

УДК 541.136:519.21:53.088.3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДВУХВЫБОРОЧНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ШУМОВ

М. А. Абатуров[✉]

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии
и электрохимии им. А. Н. Фрумкина» Российской академии наук
Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., д.31, корп.4*

[✉] E-mail: abatur@yandex.ru

Поступила в редакцию: 16.10.2020 / Принята: 30.10.2020 / Опубликовано: 21.12.2020

Рассматриваются методические вопросы исследования шумов в электрохимических системах. Решается задача снижения разброса статистических оценок шумового сигнала. Исследование выполнялось на примере конкретных измерений стационарных шумов литиевого источника тока. Анализ проводился с использованием метода двухвыборочных дисперсий. Показано, что при соблюдении условий стационарности шумовые измерения электрохимических систем могут обеспечивать прецизионное качество результатов.

Ключевые слова: электрохимические шумы, случайные сигналы, вариации Аллана, статистический разброс.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

The Application of a Two-Sample Dispersion Method for the Analysis of Electrochemical Noises

Mikhail A. Abaturov[✉], <https://orcid.org/0000-0002-6798-3756>, abatur@yandex.ru

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
Leninskiy prosp., 31 korp. 4, Moscow, 119071, Russia*

Received: 16 October 2020 / Accepted: 30 October 2020 / Published: 21 December 2020

The methodological issues of noise research in electrochemical systems are considered. The problem of reducing the spread of statistical estimation of the noise signal is solved. The study was conducted using specific stationary noises of a lithium battery. The analysis was performed using the two-sample dispersion method. It is shown that if the stationary conditions are met, noise measurements of electrochemical systems can provide the quality of results of high precision.

Keywords: electrochemical noise, random signals, Allan variations, statistical spread.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-214-218>

ВВЕДЕНИЕ

Изучение шумовых процессов является перспективным направлением исследований в электрохимии. До последнего времени возможности таких исследований ограничивались повышенными требованиями к измерительной аппаратуре. Современная цифровая техника предоставляет широкие возможности для решения таких задач,

и исследования в области электрохимических шумов в настоящее время становятся доступными и приобретают актуальность [1, 2].

Применение шумовых сигналов в электрохимии сопряжено с решением ряда специфических проблем. Прежде всего, необходимо учитывать, что шумовые сигналы принципиально отличаются от строго детерминированных сигналов и имеют случай-

ный характер. Статистические оценки такого сигнала могут принимать любое произвольное значение из всего допустимого диапазона, что приводит к неприемлемо большому разбросу и неопределённости оценок.

Для снижения статистического разброса необходимо существенно увеличивать продолжительность измерения, но полностью его исключить принципиально невозможно. Это обусловлено самой природой случайного сигнала. Более того, при достаточно продолжительных измерениях в реальных системах неизбежно возникает проблема нестационарности, и в таких условиях статистическое усреднение будет давать некорректные результаты. Это ограничивает возможности дальнейшего снижения разброса.

Указанные проблемы (неопределённость статистических оценок и нестационарность реальных систем) ограничивают эффективность этих методов в целом и в электрохимии в частности.

Целью настоящей работы является рассмотрение и обоснование возможностей реального снижения статистического разброса при измерении электрохимических шумов. При этом ставится задача провести такое рассмотрение с использованием методов статистического анализа на примере конкретной электрохимической системы.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Объект исследования

В качестве объекта исследования в работе были использованы серийно выпускаемые литиевые элементы Li-MnO₂. Технология производства таких источников тока достаточно хорошо отлажена, и они отличаются высокой воспроизводимостью своих параметров. Кроме того, эти элементы в режиме разомкнутой нагрузочной цепи (т. е. без подключения нагрузки) характеризуются невысоким, но достаточно стабильным уровнем собственных шумов. При таком режиме отсутствуют избыточные шумы разрядных или релаксационных процессов [3].

Данные элементы удобно использовать в качестве некоего универсального эталонного образца при отладке различных методик исследования электрохимических шумов.

В настоящем исследовании использовались соответствующие литиевые элементы конкретного типа CR2032. Элементы длительное время перед измерениями и во время измерений находились в стабильном состоянии в режиме разомкнутой цепи.

Измерительная установка

Измерения шумового сигнала проводились на специально разработанной установке. Для регистрации предельно малых сигналов на уровне фундаментальных тепловых шумов в установке использовался предварительный прецизионный усилитель, собранный на малошумящей микросхеме (AD 8599). Усиленный до необходимого уровня сигнал далее поступал на стандартную систему сбора данных DAC (L-card, LTR-24). После оцифровки (24 бит, 610 Гц) данные вводились через порт USB в ПК с последующей записью в его память. Схема установки и процедура измерений были подробно описаны в работе [4].

Измеренный и записанный таким образом массив данных являлся предметом последующего рассмотрения и анализа. При вышеуказанной частоте оцифровки 610 Гц и при длительности записи 0.5 ч объем данных составлял величину 610 Гц × 1800 с ~ 1 × 10⁶ точек. Это достаточно большой массив, но, тем не менее, он вполне доступен для обработки средствами обычного офисного ПК на базе Windows 10 без привлечения специализированных вычислительных систем. Обработка, анализ и визуализация результатов в настоящей работе выполнялись с помощью универсального математического пакета MathCAD-14.

Результаты измерений

Исходно записанный шумовой сигнал имел довольно сложную структуру и в «сыром» виде был малопривлекателен для стати-

стического анализа. Запись сигнала была подвергнута предобработке, заключающейся в обычной в таких случаях процедуре детрендрования и вычленения стационарной составляющей шума [5]. Подготовленный таким способом сигнал, как видно из графика, приведенного на рис. 1, представлял достаточно стабильный случайный шум.

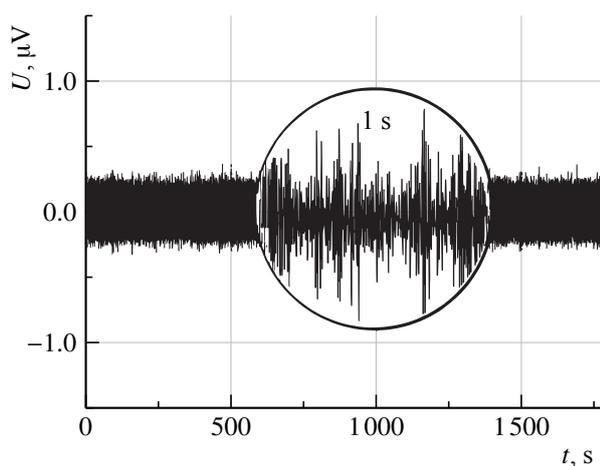


Рис. 1. Запись шумового сигнала, измеренного на электрохимической системе после предобработки и выделения стационарной составляющей

Fig. 1. The recording of the noise signal measured in the electrochemical system after preprocessing and stationary component isolation

Оценка интенсивности такого сигнала в силу его хаотического характера неизбежно подвержена соответствующему статистическому рассеянию. При малой длительности измерения (см. рис. 1, врезка 1 с) величина этого рассеяния будет недопустимо большой. Разброс значительно уменьшится, если оценку делать по всему доступному временному интервалу. Но при этом возникает вопрос о достоверности и адекватности результата при таких длительных временах, что требует подробного рассмотрения.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Метод анализа

Проблема разброса оценок в метрологии имеет ключевое значение. Исследование зависимости разброса от длительности

сти измерения, в течение которого производится осреднение результата, позволяет выявить природу ошибок и установить пределы достоверных измерений.

Для выполнения такого анализа обычно используют метод двухвыборочной дисперсии или вариации Аллана [6]. Этот метод основан на вычислении дисперсии не самих отклонений результатов оценки от среднего значения, как это делается при определении классической выборочной дисперсии, а взаимных отклонений двух соседних результатов в последовательной серии измерений.

Соответствующее выражение для двухвыборочной дисперсии $\sigma(\tau)^2$ для длительности измерения τ можно записать в следующем виде [7]:

$$\sigma(\tau)^2 = \Sigma[u_{k+1}(\tau) - u_k(\tau)]^2 / 2(N - 1),$$

где $u_{k+1}(\tau)$ и $u_k(\tau)$ – результаты измерений с номером $k + 1$ и k длительностью τ в последовательной серии из N измерений. Суммирование производится по всем выборкам серии от $k = 1$ до $k = N - 1$.

Описанный метод двухвыборочных дисперсий был применен в настоящей работе для анализа результатов измерения шумов.

Результат анализа и обсуждение

График зависимости двухвыборочной дисперсии от длительности измерения показан на рис. 2. Величина дисперсии дана в относительных единицах, что позволяет оценивать разброс в процентном отношении. Временная зависимость охватывает достаточно широкий диапазон 0.1–1000 с.

Видно, что при малых временах (~ 0.1 с) величина разброса достаточно велика ($\sim 20\%$) и сопоставима с самой измеряемой величиной. Далее, при увеличении длительности измерения, разброс медленно, но закономерно снижается по степенному закону $\tau^{-1/2}$. На этом участке разброс обусловлен случайным характером сигнала, и его величину можно снижать за счет увеличения длительности измерения. При этом коррект-

ность достигаемой прецизионности не будет нарушаться.

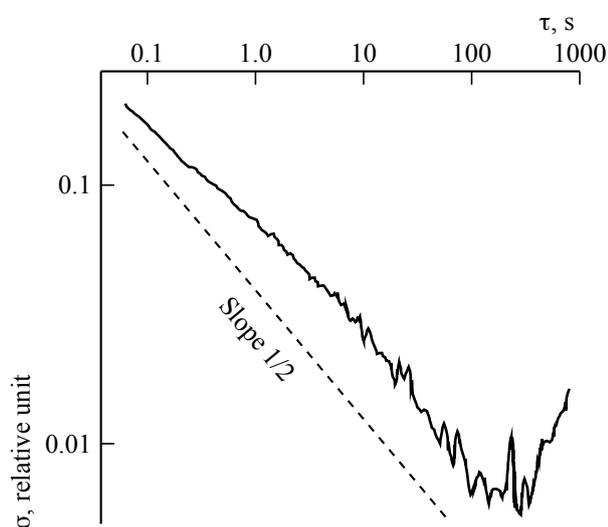


Рис. 2. Зависимость двухвыборочной дисперсии σ от длительности измерения τ для шумового сигнала электрохимической системы

Fig. 2. The dependence of the two-sample variance σ on the measurement duration τ for the noise signal of the electrochemical system

При достаточно длительных измерениях, больше 100 с, наблюдается нарушение линейного характера зависимости, и в этом случае методы статистического усреднения уже неприменимы. На таких временах начинают проявляться ранее неучтенные факторы, такие как нестабильность самой системы, изменчивость внешних условий и пр.,

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при базовом бюджетном финансировании в соответствии с текущим планом лаборатории электрокатализа Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uzundal C. B., Ulgut B. A method for voltage noise measurement and its application to primary batteries // J. Electrochem. Soc. 2018. Vol. 165. P. A2557–A2562.
2. Maizia R., Dib A., Thomas A., Martemianov S. Statistical short-time analysis of electrochemical noise

что ограничивает предельно достижимую погрешность измерения. В данном случае такой предел, как видно из графика (см. рис. 2), составляет величину порядка 1%, что вполне приемлемо для проведения большинства исследований в электрохимии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования электрохимических шумов на примере литиевого источника тока позволили получить следующие результаты:

- 1) показано, что квазистационарные электрохимические шумы могут быть проанализированы методом двухвыборочных дисперсий Аллана;
- 2) установлено, что кривая зависимости дисперсии от времени измерения имеет типичный вид с ниспадающим $1/2$ степенным характером;
- 3) достигнута в течение ~ 100 с предельно возможная точность $\sim 1\%$ статистической оценки шумового сигнала в условиях конкретного эксперимента;
- 4) сделан вывод о возможности проведения исследований электрохимических шумов на прецизионном уровне при соблюдении условий стационарности.

Результаты проведенного исследования могут быть полезны при проведении шумовых исследований как в фундаментальной, так и в прикладной области.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was carried out with basic budget funding in accordance with the current plan of the electrocatalysis laboratory of the Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences.

- generated within a proton exchange membrane fuel cell // J. Solid State Electrochem. 2018. Vol. 22. P. 1649–1660.

3. Astafev E. A., Ukshe A. E., Dobrovolsky Y. A. Measurement of electrochemical noise of a Li/MnO₂

primary lithium battery // *J. Solid State Electrochem.* 2018. Vol. 22. P. 3597–3606.

4. Абатuroв М. А. Методика регистрации флуктуационно-шумовых сигналов напряжения химических источников тока // *Естественные и технические науки*. 2018. № 2. С. 12–16. DOI: <https://www.doi.org/10.25633/ETN.2018.02.01>

5. Абатuroв М. А., Сиротинский Ю. В. Методика преобработки сигнала при флуктуационно-шумовых исследованиях литиевых химических источ-

ников тока // *Электрохимическая энергетика*. 2018. Т. 18, № 1. С. 8–12. DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-1-8-12>

6. Аллан Д. У. Вариации Аллана: история создания, преимущества и недостатки, основные области применения // *Гироскопия и навигация*. 2015. № 4 (91). С. 3–28. DOI: <https://www.doi.org/10.17285/0869-7035.2015.23.4.003-028>

7. ГОСТ 8.567-2014. Измерения времени и частоты. М.: Стандартиформ, 2014. 14 с.

REFERENCES

1. Uzundal C. B., Ulgut B. A method for voltage noise measurement and its application to primary batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, pp. A2557–A2562.

2. Maizia R., Dib A., Thomas A., Martemianov S. Statistical short-time analysis of electrochemical noise generated within a proton exchange membrane fuel cell. *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, pp. 1649–166.

3. Astafev E. A., Ukshe A. E., Dobrovolsky Y. A. Measurement of electrochemical noise of a Li/MnO₂ primary lithium battery. *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, pp. 3597–3606.

4. Abatur M. A. Method of registration of fluctuation-noise signals of chemical current sources. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and

technical Sciences], 2018, no. 2, pp. 12–16 (in Russian). DOI: <https://www.doi.org/10.25633/ETN.2018.02.01>

5. Abatur M. A., Sirovinskiy Yu. V. Method of signal preprocessing in fluctuation-noise studies of lithium chemical current sources. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 8–12 (in Russian). DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-1-8-12>

6. Allan D. U. Allan's variations: the history of creation, advantages and disadvantages, main applications. *Гироскопия и навигация* [Gyroscopy and Navigation], 2015, no. 4 (91), pp. 3–28 (in Russian).

7. GOST 8.567-2014. *Izmereniya vremeni i chastoty* [State Standard 8.567-2014. Time and frequency measurements]. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 14 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Абатuroв Михаил Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрокатализа, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина» Российской академии наук (Москва). Телефон: +7 (916) 293-22-74, e-mail: abatur@yandex.ru

Библиографическое описание статьи

Абатuroв М. А. Применение метода двухвыборочных дисперсий для анализа электрохимических шумов // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 4. С. 214–218. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-214-218>

For citation

Abatur M. A. The Application of a Two-Sample Dispersion Method for the Analysis of Electrochemical Noises. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 4, pp. 214–218 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-214-218>