

УДК 541.135.5

**ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ МЕТОДИЧЕСКОЕ ЛИТИЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА  
МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****Е. М. Петренко, В. П. Луковцев, А. В. Дрибинский, А. Л. Ключев***Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН*

E-mail: EL-02@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.10 г.

После переработки 13.05.10 г.

Исследована возможность применения импедансной спектроскопии с использованием импульсного метода ступенчатого изменения тока и регистрацией изменения напряжения во времени на клеммах источника с последующим фурье-преобразованием воздействующего сигнала и отклика на него для оценки текущего состояния литиевого химического источника тока. Предложено использовать предварительный импульс тока с целью минимизации влияния пассивной плёнки. Обоснован алгоритм определения остаточной ёмкости на основе измерения фазы импеданса.

*Ключевые слова:* импедансная спектроскопия, литиевый химический источник тока, эквивалентная схема, годограф.

The possibility of the use of impedance spectroscopy using an impulse method of step current change and recording voltage change in during time at the terminals of a cell with subsequent Fourier transform of the input signal and the response to it to assess the current state of Li-cell. It is proposed use of current pre-impulse in order to minimize the influence of passive film. It is substantiated an algorithm based on the measurements of impedance phase for determining of residual capacity.

*Key words:* impedance spectroscopy, lithium power source, equivalent circuit, hodograph

Разработка методов прогнозирования поведения электрохимических систем и устройств является важной задачей, для решения которой необходима оценка их состояния. Используемые в настоящее время методы проверки не являются универсальными, поскольку каждый из типов электрохимических систем и устройств, в силу своей специфики, требует разных научно-технических подходов. Кроме того, в большинстве случаев применение этих методов сопряжено с большими временными затратами, необходимостью использования широкого спектра исследовательской аппаратуры, сложных и трудоёмких методических подходов [1–4].

Поэтому весьма актуальным становится решение принципиально новой задачи, связанной с обеспечением оперативного и надёжного определения состояния электрохимических систем и устройств с использованием универсального и автоматизированного метода [5].

В последнее время большой интерес вызывает проблема неразрушающего контроля первичных литиевых химических источников тока (ЛХИТ), их состояние, в частности степень разряжённости. Контроль состояния химических источников тока традиционно проводится по спаду разрядной кривой. Однако он не всегда возможен, поскольку не у всех источников разрядная кривая имеет наклон (литиевые, никель-кадмиевые источники). Один из путей решения указанной задачи заключается в использовании метода импедансной спектроскопии,

позволяющего определять текущее состояние элементов, входящих в состав источника тока, и проводить их диагностику с высокой эффективностью. Он позволяет изучать свойства различных электрохимических систем путём наблюдения за откликом системы на слабое внешнее воздействие.

Для удобства проведения анализа импеданса системы используют эквивалентные электрические схемы, включающие в общем случае резистивные, ёмкостные и индуктивные элементы анода и катода. Разделить эти составляющие импеданса не представляется возможным без специальных допущений, одно из которых сводится к тому, что импеданс элемента с гладким анодом и пористым катодом определяется главным образом импедансом анода. Вклад в импеданс пористого электрода, обладающего развитой поверхностью и, как следствие, большой дифференциальной ёмкостью и низким омическим сопротивлением межфазной границы, невелик, и его импедансом в первом приближении можно пренебречь.

Проведённые ранее в ИФХЭ РАН исследования [6] показали, что годограф импеданса ЛХИТ представляет собой полуокружность со смещённым центром по оси активных сопротивлений. Кроме того, было установлено, что в рассматривавшемся диапазоне частот индуктивный компонент не наблюдался. На основании этого была предложена следующая приближённая эквивалентная схема (рис. 1).

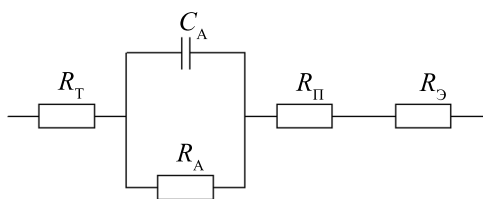


Рис. 1. Приближённая эквивалентная схема ЛХИТ:  $C_A$  — ёмкость двойного слоя на аноде;  $R_A$  — сопротивление реакции на аноде;  $R_T$  — сопротивление токоподводов;  $R_П$  — сопротивление пассивной плёнки;  $R_Э$  — сопротивление электролита

Значение различных элементов схемы можно объяснить следующим образом. Омические сопротивления, которые присутствуют в эквивалентной схеме, характеризуют омическое сопротивление раствора, токоподводов, пассивной плёнки и электродной реакции, протекающей на аноде. Эквивалентная схема также включает ёмкость двойного слоя на аноде.

Основная трудность в оценке внутреннего сопротивления ЛХИТ связана с наличием пассивной плёнки на литиевом электроде, физико-химические характеристики которой существенно меняются в процессе работы и хранения [7]. Это привело нас к необходимости проводить импедансные измерения в условиях, когда параметры пассивной плёнки имеют удовлетворительную воспроизводимость. В основу методики положен способ определения остаточной ёмкости первичного ЛХИТ [8], заключающийся в том, что непосредственно перед операцией измерения импеданса через источник тока пропускают предварительный прямоугольный импульс тока, амплитуда которого не превышает максимальный ток разряда элемента данного типоразмера, а длительность гарантирует уменьшение ёмкости элемента в процессе измерения на

величину не более, чем 0.5% от номинальной ёмкости элемента. После окончания импульса активации элемент выдерживается в состоянии разомкнутой цепи в течение 5 мин.

Для дальнейшего определения импеданса было предложено использовать импульсный метод ступенчатого изменения протекающего через ЛХИТ тока с регистрацией изменения напряжения во времени на клеммах источника (гальваностатический режим) с последующим фурье-преобразованием воздействующего сигнала и отклика на него.

Экспериментальная часть работы проводилась на установке, созданной на базе многофункционального исследовательского прибора ЭЛ-02 (ТУ 4215-001-11431364-99), которая позволяет одним импульсом охватить практически весь возможный диапазон частот в отличие от современных измерительных систем типа Solartron, Princeton Applied Research и др. В случае использования этих систем частотный спектр импеданса снимается в результате последовательных гармонических воздействий на объект с каждой фиксированной частотой в исследуемом диапазоне. При этом получение импедансных характеристик в области низких частот ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Гц), являющейся наиболее информативной при исследовании ЛХИТ, требует достаточно больших временных затрат.

Для определения импеданса амплитуда и время первого полупериода воздействующего сигнала выбирались таким образом, чтобы получить годограф с максимумом в данном частотном диапазоне. Амплитуда второго полупериода выбиралась равной нулю, а время протекания второго полупериода устанавливалось равным времени протекания первого (рис. 2). Каждый из полупериодов оцифровывался по 4000 точек. Было установлено, что

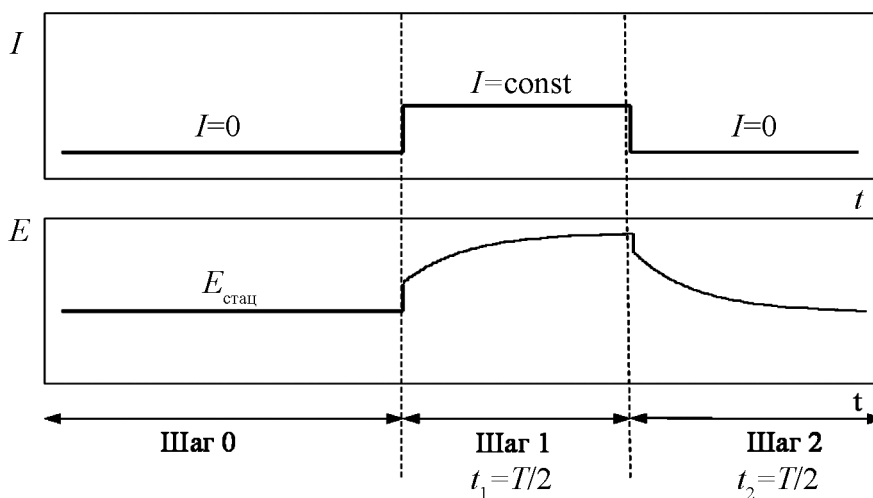


Рис. 2. График транзиенты потенциала и тока

наиболее близкой к оптимальному значению является длительность полупериода 300 с. При более коротких значениях не всегда удавалось получить информацию об экстремуме мнимой части импеданса. Увеличение продолжительности полупериода приводило к слишком большим затратам времени и появлению дополнительных погрешностей измерения.

После окончания измерения результаты записываются в память прибора. Полученный файл переносится в компьютер, который производит расчёт фазово-частотных характеристик ЛХИТ.

Путём фурье-преобразования воздействующих импульсов тока и потенциала, как отклика на них, находятся соответствующие нечётные гармоники, из которых рассчитывается импеданс.

Программа расчёта позволяет обработать файл данных, содержащий записи транзиентов потенциала  $E$  и тока  $I$  от времени  $t$  (см. рис. 2). Результатом математической обработки является файл, содержащий зависимости  $Re(Z)$  и  $Im(Z)$ , а также фазы  $\theta$  и амплитуды импеданса  $|Z|$  от частоты  $f$ .

Программа преобразует  $E(t)$ -,  $I(t)$ -транзиенты с помощью алгоритма дискретного преобразования Фурье (1) из временной области в частотную.

$$\hat{E}_k = \sum_{n=0}^{N-1} E_n \cdot e^{-\frac{2\pi j}{N} \cdot k \cdot n}, \quad (1a)$$

$$\hat{I}_k = \sum_{n=0}^{N-1} I_n \cdot e^{-\frac{2\pi j}{N} \cdot k \cdot n}, \quad (1б)$$

$$k = 0 \dots G; \quad G \leq N - 1; \quad (1в)$$

где  $E, I$  — измеряемые сигналы,  $\hat{E}, \hat{I}$  — преобразованные сигналы,  $N$  — количество измеренных значений сигнала,  $G$  — количество комплексных амплитуд синусоидальных сигналов, слагающих исходный сигнал.

Результатом работы программы является документ Excel, содержащий служебную информацию, и лист, содержащий результаты вычислений (рис. 3).

Проведённый анализ годографа импеданса ЛХИТ, а также достаточно большой объём экспериментальных результатов позволили найти принципиальные подходы к решению задачи определения корреляции между параметрами импеданса и остаточной ёмкостью исследуемых источников тока.

В результате проведённых импедансных исследований были получены и проанализированы зависимости следующих параметров от степени разряжённости ЛХИТ: фазы в экстремальной точке

годографа импеданса, высокочастотного сопротивления, частоты в максимуме годографа, экстремального значения мнимой части импеданса, а также ЭДС.

Наилучшие результаты, с точки зрения поиска корреляторов состояния ЛХИТ, дала зависимость фазы в экстремальной точке годографа импеданса от остаточной ёмкости источников. Преимущество данного коррелятора заключается в том, что он является одним из тех параметров, на которые не влияет геометрия электрохимической системы (рис. 4).

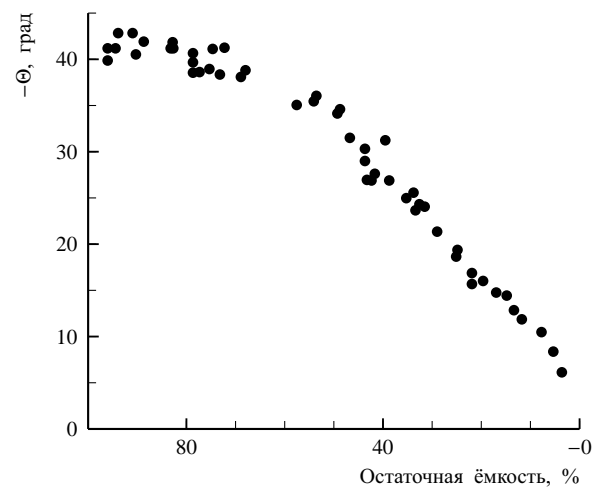


Рис. 4. Зависимость фазы в экстремальной точке годографа импеданса от степени разряжённости ЛХИТ

## ВЫВОДЫ

В работе показана возможность использования импедансной спектроскопии для получения наиболее полной информации о внутреннем сопротивлении и, как следствие, о текущем состоянии исследуемых ЛХИТ.

Предложено в качестве тестового сигнала использовать прямоугольный импульс тока с последующей обработкой результатов путём Фурье-преобразования.

С целью минимизации влияния пассивной плёнки на литиевом электроде, характеристики которой существенно меняются даже при минимальных токах разряда ЛХИТ, предложено использовать предварительный импульс тока, амплитуда которого близка к максимально допустимому току разряда элемента. При этом установлено, что необходимый эффект может быть достигнут при такой длительности импульса, которая не приводит к уменьшению заряда элемента более чем на 0.5% от номинальной ёмкости.

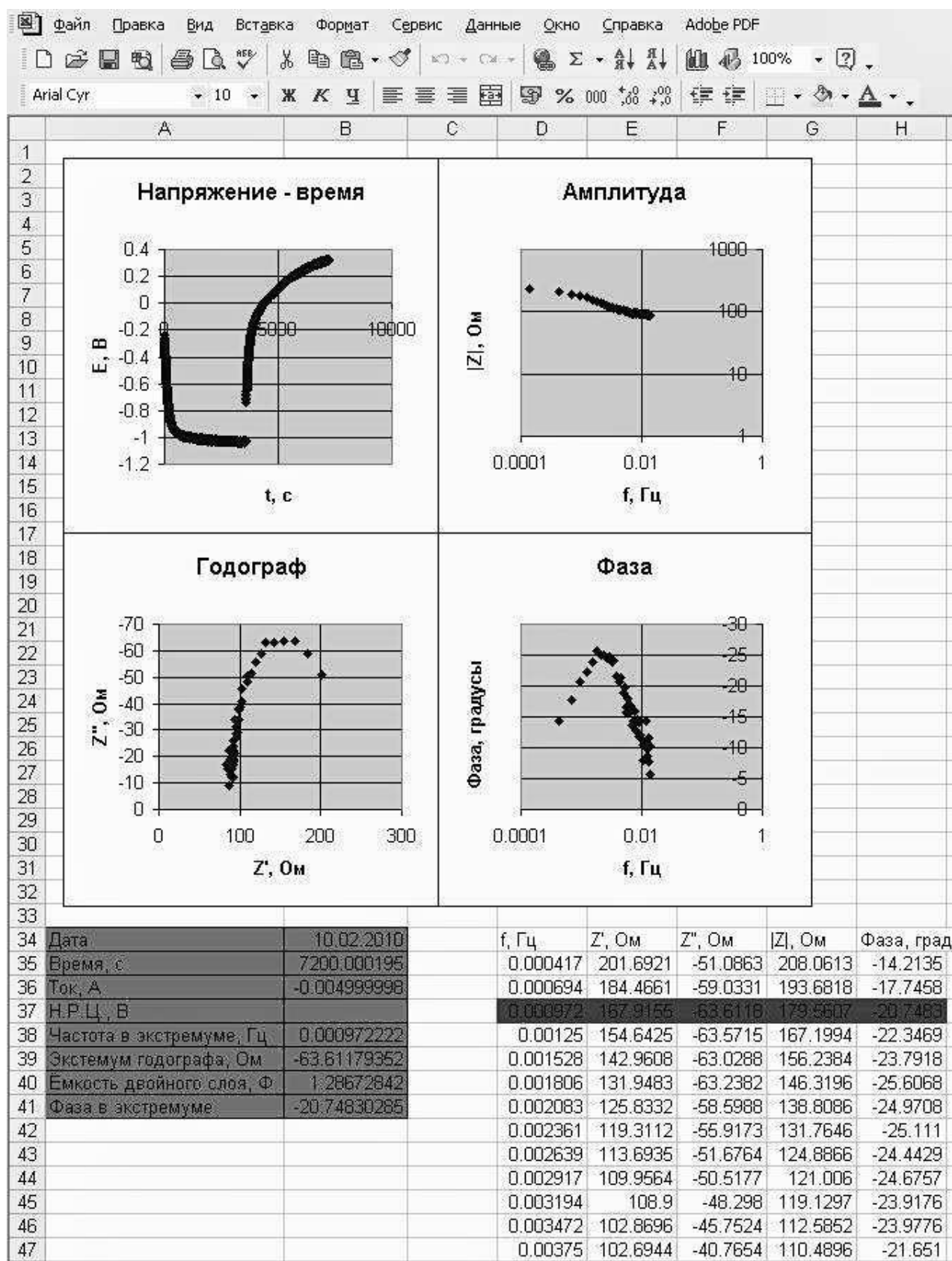


Рис. 3. Общий вид рабочего листа

Анализ частотных спектров по результатам свыше 1800 измерений позволил осуществить выбор эквивалентной схемы, наилучшим образом согласующейся с экспериментом.

Исследованы возможности определения остаточной ёмкости ЛХИТ на основе измерений импеданса. Предложен алгоритм оценки остаточной ёмкости на основе измерения фазы импеданса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Patel B.K., Scarstad P.M., Untereker D.E.* // Proc. Symp. Lithium Batteries, Publ. 81-1. Pennington: The Electrochem. Soc. Inc., 1984. P.221–222.
2. *Howard W.G., Buchman R.C., Owens B.B., Scarstad P.M.* // Power Sources 10. L.: Acad. Press., 1985. P.40–46.
3. *Buchman R.C., Fester K., Patel B.K., Scarstad P.M., Untereker D.E.* // Proc. Symp. Lithium Batteries, Publ. 81-1. Pennington: The Electrochem. Soc. Inc., 1984. P.212–214.
4. *Iwamaru T., Kajii J., Uetani Y.* //3rd Int. Meet. Lithium Batteries. Kyoto. Extended Abstrs. Kyoto Unit. 1986.P.52–53.
5. First International symposium on electrochemical impedance spectroscopy (EIS), 22-26 May, 1989: Ext. abstr. Bombannes, 1989.
6. *Каневский Л.С., Нижниковский Е.А., Багоцкий В.С.* // Электрохимия. 1995. Т.31. С.376–382.
7. *Rodrigues S., Munichandraiah N., Shuckla A.K.* //J. of Power Sources. 2000. V.87. P.12–20.
8. Пат. №2295139 РФ С2 МПК G 01 R31/36 «Способ определения остаточной емкости первичного источника тока»