

УДК 541.135.5

ДИАГНОСТИКА ПЕРВИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА МЕТОДОМ ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФУРЬЕ

Е. М. Петренко, В. П. Луковцев[✉]

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

[✉] E-mail: el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 19.03.2018 г.

В работе рассмотрен способ обработки параметров шумовых характеристик химических источников тока (ХИТ) с использованием Фурье-преобразования с целью получения достоверной информации о текущем состоянии источника тока. Обобщение и анализ результатов измерений электрохимических шумов ХИТ показали, что их обработка с использованием преобразования Фурье позволяет провести оценку текущего состояния источников тока.

Ключевые слова: первичные элементы, шумовая спектроскопия, степень разряженности, Фурье-преобразование.

DIAGNOSIS OF PRIMARY CHEMICAL POWER SOURCES BY NOISE SPECTROSCOPY WITH FOURIER TRANSFORMS

Elena M. Petrenko, ORCID: 0000-0002-0676-7304, el-02@mail.ru
Vyacheslav P. Lukovtsev[✉], ORCID: 0000-0001-8097-7230, el-02@mail.ru

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31, Leninsky Prospect, Moscow, 199071, Russia*

Received 19 March 2018

The paper considers a method for processing the parameters of the noise characteristics of a HIT using Fourier transforms in order to obtain reliable information about the current state of the current source. Generalization and analysis of the results of measurements of electrochemical noises of chemical current sources have shown that their processing using the Fourier transform makes it possible to estimate the current state of the current sources.

Key words: primary chemical sources of electric current, noise spectroscopy, depth of the source discharge, Fourier transform.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-84-90

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов прогнозирования поведения химических источников тока (ХИТ) является важной задачей, для решения которой необходима оценка текущего состояния их параметров в процессе эксплуатации и хранения. Такая оценка в первую очередь должна давать информацию о степени разряженности предполагаемых к применению источников тока.

На сегодняшний день для решения этой проблемы используется спектроскопия электрохимического импеданса ХИТ [1–5]. Этот метод весьма эффективен в диапазоне остаточной ёмкости от 0 до 70%. В диапазоне же от 100 до 70% определение остаточной ёмкости представляется весьма затруднительным вследствие отсутствия заметного изменения информативного параметра в пределах его абсолютного отклонения от средней величины. В связи с этим представляется целесообразным для дальнейшего развития

методики диагностирования состояния ХИТ применить шумовую спектроскопию в качестве физически независимого метода исследования.

К преимуществам диагностических методов, основанных на регистрации шумов, следует отнести то, что они не требуют внешнего воздействия, т. е. могут использоваться для неразрушающего контроля, не влияющего на нормальное функционирование исследуемых объектов.

До настоящего времени в диагностике электрохимических систем были распространены методы, основанные на подавлении и фильтрации шумов с целью выделения постоянной составляющей процесса («полезного сигнала»). Игнорирование шумов приводило к потере информации о состоянии исследуемого объекта и, как следствие, уменьшению надёжности метода в целом и достоверности конкретного диагноза в частности.

В предлагаемой статье с целью устранения указанных недостатков основное внимание уделено комплексному анализу параметров шумовых характеристик ХИТ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали литий-тионилхлоридные ХИТ производства фирм «Saft» (Франция) – LS-33600 (далее – серия *S*) и «Tadiran» (Израиль) – SL-2780 (далее – серия *T*).

Очевидно, что на шумовые характеристики оказывают влияние такие внешние дестабилизирующие факторы, как естественный электромагнитный и микросейсмический фон. Поэтому для уменьшения влияния внешних электромагнитных излучений и механических микровибраций на шумовые характеристики ХИТ применяли экранирование, а измерительное устройство устанавливали на упругую демпфирующую пластину.

При разработке данного метода необходимо было также проанализировать влияние

температуры окружающей среды на шумовые характеристики исследуемых объектов.

Были проведены измерения шумовых характеристик ХИТ при воздействии на них термоизлучающего устройства, обеспечивающего достаточно быстрое увеличение температуры окружающей среды до +40°C. Наблюдаемое изменение среднего значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) происходило без существенного изменения параметров электрохимических шумов. Тем не менее была введена термостабилизация исследуемых ХИТ.

Поиск параметров электрохимических шумов, потенциально пригодных для диагностирования работоспособности и степени разряженности ХИТ, проводили следующим образом.

Аналоговый электрический сигнал после усиления преобразуется в дискретный временной ряд $z(t)$. Естественной единицей измерения времени t является промежуток времени t_0 между двумя последовательными измерениями аналогового электрического сигнала:

$$t_0 = 1/f_0, \quad (1)$$

где f_0 – частота дискретизации. При этом время t_0 принимает целочисленные значения.

Компьютерная обработка электрохимического шума включает несколько стадий.

Во многих практически важных электрохимических системах обработка электрохимического шума осложнена наличием в шумовом сигнале $z(t)$ линейного тренда.

Стадия 1

На стадии 1 происходит элиминирование линейного тренда. Оценка величины скорости тренда B может быть выполнена по формуле

$$B = \frac{12}{N \cdot M \cdot (N \cdot M - 1) \cdot (N \cdot M + 1)} \times \quad (2)$$
$$\times \sum_{t=0}^{N \cdot M - 1} z(t) \left(t - \frac{N \cdot M - 1}{2} \right),$$

где $z(t)$ – исходный шумовой сигнал.

Стадия 2

Пусть $y(t)$ представляет собой электрохимический шум за вычетом линейного тренда. Шумовой сигнал $y(t)$ вычисляется по формуле

$$y(t) = z(t) - B \cdot t. \quad (3)$$

Шум $y(t)$ всегда можно привести к нормализованному виду $x(t)$:

$$x(t) = [y(t) - \mu_y] / \sigma. \quad (4)$$

Здесь μ_y и σ_y – среднее значение и стандартное отклонение случайного временного ряда $y(t)$:

$$\mu_y = \langle y(t) \rangle, \quad (5)$$

$$\sigma_y^2 = \left\langle (y(t) - \mu_y)^2 \right\rangle, \quad (6)$$

где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают операцию усреднения по всему массиву экспериментальных точек $\{y(t)\}$.

Нормализованный шум $x(t)$ имеет нулевое среднее и единичную дисперсию:

$$\mu_y = 0, \quad (7)$$

$$\sigma_y^2 = 1. \quad (8)$$

Итак, стадия 2 в обработке электрохимического шума состоит в приведении временного ряда $y(t)$ к нормализованному виду $x(t)$.

Стадия 3

Разобьём нормализованный случайный временной ряд $x(t)$ на M секторов, в каждом из которых будет содержаться по N экспериментальных точек, таким образом, что $N = M$. Тогда вместо одномерного случайного временного ряда $x(t)$ длительностью $M \cdot N$ единиц времени получим M -мерный случайный временной ряд $\{x_m(t)\}$ длительностью N единиц времени. Индекс m принимает целочисленные значения от 0 до $(M - 1)$, а временной аргумент t – целочисленные значения от 0 до $(N - 1)$. Итак, стадия 3 в нахождении спектра электрохимического шума заключается в получении многомерного случайного временного ряда $\{x_m(t)\}$.

Стадия 4

На стадии 4 мы получаем M -мерный Фурье-образ $\{x_m(\nu)\}$ для M -мерного случайного временного ряда $\{x_m(t)\}$.

Алгоритм действий выглядит следующим образом:

$$x_m(\nu) = \frac{1}{N} \sum_{t=0}^{N-1} \exp(-j2\pi\nu t/N) x_m(t) \quad (9)$$

$$(\nu = 0, 1, 2, \dots, N - 1),$$

где j – мнимая единица.

Частота ν принимает целочисленные значения от 0 до $(N - 1)$. Связь между обычной частотой f и целочисленной частотой ν даётся соотношением

$$f = \frac{f_0}{N} \nu. \quad (10)$$

Стадия 5

Предполагается получение дискретного спектра $x^{(2)}(\nu)$ нормализованного электрохимического шума $x(t)$. Для этого воспользуемся алгоритмом

$$x^{(2)}(\nu) = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} x_m(\nu) \cdot (x_m(\nu))^*, \quad (11)$$

где звёздочкой $(\dots)^*$ обозначена комплексно-сопряжённая величина.

Переход от дискретного спектра $x^{(2)}(\nu)$ к размерному спектру $x^{(2)}(f)$ осуществляется в соответствии с уравнением

$$x^{(2)}(f) = \sigma_y^2 \cdot N \cdot t_0 \cdot x^{(2)}(\nu). \quad (12)$$

Стадия 6

Эта стадия состоит в проверке правильности выполненных вычислений. Должно соблюдаться следующее соотношение:

$$\sum_{\nu=0}^{N-1} x^{(2)}(\nu) = 1. \quad (13)$$

Описанный выше алгоритм позволяет получить набор шумовых параметров, предназначенных для диагностирования работоспособности и степени разряженности литиевых ХИТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изменений полученных значений стандартного отклонения сигнала во времени, наклона шумового сигнала и НРЦ элементов показал практическое отсутствие монотонности зависимостей между перечисленными параметрами и степенью разряженности ХИТ. Подтверждением такого вывода служат графики, приведённые на рис. 1–3.

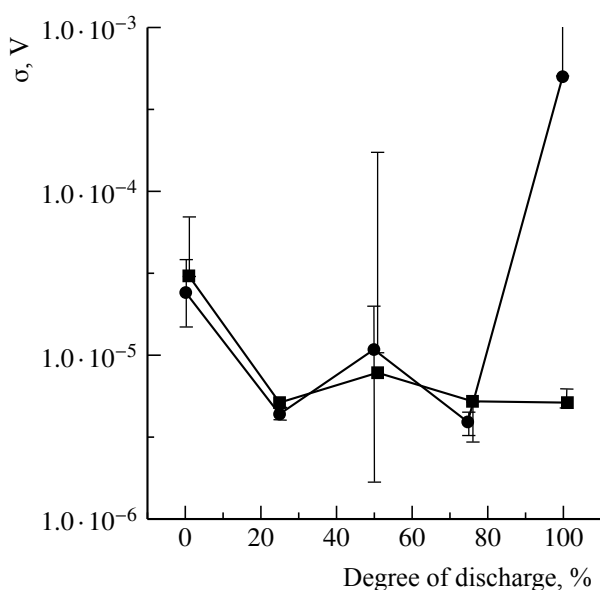


Рис. 1. Зависимость усреднённых значений стандартного отклонения шумового сигнала (σ) от степени разряженности ХИТ (серии S (●) и серии T (■))

Fig. 1. Dependence of the average values of the standard deviation of the noise signal (σ) on the degree of discharge of elements (series S (●) and series T (■))

Монотонность, которая является необходимым условием при оценке текущего состояния элементов, наблюдалась в частотной области. На рис. 4, 5 представлены усреднённые размерные спектры Фурье, полученные путём математической обработки шумовых сигналов.

Из графиков видно, что амплитуда спектральной плотности в полосе частот 10–100 Гц монотонно убывает с увеличением степени разряженности как для серии S , так и для серии T . В низкочастотной полосе (менее 10 Гц) монотонность нарушается.

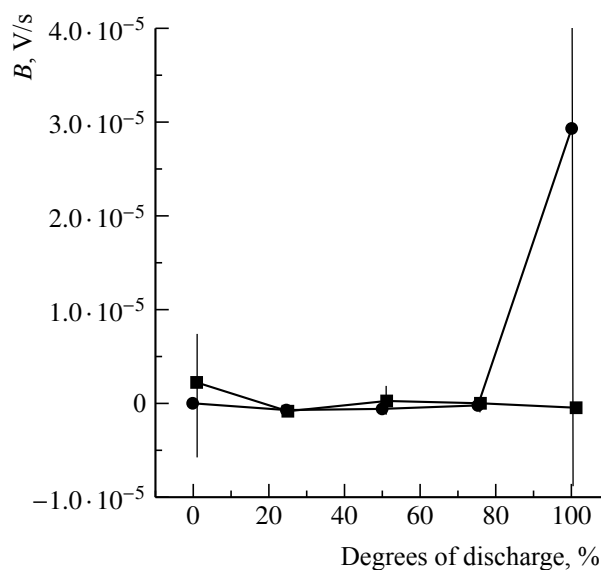


Рис. 2. Зависимость усреднённых значений наклона шумового сигнала B от степени разряженности ХИТ (серии S (●) и серии T (■))

Fig. 2. Dependence of the average values of the slope of the noise signal B on the degree of discharge of elements (series S (●) and series T (■))

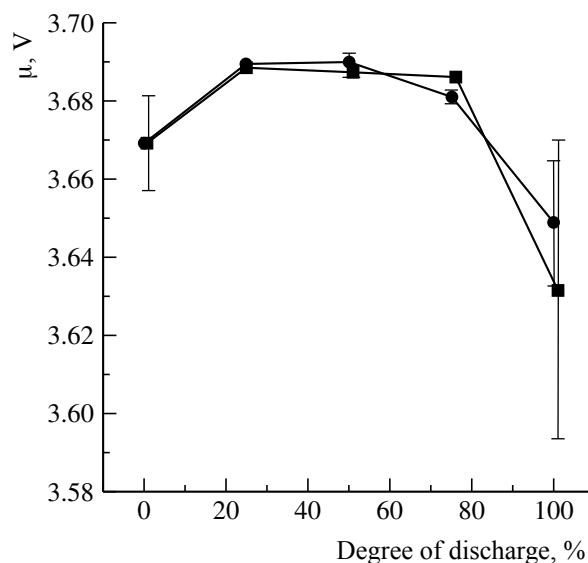


Рис. 3. Зависимость усреднённых значений НРЦ (μ) от степени разряженности ХИТ (серии S (●) и серии T (■))

Fig. 3. Dependence of averaged OCV (μ) values on the degree of discharge of elements (series S (●) and series T (■))

Для построения зависимости спектральной плотности шума от степени разряженности ХИТ в частотной области на основании Фурье-спектров в качестве инфор-

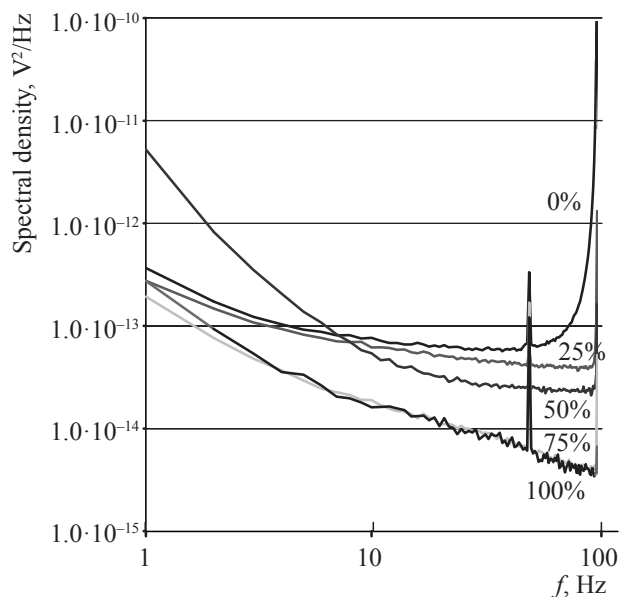


Рис. 4. Усреднённые размерные спектры шума для разных степеней разряженности (серия *S*)
 Fig. 4. Averaged dimensional noise spectra for different degrees of discharge, series *S*

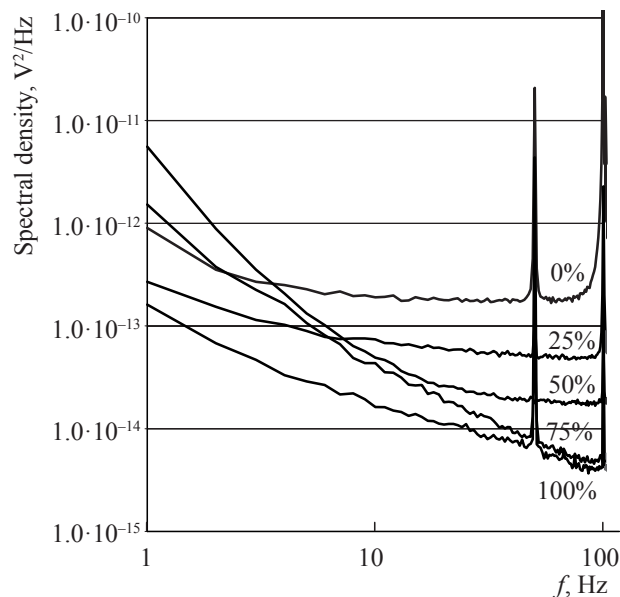


Рис. 5. Усреднённые размерные спектры шума для разных степеней разряженности (серия *T*)
 Fig. 5. Averaged dimensional noise spectra for different degrees of discharge, series *T*

мативного параметра были выбраны гармоники в области 70 Гц.

Полученные зависимости спектральной плотности шума от степени разряженности ХИТ серий *S* и *T* представлены на рис. 6.

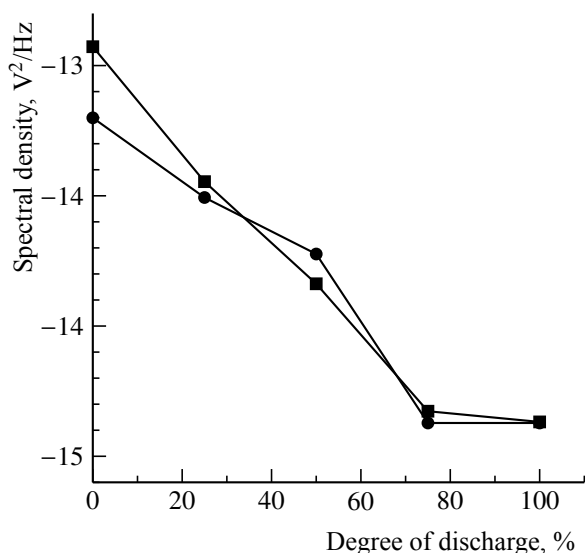


Рис. 6. Зависимости спектральной плотности шума на частоте 70 Гц от степени разряженности ХИТ (серии *S* (●) и серии *T* (■))

Fig. 6. Dependences of the spectral density of noise at a frequency of 70 Hz on the degree of discharge of elements (series *S* (●) and series *T* (■))

Как видно из рис. 6, при низких степенях разряженности элемента вплоть до 75% зависимость информативного параметра от степени разряженности элемента ярко выражена, что позволяет сделать вывод о целесообразности применения шумовой диагностики.

ВЫВОДЫ

1. Обобщение и анализ результатов измерений электрохимических шумов ХИТ показали, что их обработка с использованием преобразования Фурье позволяет провести оценку текущего состояния источников тока. В диапазоне степеней разряженности ХИТ от 0 до 70% их оценку целесообразно проводить с использованием шумовой диагностики, а в диапазоне от 70 до 100% надёжную оценку текущего состояния ХИТ даёт метод импедансной спектроскопии, как это было отмечено во введении.

2. Полученные зависимости могут лечь в основу разработки комплексной методики диагностирования ХИТ, основанной на импедансной спектроскопии и шумовой диагностике.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-09375).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-29-09375).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петренко Е. М., Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Ключев А. Л. Оценка состояния литиевых химических источников тока методом импедансной спектроскопии // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 3. С. 128–132.
2. Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Петренко Е. М. Электрохимический импеданс литий-тионилхлоридных источников тока в высокочастотной области спектра // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015. Т. 82, № 11. С. 17–18.
3. Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Khozyainova N. S. Electrochemical Impedance of Microelectrodes // Russ. J. Electrochem. 2000. Vol. 36, № 8. P. 879–882.

4. Способ определения остаточной ёмкости первичного источника тока: пат. 2295139 С2, Российская Федерация, МПК G 01 R31/36 / Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Максимов Е. М., Ротенберг З. А.; заявл. 21.04.2005; опубл. 10.03.2007.
5. Луковцев В. П., Ротенберг З. А., Дрибинский А. В., Максимов Е. М., Урьев В. Н. Оценка степени разряженности тионилхлоридно-литиевых источников тока по их импедансным характеристикам // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 10. С. 1234–1238.

REFERENCES

1. Petrenko E. M., Dribinsky A. V., Lukovtsev V. P., Klyuev A. L. Ocenka sostojanija litievych himicheskikh istochnikov toka metodom impedansnoj spektroskopii [Estimation of the State of Lithium Electrochemical Cells by the Impedance Spectroscopy Method]. *Elktrohimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 128–132 (in Russian).
2. Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Petrenko E. M. Elektrohimičeskii impedans litii-tionilchloridnykh istochnikov toka v vysokochastotnoi oblasti spectra [Electrochemical impedance of lithium-thionyl chloride current sources in the high-frequency range]. *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk [Actual Problems of the Humanities and Natural Sciences]*, 2015, vol. 82, no. 11, pp. 17–18 (in Russian).

3. Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Khozyainova N. S. Electrochemical Impedance of Microelectrodes. *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, no. 8, pp. 879–882.
4. *Sposob opredelenija ostatocnoj emkosti pervichnogo istochnika toka* [Method for Determining the Residual Capacity of Primary Current Sources]. Pat. RF no. 2295139 C2 MPK [IPC] G 01 R31/36. Dribinsky A. V., Lukovtsev V. P., Maksimov E. M., Rotenberg Z. A. Dated April 21, 2005 (in Russian).
5. Lukovtsev V. P., Rotenberg Z. A., Dribinsky A. V., Maksimov E. M., Uriev V. N. Ocenka stepeni razrjzhenosti tionilchloridno-litievych istochnikov toka po ih impedansnym harakteristikam [Impedance-Based Estimation of Discharge of Lithium Thionyl Chloride Batteries]. *Electrochimya*, 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1234–1238 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Петренко Елена Михайловна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Луковцев Вячеслав Павлович – кандидат технических наук, зав. лабораторией «Электроанализ и электрохимические сорбционные процессы», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Петренко Е. М., Луковцев В. П. Диагностика первичных химических источников тока методом шумовой спектроскопии с использованием преобразования Фурье // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 2. С. 84–90. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-84-90

For citation

Petrenko M. S., Lukovtsev V. P. Diagnosis of Primary Chemical Power Sources by Noise Spectroscopy with Fourier Transforms. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 84–90. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-84-90