

Метод диагностики литиевых химических источников тока на основе акустической спектроскопии

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 24 июля 2023 г.

Аннотация. В статье рассмотрен метод диагностики химических источников тока на основе акустической спектроскопии. Ввиду значительной пологости разрядной кривой, использование стандартных методов диагностики для литий-тионилхлоридных элементов невозможно, поэтому для определения их степени разряженности необходимо использовать другие методы. На сегодняшний день это микрокалориметрические исследования и методы импедансной и шумовой спектроскопии. Показано, что эффективность диагностики источников тока можно существенно повысить за счет предложенного нами способа, основанного на акустической спектроскопии. <https://doi.org/10.33849/2023110>

1. ВВЕДЕНИЕ

Целью наших исследований является разработка принципиально нового метода определения остаточной емкости источника тока, основанного на акустической спектроскопии. Химические источники тока (ХИТ) достаточно давно стали основой электропитания автономной радиоэлектронной аппаратуры (РЭА), эксплуатационные характеристики которой во многом определяются электрическими параметрами и сохраняемостью ХИТ. Вопрос оценки текущего состояния любого типа химических источников тока является чрезвычайно важным с точки зрения возможности их использования в аппаратуре, к которой предъявляются требования высокой надежности. Такая оценка, в первую очередь, должна давать информацию о степени разряженности предлагаемых к применению источников тока. В последние 10–15 лет большой научный и практический интерес вызывает проблема диагностики ХИТ, в особенности оценка состояния литиевых ХИТ с длительным сроком службы, как правило, применяемых для электропитания ответственных типов РЭА.

Такие характеристики первичных ХИТ, как напряжение разомкнутой цепи (НРЦ), напряжение под нагрузкой, разрядный ток могут быть измерены, но получить по их значениям достоверную информацию о состоянии исследуемого ХИТ в большинстве случаев затруднительно.

В случае литий-тионилхлоридных элементов эти характеристики могут быть использованы лишь при предварительном контроле для выявления явно дефектных источников тока. Несоответствие этих характеристик однозначно свидетельствует о непригодности ХИТ к эксплуатации. Напротив, соответствие этих характеристик паспортным данным свидетельствует об отсутствии явных дефектов, но не дает представления о внутреннем состоянии ХИТ. Это связано с тем, что напряжение разомкнутой цепи литий-тионилхлоридных элементов меняется с изменением степени разряженности очень незначительно, а на протяжении 90% времени разряда напряжение меняется всего на 10–15% [1]. При этом оно в большей степени зависит от запассивированности элемента, а не от степени разряженности. Попытки найти таким образом отбраковочный фактор не увенчались успехом. Таким образом, такие методы контроля раз-

ряженности ХИТ не могут быть применены к литий-тионилхлоридным элементам. Для последних требуется разработка самостоятельных подходов, в чем и заключается цель наших исследований.

В настоящее время для проверки состояния ХИТ достаточно широко используются микрокалориметрические измерения, импедансная и шумовая спектроскопия. Импедансная спектроскопия является весьма информативным и чувствительным методом неразрушающего контроля ХИТ, поскольку она позволяет определить как общее комплексное сопротивление исследуемого объекта, так и отдельные входящие в него составляющие, параметры которых непосредственно связаны с внутренним состоянием источника тока [2–6].

Использование для диагностики спектроскопии электрохимических шумов также может предоставить информацию о степени разряженности ХИТ [7–11], так как по мере разряда и саморазряда меняется состояние и состав электродов, меняется степень микрогетерогенности и макрогетерогенности, локальной или общей запассивированности электродов, что отражается на флуктуациях напряжения. Все это находит отклик в виде соответствующего изменения шумов. Существенным достоинством метода спектроскопии электрохимических шумов является то, что проведение измерений с целью анализа внутренних физико-химических процессов, характеризующих текущее состояние ХИТ, не предполагает какого-либо возмущения электрохимической системы внешними зондирующими сигналами.

Эффективность оценки состояния источников тока можно существенно повысить за счет привлечения принципиально новых подходов к диагностике ХИТ, основанных на включении в рассмотрение электрических и акустических откликов на воздействующие импульсные и волновые акустические (механические) сигналы.

Целесообразность этого подхода объясняется тем, что в процессе разряда изменяется физико-химическая структура элементов, их механические и электрические параметры, происходит внутреннее перераспределение масс. Эти явления могут быть обнаружены с помощью анализа электрических и механических откликов на акустические воздействия, а также детальным исследованием внутренней структуры методами ультразвуковой дефектоскопии [12]. Есть основания полагать,

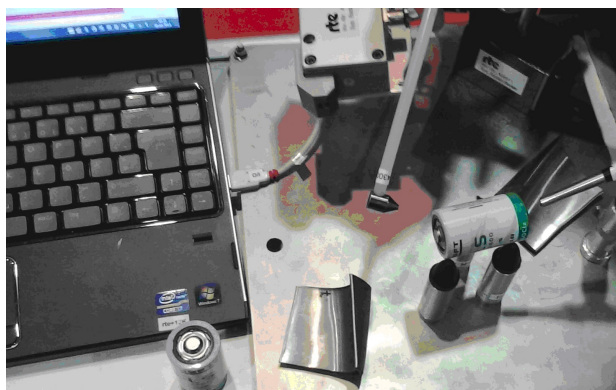


Рисунок 1. Общий вид экспериментальной установки для изучения акустических (механических) импульсных воздействий на источник тока.

что в процессе разрядки изменяются параметры акустической эмиссии, которые после регистрации можно использовать для диагностики ХИТ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

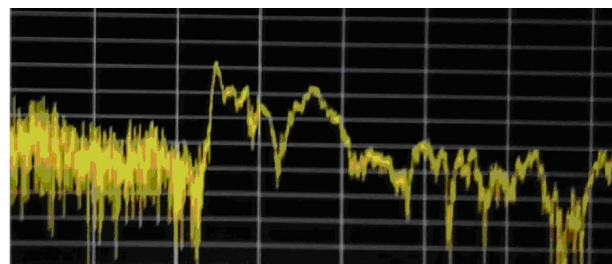
Исследования проводились на разработанной нами установке, включающей прибор акустического контроля Sonic TC компании RTE (рисунок 1).

Установка включает приспособление для размещения ХИТ с контактной группой, высокоточный аналого-цифровой 24-разрядный преобразователь типа ADDA1771, установки для стандартизированных импульсных механических воздействий, а также ноутбук для предварительной обработки, регистрации и хранения данных. В процессе экспериментов регистрировались высокоточные данные о напряжении разомкнутой цепи (НРЦ) ХИТ в двух режимах: без механических воздействий и с импульсными воздействиями. Анализируются данные НРЦ для литий-тионилхлоридных элементов, находящихся в разной степени разряженности.

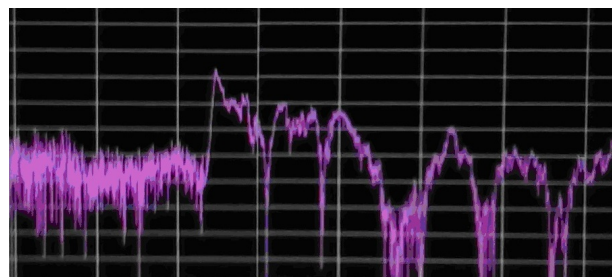
Литий-тионилхлоридный элемент, как механическая и электрическая система, обладает набором электрических параметров, собственной резонансной кривой и амплитудно-частотной характеристикой (АЧХ). По мере разрядки ХИТ эти показатели изменяются. Они заметно реагируют на любые изменения механических и электрических параметров источника, физико-химической структуры, на перераспределение масс, что позволяет использовать это для оценки состояния ХИТ.

В процессе разряда элемента количество твердых продуктов восстановления тионилхлорида возрастает (соли, оксиды, оксохлориды лития). Для неразряженного и частично разряженного состояния в условиях акустического воздействия это приводит к различной степени изменения напряжения и тока на стандартной нагрузке.

Кроме того, реакция системы на прохождение акустической волны для разной степени разряженности литий-тионилхлоридного источника тока будет различной, поскольку в процессе работы происходит изменение концентрации электролита, что приводит к изменению его плотности, количества твердых продуктов реакции на поверхности обоих электродов, а также изменение



(a)



(b)

Рисунок 2. Пример АЧХ, рассчитанной по акустическому отклику ХИТ на ударное воздействие: (a) — батарея новая, (b) — батарея разряженная.

температуры и, как следствие, изменение энергии активации токообразующих процессов.

Видно (рисунок 2), что форма АЧХ разряженной батареи существенно отличается от АЧХ новой батареи. Это доказывает эффективность использования акустических методов для получения надежных информативных откликов. В первую очередь это касается характерных изменений напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) и соответствующего изменения амплитудно-частотных характеристик исследуемого объекта.

Для дальнейшей математической обработки результатов использовался алгоритм, изложенный в работе [13]. Подобная обработка позволяет проводить мониторинг физико-химического состояния ХИТ.

Исследования проводились на партии из 80 штук элементов типа LS-33600 (фирма SAFT, Франция).

Для выявления наиболее информативных параметров, которые могут эффективно использоваться в качестве корреляторов текущего состояния ХИТ, анализировались статистические характеристики длительных записей НРЦ источников тока с различной степенью разряженности. Такие записи были получены как без акустических воздействий, так и в режиме акустических воздействий различной формы. Для реализации акустической спектроскопии разработан программно-алгоритмический комплекс [14], позволяющий проводить анализ и выбор оптимальной частоты дискретизации, сравнение и отбор экспериментальных данных для последующей обработки, визуализацию и измерение параметров откликов ХИТ на импульсные воздействия, позволяющие обнаруживать участки трассы, характеризующиеся резким изменением амплитуды (градиентом) сигнала, и выделить короткие импульсы.

Процедуры оценки связи между измеренными параметрами полосовой фильтрации, параметрами откликов на импульсные воздействия и степенью разряженности источника тока позволяют существенно снизить

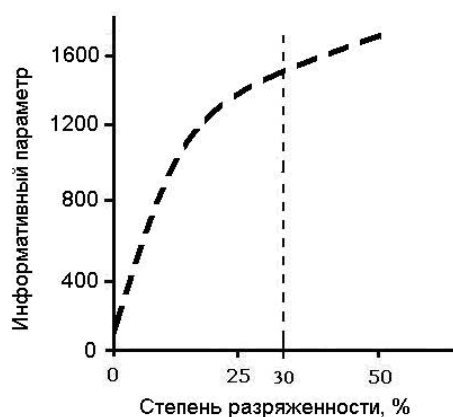


Рисунок 3. Корреляционная зависимость, полученная в результате акустических воздействий на ХИТ.

объем анализируемых данных и свести их к ограниченному числу параметров, тесно связанных с состоянием ХИТ.

Перевод всей партии ХИТ в иное состояние производился в результате контролируемого частичного разряда номинальным током. Таким образом открывается возможность изучить поведение ХИТ в различных состояниях, соответствующих степеням разряженности от 0 до 100%. Следует отметить, что подобный пошаговый перевод ХИТ из одного состояния в другое с регистрацией необходимых спектральных характеристик требует выдержки паузы после каждого шага в течение около 2–3 месяцев для воспроизведения режима хранения источников тока.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При малых степенях разряженности, наиболее интересных потребителю (менее 30%), импедансная спектроскопия не дает информации о степени разряженности элемента, но она является надежным методом отбраковки ХИТ, имеющих большую степень разряженности, то есть позволяет осуществлять некий входной контроль [15]. Для осуществления диагностики ХИТ в диапазоне малых степеней разряженности возможно использовать результаты шумовой спектроскопии [16].

Использование акустической спектроскопии, где корреляционные зависимости монотонны и имеют большую крутизну, позволяет достоверно определять степень разряженности источников тока, которые не были подвергнуты отбраковке по результатам импедансной спектроскопии.

Использование акустической спектроскопии позволяет достоверно определять степень разряженности источников тока в области малых и ультрамалых степеней разряженности, где корреляционные зависимости монотонны и имеют большую крутизну (рисунок 3).

4. ВЫВОДЫ

Акустическая спектроскопия, как показали проведенные исследования, позволяет различать характеристические параметры у ХИТ с различными сроками хранения и степенью разряженности. Систематические исследования влияния акустического воздействия на ХИТ дали возможность разработать методику их диагностики, позволяющую определять состояние источника в любое время работы. Данный метод диагностики ХИТ не только дополняет известные методы, но и имеет ряд ожидаемых преимуществ:

- высокая достоверность оценки состояния ХИТ, особенно при малых уровнях разряженности;
- высокий уровень точности измерений;
- оперативность проведения диагностики.

В дальнейшем возможно в рамках акустического подхода исследовать другие методы акустической спектроскопии в диагностике ХИТ, например, анализ влияния акустических (ультразвуковых) монохроматических воздействий на изменение электрических характеристик ХИТ, контроль акустической эмиссии, применение ультразвуковой импульсной дефектоскопии и импульсной ультразвуковой дефектоскопии ХИТ.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболев В, Соколов М и Родин М 2010 *Компоненты и Технологии* **108** 124–6
2. Луковцев В П, Ротенберг З А, Дрибинский А В, Максимов Е М и Урьев В Н 2005 *Электрохимия* **41** 1234–38
3. Луковцев В П и Дрибинский А В 2018 *Электрохимическая энергетика* **18** 20–25
4. Lukovtsev V P, Petrenko E M, Dribinskii A V, Maksimov E M and Grafov B M 2017 *Electrochemical energy* **17** 3–8
5. Macdonald D D 2006 *Electrochimica Acta* **51** 1376–88
6. Rahmoun A, Loske M and Rosin A 2014 *Energy Procedia* **46** 204–13
7. Astafev E A 2018 *J Solid State Electrochem* **22** 3569–77
8. Astafev E A 2019 *J Solid State Electrochem* **2** 389–96
9. Astafev E A 2019 *J Solid State Electrochem* **23** 1493–1504
10. Петренко Е М и Луковцев В П 2018 *Электрохимическая энергетика* **18** 84–90
11. Петренко Е М, Луковцев В П и Петренко М С 2018 *Электрохимическая энергетика* **18** 77–83
12. Шубик Б М, Луковцев В П, Бобов К Н и Бениаминова С М 2018 *Электрохимическая энергетика* **18** 13–19
13. Klyuev A L, Grafov B M, Davydov A D, Lukovtsev V P and Petrenko E M 2019 *J Solid State Electrochem.* **23** 497–502
14. Шубик Б М и Луковцев В П 2018 *Электрохимическая энергетика* **18** 113–121
15. Petrenko E M and Semenova V A 2021 *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences* **1** 116–95
16. Petrenko E M and Semenova V A 2021 *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences* **4** 136–43