

Экспресс-диагностика литий-тионилхлоридных источников тока с использованием шумовой спектроскопии

Е. И. Школьников, Е. М. Петренко, В. А. Семенова и Д. Е. Вервикишко
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: vitkina-darya@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2019 г.

Аннотация. В работе рассмотрен метод получения достоверной информации о степени разряженности литиевых химических источников тока (ЛХИТ) путем обработки параметров их шумовых характеристик. На сегодняшний день для решения проблемы оценки степени разряженности ЛХИТ используются микрокалориметрия и спектроскопия электрохимического импеданса. Микрокалориметрия может прогнозировать качество источника тока, но не может независимо оценить остаточную емкость. Метод импедансной спектроскопии весьма эффективен только в диапазоне остаточной емкости менее 50% и менее точен в диапазоне 50–70%. Для расширения диапазона определения остаточной емкости в область от 100% и менее, в статье рассмотрена возможность применения метода шумовой спектроскопии. Этот способ не требует внешнего воздействия на ЛХИТ, то есть может использоваться для неразрушающего контроля, не влияющего на нормальное функционирование исследуемых объектов. Обобщение и анализ результатов измерений электрохимических шумов химических источников тока (ХИТ) показали возможность применения шумовой спектроскопии для оценки текущего состояния первичных ХИТ. Экспериментально определено влияние на точность измерений параметров окружающей среды и рассмотрены способы минимизации этого влияния. Предложенные способы обработки результатов измерений электрохимических шумов ХИТ позволили найти корреляционные зависимости между шумовыми параметрами и остаточной емкостью тестируемых ХИТ. Они послужили основой для построения калибровочных кривых. Эти кривые позволяют определять остаточную емкость ЛХИТ в диапазоне 100–30%, который является наиболее интересным с точки зрения реальной эксплуатации. <https://doi.org/10.33849/2019205>

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов прогнозирования поведения электрохимических систем и устройств является важной задачей, для решения которой необходима оценка состояния их параметров в процессе длительной эксплуатации. Наибольшие сложности возникают при оценке текущего состояния химических источников тока (ХИТ), разрядные характеристики которых практически не зависят от степени их разряженности (например, литий-тионилхлоридные, литий-ионные, никель-кадмиевые источники). Вопрос оценки их текущего состояния имеет большое значение с точки зрения возможности использования в аппаратуре, к которой предъявляются требования высокой надежности. Такая оценка, в первую очередь, должна давать информацию о степени разряженности предполагаемых к применению источников тока. Ее определение имеет большое значение для первичных (неперезаряжаемых) источников тока, а в ряде случаев и для аккумуляторов. Для решения задачи диагностирования текущего состояния первичных литиевых ХИТ (степени их разряженности) в настоящее время используется два методических подхода: микрокалориметрия и импедансная спектроскопия.

Известно, что сохраняемость ХИТ в значительной мере определяется скоростью побочных химических процессов, приводящих к расходованию активных веществ. В результате протекания этих процессов часть энергии, заключенная в активных массах ХИТ, преобразуется не в электрическую, а в тепловую энергию, т.е. происходит саморазряд ХИТ. Таким образом, интенсивность теплового излучения ХИТ пропорциональна интенсивности побочных процессов. Исходя из результа-

тов этих исследований, удается достаточно корректно определить скорость внутреннего саморазряда источника тока, что дает возможность прогнозировать срок его сохранности и работоспособности.

Следует отметить, что определение тепловыделения для проверки качества и прогнозирования сохраняемости литиевых ХИТ требует использования прецизионных микрокалориметров и занимает достаточно продолжительное время. В связи с этим, поскольку данный метод сложно реализовать с помощью быстродействующих портативных приборов, он может использоваться только в исследовательских центрах и крупных лабораториях. Кроме того, микрокалориметрия, по существу, может прогнозировать, но не оценивать текущую величину остаточной емкости без дополнительной информации. Второй из упомянутых выше методических подходов, импедансная спектроскопия, является чувствительным инструментом неразрушающего контроля литиевых ХИТ, так как импеданс зависит от их внутреннего состояния, в том числе, от степени разряженности и наличия всевозможных дефектов. Этот метод весьма эффективен в диапазоне остаточной емкости от 0 до 50%. В диапазоне от 50 до 70% точность метода снижается. В диапазоне же от 100 до 70% определение остаточной емкости представляется весьма затруднительным, вследствие отсутствия заметного изменения информативного параметра в пределах его абсолютного отклонения от средней величины.

Очевидно, что дальнейшее развитие методики диагностирования состояния литиевых ХИТ требует привлечения и других независимых подходов, в частности метода шумовой спектроскопии. В работе для расширения диапазона диагностики остаточной емкости в об-

ласть высоких значений остаточной емкости использована шумовая спектроскопия в качестве физически независимого метода диагностирования состояния ХИТ.

Использование шумовой спектроскопии обусловлено тем, что шумы присутствуют в любых системах и средах. Они тесно связаны с протекающими в них физико-химическими процессами. Эти процессы сопровождаются движением и взаимодействием носителей заряда, возбуждением и излучением электромагнитных колебаний, которые увеличиваются с ростом дефектов, как в режиме разомкнутой цепи, так и под нагрузкой.

Шумовая методика диагностирования получила широкое распространение в изучении таких электрохимических процессов, как коррозия, выделение газа, изменение концентрации или кинетики, а также процессов, протекающих в топливных элементах. Достоинством метода спектроскопии электрохимических шумов является то, что проведение соответствующих измерений, направленных на анализ внутренних электрохимических процессов, протекающих в ХИТ, не предполагает какого-либо возмущения электрохимической системы внешними зондирующими сигналами. Тем самым метод является пассивным, и может использоваться для контроля, не нарушающего нормального функционирования исследуемых объектов.

Обычно в диагностике электрохимических систем распространены методы, основанные на подавлении и фильтрации шумов с целью выделения «полезного сигнала». Игнорирование шумов приводило к потере значительной части информации о состоянии исследуемого объекта и, как следствие, к уменьшению надежности метода в целом и достоверности конкретного диагноза в частности.

Процессы в электрохимических источниках тока, находящихся как в бестоковом состоянии, так и при поляризации, сопровождаются флуктуационными явлениями — шумами. В общем случае различают электрохимические флуктуации двух типов: равновесные шумы, обусловленные тепловым движением частиц электрохимической системы, и неравновесные шумы, обусловленные микро- и макрогетерогенностью поверхности электродов и изменением состояния поверхности во времени. Поверхность твердых электродов кристаллографически и энергетически неоднородна, а потому на границе раздела электрод/электролит всегда имеют место мгновенные локальные флуктуации потенциала. Колебания потенциала в случае электрода с неравновесным шумом способствуют возникновению элементарных анодных и катодных электрохимических процессов.

На электродах, используемых в электрохимических источниках тока, кроме токообразующих процессов часто протекают различные коррозионные процессы. Поэтому шумы электрохимических источников тока имеют много общего с шумами коррозионных систем. Их уровень зависит от многих факторов, приводящих к изменению электрохимической гетерогенности межфазной границы и к активации поверхности электрода. Среди этих факторов — природа электрода и электролита, химическая или механическая обработка, травление, наличие инородных включений, примесей и т.д.

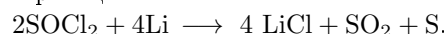
При изучении коррозии, наряду с рентгеновской фотоэлектронной и электрохимической импедансной спектроскопией, сканированием Кельвина, сканирую-

щей электронной и акустической микроскопией, используется и метод шумовой диагностики. Преимущество последнего — в возможности неразрушающего контроля поверхности [1].

Несмотря на то, что вышеупомянутые методы исследования находят широкое применение, они имеют ограничения в том, что обеспечивают информацию лишь об условиях равномерной коррозии и зависят от окружающей среды, металлического материала и типа коррозии. Допущение, согласно которому скорость коррозии пропорциональна измеренному переносу заряда или сопротивлению поляризации, становится необоснованным, потому что коррозия имеет локальный характер. Эти проблемы решали путем контроля локальной коррозии посредством использования анализа электрохимического шума потенциала [2, 3].

Литиевый химический источник тока (ЛХИТ) является типичной коррозионной системой. Контакт лития с апротонными растворами сопровождается растворением лития и разложением электролита с образованием пассивирующей твердоэлектролитной пленки. Эта пленка обладает свойствами ионпроводящего твердого электролита и не препятствует протеканию на электроде токообразующих процессов. В то же время она изолирует литий от прямого контакта с электролитом и существенно снижает скорость его дальнейшей коррозии. Энергетическая неоднородность поверхности лития является причиной того, что процесс коррозии и продукты коррозии неравномерно распределены на поверхности металла, вследствие чего и возникает флуктуация потенциала, т.е. электрохимические шумы. Они, в свою очередь, зависят от состояния поверхности лития, от природы электролита, степени разряда, величины разрядного тока и времени хранения источника тока. При поляризации литиевого электрода пассивирующая пленка растрескивается и разрушается, что локально обнажает активную поверхность металла и сопровождается усилением локальной коррозии лития. Это создает условия, увеличивающие неоднородность поверхности, что, в свою очередь, приводит к возникновению интенсивных неравновесных электрохимических шумов.

В ряду ЛХИТ значительный интерес представляют литий-тионилхлоридные элементы. Они обладают высоким значением удельной энергии, которое превышает 600 Вт*ч/кг. Такие элементы имеют высокое разрядное напряжение (3.3–3.6 В) и стабильную разрядную характеристику. В них отсутствует газовыделение при герметичном исполнении элементов. Температурный диапазон работоспособности весьма широк: от –70 до +70 °С. В качестве электролита обычно используется раствор LiAlCl_4 в чистом SOCl_2 с концентрацией 1,8 моль/дм³. Общепринятой в настоящее время является токообразующая реакция



В процессе разряда напряжение ЛХИТ практически не изменяется, и резко падает при полном его разряде. Поэтому определение степени разряженности таких элементов является сложной задачей. Одним из способов ее решения может быть исследование электрохимических шумов. Электрохимические шумы в случае литий-тионилхлоридных элементов обусловлены характерными процессами активации и пассивации при работе не только литиевого анода, но и пористого угле-

родного катода. По мере разряда и саморазряда в этих элементах меняется состояние и состав обоих электродов, меняется степень микро- и макронеоднородности, локальной или общей запассивированности электродов, что отражается на флуктуациях напряжения литий-тионилхлоридного элемента.

Так на поверхности катода формируется и растет пленка нерастворимых продуктов электрохимического процесса, в основном хлорида лития и серы. Указанные продукты блокируют поверхность углеродного катода и забивают его поры, что вызывает уменьшение объема электролита, где могут осаждаться продукты разряда. Продукты электрохимического процесса неравномерно распределены в порах катода, вследствие чего и возникают флуктуации потенциала катода, дающие вклад в электрохимические шумы ЛХИТ.

Растворяющийся в ходе разряда литиевый анод также претерпевает изменения, связанные с неравномерным растворением лития и с локальным обнажением токоотвода из коррозионно-стойкого металла (никеля или нержавеющей стали). Это в той или иной степени сказывается на внутреннем сопротивлении разряжаемого элемента и на потенциале литиевого электрода. Процесс коррозии и его продукты статистически неравномерно распределены по поверхности металла под пленкой, вследствие чего и возникают флуктуации потенциала, дающие свой вклад в электрохимические шумы ЛХИТ.

Указанные явления на разных стадиях разряда могут быть разными, что должно отражаться на шумовых характеристиках. Электрохимические шумы зависят от режима функционирования ЛХИТ. В бестоковом режиме ЛХИТ флуктуации потенциала малы, что является следствием наличия на поверхности лития устойчивой пассивной пленки. При разряде малыми токами (порядка 50 мкА/см²) процесс подпленочного растворения лития интенсифицируется, при этом состояние поверхности литиевого электрода незначительно изменяется. Это сопровождается возрастанием амплитуды электрохимических шумов. При разряде большими токами (порядка 1 мА/см²) происходит активация литиевого электрода и деструкция (растрескивание) поверхностной пассивной пленки, что сопровождается резким возрастанием амплитуды флуктуаций потенциала и тока электрода [4]. В процессе анодной поляризации литиевого электрода происходит растворение лития под пассивной пленкой, через которую ионы Li⁺ переходят в электролит, и под пленкой образуется пустота. Если пленка эластичная, то она может прижиматься к металлу. В случае более жесткой пленки, возможно ее растрескивание. При этом возрастает площадь обнаженной активированной поверхности и увеличивается общая гетерогенность поверхности электрода, что может сопровождаться ростом интенсивности шумов. Одновременно протекает параллельный процесс пассивирования обнаженной поверхности, устанавливается динамическое (квазистационарное) равновесие.

В случае быстрой пассивации лития поверхность металла, обнажающаяся в результате растрескивания пленки, интенсивно пассивируется, что способствует снижению гетерогенности поверхности, что может приводить к понижению уровня шума. При медленной пассивации гетерогенность возрастает, и интенсивность

флуктуаций потенциала возрастает. Естественно, что флуктуационные характеристики ЛХИТ в ходе разряда должны меняться, и их изменение должно быть связано со степенью разряженности. В работе [5] сделаны попытки установить эту связь на примере ЛХИТ бобинного и рулонного типов (элементы производства французской компании SAFT). Полученные результаты показали закономерную динамику мощности электрохимических шумов.

Проведенный анализ позволяет осуществлять обоснованный поиск коррелятов между шумами и физико-химическими процессами в ЛХИТ, а, следовательно, и со степенью их разряженности. При использовании метода спектроскопии электрохимических шумов для диагностики ХИТ имеется сложность в его технической реализации. Аппаратурное обеспечение метода шумовой спектроскопии осложнено тем, что исследование флуктуаций электрических параметров ХИТ — довольно специфическая техническая задача и готовых серийных вариантов ее аппаратного решения не существует. В такой ситуации необходимо было провести разработку нестандартных подходов с учетом конкретных особенностей исследуемого объекта. Среди этих особенностей, прежде всего, следует отметить трудности регистрации предельно малых исследуемых сигналов, которые могут достигать достаточно низкого уровня, сравнимого с фундаментальными джонсоновскими шумами на фоне постоянной составляющей напряжения ХИТ. Кроме того, искажающее влияние могут оказывать случайные внешние факторы, такие как электромагнитные наводки, температурная нестабильность, неизбежные механические микровибрации и прочее. Эти факторы, хотя и оказывают всего лишь незначительное воздействие, но при выполнении прецизионных шумовых измерений могут существенно исказить и даже полностью блокировать регистрацию сигналов, обусловленных именно внутренними исследуемыми процессами в тестируемых ХИТ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С учетом перечисленных выше особенностей было разработано устройство для регистрации и обработки электрохимических шумовых сигналов ХИТ. Оно включает в себя ложемент для размещения ЛХИТ и прецизионный 24-х разрядный аналого-цифровой преобразователь типа AD 7177 («Analog Devices»). Такая аппаратура позволяет измерять шумовые сигналы на фоне единиц вольт с амплитудой, минимальный уровень которой не превышает долей микровольт. При этом собственный шум аппаратуры на порядок ниже этого минимального уровня.

С помощью данной измерительной аппаратуры мы регистрировали временные ряды флуктуаций напряжения ЛХИТ. Выборка содержала 50000 отсчетов. Частота дискретизации была равна 200 Гц. В ходе отработки методики в работе рассмотрено влияние внешних дестабилизирующих факторов на шумовые характеристики: резкое изменение температуры окружающей среды, естественный электромагнитный и микросейсмический фон. Для анализа влияния температуры окружающей среды были проведены измерения шумовых характеристик ХИТ при воздействии на них термоизлучающего

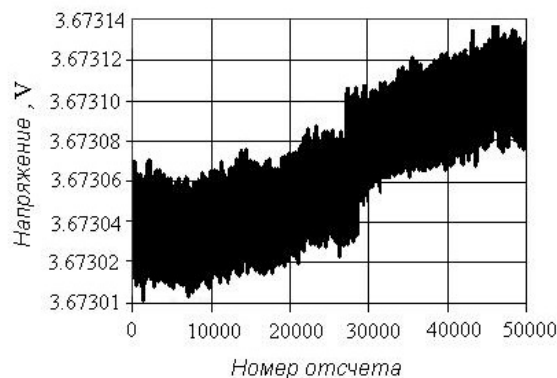


Рисунок 1. Измерения шумовых характеристик ХИТ при воздействии на них термоизлучающего устройства.

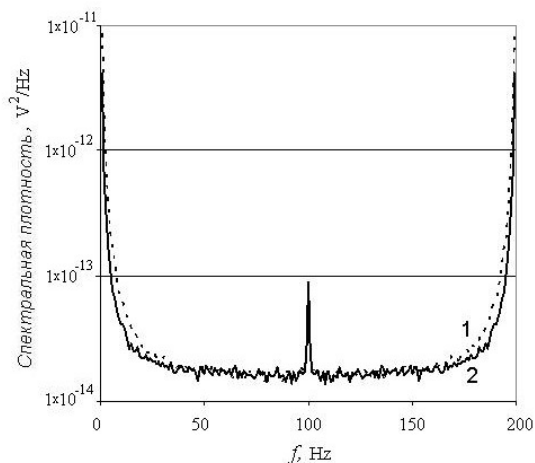


Рисунок 2. Фурье-спектры шума, показывающие влияние демпфирования (ослабление/устранение микросейсма).

устройства. Результаты измерений представлены на рисунке 1.

Из полученных результатов следует, что в момент воздействия термоизлучающего устройства, обеспечивающего достаточно быстрое увеличение температуры окружающей среды от $+20$ до $+400$ °С, наблюдается изменение среднего значения напряжения разомкнутой цепи, хотя и без существенного изменения параметров электрохимических шумов. Таким образом, колебания температуры могут внести дополнительную погрешность в измерения. Это вызывает необходимость обеспечить термостабилизацию исследуемых ХИТ.

Для исключения искажающего влияния микросейсмических факторов, таких как неизбежные механические микровибрации, применяли установку устройства на упругую демпфирующую пластину. Результаты испытания экспериментального образца устройства в условиях естественного микросейсмического фона представлены на рисунке 2. Как видно, фон оказывает лишь незначительное воздействие. Тем не менее, был сделан вывод, что при выполнении прецизионных шумовых измерений следует минимизировать внешние микровибрации. Они могут исказить регистрацию сигналов, обу-

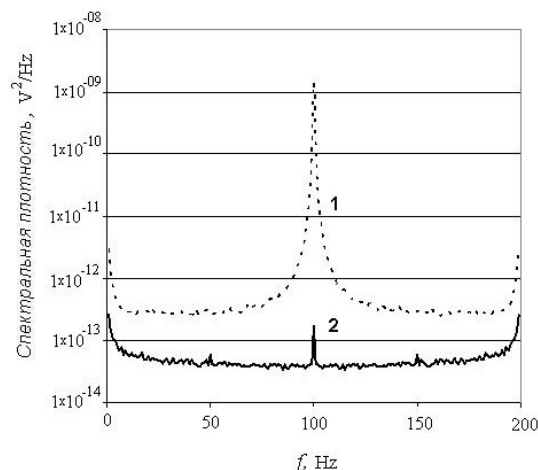


Рисунок 3. Фурье-спектры шума, показывающие влияние экранирования.

словленных именно внутренними исследуемыми процессами в тестируемых ХИТ.

Испытания экспериментального образца устройства под влиянием внешних электромагнитных излучений представлены на рисунке 3.

Из представленной зависимости видно существенное влияние внешних электромагнитных излучений на электрохимические шумовые характеристики. Таким образом, для уменьшения влияния внешних электромагнитных излучений на ЛХИТ необходимо обязательное применение экранирования блока ложементов.

Результаты исследования электрохимических шумов ХИТ позволили проанализировать различные способы их обработки. Для обработки и анализа результатов соответствующих экспериментальных исследований нами была изучена возможность применения преобразования Фурье, Добеши и Чебышёва для анализа дискретных спектров электрохимического шума литиевых химических источников тока (ЛХИТ), находящихся при напряжении разомкнутой цепи (НРЦ) [6]. Все три подхода — Фурье, Добеши и Чебышёва — ведут к совместимым между собой оценкам интенсивности дискретных спектров электрохимического шума ЛХИТ. Выбор конкретного вида и типа обработки во многом зависит от анализируемых сигналов и типа исследуемого источника тока. При практическом использовании выбор метода обработки и анализа информации всегда остается за исследователем. В данной работе для математической обработки полученных результатов мы использовали Фурье-преобразование по алгоритму, рассмотренному нами ранее в [6].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования в настоящей работе использовали первичные литиевые химические источники тока типа LS-33600 производства фирмы SAFT (Франция) (ЛХИТ). Проведенные измерения на серии ЛХИТ в количестве 80 штук позволили проанализировать различные способы обработки шумового сигнала, провести поиск корреляционных зависимостей между степенью разряженности элементов и шумовыми пара-

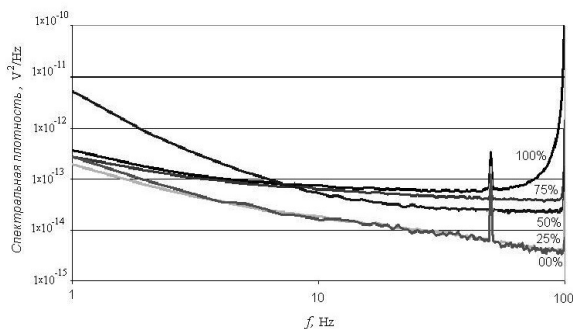


Рисунок 4. Усредненные размерные спектры шума для разных степеней разряженности ЛХИТ.

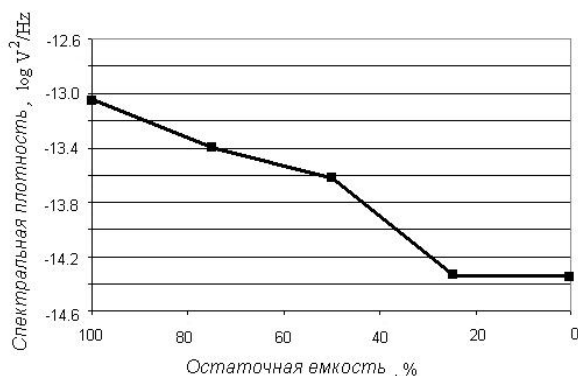


Рисунок 5. Зависимость усредненной спектральной плотности шума от остаточной емкости ЛХИТ.

метрами, на основании чего были построены соответствующие калибровочные кривые.

Анализ изменений полученных значений стандартного отклонения сигнала во времени, наклона шумового сигнала и НРЦ элементов показал практическое отсутствие корреляционных зависимостей между перечисленными параметрами и степенью разряженности ХИТ.

Использование шумовой спектроскопии с последующим Фурье преобразованием позволило выявить наиболее информативный параметр, который является подходящим для оценки степени разряженности. Этим параметром является величина спектральной плотности шума. При этом необходимым условием при оценке текущего состояния элементов является наличие монотонности параметра. Данное условие соблюдалось в области частот 10–100 Гц.

На рисунке 4 представлены усредненные из 80-ти измерений размерные спектры Фурье, полученные путем математической обработки шумовых сигналов. Из графиков видно, что амплитуда спектральной плотности в полосе частот 10–100 Гц монотонно убывает с уменьшением остаточной емкости вплоть до 25%. В низкочастотной полосе (менее 10 Гц) монотонность отсутствует. Для построения зависимости спектральной плотности шума от степени разряженности ЛХИТ в частотной области на основании Фурье-спектров в качестве

информативного параметра были выбраны гармоники в области 70 Гц. Полученные зависимости спектральной плотности шума от степени разряженности исследованной серии ЛХИТ представлены на рисунке 5.

Как видно из приведенного рисунка, в диапазоне от 100 до 30% измерение спектральной плотности шума позволяет достаточно точно определять остаточную емкость источников. В диапазоне же от 30 до 0% определение остаточной емкости данным методом, к сожалению, представляется весьма затруднительным, вследствие отсутствия заметного изменения информативного параметра. Поскольку элементы в данном диапазоне остаточной емкости практически не пригодны для использования, то более точное ее определение чаще всего не требуется.

Полученная зависимость позволяет определять степень разряженности первичных литий-тионилхлоридных химических источников тока методом шумовой спектроскопии.

4. ВЫВОДЫ

1. Показана возможность оценки степени разряженности первичных литий-тионилхлоридных химических источников тока методом шумовой спектроскопии.

2. Испытания экспериментального образца устройства при различных температурах в условиях естественного электромагнитного и микросейсмического фона показали необходимость использования термостабилизации и экранирования тестируемых ХИТ, а также установки устройства на упругую демпфирующую пластину.

3. Предложенные способы обработки результатов измерений электрохимических шумов ХИТ позволили найти корреляционные зависимости между шумовыми параметрами и остаточной емкостью тестируемых ХИТ, которые послужили основой для построения калибровочных кривых.

4. Результаты работы представляют как научный, так и практический интерес для оценки состояния и прогнозирования дальнейшего поведения химических источников тока, в особенности при их эксплуатации в режиме автономного использования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-29-09375).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garcia-Ochoa E and Corvo F 2010 *Electrochemistry Communications* **12** 826–830
2. Eden D, John D and Dawson J 1986 *Patent US* **5139627**
3. Jovanchichevich V 2004 *Patent RF* **2222001**
4. Grafov B 2016 *Russian J of Electrochemistry* **52** 220–225
5. Roberge P, Halliop E and Farrington M 1991 *J. Power Sources* **34** 233–241
6. Klyuev A, Grafov B, Davydov A, Lukovtsev V and Petrenko E 2019 *J Solid State Electrochem* **23** 497–502