

УДК 541.135.5

ПРИМЕНЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Б. М. Шубик^{1,2✉}, В. П. Луковцев¹, К. Н. Бобов^{1,3}, С. М. Бениаминова¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем нефти и газа РАН
119333, Россия, Москва, Губкина, 3

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
119991, Россия, Ленинские горы, 1

✉ E-mail: el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

Рассмотрены пути повышения достоверности оценки степени разряженности первичных химических источников тока в результате использования не применявшихся ранее акустических методических подходов, а также комплексирования и совместной интерпретации данных акустической, импедансной и шумовой спектроскопии.

Ключевые слова: химические источники тока, диагностика, акустическая спектроскопия, электрохимические импеданс и шумы.

APPLICATION OF ACOUSTIC METHODS FOR DIAGNOSTICS OF CHEMICAL SOURCES OF CURRENT

Boris M. Shubik^{1,2✉}, ORCID: 0000-0003-2421-3257, bmshubik@mail.ru
Vyacheslav P. Lukovtsev¹, ORCID: 0000-0001-8097-7230, el-02@mail.ru
Kirill N. Bobov^{1,3}, ORCID: 0000-0002-0587-6189, kinibo@mail.ru
Svetlana M. Beniaminova¹, ORCID: 0000-0002-1859-7437, el-02@mail.ru

¹A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31, Leninsky Prosp., Moscow, 119071, Russia

²Institute of Science, Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences
3, Ul. Gubkina, 3, Moscow, 119333, Russia

³Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia

Received 28.02.2018

This article discusses the issue of increasing the reliability of evaluation of the depth of discharge of primary chemical sources of electric current by means of acoustic methods, which have never been used for this purpose, and integration of data of acoustic spectroscopy and impedance and noise spectroscopy.

Key words: power sources, acoustic spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy and noise spectroscopy.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-1-13-19

ВВЕДЕНИЕ

Диагностика электрохимических объектов, в том числе оценка состояния (разряженности) химических источников тока

(ХИТ), является весьма актуальной задачей. Для её решения ранее были разработаны такие методические подходы, как импедансная и шумовая спектроскопия [1–3]. В рамках этих методик были получены положи-

тельные результаты в области оценки состояния ХИТ. Тем не менее проблема достоверной диагностики первичных (неперезаряжаемых) ХИТ остаётся чрезвычайно важной.

Предлагается повысить достоверность диагностики ХИТ путём разработки новых методов акустической спектроскопии. В настоящей работе рассмотрены методические подходы к диагностике электрохимических объектов на основе акустической спектроскопии. Полученные результаты могут интерпретироваться совместно с результатами импедансных и шумовых методов диагностики. Следует отметить, что проведение подобных исследований позволит детально рассмотреть физико-химические процессы, протекающие в источниках тока, и оценить их влияние на текущее состояние тестируемой электрохимической системы, определяемое, в первую очередь, степенью разряженности первичных ХИТ.

Не вызывает сомнений тот факт, что в процессе разрядки ХИТ происходят изменения его физико-химической структуры, химического состава входящих в электрохимическую систему компонентов, механических и электрических характеристик. Этот процесс влияет на массоперенос и перераспределение масс. Перечисленные изменения могут быть обнаружены в результате анализа соответствующих (акустических и электрических) откликов на акустические воздействия, а также путём исследования внутренней структуры тестируемого объекта с использованием ультразвуковой дефектоскопии. Совместное рассмотрение результатов импедансной и шумовой спектроскопии до и после акустических воздействий также должно повысить надёжность и достоверность диагностики ХИТ. Помимо этого можно предположить, что в процессе разряда изменяются параметры акустической эмиссии, которые можно зарегистрировать и также использовать в процессе оценки состояния ХИТ. Разрабатываемые подходы также могут быть использованы для отбраковки первичных ХИТ.

Целями предлагаемого анализа результатов акустической спектроскопии электрохимических объектов являются формулирование основных направлений исследований, поиск подходов к разработке конструктивных схем и способов регистрации результатов, создание эффективных методов обработки данных. В работе также рассматриваются вопросы применения ранее разработанных методов энергетического анализа акустических волновых полей, дифракционной томографии с управляемым облучением и эмиссионной томографии.

Описываемые подходы и технические решения носят априорный характер и будут уточняться и совершенствоваться в процессе дальнейших исследований и интерпретации полученных экспериментальных результатов.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1. Анализ спектров откликов ХИТ на акустическое (механическое) импульсное воздействие

Первичный химический источник тока как механическая и электрическая система характеризуется собственной резонансной кривой, амплитудно-частотной характеристикой и набором механических и электрических параметров. В процессе разрядки ХИТ эти показатели чутко реагируют на изменения его физико-химической структуры, на перераспределение масс и могут использоваться для оценки состояния источника.

Результаты экспериментальных исследований, включая регистрацию акустических и электрических переходных процессов после импульсных воздействий, послужат основой для выработки способов обработки данных, которые ориентированы на выделение характерных сигналов и интегральных параметров, пригодных для классификации ХИТ по степени разряженности.

Для реализации данного подхода в процессе дальнейших исследований должны

быть разработаны и опробованы различные конструктивные решения, включающие в том числе регистрацию и анализ кривых напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) источника тока. Пример записи НРЦ показан на рис. 1.

Анализ подобных графиков показывает, что во многих случаях кривые НРЦ искажаются низкочастотным трендом различного характера и высоким уровнем наводок электрической сети. Для получения стабильных экспериментальных результатов должны быть разработаны необходимые методические и алгоритмические приёмы для подавления указанных аддитивных помех. Результаты экспериментальных исследований, включая регистрацию акустических и электрических переходных процессов после импульсных воздействий, послужат основой для выработки способов обработки данных.

2. Анализ влияния акустических (ультразвуковых) монохроматических воздей-

ствий на изменение электрических характеристик ХИТ (включая параметры импедансной и шумовой спектроскопии)

Под воздействием излучателя гармонического сигнала в испытуемом образце формируется стационарное волновое поле на частоте излучения. Характер распределения регистрируемых амплитуд и фаз монохроматического сигнала будет определяться структурой исследуемого объекта. Вектор из n значений измеряемых параметров волнового поля (амплитуд и фаз) может быть использован для оценки внутреннего состояния объекта.

Надёжность диагностики состояния ХИТ может быть повышена путём анализа и совместной интерпретации данных импедансной и шумовой спектроскопии и других электрических показателей до и после акустических воздействий. Будут проанализированы и разработаны различные конструктивные схемы, в том числе иммерсионные (погружение объекта в жидкую среду с ульт-

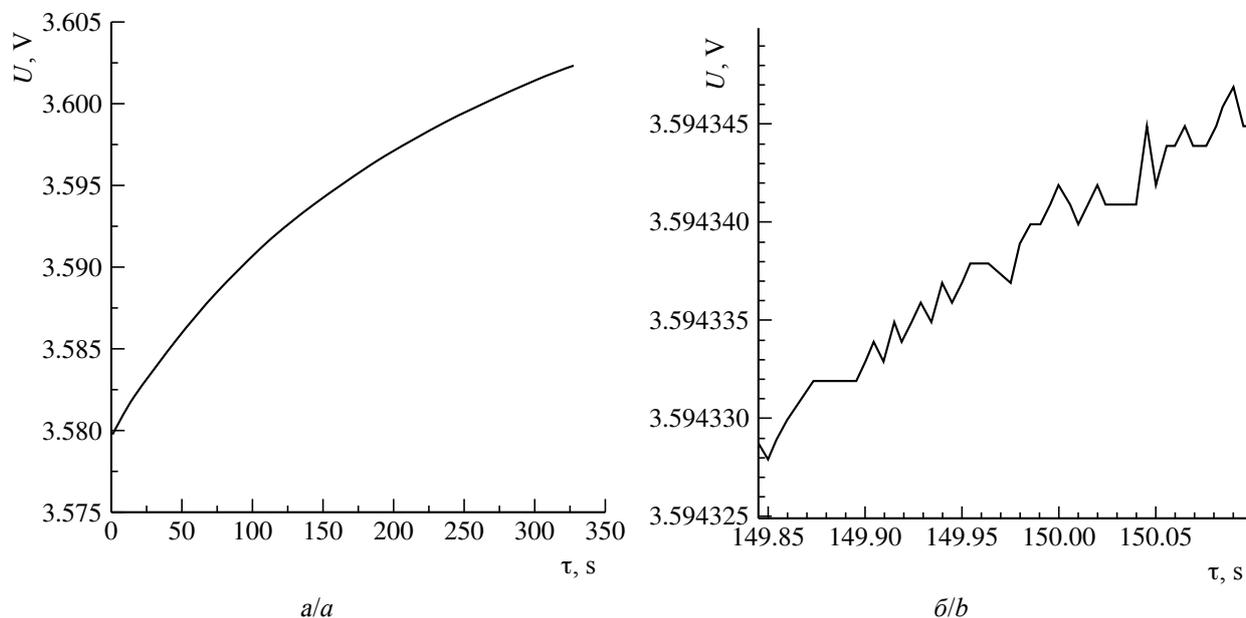


Рис. 1. Пример записи напряжения разомкнутой цепи: *a* – полная длительность записи НРЦ (340 с), виден характер низкочастотного тренда записи, примерный размах тренда 0.02 В; *b* – фрагмент записи НРЦ длительностью 0.3 с вблизи отметки 150 с, можно оценить характер шума НРЦ, примерный размах случайных колебаний составляет 0.0000025 В

Fig. 1. An example of open-circuit voltage (OCV) recording: *a* – OCV recording (340 s); one can see behavior of low-frequency trend of the recording, approximate range of the trend is 0.02 V; *b* – 0.3 s fragment of the OCV recording (from 149.85 s to 150.15 s); it is possible to estimate the OCV noise properties, approximate range of random oscillations is 0.0000025 V

тразвуковым излучателем) для реализации данного подхода.

3. Контроль акустической эмиссии

При разряде ХИТ растут флуктуации измеряемых электрических параметров. Протекающие при этом электрохимические процессы обычно сопровождаются также и акустической эмиссией. Регистрация акустической эмиссии несколькими чувствительными пьезоприёмниками может дать возможность не только оценить интегральную мощность эмиссии, но и локализовать зоны повышенной эмиссионной активности. Для реализации этого подхода планируется применять и совершенствовать ранее разработанные методы энергетического анализа и эмиссионной томографии [4, 5].

4. Применение ультразвуковой импульсной дефектоскопии для диагностики ХИТ

Ультразвуковая дефектоскопия основана на излучении и приёме коротких ультразвуковых импульсов. О состоянии объекта судят путём оценки времён прихода импульсов, отражённых от внутренних неоднородностей. В данном случае можно использовать ультразвуковой дефектоскоп типа УД2-П (НПЦ «Кропус», г. Ногинск, Россия).

Для детальной диагностики внутренней структуры используется также широкополосная акустическая спектроскопия с лазерным источником ультразвука [6].

5. Применение импульсной ультразвуковой дефектоскопии ХИТ с использованием пространственных систем излучения и приёма сигналов

Данный подход основан на ранее разработанных нами методах дифракционной томографии с управляемым облучением (сейчас используются дефектоскопы с фазированными решётками, а также лазерно-ультразвуковые дефектоскопы) [5, 6, 7]. Эти методы позволяют рассчитать трёхмерное изображение внутренней структуры объекта и повысить надёжность диагностики за счёт использования пространственных решёток (антенн) излучателей и приёмни-

ков и двойной фокусировки (как излучателей, так и приёмников) на внутренних точках исследуемой среды. Для решения задач контроля внутреннего состояния электрохимических источников и их классификации по степени разряженности предполагается использовать методики энергетического анализа волновых полей, адаптивной фильтрации сигналов, эмиссионной и дифракционной томографии с управляемым облучением.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИГНАЛОВ, РЕГИСТРИРУЕМЫХ НА ФОНЕ ПОМЕХ

Развиваемые авторами статьи методы эмиссионной и дифракционной томографии, адаптивной фильтрации, а также синтеза и выбора критериев распознавания состояния анализируемого объекта основаны на разработанной ранее методике вычисления оценок отношения сигнал/помеха [4, 8]. Ниже приводятся основные соотношения, используемые в работе.

В основе алгоритма лежит представление о многоканальной записи как о совокупности реализаций случайного процесса с неизвестными корреляционными свойствами, на которые наложены самые общие ограничения. Эта совокупность может содержать или не содержать аддитивного регулярного сигнала конечной длительности и неизвестной формы. Запись на k -м канале имеет вид

$$y_k = f(t) + \xi_k(t),$$

где $f(t)$ – сигнал, не зависящий от номера реализации случайного процесса; $\xi_k(t)$ – помеха – стационарный и стационарносвязанный в интервале $T_{\text{пом}}$ нормальный случайный процесс с нулевым математическим ожиданием; $k = 1, 2, \dots, K$ – номер реализации случайного процесса (канала).

Отношение сигнал/помеха понимается как отношение средних мощностей сигнала и помехи. Если момент регистрации сигнала неизвестен, а длительность его ограничена

во времени интервалом T_c , следует определять отношение сигнал/помеха во временном окне $(t - T_c/2, t + T_c/2)$, скользящем по временной трассе. Для известных сигналов и помех, заданных дискретными временными рядами, это отношение имеет вид

$$\rho(t_n) = \frac{P_c(t_n)}{P_n(t_n)} = \frac{\frac{1}{T_c} \sum_{i=-T_c/2}^{T_c/2} f^2(t_n + t_n \Delta t)}{\frac{1}{T_n} \sum_{i=-T_n/2}^{T_n/2} D\xi(t_n + t_n \Delta t)},$$

где $t_n = (n - 1)\Delta t$ – дискретные моменты времени, $D\xi(t) = M[\xi^2(t)]$ – дисперсия помехи, $P_c(t)$ – средняя мощность сигнала, $P_n(t)$ – средняя мощность помехи, T_c – интервал осреднения по сигналу, T_n – интервал осреднения по помехе.

Таким образом, энергетический анализ основан на раздельном вычислении оценок средних мощностей сигнала $P_c(t)$ и помехи $P_n(t)$ в скользящем временном окне по экспериментальному материалу. Многоканальная запись предоставляет естественную возможность оценки этих величин как параметров случайного процесса $y(t)$, заданного совокупностью K реализаций.

Состоятельными и асимптотически несмещёнными оценками средних мощностей сигнала и помехи для случайного процесса $y_k(t)$ будут случайные функции вида

$$\hat{P}_c(t_n, T_c) = \sum_{i=T_c/2}^{T_c/2} [a_i(t_n) - b_i(t_n)],$$

$$\hat{P}_n(t_n, T_n) = \frac{1}{(1 - K)K \cdot T_n} \sum_{i=T_n/2}^{T_n/2} [Kb_i(t_n) - a_i(t_n)].$$

Здесь

$$a_i(t) = \left[\sum_{k=1}^K y_k(t_n + i\Delta t) \right]^2,$$

$$b_i(t) = \sum_{k=1}^K y_k^2(t_n + i\Delta t),$$

где K – число реализации (каналов), по которому вычисляются оценки средних мощностей. Оценка отношения сигнал–помеха

для K реализаций случайного процесса имеет вид

$$\hat{\rho}(t_n) = \frac{\hat{P}_c(t_n, T_c)}{\hat{P}_n(t_n, T_n)}.$$

Функция $\hat{\rho}(t_n)$ в каждый момент времени оценивает соотношение регулярной и случайной компонент зарегистрированного случайного процесса как отношение средней мощности регулярного сигнала в окне

$$(t_n - T_c/2, \quad t_n + T_c/2)$$

к средней мощности помех в окне

$$(t_n - T_n/2, \quad t_n + T_n/2).$$

Как правило, эти окна различны. Величина T_c должна быть согласована с ожидаемой длительностью сигнала, а величина T_n должна быть достаточна для получения устойчивых оценок мощности помехи и в то же время не настолько велика, чтобы компенсировать систематические изменения уровня помех по времени.

На рис. 2 показан пример вычисления текущих оценок сигнала – помеха по

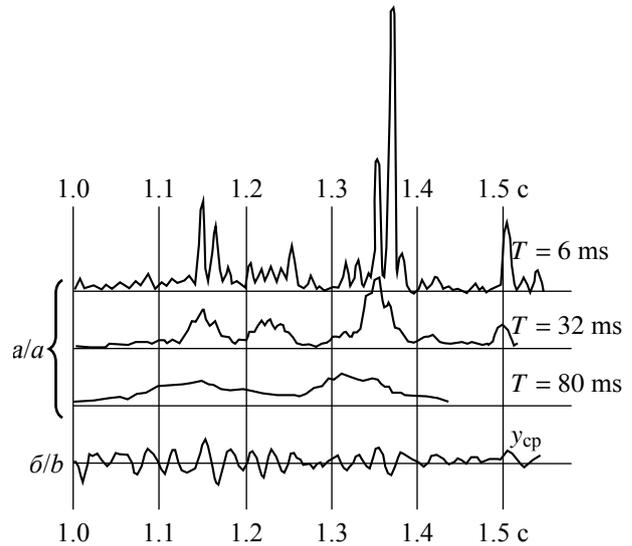


Рис. 2. Влияние размера скользящего временного окна на оценки $\hat{\rho}(t_n)$: a – трассы $\hat{\rho}(t_n)$, вычисленные для различных интервалов осреднения (6, 32, 80 мс) по 12-канальной записи, b – сумма 12 каналов

Fig.2. S/N ratio versus size of sliding time window: a – traces for different window sizes (6, 32, 80 ms) (traces are calculated for 12-channel recording); b – sum of 12 channels

набору реализаций при задании различных окон. Видно, что при уменьшении интервалов осреднения (T_c и T_n) дисперсия оценки $\hat{p}(t_n)$ и её математическое ожидание возрастают. Чрезмерное увеличение окна T_c приводит к ухудшению разрешающей способности и уменьшению достоверности обнаружения регулярного сигнала.

Оценки отношения сигнал/помеха используются не только для обнаружения слабых сигналов по многоканальным данным, но и для решения многих других задач (синтез оптимальных адаптивных фильтров типа Винеровских, в эмиссионной и дифракционной томографии, при построении и анализе многоступенчатых систем обработки данных, синтезе и выборе критериев распознавания и т. д.). Оценки вида $\hat{p}(t_n)$ обладают более высокой помехоустойчивостью и разрешающей способностью по сравнению с простой суммой трасс

u_k именно за счёт нормировки на энергию помехи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье анализируются пути повышения эффективности оценки состояния ХИТ путём разработки новых подходов и комплексирования физически независимых методов диагностики (импедансная и шумовая спектроскопия), включая не применявшиеся ранее методы акустической спектроскопии. Решение данной проблемы позволит существенно продвинуться в понимании физико-химических процессов, протекающих в ХИТ, и оценить влияние этих процессов на состояние электрохимических источников. Для развития методов акустической спектроскопии предполагается использовать аппарат энергетического анализа волновых полей, адаптивной фильтрации, эмиссионной и дифракционной томографии.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ACKNOWLEDGEMENTS

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Бобов К. Н., Кубанцев И. С., Луковцев В. П., Петренко Е. М. Диагностика состояния химических источников тока методом шумовой спектроскопии // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2016. Т. 12. С. 16–18.
3. Grafov B. M., Klyuyev A. L., Davydov A. D., Lukovtsev V. P. Chebyshev's noise spectroscopy for testing electrochemical systems // Bulgarian Chemical Communications. 2017. Vol. 49. P. 102–105.
4. Шубик Б. М. Принципы построения самонастраивающихся процедур обработки сейсмических данных // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2011. № 3. С. 39–47.
5. Шубик Б. М. Эмиссионно-томографические подходы в сейсмических исследованиях // Экспозиция Нефть Газ. 2016. № 3 (49). С. 22–24.
6. Аксенов В. Н., Афанасьев Л. В., Черепецкая Е. Б. Визуализация внутренней структуры углеродных композитов методом лазерной ультразвуковой спектроскопии // Горный информационно-аналитический бюллетень (науч.-техн. журн.). М.: Изд-во Горная книга, 2015. № 3. С. 177–180.
7. Метод фазированной решётки. Научно-технический центр Эксперт, Неразрушающий контроль. URL: <http://www.ntcexpert.ru/component/content/article?id=560:metod-fazirovannoj-reshetki> (дата обращения: 21.02.2018).
8. Способ обработки сейсмической информации (энергетический анализ): а. с. 316053 СССР, МКИ G01V 1/28 / Кац С. А., Шубик Б. М.; Завл. 05.VI. 1970: Опубл. 01.X.1971; Бюл. изобр. 1971. № 29.

REFERENCES

1. Lukovtsev V. P., Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Maksimov E. M., Ur'ev V. N. Otsenka stepeni razriazhennosti tionilkhloridno-litievyykh istochnikov toka po ikh impedansnym kharakteristikam [Estimation of the degree of discharge of thionyl chloride-lithium current sources according to their impedance characteristics]. *Elektrokhimiia* [Electrochemistry], 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1234–1238 (in Russian).
2. Bobov K. N., Kubantsev I. S., Lukovtsev V. P., Petrenko E. M. Diagnostika sostoianiia khimicheskikh istochnikov toka metodom shumovoy spektroskopii [Diagnostics of the state of chemical current sources by the method of noise spectroscopy]. *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk* [Actual problems of the humanities and natural sciences], 2016, vol. 12, pp. 16–18 (in Russian).
3. Grafov B. M., Klyuyev A. L., Davydov A. D., Lukovtsev V. P. Chebyshev's noise spectroscopy for testing electrochemical systems. *Bulgarian Chemical Communications*, 2017, vol. 49, pp. 102–105.
4. Shubik B. M. Principy postroeniia samonastraivajushchikhsia procedur obrabotki sejsmicheskikh dannykh [Concepts of self-adaptive procedures formation for seismic data processing]. *Geologiya i mineral'no-syr'evye resursy Sibiri* [Geology and mineral resources of Siberia], 2011, no. 3, pp. 39–47 (in Russian).
5. Shubik B. M. Emissionno-tomograficheskie podkhody v sejsmicheskikh issledovaniiah [Emission tomography principles in seismic researches]. *Ekspozitsiia Neft' Gaz* [Exposition Oil & Gas], 1016, no. 3 (49), pp. 22–24 (in Russian).
6. Aksenov V. N., Afanas'ev L. V., Cherepeckia E. B. Vizualizaciia vnutrennej struktury uglerodnykh kompozitov metodom lazernoj ul'trazvukovoj spektroskopii [Visualization of the internal structure of carbon composites by the laser ultrasound spectroscopy]. *Gornyj informacionno-analiticheskii bjulleten' (nauchno-tehnicheskii zhurnal)* [Mining Information and Analytical Bulletin {scientific and technical journal}]. Moscow, Izd-vo Gornaia kniga, 2015, no. 3, pp. 177–180 (in Russian).
7. *Metod fazirovannoj reshetki* (Phased array method of non-destructive testing). Nauchno-tehnicheskii tsentr Ekspert, Nerazrushajushchii kontrol' (Scientific and Technical Center Expert, Non-destructive testing). Available at: <http://www.ntcexpert.ru/component/content/article?id=560:metod-fazirovannoj-reshetki> (accessed: 21 February 2018) (in Russian).
8. Kats S. A., Shubik B. M. *Sposob obrabotki sejsmicheskoy informatsii (energeticheskii analiz)* [Seismic data processing method {power analysis}]. Avtorskoe svidetelstvo, no. 316053, SSSR, Bull. of patents of RF, 1971, no. 29 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Шубик Борис Михайлович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа РАН, Москва; старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Тел.: (916) 442-84-71, e-mail: bmshtubik@mail.ru

Луковцев Вячеслав Павлович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Бобов Кирилл Николаевич – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова». Служебный тел.: (495) 955-47-18, e-mail: kinibo@mail.ru

Бениаминова Светлана Мелентьевна – научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Тел.: (916) 442-84-71, e-mail: el-02@mail.ru