



УКРАЇНА

(19) UA (11) 28371 (13) U
(51) МПК
H01M 10/48 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ШУМОВИЙ ВИМІРЮВАЧ СТРУМУ САМОРОЗРЯДУ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

1

2

(21) u200707402

(22) 02.07.2007

(24) 10.12.2007

(72) СКРИПНИК ЮРІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ, UA,
БАРСУКОВ В'ЯЧЕСЛАВ ЗІНОВІЙОВИЧ, UA,
ВЕЛИЧКО АНТОН СЕРГІЙОВИЧ, UA(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ, UA

(56)

(57) Шумовий вимірювач струму саморозряду
хімічних джерел струму, що містить дві пари
вхідних клем, навантажувальний резистор,
подільник напруги, міліамперметр і керований
генератором прямокутної напруги автоматичний
перемикач, одним входом з'єднаний з потенційною
клемою однієї пари вхідних клем, іншим входом - з
виходом подільника напруги, включеного
паралельно навантажувальному резистору, одинкінець якого з'єднаний через міліамперметр із
потенційною клемою другої пари вхідних клем,
інший кінець заземлений і з'єднаний з
низькопотенційними клемми вхідних пар, який
відрізняється тим, що в нього введені
конденсатор, триобмотковий трансформатор, два
підсилювачі напруги, перемножувач, послідовно
з'єднані між собою інтегратор, вибіркового
підсилювач, синхронний детектор, фільтр нижніх
частот і індикатор, підключений до виходу
перемножувача, вихід автоматичного перемикача
через конденсатор з'єднаний з первинною
обмоткою трансформатора, вторинні обмотки
якого з'єднані через підсилювачі напруги з
входами перемножувача, а керуючий вхід
синхронного детектора з'єднаний з керуючим
входом автоматичного перемикача і виходом
генератора прямокутної напруги.

Корисна модель відноситься до області виміру
параметрів хімічних джерел струму і може бути
використана при контролі їхньої якості в процесі
виробництва і збереження.

Реальні електрохімічні процеси, що протікають
у хімічних джерелах струму (ХДС),
супроводжуються шумами, що мають
флуктуаційну природу. Амплітуда шумів звичайно
невелика (частки й одиниці мілівольта), а частота
змінюється в широкому діапазоні (від частот Гц до
сотень кгц). Наявність шумових струмів усередині
ХДС обумовлює флуктуації потенціалів катода й
анода в процесі поляризації (див. Тягай В. А.
Электрохимические шумы. - В кн.: Электрохимия
(Итоги науки и техники), т. П. - М.: ВИНТИ, 1976,
с. 109-175).

Низькочастотні шуми відбивають повільно
поточні процеси кристалізації металів, утворення
фазових плівок, формування осаду та інше. (див.
Kogan Sh. Electronic Noise and Fluctuations in
Solids. Cambridge University Press, 1966, p. 87-94).
Шуми більш високих частот відбивають відносно
швидкі електрохімічні процеси, що протікають в
електроліті і на електродах ХДС (див. Legat A.,
Dolecek V. // J. Electrochem. Soc. 1995, v. 142.,

p. 1851-1858). Наслідком цих процесів є
саморозряд хімічних джерел струму.

Відомий багатофункціональний потенціостат
для виміру шумових напруг Electronical Interface
1286 (фірми Solartron, Великобританія), що містить
прецизійний вольтметр з великим вхідним опором
(10 Гом) і високою чутливістю (див. Каневский Л.
Д., Скундин А. М., Сунцов А. Е. // Электрохимическая
энергетика, 2000, т. 2 с. 140-143). Зазначений пристрій дозволяє визначити
характер флуктуацій потенціалу електродів в ході
протікання електрохімічного процесу на поверхні
електродів у залежності від природи електроліту, а
також оцінити значення спектральної щільності
електрохімічних шумів у смузі низьких частот (0,1-
0,5 Гц). Висока чутливість потенціостата дозволяє
визначати спектральну щільність шумів на рівні
сотень і десятків $\frac{\text{мкВ}}{\sqrt{\text{Гц}}}$ (див. Каневский Л. С.,

Градов Б. М., Астафьев М. Г. Электрохимические
шумы как инструмент диагностики электролитов
для литиевых аккумуляторов в кн.
Фундаментальные проблемы электрохимической
энергетики. Материалы VI международной конф.
/Под ред. Казаринова. - Саратов: изд-во Саратов. ун-

(13) U

(11) 28371

(19) UA

та. 2005, с. 516).

Однак, відомий шумовий вимірювач має невисоку швидкість, що не дає можливості оцінювати швидкі флуктуаційні процеси, що виникають при заряді-розряді ХДС і зв'язані з природою іонного струму в електроліті. Процес саморозряду ХДС, викликаний побічними реакціями на одному або обох електродах, є повільним, але в кожен інтервал часу через флуктуації швидкості міграції іонів, виникають відносно швидкі флуктуації напруги на електродах ХДС при розімкненому ланцюзі. При цьому спектр частот шумової складової внутрішнього струму саморозряду визначається типом іонів, що переносять заряд у ході побічних реакцій, і їхньою рухливістю.

Відомий також шумовий вимірювач саморозряду хімічних джерел струму (див. а. с. СССР №1096719, МПК Н01М10/48, 1984, Бюл. №21), що містить дві пари вхідних клем, навантажувальний резистор, дільник напруги, міліамперметр і керований генератором прямокутної напруги автоматичний перемикач, одним входом з'єднаний з потенційною клемою однієї пари вхідних клем, другим входом — з виходом дільника напруги, включеного паралельно навантажувальному резистору, один кінець якого з'єднаний через міліамперметр із потенційною клемою другої пари вхідних клем, інший кінець заземлений і з'єднаний з низькопотенційними клемами вхідних пар.

Крім того, відомий вимірювач включає блок синхронізації і керування, до складу якого входять імпульсний генератор, логічні елементи, формувачі імпульсів, тригери, елементи затримки і дешифратор.

Почергове вимірювальне перетворення напруги контрольного ХДС і напруги опорного джерела за допомогою автоматичного перемикача виключає вплив мінливості параметрів елементів, що входять у вимірювальну схему, на результат контролю. Крім того, виключається вплив нестабільності параметрів ланцюга, по якому тече струм від ХДС. Завдяки цьому забезпечується високоточний вимір миттєвих значень напруг, що повільно змінюються. Однак безпосередній вимір амплітуди флуктуаційної напруги ХДС на тлі великої постійної складової без виділення випадкових коливань напруги не дає можливості виявити швидкі зміни потенціалів електродів, що відбивають флуктуаційні значення внутрішнього струму саморозряду. Тому точність виміру струму саморозряду ХДС залишається низкою, а контроль їхньої якості має малу вірогідність.

В основу корисної моделі покладена задача створити такий шумовий вимірювач струму саморозряду ХДС, в якому шляхом введення нових елементів і зв'язків забезпечилося би підвищення точності виміру струму саморозряду випробуваного ХДС в порівнянні з розрядним струмом однотипного ХДС, що забезпечить більш достовірну оцінку якості ХДС, виготовленого або того, що зберігається.

Поставлена задача вирішується тим, що в шумовий вимірювач струму саморозряду ХДС, що

містить дві пари вхідних клем, навантажувальний резистор, дільник напруги, міліамперметр і керований генератором прямокутної напруги автоматичний перемикач, одним входом з'єднаний з потенційною клемою однієї пари вхідних клем, другим входом-з виходом дільника напруги, включеного паралельно навантажувальному резистору, один кінець якого з'єднаний через міліамперметр із потенційною клемою другої пари вхідних клем, інший кінець заземлений і з'єднаний з низькопотенційними клемами вхідних пар, згідно з корисною моделлю, введені конденсатор, трьохобмотковий трансформатор, два підсилювачі напруги, перемножувач, послідовно з'єднані між собою інтегратор, вибіркового підсилювач, синхронний детектор, фільтр нижніх частот і індикатор підключений до виходу перемножувача, вхід автоматичного перемикача через конденсатор з'єднаний з первинною обмоткою трансформатора, вторинні обмотки якого з'єднані через підсилювачі напруги з входами перемножувача, а керуючий вхід синхронного детектора з'єднаний з керуючим входом автоматичного перемикача і виходом генератора прямокутної напруги.

Ведення в схему шумового вимірювача струму саморозряду ХДС конденсатора, трьохобмоткового трансформатора, двох підсилювачів напруги, перемножувача, інтегратора, вибіркового підсилювача, синхронного детектора, фільтра нижніх частот і індикатора, включених зазначеним чином, дає можливість виділити за допомогою автоматичного перемикача і резонансного ланцюга з конденсатора і первинної обмотки трансформатора дробові токові шуми, що породжуються іонним струмом саморозряду випробуваного ХДС і іонним струмом розряду опорного ХДС. Посилення шумової напруги з виходу трансформатора, пропорційному шумовому струмові, двома підсилювачами напруги і наступне перемноження підсилених напруг виключає вплив власних шумів підсилювачів напруги, інтегрування перемножених напруг забезпечує формування постійної складової напруги, пропорційної дисперсії порівнюваних шумових струмів. Вибіркове посилення перемінної складової вихідної напруги інтегратора підсилювачем, налаштованим на частоту переключення автоматичного перемикача, і наступне синхронне детектування перемінної напруги з усередненням фільтром нижніх частот забезпечує порівняння дисперсій шумових струмів випробуваного й опорного ХДС. Регулювання коефіцієнта передачі дільника напруги в ланцюзі опорного ХДС дозволяє зрівняти дисперсії порівнюваних шумових струмів, а за значенням розрядного струму, вимірюваного міліамперметром, і встановленому коефіцієнтові розподілу дільника напруги визначити струм саморозряду випробуваного ХДС, що забезпечує більш достовірну оцінку якості що виготовляється або що зберігається ХДС.

На кресленні представлена електрична схема шумового вимірювача струму саморозряду ХДС.

В одній парі вхідних клем 1 і 2, потенційна

клемма 2 з'єднана з одним із входів автоматичного перемикача 3, другий вхід з'єднаний з виходом дільника напруги 4, що включений паралельно навантажувальному резисторові 5. Один кінець навантажувального резистора 5 з'єднаний через міліамперметр 6 з потенційною клемою 7 другої пари вхідних клем 7 і 8. Інший кінець навантажувального резистора 5 заземлений і з'єднаний з низькопотенційними клемми 1 і 8 вхідних пар. Вихід автоматичного перемикача 3 через конденсатор 9 з'єднаний з первинною обмоткою 10 трьохобмоткового трансформатора, вторинні обмотки 11 і 12 якого з'єднані через підсилювачі напруги 13 і 14 із входами перемножувача 15. До виходу перемножувача 15 підключений послідовно з'єднані інтегратор 16, виборчий підсилювач 17, синхронний детектор 18, фільтр нижніх частот 19 і індикатор 20. Керуючий вхід синхронного детектора 18 з'єднаний з керуючим входом автоматичного перемикача 3 і виходом генератора прямокутної напруги 21.

До клем 1 і 2 однієї пари вхідних клем підключають ХДС 22, що досліджується, а до клем 7 і 8 другої пари вхідних клем підключають опорний ХДС 23 того ж типу, що і досліджуємий. Результат виміру визначають по показам міліамперметра 6 і значенню коефіцієнта ділення дільника напруги 4.

Шумовий вимірювач струму саморозряду хімічних джерел струму працює в такий спосіб.

До клем 1 і 2 підключають досліджуємий ХДС 22, що має розімкнутий зовнішній ланцюг. За допомогою автоматичного перемикача 3, що керується прямокутною напругою генератора 21, по черзі знімається шумова напруга ХДС 22 з розімкнутим ланцюгом і шумова напруга ХДС 23, навантаженого на навантажувальний резистор 5. Порівнювані шумові напруги по черзі впливають через конденсатор 9 на первинну обмотку 10 трьохобмоткового трансформатора. Ємність конденсатора 9 і індуктивність первинної обмотки 10 трансформатора вибирають з умови послідовного резонансу в цьому ланцюзі. По постійному струму цей електричний ланцюг для досліджуємого ХДС 22 є розімкнутим. Справа в тому, що струм саморозряду ХДС залежить від побічних реакцій, що протікають в електрохімічній системі, і має дискретну структуру, тому що число іонів електроліту, що попадають на електроди в одиницю часу флюктує. При цьому розподіл миттєвих значень струму підкоряється гауссівському закону розподілу:

$$W(i) = \frac{1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(i - \bar{i})^2}{2\sigma_1^2} \right), \quad (1)$$

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

σ_1^2 - дисперсія флюктуємого струму саморозряду.

Флюктуації середнього значення струму саморозряду ХДС обумовлюють електричний шум дробового характеру, що виникає в аноді і катоді ХДС навіть при розімкнутому ланцюзі. При

відсутності струму саморозряду немає дробового шуму, хоча інші електричні шуми присутні.

Спектр дробового шуму ХДС визначається швидкістю руху і часом життя іонних носіїв електричного заряду і знаходяться в діапазоні частот від десятків герц до сотень кілогерц у залежності від хімічного складу електроліту і структури електродів. Енергетичний спектр $S_1(\omega)$ дробового шуму що залежить від струму, як відомо визначається формулою Шоттки:

$$S_1(\omega) = 2ze\bar{i}_1, \quad (2)$$

де ze - заряд носія струму;

ω - кругова частота електричних коливань.

На відміну від дробового шуму електронного струму, спектр якого рівномірний в області низьких і середніх частот, тобто є білим, дробовий шум іонного струму є кольоровим, тобто залежної від частоти. Тому формулу (2) необхідно доповнити

коефіцієнтом частотної депресії $M^2(\omega\tau_0)$:

$$S_2(\omega) = 2ze\bar{i}_1 M^2(\omega\tau_0), \quad (3)$$

де τ_0 - час життя іонних носіїв струму.

З урахуванням значення τ_0 для іонів електроліту різних ХДС спектр іонного струму нерівномірний навіть у діапазоні звукових частот і його максимум має місце, коли $M^2(\omega\tau_0) = 1$.

Дисперсія шумового струму σ_1^2 визначається смугою частот, у якій виділяється дробовий шум, і його енергетичним спектром (3):

$$\sigma_1^2 = \overline{\Delta i_1^2} = 2ze\bar{i}_1 M^2(\omega\tau_0) \Delta\omega, \quad (4)$$

де Δi_1 - середньоквадратична амплітуда флюктуємого струму ХДС 22;

$\Delta\omega$ - смуга частот, у якій вимірюється дисперсія струму.

Якщо ємність C конденсатора 9 вибирається з умови резонансу з індуктивністю L первинної обмотки 10 трансформатора, то

$$C = \frac{1}{\omega_0^2 L}$$

де ω_0 - кругова частота резонансу шумовий складового дробового струму.

При цьому частота резонансу вибирається в області частот, де спектральна щільність шумового струму (3) максимальна. Завдяки послідовному резонансові через первинну обмотку 10 трансформатора починає протікати шумовий струм, дисперсія якого (4) пропорційна току саморозряду ХДС 22 при зазначеному положенні автоматичного перемикача 3. Напруга на первинній обмотці 10 трансформатора при резонансі збільшується щодо шумової напруги самого ХДС 22 до значення

$$U_1 = \omega_0 L \Delta i_1 = \omega_0 L \sqrt{\Delta i_1^2} \quad (6)$$

На виходах вторинних обмоток 11, 12 трансформатора формуються дві різнополярні шумові напруги:

$$U_1 = k_1 U_1, (7)$$

$$U_3 = -k_1 U_1, (8)$$

де k_1 - коефіцієнт трансформації трансформатора.

Напруги (7) і (8) навіть при резонансному посиленні досить малі і у залежності від струму

саморозряду \bar{I}_0 не перевищують десятка мікровольт. Тому підсиленні підсилювачами напруги 13 і 14 шумові напруги (7) і (8) одного порядку з власними шумами цих підсилювачів. Але, з огляду на, що дробові шуми ХДС і власні шуми підсилювачів між собою не корельовано, напруги на виходах підсилювачів 13 і 14 можна представити у вигляді:

$$U_4 = k_2 \sqrt{U_{2ш}^2 + U_{2ш}^2}, (9)$$

$$U_5 = -k_3 \sqrt{U_{3ш}^2 + U_{3ш}^2}, (10)$$

де $U_{2ш}$ і $U_{3ш}$ - напруги власних шумів підсилювачів 13, і 14;

$k_2 = k_3$ - коефіцієнт підсилення підсилювачів 13 і 14.

Підсилені шумові напруги (9) і (10) перемножуються в перемножувачу 15, а добуток шумових напруг усереднюється інтегратором 16

$$U_6 = m U_4 U_5 = -m k_2^2 \sqrt{(U_{2ш}^2 + U_{2ш}^2)(U_{3ш}^2 + U_{3ш}^2)}, (11)$$

де m - масштабний коефіцієнт множного перетворення.

З огляду на те, що середнє значення добутку некорельованих шумових напруг дорівнює нулю, одержимо

$$U_6 = -m k_2^2 \overline{U_2 U_3}, (12)$$

Шумові напруги U_2 і U_3 між собою корельовано, тому що створені одним джерелом (ХДС 22). Тому з урахуванням виразів (7), (8) і (6) постійна складової вихідної напруги інтегратора 16

$$U_6 = -m k_1^2 k_2^2 \overline{U_1^2}. (13)$$

Крім корисної складової (13), що утвориться в результаті перемноження шумових напруг у вихідній напрузі присутня і складова перешкод від зсуву нуля самого перемножувача 15, дрейфу нуля інтегратора 16 і добутку корельованих власних шумів підсилювачів 13 і 14, що неминуче присутні у власних шумах цих підсилювачів. Тому результуюча напруга на виході інтегратора 16

$$U_7 = -m k_1^2 k_2^2 \overline{U_1^2} + \Delta U, (14)$$

де ΔU - сумарна напруга перешкод, приведених до виходу інтегратора 16;

$\overline{U_1^2}$ - дисперсія шумової напруги, викликана струмом саморозряду досліджуємого ХДС 22.

При переключенні автоматичного перемикача 3 у протилежне положення через зміну полярності прямокутної напруги генератора 21 резонансний ланцюг з конденсатора 9 і індуктивності первинної обмотки 10 трансформатора підключається до виходу дільника напруги 4. На вхід дільника

напруги 4 впливає шумова напруга опорного ХДС 23, що супроводжує струм розряду через навантажувальний резистор 5. Тому що випробуваний ХДС 22 і опорний ХДС 23 однотипні, то дробові токові шуми через дискретний характер іонного струму розряду аналогічні дробовим токовим шумам від струму саморозряду. Тому дисперсія шумового струму від протікання розрядного струму опорного ХДС 23, що виділяється тим же резонансним ланцюгом 9 і 10 за аналогією з вираженням (4) має вигляд

$$\sigma_2^2 = \overline{\Delta I_2^2} = 2ze \bar{I}_2 M^2 (\omega \tau_0) \Delta \omega, (15)$$

де \bar{I}_2 - середнє значення струму розряду опорного ХДС 23.

Рівень шумової напруги на первинній обмотці 10 трансформатора визначається з однієї сторони середньоквадратичною амплітудою флуктуації

розрядного струму $\Delta I_2 = \sqrt{\sigma_2^2}$, з іншої сторони залежить від ослаблення, внесеного дільником напруги 4. Тому в режимі послідовного резонансу конденсатора 9 з трансформатором напруга на його первинній обмотці 10

$$U_8 = \omega_0 L \frac{\Delta I_2}{\alpha} = \omega_0 L \frac{\sqrt{\sigma_2^2}}{\alpha}, (16)$$

де α - коефіцієнт поділу дільника напруги 4.

Із шумової напруги U_8 за допомогою вторинних обмоток 11 і 12 трансформатора формуються дві шумових напруги, що підсилюються двома підсилювачами напруги 13 і 14. Після перемноження цих напруг у перемножувачі 15 і усереднення в інтеграторі 16 утвориться постійна напруга

$$U_9 = -m k_1^2 k_2^2 \overline{U_8^2} + \Delta U, (17)$$

де $\overline{U_8^2}$ - дисперсія шумової напруги, викликаної струмом розряду опорного ХДС 23.

У результаті періодичних переключень автоматичного перемикача 3 на виході інтегратора 16 при нерівності напруг U_7 і U_9 утвориться перемінна складової напруги частоти переключень з амплітудою

$$U_{10} = \frac{U_7 - U_9}{2}, (18)$$

Перемінна напруга з амплітудою U_{10} підсилюється вибіркоким підсилювачем 17, що налаштовано на першу гармоніку частоти генератора прямокутної напруги 21, і випрямляється синхронним детектором 18, що керується від того ж генератора. Після згладжування випрямленої напруги у фільтрі нижніх частот 19 одержують різничева напруга

$$U_{11} = k_3 k_4 k_5 \frac{U_7 - U_9}{2}, (19)$$

де k_3 - коефіцієнт підсилення вибіркового підсилювача 17;

k_4 - коефіцієнт випрямлення синхронного детектора 18;

k_5 - коефіцієнт передачі фільтра нижніх частот 23.

Зміною коефіцієнта поділу α дільника напруги 4 домагаються нульового значення різницевої

напруги, U_{11} що фіксується нульовим індикатором 20. При цьому має місце рівність

$$U_7 = U_9. (20)$$

Підставляючи в рівність (20) напруги U_7 з вираження (14) і U_9 з виразу (17), одержуємо рівність дисперсій шумових напруг:

$$\overline{U_1^2} = \overline{U_8^2}. (21)$$

Якщо підставити у вираження (21) значення дисперсій шумових напруг з виразів (6) і (16), то одержимо залежність між дисперсіями шумових струмів:

$$\overline{\Delta I_1^2} = \frac{\Delta I_2^2}{\alpha^2}. (22)$$

З виразів (4) і (5) видно, що дисперсії шумових струмів однозначно зв'язані із середніми значеннями іонних струмів, що породжують дробові шуми в ХДС 22 і 23. Тому рівність (22) можна представити в остаточному виді через середні значення струмів:

$$\bar{I}_1 = \frac{\bar{I}_2}{\alpha^2}. (23)$$

Розрядний струм \bar{I}_2 вимірюється міліамперметром 6, а коефіцієнт поділу дільника напруги 4 визначається його регульовальними параметрами (наприклад, відношенням опорів

резисторів). Отже, струм саморозряду \bar{I}_1 досліджуваного ХДС 22 при нульовому показанні індикатора 20 безпосередньо визначається по шкалі міліамперметра в ланцюзі ХДС 23 з урахуванням квадрата коефіцієнта поділу а дільника напруги 4. При цьому на результат виміру струму саморозряду ХДС 22 не впливає нестабільність параметрів вимірювальної схеми (k_1, k_2, k_3, k_4, k_5), власні шуми підсилювачів напруги (корельовані і некорельовані), нестабільність нуля перемножувача й інтегратора (ΔU), а також параметри резонансного ланцюга (L, ω_0) і характеристики спектрального розподілу шумів іонного струму ($M(\omega\tau_0, \omega)$).

Використання запропонованого пристрою в контрольно-вимірювальній техніці дозволяє:

- побічно виміряти внутрішній (прихований) струм саморозряду ХДС по його дробових шумах, породжуваних дискретним характером іонного струму, і тим самим контролювати електрохімічні процеси усередині ХДС без проникнення в електродну систему;

- кількісно оцінити струм саморозряду ХДС у процесі виробництва або збереження по розрядному струму однотипного ХДС, використовуючи стандартні міліамперметр і

дільник напруги;

- зберігати по значенню струму саморозряду зарядну ємність акумуляторних батарей протягом тривалого часу

