



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **25388** (13) **U**
(51) МПК (2006)
H01M 10/42МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**видається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ ОЦІНКИ СТРУМУ САМОРОЗРЯДУ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ**

1

(21) u200702679

(22) 14.03.2007

(24) 10.08.2007

(46) 10.08.2007, Бюл. № 12, 2007 р.

(72) Скрипник Юрій Олексійович, Коваль Геннадій Михайлович, Барсуков В'ячеслав Зіновійович

(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

(57) Спосіб оцінки струму саморозряду хімічних джерел струму, при якому вимірюють у загальному спектрі електрохімічних шумів розімкненого ланцюга рівень потужності електрохімічних шумів

2

джерела струму, який **відрізняється** тим, що з загального спектра електрохімічних шумів виділяють в заданій смузі частот шумовий струм дробового характеру, перетворюють його в шумову напругу, яку поділяють на дві різнополярні шумові напруги, підсилюють кожну з них незалежним підсилювачем, перемножують підсилені шумові напруги разом із власними шумами підсилювачів, інтегрують одержану напругу і вимірюють її сталу складову, по якій оцінюють значення струму саморозряду.

Корисна модель належить до області вимірювання параметрів хімічних джерел струму (ХДС) та може бути використана під час контролю якості ХДС до і/або після зберігання по рівню струму саморозряду.

Якість ХДС в значній мірі визначається здатністю зберігати тривалий час електричну ємність (заряд). Термін цілості заряду залежить від протікаючих в електрохімічній системі побічних реакцій, внутрішніх витоків та електричних втрат. Оскільки побічні реакції, зв'язані з процесами окиснення та відновлення реагентів ХДС, проходять на тій самій поверхні кожного з електродів без просторового розподілу, струми які виникають є "короткозамкненими" і їх вимірювати у зовнішньому ланцюзі ХДС важко. Але, струм саморозряду може бути зафіксовано побічно, наприклад, в процесі зарядження ХДС.

Відомий спосіб оцінки струму саморозряду хімічних джерел струму [див. Д. Марш. Датчики и ИС упрощают измерение тока - "СНІР NEWS Украина / инженерная микроэлектроника", №4, 2006, С.46-50], при якому в процесі зарядження ХДС контролюють значення споживаного струму за допомогою датчика струму і вимірюють мінімально усталений струм заряду, по якому судять про струм саморозряду.

В процесі заряду ХДС струм заряду зменшується, але не досягає нульового значення. Коли спливе деякий час, він досягає мінімального значення, яке компенсує струм саморозряду. Тільки

при відсутності струму саморозряду струм заряду після повного заряду ХДС перетворюється в нуль. Тому по мінімальному струму заряду можна оцінити внутрішній струм саморозряду. Але цей спосіб не часто застосовується при зберіганні ХДС і оцінці стабільності електрохімічних батарей при їх виготовленні.

Відомий спосіб оцінки саморозряду хімічних джерел струму за результатами високоточних вимірювань напруги на його клеммах за визначений інтервал часу [див. А.с. СССР №1076986, МПК H01M10/42, 1984] і по електричним збиткам, зв'язаними з рухомістю іонних зарядів домішок [див. а.с. СССР №1245197, МПК H01M10/42, 1986]. Але ці способи потребують зовнішньої резистивної навантажки і допоміжних джерел енергії, що призводить до додаткового розряду ХДС через зовнішні ланцюги і викривлення в оцінці дійсного струму саморозряду. Крім того, це вимагає великого часу спостереження.

Відомий також спосіб оцінки струму саморозряду електрохімічних джерел струму [див. <http://www.mgtu-sistema.ru>], при якому вимірюють у загальному спектрі електрохімічних шумів розімкненого ланцюга рівень потужності електрохімічних шумів джерела струму.

Крім того, у відомому способі проводиться спектральний аналіз електрохімічних шумів і на основі одержаних параметрів спектру визначають інтегральний рівень потужності низькочастотних шумів. Як свідчать досліді, низькочастотні шуми в

(13) **U**(11) **25388**(19) **UA**

ХДС є наслідком повільних хаотичних процесів, які протікають в електродах та електроліті, наприклад, переміщення домішкових центрів з глибини електроліту на поверхню електроду або зникнення їх з поверхні, хаотична зміна опору високоомного зовнішнього шару електроліту, флуктуації роботи виходу електронів з катода і т.д. [див. Коневский Л.С., Графов Б.М., Астафьев М.Г. Электрохимические шумы как инструмент диагностики электролитов для литиевых аккумуляторов - Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Международной конф. / Под ред. И.А. Казаринова. - Саратов: изд-во Сарат. ун-та, 2005, С.163-164]. Тому інтегральна потужність низькочастотних шумів у великій мірі відображає процеси старіння, а не сам струм саморозряду. В результаті оцінка струму саморозряду цим способом залишається маловірогідною, а часу вимірювання витрачається багато для статистичного усереднення низькочастотних шумів.

В основу корисної моделі поставлена задача створити такий спосіб оцінки струму саморозряду ХДС, в якому введення нових операцій та алгоритмів обробки шумових сигналів, забезпечило б підвищення точності оцінки струму саморозряду ненавантажених ХДС за мінімальний час вимірювання.

Поставлена задача вирішується тим, що в спосіб оцінки струму саморозряду хімічних джерел струму, при якому вимірюють у загальному спектрі електрохімічних шумів розімкненого ланцюгу рівень потужності електрохімічних шумів джерела струму, згідно з корисною моделлю, із загального спектру електрохімічних шумів виділяють у заданій смузі частот шумовий струм дробового характеру, перетворюють його в шумову напругу, яку поділяють на дві різнополярні шумові напруги, підсилюють кожну з них незалежним підсилювачем, перемножують підсилені шумові напруги разом із власними шумами підсилювачів, і інтегрують одержану напругу та вимірюють його постійну складову, по якій оцінюють значення струму саморозряду.

Введення операції виділення із спектра електрохімічних шумів в заданій смузі частот дробового шумового струму, резонансне перетворення його в шумову напругу дозволяє одержати шумовий сигнал, пропорційний флуктуаціям кількості іонних носіїв заряду, потрапляючих на електроди ХДС внаслідок побічних реакцій, який функціонально зв'язаний з середнім значенням струму саморозряду ХДС. Розподіл шумової напруги на дві різнополярні напруги та підсилення їх двома незалежними підсилювачами забезпечує підсилення напруг дробових шумів в адитивній суміші з власними некорельованими шумами підсилювачів. Перемноження підсилених напруг з некорельованими шумами та подальше інтегрування дає можливість стримати вплив некорельованих шумів підсилювачів та одержати квадрат напруги тільки дробового шуму ХДС. Вимірювання постійної складової шумової квадратованої напруги дає інформацію (оцінку) про середнє значення струму саморозряду, який викликає дробовий шум у розімкнутому ланцюзі ХДС при проходженні його з

електроліту в кожний з електродів. Таким чином, введення вказаних операцій забезпечує підвищення точності оцінки внутрішнього струму саморозряду ненавантажених ХДС по дробовим шумам на його виході за мінімальний час нагляду.

На кресленні представлена функціональна схема пристрою для здійснення пропонуємого способу.

До ненавантаженого ХДС 1 через конденсатори 2 і 3 підключена первинна обмотка трансформатора 4, вторинна обмотка якого в середній точці заземлена. До потенціальних зажимів вторинної обмотки трансформатора 4 підключені підсилювачі напруг 5 і 6, входи перемножувача 7 з'єднано з виходами підсилювачів напруг 5 і 6. До виходу перемножувача 7 через інтегратор 8 підключено аналого-цифровий перетворювач 9, цифровий вихід якого з'єднано з цифровим індикатором 10.

Спосіб здійснюється таким чином.

Струм саморозряду ХДС 1 має дискретну структуру, тому що кількість іонних носіїв заряду в електроліті в одиницю часу, потрапляючи на катод або анод, флуктуює. При цьому, розкид миттєвих значень струму і саморозряду підлягає гауссовському закону розподілу

$$W(i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(i-\bar{i})^2}{2\sigma^2}}, \quad (1)$$

де \bar{i} - середнє значення струму саморозряду;

σ^2 - дисперсія флуктуацій струму саморозряду.

Флуктуації середнього значення струму саморозряду ХДС і обумовлюють електрохімічний шум дробового характеру, який виникає тільки при протіканні струму через електроліт. При відсутності струму нема дробового шуму, хоча інші електричні шуми присутні (фліккер шум, контактні шуми, теплові шуми та ін.). Спектр дробового шуму ХДС визначається рухомістю іонних носіїв заряду і знаходиться в діапазоні частот від одиниць герц до сотень кілогерц в залежності від типу ХДС і складу його електроліту. Енергетичний спектр $S(w)$ дробового шуму, як відомо, визначається формулою Шоттки:

$$S(w) = 2eI_0\Gamma^2, \quad (2)$$

де e - заряд електрону;

Γ^2 - коефіцієнт депресії, який характеризує вплив просторового заряду (концентраційної поляризації),

Дисперсія дробового шуму σ^2 визначається смугою частот, в якій вимірюється цей шум, та його енергетичним спектром:

$$\sigma^2 = \overline{\Delta I^2} = 2e\bar{I}\Gamma^2\Delta f, \quad (3)$$

де ΔI - флуктуації струму (випадкові відхилення від середнього значення струму);

Δf - смуга частот флуктуацій струму.

На первинну обмотку трансформатора 4 від ХДС 1 через конденсатори 2 і 3 надходить шумовий струм. Ємність з конденсаторів 2 і 3 обирається за умови послідовного резонансу з індуктивністю первинної обмотки трансформатора 4.

$$j2\pi fL - \frac{j}{\pi fC} = 0, (4)$$

де $j2\pi fL$ - комплексний опір індуктивності обмотки трансформатора 4;

$\frac{j}{\pi fC}$ - комплексний опір послідовно підключених конденсаторів 2 і 3,

За умовою (4) і рівності ємностей конденсаторів 2 і 3 одержуємо:

$$C = \frac{1}{2\pi^2 f^2 L}, (5)$$

де f - резонансна частота, пропорційна частоті релаксації іонних носіїв заряду ХДС.

Завдяки резонансу із спектру електрохімічних шумів відділяється відносно високочастотний дробовий шум, викликаний протіканням флуктуючого струму саморозряду через електроліт ХДС. За допомогою трансформатора 4 шумовий струм перетворюється в шумову напругу на його вторинній обмотці.

Якщо шумову напругу $U_1(t)$ первинної обмотки трансформатора подати у комплексному вигляді \dot{U}_1 , то на симетричних виходах вторинної обмотки трансформатора 4 формуються дві протифазні напруги:

$$\dot{U}_2 = k_1 \dot{U}_1, (6)$$

$$\dot{U}_3 = -k_2 \dot{U}_1, (7)$$

де $k_1 = k_2$ - коефіцієнти трансформації по складовим напруги.

Напруги (6) і (7) практично надто малі (практично, одиниці або десятки мікрівольт) та по рівню сумірні з власними шумами підсилювачів напруги 5 і 6. Тому підсилену на виходах підсилювачів шумову напругу можна подати у вигляді суми комплексних напруг:

$$\dot{U}_4 = k_3 (\dot{U}_2 + \dot{U}_{ш1}), (8)$$

$$\dot{U}_5 = k_4 (\dot{U}_3 + \dot{U}_{ш2}), (9)$$

де $k_3 = k_4$ - коефіцієнти підсилення підсилювачів напруги 5 і 6;

$\dot{U}_{ш1}$ і $\dot{U}_{ш2}$ - власні шуми підсилювачів напруги 5 і 6 в комплексному вигляді.

Підсилені напруги (8) і (9) перемножуються в перемножувачі 7, а вихідна шумова напруга перемножувача 7 усереднюється в інтеграторі 8. Усереднена напруга являє собою добуток двох комплексних напруг:

$$\overline{\dot{U}_6} = m \dot{U}_4 \dot{U}_5, (10)$$

де m - масштабний коефіцієнт множного перетворення.

Якщо у вираз (10) підставити значення напруг (8) і (9), то одержимо:

$$U_6 = mk_3 k_4 (\dot{U}_2 \dot{U}_3 + \dot{U}_3 \dot{U}_{ш1} + \dot{U}_2 \dot{U}_{ш2} + \dot{U}_{ш1} \dot{U}_{ш2}), (11)$$

Власні шуми двох незалежних підсилювачів 5 і 6, як було вказано, між собою не корельовані. Тому середнє значення їх добутку дорівнює нулю

$$(\dot{U}_{ш1} \dot{U}_{ш2} = 0).$$

Напруги дробових шумів \dot{U}_2 і \dot{U}_3 також не корельовані з шумами підсилювачів 5, 6 і тому їх добутки також дорівнюють нулю $(\overline{\dot{U}_3 \dot{U}_{ш1}} = 0)$ і

$$(\overline{\dot{U}_2 \dot{U}_{ш2}} = 0).$$

Напруги дробових шумів \dot{U}_2 і \dot{U}_3 корельовано між собою, тому що формуються з однієї шумової напруги \dot{U}_1 . В результаті постійна складова напруги на виході інтегратора 8 з урахуванням значення напруг (6) і (7) буде визначатися тільки добутком напруг дробових шумів:

$$\overline{U_6} = mk_1^2 k_2 k_4 \overline{U_1^2}, (12)$$

тобто пропорцій усередненому квадрату шумової напруги.

В свою чергу квадрат шумової напруги пропорційний квадрату шумового струму

$$\overline{U_1^2} = S^2 (\overline{\Delta I})^2, (13)$$

де S - крутизна резонансного перетворення струму в напругу.

Постійна складова квадратованої напруги $\overline{U_6}$ перетворюється за допомогою аналого - цифрового перетворювача 9 в цифровий сигнал, який надходить до цифрового індикатора 10. З урахуванням виразів (11), (12) цифровий сигнал, який надходить до індикатора 10

$$N = mk_1^2 k_2 k_3 k_4 S^2 \frac{(\overline{\Delta I})^2}{q} = K (\overline{\Delta I})^2, (14)$$

де q - одиниця молодшого розряду аналого - цифрового перетворювача 9;

$$K = mk_1^2 k_2 k_3 k_4 \frac{S^2}{q} - \text{результуючий коефіцієнт}$$

перетворення дисперсії шумового струму в цифровий код.

Підставляючи у вираз (14) значення дисперсії шумового струму (3), остаточно одержимо:

$$N = 2Ke\Gamma^2 \Delta f \overline{I_0}, (15)$$

де Δf - смуга частот, визначена добротністю резонансного ланцюга з елементів 2, 3 і 4.

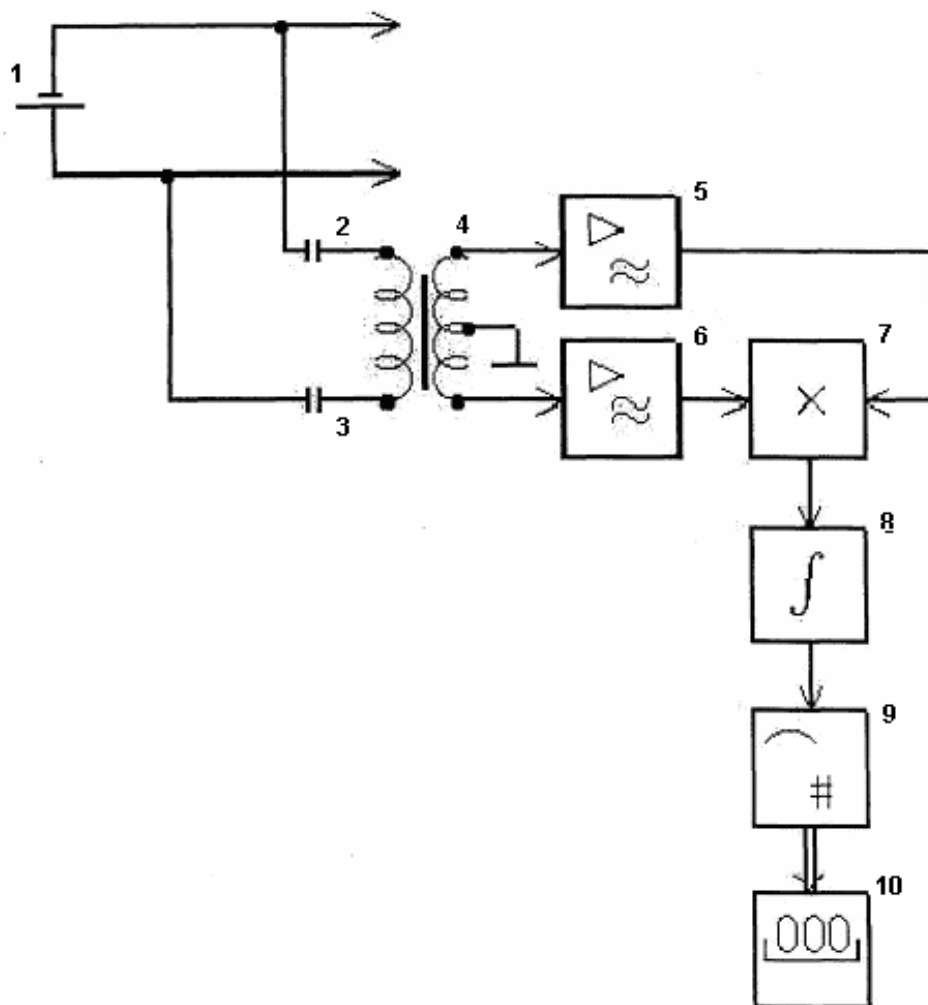
З одержаного виразу (15) бачимо, що показання індикатора 10 пропорційні середньому значенню струму саморозряду ХДС і не залежать від рівня його низькочастотних шумів і власних шумів підсилювачів.

Підвищення точності оцінки струму саморозряду досягається за рахунок вибіркового способу саме до струму дробових шумів ХДС, оскільки при відсутності струму саморозряду ($\overline{I_0} = 0$) має місце і нульове показання індикатора навіть при наявності інтенсивних низькочастотних шумів та шумів другого типу. Час нагляду зведено до мінімуму, так як для оцінки струму саморозряду потрібно лише одне поточне вимірювання з усередненням без порівняння з попереднім або наступним вимірюваннями.

Дослідження запропонованого способу показали можливість оцінки струму саморозряду ХДС по рівню його дробового шуму без підключення

зовнішньої навантаження і шунтуючих вимірювальних пристроїв. Так, для літєвих ХДС спектральна густина дробових шумів становитиме $10^{-7} - 10^{-8} \text{ В}/\sqrt{\text{Гц}}$, що нижче рівня власних шумів навіть сучасних інтегральних операційних підсилювачів. Але ж застосування кореляційної обробки шумових сигналів високочутливою множиною мікросхемою, наприклад 525ПС2, і використання інтегральних підсилювачів типу АД8131 з коефіцієнтом підсилення до 60дБ дозволяє фіксувати струм саморозряду навіть порядку долей міліамперу як

на етапі виготовлення ХДС, так і їх зберігання. Для підвищення перешкодостійкості способу доцільно використовувати резонансний ланцюг перетворення шумового струму в шумову напругу з добротністю не менш 100 і резонансною частотою, яка відповідає середній частоті смуги частот релаксації йонних носіїв заряду. Час інтегрування квадратованих шумів повинен становити не менш 3-5с для забезпечення похибки вимірювання середнього значення струму саморозряду не більше 1-1,5%.



Фіг.