

Развитие метода определения остаточной емкости литий-тионилхлоридных источников тока

Е. М. Петренко, В. А. Семенова и И. А. Липатова

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: lp-2002@mail.ru

Статья поступила в редакцию 19 июля 2023 г.

Аннотация. В статье рассмотрен путь развития метода определения параметров, служащих основой для поиска корреляционных зависимостей между характеристиками ХИТ и степенью их разряженности. Показана необходимость минимизации влияния пассивной пленки на литиевом электроде и пути снижения ее влияния на импедансные характеристики исследуемых источников тока. Для корреляции остаточной емкости с импедансными характеристиками предложено использовать значение фазового угла, измеренного в экстремальной точке годографа импеданса. В диапазоне остаточной емкости от 70 до 0% результаты импедансной спектроскопии являются высокоинформативными. <https://doi.org/10.33849/2023108>

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных источников питания автономного оборудования являются первичные химические источники тока. Разработка методов прогнозирования состояния химических источников тока является важной задачей, для решения которой необходима оценка их параметров в процессе длительной эксплуатации и хранения. Мониторинг состояния источников тока традиционно проводится по спаду кривой разряда. Однако его можно успешно использовать только тогда, когда зависимость напряжения от электрического разряда системы монотонна, и первая производная значительно отличается от нуля.

Литиевые источники тока относятся к категории весьма перспективных. Их основные преимущества — исключительные энергетические характеристики, низкий саморазряд, длительный срок хранения и широкий диапазон рабочих температур. Однако именно в этих элементах применение традиционного метода контроля глубины разряда крайне затруднительно из-за малого наклона кривой разряда. В силу этого обстоятельства разработка методов прогнозирования поведения литиевых источников тока очень актуальна, в частности, когда необходима проверка перед установкой в ответственные узлы оборудования.

Для проверки состояния химических источников тока используются различные методы диагностики, к которым можно отнести микрокалориметрические измерения [1]. Недостатками микрокалориметрического метода являются большая длительность процедуры измерения, а также необходимость использования очень чувствительного оборудования, так как абсолютная величина тепловыделения химического источника тока с большими временами саморазряда, очень мала.

Спектроскопия шума также может предоставить информацию о текущем состоянии источников питания [2–4]. Этот метод весьма эффективен в диапазоне остаточной емкости до 70%. Однако в диапазоне остаточной емкости от 70 до 0% определение данным методом затруднено вследствие отсутствия заметного изменения абсолютного отклонения информативного параметра от средней величины.

Информация о текущем состоянии химического источника тока может быть получена на основе метода

спектроскопии электрохимического импеданса (см., например, работы [5, 6]). Метод импедансной спектроскопии позволяет получать значительный объем информации, отражающей текущее состояние элемента и прогнозировать изменение его свойств, а также судить о состоянии на межфазных границах (анод/электролит, катод/электролит), измерять сопротивление электролита и внутреннее сопротивление источника тока.

Наиболее распространенный на сегодняшний день способ измерения электрохимического импеданса реализуется такими современными измерительными системами как Solartron, Princeton Applied Research и др., которые имеют широкий диапазон частот (10^6 – 10^{-3} Гц). Достоинством их являются достаточно точные, быстрые измерения в области частот до 10^{-2} – 10^{-3} Гц. Однако в области низких частот измерения занимают длительное время и приводят к значительному изменению состояния исследуемого элемента.

В работах [7, 8] были предприняты попытки определения остаточной емкости литий-ионной батареи аккумуляторов с использованием методов цифровой обработки сигналов электрохимического импеданса. Однако для определения остаточной емкости и работоспособности литий-тионилхлоридного первичного источника тока [9, 10] этот метод не дал достаточно надежных результатов из-за сильной окислительной способности тионилхлорида. При хранении литиевый анод пассивируется, что приводит к невоспроизводимости результатов и потере ожидаемой корреляции между степенью разряженности элемента и его импедансными характеристиками.

Целью данного исследования является разработка надежного и производительного метода неразрушающего контроля первичных химических источников тока с использованием импедансной спектроскопии.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовалась серия элементов питания на основе тионилхлорида лития типа LS-33600 SAFT в количестве 80 штук.

За счет высокого отрицательного потенциала литиевого электрода эти источники тока характеризуются достаточно большим (3–4 В) напряжением разомкнутой цепи, имеют достаточную для многих применений

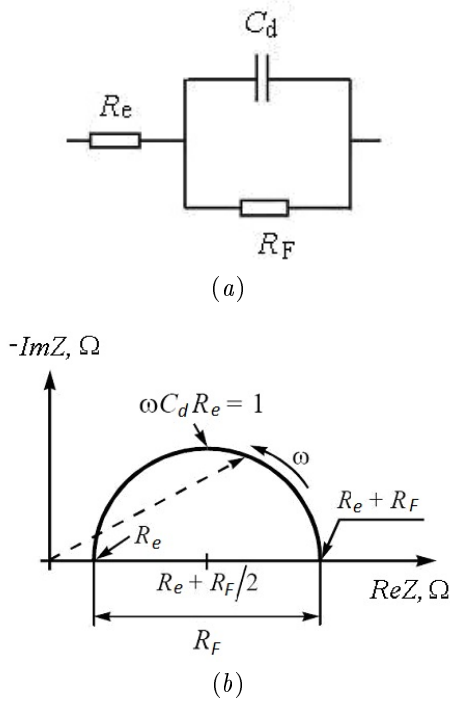


Рисунок 1. Эквивалентная схема замещения элементов тионилхлорида лития (а) и соответствующий ей годограф (b), где: C_d — емкость двойного слоя на аноде; R_f — сопротивление реакции на аноде; R_e — сопротивление электролита; ReZ — действительная часть импеданса; ImZ — мнимая часть импеданса; ω — частота.

удельную мощность — до 60 Вт/кг и высокую удельную энергию — около 1000 Вт·ч/кг. Срок хранения литий-тионилхлоридного химического источника тока при температуре 20 °С достигает 10 лет и более, при этом потеря емкости в первый год составляет 10%, а затем 1–2% в год [11, 12].

В силу герметичной конструкции литий-тионилхлоридного химического источника тока и, следовательно, невозможности ввести электрод сравнения, разделить составляющие импеданса на аноде и катоде не представляется возможным без специальных предположений. Одно из которых состоит в том, что импеданс элемента с пористым катодом и гладким анодом определяется в основном импедансом анода. Вклад в импеданс пористого электрода с очень большой дифференциальной емкостью и низким омическим сопротивлением границы раздела невелик, и его импедансом в первом приближении можно пренебречь [9]. В таком случае эквивалентная схема такого источника тока будет выглядеть следующим образом (рисунок 1).

В экспериментах использовался многофункциональный потенциостат ЭЛ-02, разработанный в Институте физической химии и электрохимии РАН. Исследования проводились в гальваностатическом режиме, в диапазоне частот от 1.6 мГц до 175 мГц.

Очень сложно обеспечить воспроизводимое состояние литиевого электрода в процессе измерения из-за образования на нем пассивной пленки, физические и химические характеристики которой существенно меняются в процессе работы и хранения элемента.

Фазовый угол в экстремальной точке годографа тионилхлоридно-литиевых элементов с длительным

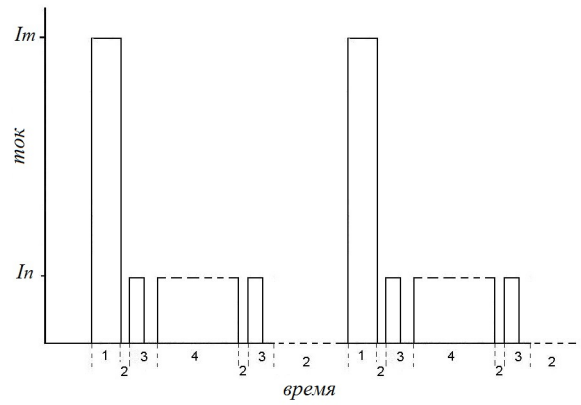


Рисунок 2. Циклограмма задаваемых токов при проведении импедансных исследований литий тионилхлоридных химических источников тока. 1 — активация; 2 — пауза; 3 — измерение; 4 — разряд.

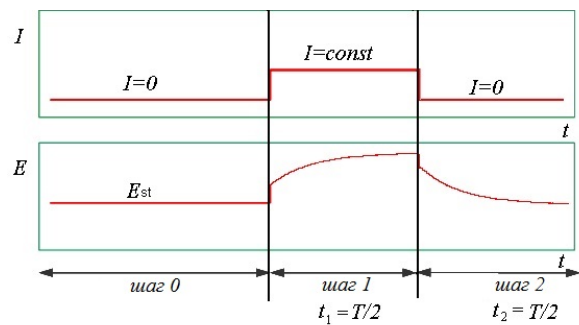


Рисунок 3. Записи изменений потенциала и тока, где T — длительность измерения.

сроком хранения составляет 3–6°. Сразу после разряда источника тока значение фазового угла резко возрастает, а затем медленно уменьшается, приближаясь к исходным значениям через 60–70 дней.

Для минимизации влияния пассивных пленок на результаты измерений, было предложено после цикла хранения (паузы) проводить предварительный разряд литий-тионилхлоридных химических источников тока (его активацию) импульсом тока, амплитуда которого близка к максимальному току разряда, а длительность импульса минимизирует снижение емкости элемента — не более 1% от номинальной емкости. После выполнения активации должно происходить значительное снижение электросопротивления пассивной пленки и, соответственно, ее влияния на импедансные характеристики исследуемых источников тока.

Программу измерений импеданса на каждом элементе можно представить следующей циклограммой (рисунок 2).

Для измерения импеданса литий-тионилхлоридного химического источника тока использовался импульсный метод — ступенчатое изменение тока с регистрацией изменения напряжения во времени (рисунок 3).

Перед началом измерений система приводилась в стационарное состояние, после чего на исследуемый источник тока подавался импульс тока, длительность которого подбирались эмпирически и составила 300 с.

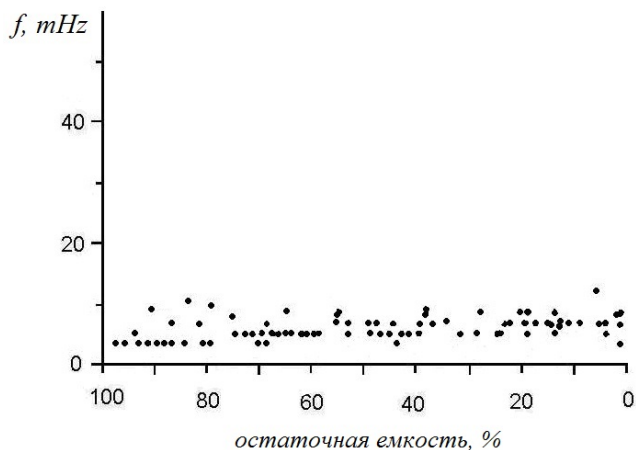


Рисунок 4. Зависимость частоты в экстремальной точке годографа импеданса от остаточной емкости литий-тионилхлоридного химического источника тока.

Уменьшение длительности импульса не всегда позволяло получить информацию об экстремуме мнимой части импеданса, а увеличение привело бы к большим затратам времени и появлению дополнительных ошибок измерения.

Прямоугольную функцию измерительного импульса можно разложить в ряд Фурье в виде суммы синусоид, где нечетные гармоники не равны нулю. Преобразованные таким образом записи изменений потенциала комплексно делятся на записи изменений тока, в результате мы получаем спектр импеданса при первой, третьей, пятой и т.д. гармониках: ω , 3ω , 5ω ; где $\omega = 2\pi/T$ — основная (первая) гармоника, T — длительность импульса. Так, в высокочастотной области диапазон измерений ограничен возможностями потенциостата (20–40 кГц), а в низкочастотном диапазоне не ограничен [13].

После завершения измерения результаты были обработаны методом, предложенным в [14]. Получены частотные характеристики литий-тионилхлоридного химического источника тока.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фаза импеданса (θ) при наименьшем значении мнимой части импеданса (ImZ), как и частота в экстремальной точке годографа (f^*) могли бы использоваться в качестве параметра оценки степени разряженности элемента. Эти параметры не зависят от размеров конструктивных частей элемента и позволяют судить о его разряженности, в отличие от импеданса и его действительной и мнимой составляющих в экстремальных точках. Однако эксперименты показали, что частота в экстремальной точке годографа (f^*) не может быть использована в качестве информативного параметра в силу отсутствия корреляции между ней и величиной остаточного сопротивления (рисунок 4).

С другой стороны, результаты экспериментов, проведенных в процессе отработки методики, показали наличие корреляции между значением фазы в экстремальной точке годографа и глубиной разряда литий-тионилхлоридного химического источника тока. Наличие надежной корреляции между этими значениями

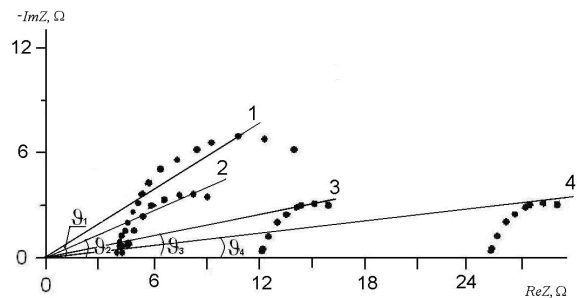


Рисунок 5. Годограф импеданса элемента LS-33600 (в области частот от 1.6 мГц до 175 мГц) в зависимости от степени разряженности элемента: 1 — 0%; 2 — 50%; 3 — 75%; 4 — 95%.

подтверждено в ходе серии экспериментов на восьми-десяти образцах литий-тионилхлоридных элементов.

При исследовании зависимости фазы импеданса (θ) при наименьшем значении мнимой части импеданса (ImZ) от степени разряженности были построены годографы, полученные в процессе разряда элемента (рисунок 5).

Фазовый угол, измеренный в экстремальной точке годографа импеданса, может использоваться для оценки степени разряженности химического источника тока. Когда элемент разряжается, фазовый угол уменьшается с θ_1 до θ_2 из-за уменьшения мнимой части импеданса; по мере того, как источник тока продолжает разряжаться, происходит дальнейшее уменьшение фазового угла (с θ_2 до θ_3 и θ_4) из-за увеличения высокочастотного сопротивления (в это время заметных изменений импеданса мнимой части не наблюдается).

Как показали результаты проведенных исследований, отклонения от номинального заряда у отдельных элементов составляли ± 10 –20%. Это может зависеть от многих причин, как от технологических факторов, так и от времени и условий хранения. Поэтому построение калибровочной кривой, представленной на рисунке 6, производилось после полного разряда источника тока, что позволило осуществить привязку кривых, относящихся к различным элементам, к единой точке, соответствующей нулевому заряду источника тока.

В диапазоне от 0 до 70% измерение фазы дает возможность точно определить остаточную емкость литий-тионилхлоридного химического источника тока. В диапазоне от 70 до 100% определение остаточной емкости этим методом затруднено из-за отсутствия заметного изменения информативного параметра (величины фазового угла, измеренного в экстремальной точке годографа импеданса) в пределах его абсолютного отклонения от среднего значения.

4. ВЫВОДЫ

Представленные результаты послужили основой для составления алгоритма оценки остаточной емкости литий-тионилхлоридного химического источника тока. Было показано, что определение остаточной емкости литий-тионилхлоридных химических источников тока невозможно без предварительного электрического воздействия на них с целью уменьшения влияния пассивной пленки литиевого анода на результаты измерений.

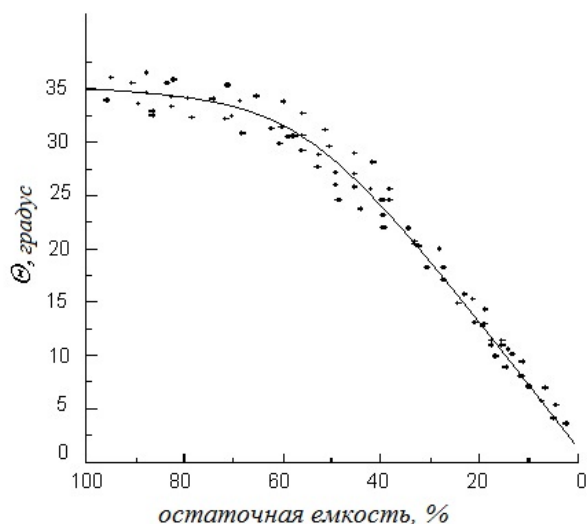


Рисунок 6. Зависимость фазы в экстремальной точке графика импеданса от остаточной емкости химических источников тока.

Для определения остаточной емкости химического источника тока на основе измерений импеданса, в качестве тестового сигнала использовался прямоугольный импульс тока с последующей обработкой результатов путем Фурье-преобразования, что дало возможность на основании одного эксперимента рассчитать основные параметры импеданса источника тока. Особенностью предлагаемого алгоритма оценки состояния литий-тионилхлоридного источника тока является

использование зависимости фазы в экстремальной точке годографа импеданса от его остаточной емкости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nan L and Rong-Zu H 1994 *Thermochemica Acta* **231** 317–331
2. Каневский Л С 2008 *Электрохимическая энергетика*. **8** 92–102
3. Каневский Л С 2009 *Электрохимическая энергетика* **9** 3–11
4. Ключев А Л, Давыдов А Д, Графов В М, Добровольский Ю А, Укше А Е и Астафьев Е А 2016 *Электрохимия* **52** 1123–27
5. Wagner N 2002 *J Applied Electrochem.* **32** 859–863
6. Macdonald D D 2006 *Electrochimica Acta* **51** 1376–88
7. Hua X, Li S and Peng H 2012 *Journal of Power Sources* **189** 359–367
8. Rahmoun A, Loske M and Rosin A 2014 *Energy Procedia* **46** 204–213
9. Каневский Л С 2007 *Электрохимия* **43** 85–93
10. Каневский Л С 2009 *Электрохимия* **45** 899–910
11. Коровин Н В и Скундин А М 2003 *Химические источники тока* (Издательство МЭИ)
12. Scrosati B 1981 *Electrochim. Acta.* **26** 1559–67
13. Ключев А Л, Батраков В В и Ротенберг З А 2005 *Электрохимия* **41** 85–93
14. Klyuev A L, Grafov V M, Davydov A D, Lukovtsev V P and Petrenko E M 2019 *J Solid State Electrochem.* **23** 497–502