

УДК 541.135.5

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ПЕРЕВОД ПЕРВИЧНЫХ ЛИТИЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА В ВОСПРОИЗВОДИМОЕ СОСТОЯНИЕ

В. П. Луковцев, Е. М. Петренко[✉], А. В. Дрибинский, Б. М. Графов

*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 12.01.17 г.

Результаты импедансной спектроскопии первичных (неперезаряжаемых) литиевых химических источников тока (ЛХИТ) имеют высокую информативность при оценке степени их разряженности. Для получения корректных результатов импедансной спектроскопии предложен способ определения параметров предварительного гальваностатического импульса, переводящего ЛХИТ в воспроизводимое состояние, которое во многом определяется состоянием пассивной плёнки литиевого анода. Предложенный способ может быть полезным и при иных методах диагностики ЛХИТ.

Ключевые слова: электрохимическая диагностика, электрохимический импеданс, литиевые химические источники тока, пассивная плёнка литиевого анода.

CONTROLLABLE RESTORATION OF LITHIUM PRIMARY BATTERIES TO STABLE STATE

Vyacheslav P. Lukovtsev, ORCID: 0000-0001-8097-7230, El-02@mail.ru

Elena M. Petrenko[✉], ORCID: 0000-0002-0676-7304, El-02@mail.ru

Aleksandr V. Dribinskii, ORCID: 0000-0002-4466-9377, El-02@mail.ru

Boris M. Grafov, ORCID: 0000-0001-5405-5857, bmg@elchem.ac.ru

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

Received 12.01.17

Using impedance spectroscopy to assess the degree of discharge of lithium primary (non-rechargeable) batteries produces highly informative results. In order to make the results of impedance spectroscopy more correct, a method is proposed to determine the parameters of preliminary galvanostatic pulse that transfers lithium battery in a reproducible condition, which is largely determined by the state of the passive film of the lithium anode. The proposed technique can be helpful in combination with other methods for diagnostic of lithium batteries.

Key words: electrochemical diagnostics, electrochemical impedance, lithium batteries, passive film of lithium anode.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-1-3-8

ВВЕДЕНИЕ

Литиевые химические источники тока (ЛХИТ) широко используются в современной электронной аппаратуре. Это связано с высоким значением ЭДС, большой удельной энергией элементов, практическим отсутствием наклона разрядной кривой. Однако последнее преимущество вызывает необходимость при установке в аппаратуру ЛХИТ

использовать специальные методы неразрушающего контроля их состояния (в первую очередь их разряженности). В основном это касается первичных источников, обеспечивающих функционирование автономных электронных устройств в условиях ограниченной доступности (см. например, [1]).

Одним из таких методов является импедансная спектроскопия, попытки использования которой были предприняты, начиная

с конца прошлого века [2–6]. Но ни в одной из этих работ не был достигнут практически значимый положительный результат. В перечисленных работах не учитывалось влияния пассивной плёнки анода, параметры которой крайне невоспроизводимы, на импеданс исследуемых ЛХИТ.

В работах [7–9] было предложено перед каждым измерением импеданса для уменьшения влияния пассивной плёнки на литиевом аноде пропускать через ЛХИТ предварительный гальваностатический импульс. Параметры импульса выбирались такими, чтобы после его пропускания заряженность источника тока уменьшалась менее чем на десятые доли процента от его номинальной ёмкости. Пропускание даже столь малого количества электричества позволило найти корреляционную зависимость между остаточной ёмкостью первичных ЛХИТ и значением фазы в экстремальной точке годографа их импеданса. В этих работах не проведены исследования влияния параметров предварительного гальваностатического импульса на воспроизводимость импедансных характеристик ЛХИТ.

Результаты таких исследований изложены в настоящей работе, цель которой – представить способ определения параметров импульса, обеспечивающего контролируемый перевод первичных ЛХИТ в воспроизводимое состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использовали первичные литиевые химические источники тока LS-33600 фирмы «Saft» (Франция) (ёмкость 17 А·ч) и SL-2780 фирмы «Tadiran Ltd» (Израиль) (ёмкость 19 А·ч), срок хранения которых составлял не менее трёх месяцев.

Эксперименты проводили на установке, созданной на базе многофункционального исследовательского прибора ЭЛ-02 (ТУ4215–001–11431364–99) [10]. Используемая для экспериментальных исследований установка обеспечивала задание – измере-

ние электрических параметров с относительной погрешностью не более $\pm 0.1\%$.

Контроль перехода ЛХИТ в воспроизводимое состояние осуществляли путём импедансной спектроскопии. Для определения импедансных характеристик использовали импульсный метод ступенчатого изменения протекающего через ЛХИТ тока с регистрацией напряжения во времени на клеммах элемента (гальваностатический режим) [9]. Путём Фурье-преобразования импульсов тока (воздействующий сигнал) и потенциала (отклик) находили соответствующие нечётные гармоники, из которых рассчитывали основные параметры импеданса и строили Найквист- и Бode-диаграммы. Пример отображения результатов импедансной спектроскопии ЛХИТ приведён на рис. 1.

На рис. 2 представлена циклограмма проведения экспериментов. Для проведения измерений импеданса через ЛХИТ пропускали импульс тока ($I_{изм}$) с амплитудой 5 мА, что соответствует номинальному току разряда источника, длительностью 300 с (первый полупериод). Амплитуда второго полупериода равнялась нулю, а время его протекания равнялось времени протекания первого. При этом остаточная ёмкость источника снижалась менее чем на $2.5 \cdot 10^{-3}\%$ от номинального значения. Первый цикл заключался в измерении импеданса ЛХИТ без предварительного гальваностатического импульса. Последующие циклы заключались в подаче на элемент предварительного гальваностатического импульса ($I_{пр}$) с амплитудой, соответствующей максимально допустимому току источника (200 мА), длительностью 900 с. Далее после паузы в 900 с следовало измерение импеданса. Время между каждым циклом не превышало 60 с.

Такие последовательные измерения импеданса позволили получить информацию об интегральном влиянии на пассивную плёнку каждого числа предварительных гальваностатических импульсов, пропущенных при проведённых исследованиях, поскольку малые паузы между циклами прак-

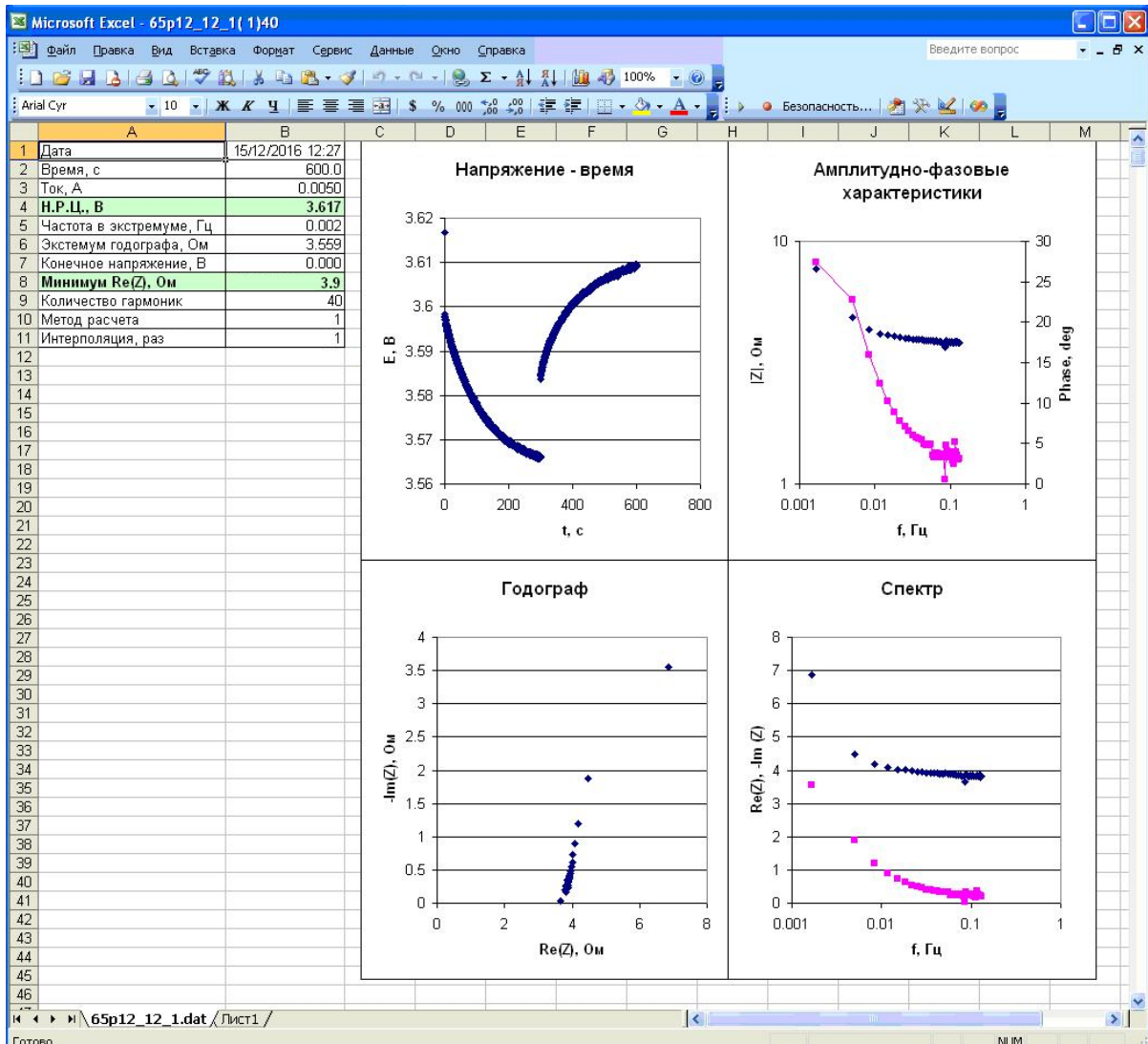


Рис. 1. Пример отображения результатов импедансной спектроскопии

Fig. 1. Example of the impedance spectroscopy plot results

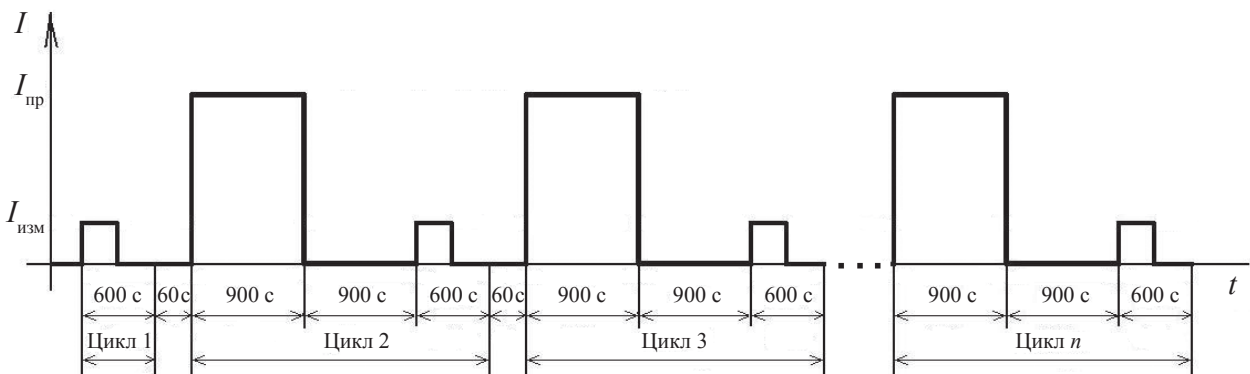


Рис. 2. Циклограмма проведения экспериментов

Fig. 2. Experimental time line

тически исключали изменение параметров плёнки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов, проведённых по изложенной выше методике, приведены на рис. 3 для ЛХИТ типов LS-33600 и SL-2780.

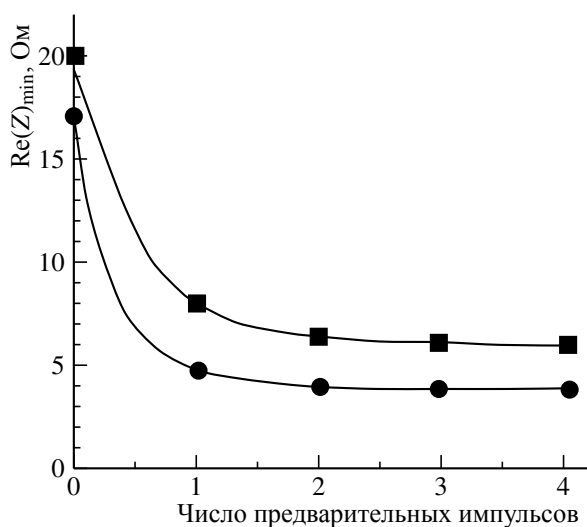


Рис. 3. Зависимость минимальных значений действительной части импеданса ЛХИТ от числа предварительных импульсов тока: T (■) – SL-2780, S (●) – LS-33600

Fig. 3. Dependence of the minimum values of the impedance real part on the number of pre-current pulses for LPB: T (■) – SL-2780, S (●) – LS-33600

На рисунке представлены минимальные значения действительной части импеданса ЛХИТ в области высоких частот, полученные до и после последовательного пропускания предварительных гальваностатических импульсов. Видно, что подача на элемент каждого следующего импульса приводит к сдвигу годографа импеданса в сторону уменьшения действительных значений. Причём этот сдвиг каждый раз становится всё менее значимым.

Рассмотренный параметр в большой степени зависит от активного сопротивления пассивной плёнки анода, которая имеет многослойную структуру с плотным внутренним слоем и рыхлым наружным. Последний отличается нестабильностью и доволь-

но легко удаляется под действием тока, что приводит к снижению действительной части импеданса ЛХИТ в высокочастотной области. Поведение же плотного слоя стабильно. Поэтому анодное растворение рыхлого слоя в результате пропускания предварительных импульсов тока переводит пассивную плёнку в воспроизводимое состояние.

Оценить переход пассивной плёнки в воспроизводимое состояние можно по величине изменения минимального значения действительной части импеданса ЛХИТ после пропускания очередного предварительного импульса тока. В качестве критерия подобной оценки мы рассматривали предельно допустимую величину изменения, не превышающую 5%. Для элементов типа SL-2780 пропускание третьего импульса приводит к уменьшению указанного параметра на 6.5%, четвёртого импульса – на 2%. Для элементов типа LS-33600 пропускание второго импульса вызывает изменение на 15%, третьего импульса – 3%. Таким образом, в случае ЛХИТ SL-2780 для получения воспроизводимых параметров импеданса достаточно предварительно пропустить через него прямоугольный импульс тока с амплитудой 200 мА длительностью 2700 с, количество электричества, интегрально соответствующее трём использованным в эксперименте импульсам (0.15 А·ч). В случае ЛХИТ типа LS-33600 достаточно пропустить через него предварительный импульс с амплитудой 200 мА длительностью 1800 с, т. е. количество электричества, интегрально соответствующее двум использованным в эксперименте импульсам (0.10 А·ч). Как видим, в обоих случаях количество предварительно пропущенного электричества составляет менее 1% от номинальной ёмкости каждого из рассмотренных типов источников. Для иных сроков их хранения параметры предварительного импульса будут соответственно иными.

Таким образом, если требуется проведение импедансной спектроскопии любых типов ЛХИТ с целью оценки степени их разряженности, то, как показывают изложен-

ные результаты, в первую очередь необходимо, используя описанный подход, определить параметры предварительного гальваностатического импульса, переводящего пассивную плёнку анода в воспроизводимое состояние.

ВЫВОДЫ

Анализ результатов импедансной спектроскопии ЛХИТ показал влияние предварительного гальваностатического импульса на пассивную плёнку анода, состояние которой во многом определяет характеристики импеданса источника. Рассмотрен способ

БЛАГОДАРНОСТИ

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

определения параметров предварительного гальваностатического импульса, переводящего пассивную плёнку анода в воспроизводимое состояние. Показана необходимость нахождения параметров предварительного гальваностатического импульса для каждого типа ЛХИТ, степень разряженности которых оценивается методом импедансной спектроскопии. Гальваностатический перевод пассивной плёнки анода в воспроизводимое состояние может быть использован для подготовки ЛХИТ к проведению диагностики иными методами, например, с применением шумовой и акустической спектроскопии.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотов Д. Б., Ялышев М. И., Мартей А. Н. Опыт применения литий-тионилхлоридных источников тока в ракетно-космической технике // Электрохим. энергетика. 2013. Т. 13, № 2. С. 90–95.
2. Поваров Ю. М., Бекетаева Л. А., Воробьева И. В. Импеданс литиевого электрода в среде апротонных органических растворителей // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 586–593.
3. Damaskin B. B. The principles of current methods for the study of electrochemical reactions. L.: McGraw Hill, 1967.
4. Нижниковский Е. А., Каневский Л. С., Фрольченков В. В. Импедансный метод диагностики химических источников тока и его использование для контроля состояния тионилхлоридно-литиевых элементов типа ТЛ-1,2 // Электрохимия. 1998. Т. 37, № 7. С. 716–721.
5. Кнеллер В. Ю. Автоматическое измерение составляющих комплексного сопротивления. М.; Л.: Энергия, 1967.
6. Каневский Л. С., Нижниковский Е. А., Багоцкий В. С. Возможность использования импедансометрии для диагностики состояния элементов си-

- стемы литий – тионилхлорид // Электрохимия. 1995. Т. 31, № 4. С. 376–382.
7. 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.
8. 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.
9. Петренко Е. М., Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Клюев А. Л. Оценка состояния литиевых химических источников тока методом импедансной спектроскопии // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 3. С. 128–132.
10. Луковцев В. П., Бобов К. Н., Дрибинский А. В., Луковцева Н. В., Осипова Н. Л., Ротенберг З. А., Хозяинова Н. С. Портативный программируемый многофункциональный исследовательский прибор // Практика противокоррозионной защиты. 1999. № 3(13). С. 61–62.

REFERENCES

1. Fedotov D. B., Yalyushev M. I., Martey A. N. Lit Opyt primenenija litij-tionilhloridnyh istochnikov toka v raketno-kosmicheskoy tehnikе hium-

- Thionyl [Chloride Batteries in Space Rocket Technology]. *Elrktrohimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 90–95 (in Russian).

2. Povarov Yu. M., Beketaeva L. A., Vorobyeva I. V. Impedans litievogo jelektroda v srede aprottonnyh organicheskikh rastvoritelej [Impedance of a Lithium Electrode in Aprotic Organic Solvents]. *Electrochimya* [Russian J. Electrochemistry], 1983, vol. 19, pp. 586–593 (in Russian).

3. Damaskin B. B. *The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions*. London, McGraw Hill, 1967.

4. Nizhnikovskiy E. A., Kanevskiy L. S., Frolchenkov V. V. Impedansnyj metod diagnostiki himicheskikh istochnikov toka i ego ispol'zovanie dlja kontrolja sostojanija tionilhloridno-litievyyh jelementov tipa TL-1,2 [Impedance Method for Diagnostics of Electrochemical Cells and Monitoring the State of TL-1,2 Lithium Thionyl Chloride Cells]. *Electrochimya* [Russian J. Electrochemistry], 1998, vol. 37, no. 7, pp. 716–721 (in Russian).

5. Kneller V. Yu. *Avtomaticheskoe izmerenie sostavlajushhih kompleksnogo soprotivlenija* [Automatic Measurement of Components of Complex Resistance]. Moscow, Leningrad, Energia Publ., 1967 (in Russian).

6. Kanevskiy L. S., Nizhnikovskiy E. A., Bagotskiy V. S. Vozmozhnost' ispol'zovanija impedansometrii dlja diagnostiki sostojanija jelementov sistemy litij – tionilhlorid [Impedance Metering to Diagnose the State of Elements of Lithium Thionyl Chloride Systems]. *Elektrokhimiya* [Russian J. Electrochemistry], 1995, vol. 31, no. 4, pp. 376–382 (in Russian).

7. *Sposob opredelenija ostatochnoj 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. Dribinskiy A. V., Lukovtsev V. P., Maksimov E. M., Rotenberg Z. A.. Dated April 21, 2005 (in Russian).

8. Lukovtsev V. P., Rotenberg Z. A., Dribinskiy A. V., Maksimov E. M., Uriev V. N. Ocenka stepeni razrjzhennosti tionilhloridno-litievyyh istochnikov toka po ih impedansnym karakteristikam [Impedance-Based Estimation of Discharge of Lithium Thionyl Chloride Batteries]. *Electrochimya* [Russian J. Electrochemistry], 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1234–1238 (in Russian).

9. Petrenko E. M., Dribinskiy A. V., Lukovtsev V. P., Klyuev A. L. Ocenka sostojanija litievyyh himicheskikh istochnikov toka metodom impedansnoj spektroskopii [Estimation of the State of Lithium Electrochemical Cells by the Impedance Spectroscopy Method]. *Elktrrohimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2010, vol. 10, no. 3, pp. 128–132 (in Russian).

10. Lukovtsev V. P., Bobov K. N., Dribinskiy A. V., Lukovtseva N. V., Osipova N. L., Rotenberg Z. A., Khozyainova N. S. Portativnyj programmirovemyj mnogofunkcional'nyj issledovatel'skiy pribor [A Portable Multifunctional Programmable Scientific Instrument]. *Practice of Anti-Corrosion Protection*. 1999, no. 3 (13), pp. 61–62 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Луковцев Вячеслав Павлович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией электроанализа и электрохимических процессов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

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

Дрибинский Александр Вениаминович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Графов Борис Михайлович – д-р физ.-мат. наук, профессор, советник Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: (495) 952-26-88, e-mail: bmg@elchem.ac.ru