений и их предварительный анализ

Измеренный шумовой сигнал после предобработки и удаления тренда имел типичный вид, представленный на рис. 1, а. Для анализа был выбран временной интервал 10 с. Видно, что сигнал отличается стационарностью, однородностью, носит достаточно случайный характер, как на всём представленном интервале, так и на выделенном фрагменте 100 мс.



а/а



б/б

Рис. 1. Шумовой сигнал исследуемой пары литиевых ХИТ: а – временная зависимость; б – спектральная характеристика.  $U$  и  $S$  – напряжение и спектральная плотность сигнала. Нижняя сглаженная кривая на спектральной характеристике соответствует регламентированному уровню собственных шумов измерительного усилителя

Fig.1 Noise signal of the investigated pair of lithium batteries. а – time domain; б – spectrum in the frequency domain.  $U$  and  $S$  – voltage and spectral density of the signal. The lower smoothed curve in the spectral characteristic corresponds to the intrinsic noise of the measuring amplifier, approved in data sheet

Частотный спектр в рассматриваемом диапазоне достаточно равномерен с незначительной тенденцией подъёма на низких частотах, предшествующих области проявления фликкер-шумов (рис. 1, б). На этом же графике представлена усреднённая кривая спектра собственных шумов измерительного усилителя, регламентируемая фирмой-производителем [7]. На спектре виден резкий подъём соответствующей сглаженной кривой на частотах ниже 10 Гц, обусловленный подавляющей ролью фликкер-шумов. В связи с этим мы ограничили исследуемый диапазон снизу именно этой частотой.

Статистический анализ рассматриваемого сигнала показал, что гистограмма распределения симметрична и почти идеально аппроксимируется классической гауссовой (рис. 2, а). Для сравнения на этом же графике одновременно с гауссовой кривой показана и другая часто встречающаяся в радиотехнике кривая распределения Лоренца. Явное расхождение этой кривой с гистограммой дополнительно подчёркивает идеальное согласие с гауссовой зависимостью.

С помощью данной гауссовой кривой можно наглядно представить величину основного параметра распределения – среднего квадратичного отклонения  $\sigma$ . Кривая на уровне  $1/\sqrt{e} \approx 0.61$  ( $e$  – основание натурального логарифма) имеет половинное уширение, соответствующее величине  $\sigma$ .

Как видно на графике, в нашем случае  $\sigma = 82$  нВ. Это значение в целом характеризует интенсивность всего широкополосного шумового сигнала от 10 до 1200 Гц. После приведения  $\sigma$  к единичной полосе частот мы получим некое усреднённое значение  $\sigma^* = 82/(1200 - 10)^{1/2} \approx 2.4$  нВ/Гц<sup>1/2</sup>, что качественно подтверждает предельную малость регистрируемых шумов. В дополнение к проведённым оценкам были также рассмотрены и корреляционные свойства, подтвердившие практически полное отсутствие автокорреляции, что свойственно для случайных сигналов.

По результатам предварительного анализа можно сделать вывод о том, что сигнал

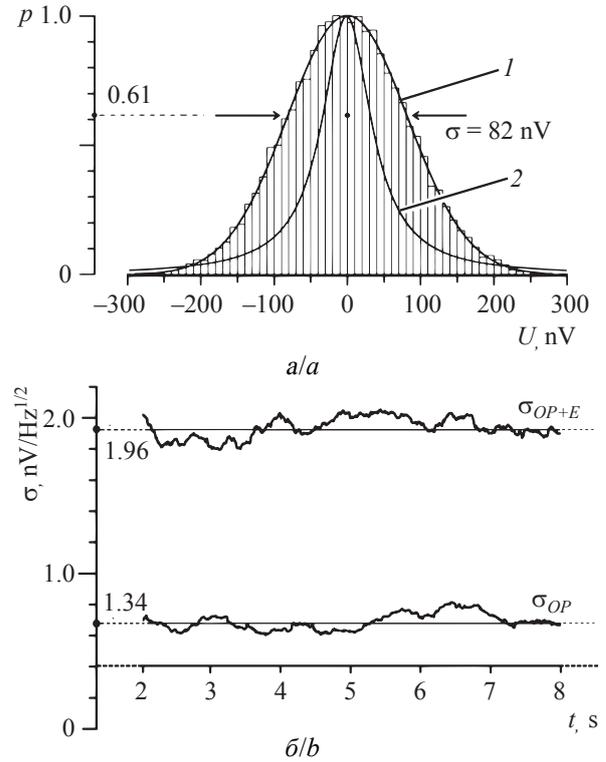


Рис. 2. Статистические характеристики измеренного шумового сигнала: а – гистограмма распределения исходного широкополосного шумового сигнала по амплитуде; вероятность  $p$  нормирована на 1 по максимуму; кривая 1 – распределение Гаусса, кривая 2 – распределение Лоренца; б – вариации среднего квадратичного отклонения узкополосного шума на частоте 1.0 кГц; кривая  $\sigma_{OP+E}$  соответствует измерениям на исследуемой паре ХИТ, кривая  $\sigma_{OP}$  – измерениям при закороченном входе усилителя

Fig. 2 Statistical characteristics of the measured noise signal: а – histogram of the amplitude distribution for the initial wideband noise signal; the probability  $p$  is normalized by 1 to the maximum; curve 1 – Gaussian distribution, curve 2 – distribution of Lorentz; б – variations of the standard deviation for narrow band noise at a frequency of 1.0 kHz; the curve  $\sigma_{OP+E}$  corresponds to measurements on the studied pair of batteries, curve  $\sigma_{OP}$  – measurement with shorted input of the amplifier

представляет собой почти белый симметричный гауссовый случайный шум. Такие сигналы широко распространены в природе и отличаются рядом замечательных свойств, в частности, известным свойством бесконечной делимости и статистической устойчивости. Возможность применения закона сложения дисперсий к таким сигналам дало нам

основание перейти к более подробному рассмотрению полученных данных.

### *Идентификация измеренных шумов*

Из общего массива широкополосного шумового сигнала выделим составляющую, максимально удалённую от непредсказуемого влияния фликкер-шумов. Соответствующая процедура полосовой фильтрации в программе OriginLab позволяет из исходных данных численными методами выделить необходимый сигнал на частоте 1.0 кГц в полосе 100 Гц. Полученный таким образом сигнал проявил исключительную стабильность в течение длительного периода времени не менее 1 ч и хорошую воспроизводимость. Фрагмент соответствующего графика, иллюстрирующий незначительность вариаций среднего квадратичного отклонения  $\sigma_{E+OP}$ , показан на рис. 2, б. Очевидно, что измеряемые шумы находятся на предельном уровне собственных шумов измерительного усилителя, которые в таком случае также необходимо учитывать. В связи с этим были проведены измерения при закороченном входе усилителя. Шумы оказались случайными с распределением по гауссовому типу. Величина среднего квадратичного отклонения  $\sigma_{OP}$  также была достаточно стабильна (см. рис. 2, б).

К рассматриваемым сигналам применимы статистические законы квадратичного сложения, что позволяет нам вычлнить искомый шум исследуемой пары ХИТ. Соответствующая величина среднего квадратичного отклонения  $\sigma_E$  будет определяться выражением  $\sigma_E = (\sigma_{OP+E}^2 - \sigma_{OP}^2)^{1/2}$ . Учитывая полученные в наших измерениях значения  $\sigma_{OP+E} = 1.96$  нВ/Гц<sup>1/2</sup> и  $\sigma_{OP} = 1.34$  нВ/Гц<sup>1/2</sup>, мы можем вычислить искомое значение  $\sigma_E = 1.43$  нВ/Гц<sup>1/2</sup>.

### БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена при финансовой поддержке и в соответствии с планом ИФХЭ РАН на 2018 год (номер государственной регистрации № 01.2.00901138, «Кинетические процессы в электрохимии включая наносистемы»).*

В дополнение к шумовым измерениям нами были произведены импедансные измерения исследуемой пары элементов ХИТ, давшие значение сопротивления на частоте 1.0 кГц, равное  $R = 130$  Ом. Известная формула Найквиста для интенсивности джонсоновского шума  $U_n$  в единичной полосе частот  $U_n = (4kTR)^{1/2}$  на таком сопротивлении даёт значение 1.45 нВ/Гц<sup>1/2</sup>, достаточно близкое к значению  $\sigma_E$  измеренного нами шума. Проведённое сопоставление позволяет идентифицировать зарегистрированный шум как джонсоновский равновесный шум элементов ХИТ.

### ВЫВОДЫ

В результате проведённых исследований было установлено, что флуктуационно-шумовые сигналы литиевых диоксид-марганцевых ХИТ в диапазоне 10–1200 Гц представляют собой стационарные случайные гауссовы шумы с почти равномерным спектром.

Интенсивность регистрируемых шумов предельно мала и сопоставима с шумами измерительного усилителя. В то же время они характеризуются высокой стабильностью и воспроизводимостью, что позволило уверенно выявить на общем фоне собственные шумы исследуемых ХИТ.

Численная оценка интенсивности зарегистрированных шумов ХИТ показала их согласие с предполагаемыми джонсоновскими шумами, обусловленными конечным резистивным внутренним импедансом ХИТ.

Описанная методика анализа и идентификации шумов могут применяться как для фундаментальных исследований, так и для практических приложений при диагностике ХИТ.

### ACKNOWLEDGEMENTS

*This work was supported and in accordance by the IPCE RAS plan for 2018 (number of state registration 01.2.00901138, “Kinetic processes in electrochemistry including nanosystems”).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тягай В. А. Электрохимические шумы // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1976. Т. 2. С. 109–175.
2. Морозов А. Н. Воздействие метеорологических факторов на длиннопериодные вариации меры Кульбака флуктуаций напряжения на электролитических ячейках // Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2015. № 4. С. 57–66.
3. Цетлин В. В., Аптикаева О. И. Ритмы природных процессов в вариациях электрических токов в межэлектродном промежутке // Пространство и Время: электрон. науч. изд. 2013. Т. 3, вып. 2. URL: <http://e-almanac.space-time.ru/assets/files/Tom%203%20Vip%202/rubr8-planeta-zemlya-st1-aprikaevacetlina-2013.pdf> (дата обращения: 8.02.2018).
4. Тимашев С. Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: Физматлит, 2007. 248 С.
5. Графов Б. М., Добровольский Ю. А., Давыдов А. Д., Укше А. Е., Ключев А. Л., Астафьев Е. А. Электрохимическая шумовая диагностика: анализ алгоритма ортогональных разложений // Электрохимия. 2015. Т. 51, № 6. С. 579–583. DOI: 10.7868/S0424857015060067.
6. Абатуров М. А., Каневский Л. С. Безмикроротсessorный измерительный комплекс для изучения шумовых характеристик химических источников тока // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 4. С. 222–226.
7. Datasheet Analog Devices AD8597ARZ URL: [http://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/AD8597\\_8599.pdf](http://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/AD8597_8599.pdf) (дата обращения: 8.02.2018).

REFERENCES

1. Tiagai V. A. Elektrokhimicheskie shумы [Electrochemical noise]. *Itogi nauki i tekhniki. Ser. Elektrokhimii*. Moscow, VINITI Publ., 1976, vol. 2, pp. 109–175 (in Russian).
2. Morozov A. N. Vozdeistvie meteorologicheskikh faktorov na dlinnoieriodnye variatsii mery Kul'baka fluktuatsii napryazheniya na elektroliticheskikh yacheikakh [The influence of meteorological factors on the long-period variation of the Kullback measure of voltage fluctuations on the electrolytic cells]. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N. E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2015, no. 4, pp. 57–66 (in Russian).
3. Tsetlin V. V., Aptikaeva O. I. Ritmy prirodnykh protsessov v variatsiiakh elektricheskikh tokov v mezhelektroodnom promezhutke (Rhythms of natural processes in variations of electric currents in the interelectrode interval). *Prostranstvo i Vremya: elektron. nauch. izd.* (Space and Time: electronic sci. publ.), 2013, vol. 3, iss. 2. Available at: <http://e-almanac.space-time.ru/assets/files/Tom%203%20Vip%202/rubr8-planeta-zemlya-st1-aprikaevacetlina-2013.pdf> (accessed 8 February 2018) (in Russian).
4. Timashev S. F. *Flicker-shumovaia spektroskopiiia: informatsiia v khaoticheskikh signalakh* [Flicker-noise spectroscopy: information in chaotic signals]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2007. 248 p. (in Russian).
5. Grafov B. M., Dobrovolskii Y. A., Davydov A. D., Ukshe A. E., Klyuev A. L., Astaf'ev E. A. Electrochemical noise diagnostics: Analysis of algorithm of orthogonal expansion. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2015, vol. 51, no. 6, pp. 503–507. DOI: 10.1134/S1023193515060063.
6. Abaturov M. A., Kanevskii L. S. Bezmiroprotsessornyi izmeritel'nyi kompleks dlia izucheniia shumovykh kharakteristik khimicheskikh istochnikov toka [Without a microprocessor-based measuring complex for studying the noise characteristics of chemical power sources]. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2008, vol. 8, no. 4, pp. 222–226 (in Russian).
7. Datasheet Analog Devices AD8597ARZ. Available at: [http://www.analog.com/media/en/technical-documentation/datasheets/AD8597\\_8599.pdf](http://www.analog.com/media/en/technical-documentation/datasheets/AD8597_8599.pdf) (accessed 8 February 2018).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Сиротинский Юрий Владимирович** – кандидат технических наук, заведующий сектором, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный телефон: +7(495)954-55-85, e-mail: yusiro@mail.ru

**Абатуров Михаил Анатольевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный телефон: +7(495)955-47-44, e-mail: abatur@yandex.ru