

УДК 541.135.5

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ДИАГНОСТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ (МЕХАНИЧЕСКИХ) ВОЗДЕЙСТВИЙ

Б. М. Шубик^{1,2✉}, В. П. Луковцев¹

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

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

✉ E-mail: bmshubik@mail.ru, el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2018 г.

Рассматриваются методические подходы к диагностике состояния электрохимических объектов, включая оценку степени разряженности химических источников тока. Описаны методики экспериментов и программно-алгоритмический комплекс для сбора и обработки данных с целью выявления параметров акустической спектроскопии, наиболее тесно связанных со степенью разряженности анализируемых источников тока.

Ключевые слова: химические источники тока, акустическая спектроскопия, диагностика состояния ХИТ.

METHODICAL APPROACHES TO DIAGNOSTICS OF CHEMICAL SOURCES OF CURRENT BASED ON THE ACOUSTICAL (MECHANICAL) EFFECTS

Boris M. Shubik^{1,2✉}, <https://orcid.org/0000-0003-2421-3257>, bmshubik@mail.ru
Vyacheslav P. Lukovtsev¹, <https://orcid.org/0000-0001-8097-7230>, el-02@mail.ru

¹*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31, Leninsky Prosp., Moscow, 199071, Russia*

²*Oil and Gas Research Institute RAS
3, Gubkina Str., Moscow, 119333, Russia*

Received 21 May 2018

This article discusses methodical approaches to diagnostics of the state of electrochemical objects including evaluation of the depth of discharge of chemical current sources. Techniques of experiments and software package for data collection and processing are described. The study is focused on identifying the acoustic spectroscopy parameters most closely related to the depth of discharge of chemical current sources.

Key words: chemical sources of current, acoustic spectroscopy, diagnostics of the state of chemical current sources.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-113-121>

ВВЕДЕНИЕ

Данное исследование ориентировано на решение проблем диагностики состояния электрохимических объектов, включая оценку степени разряженности химических источников тока (ХИТ). В русле этого направления ранее был разработан целый ряд

методов, основанных в том числе на анализе параметров эквивалентной схемы данных высокоточного измерения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ), а также импедансной и шумовой спектроскопии ХИТ [1–4]. Тем не менее повышение надёжности и эффективности диагностики ХИТ остаётся важной задачей.

Эффективность оценки состояния ХИТ можно существенно повысить за счёт разработки новых подходов и комплексирования физически независимых методов диагностики. Настоящее исследование посвящено разработке принципиально новых методов акустической спектроскопии электрохимических объектов, а также технологии комплексирования нескольких различных методик (импедансную, шумовую и акустическую спектроскопии) с целью улучшения диагностики ХИТ. В работах [5, 6] были сформулированы основные подходы к решению задач акустической спектроскопии. Позитивные результаты исследований в этой области позволят существенно продвинуться в понимании физико-химических процессов, протекающих в ХИТ, и оценить влияние этих процессов на состояние электрохимических источников.

Известно, что процесс разряда ХИТ сопровождается изменением физико-химической структуры объекта, химического состава, механических и электрических параметров, массопереносом и перераспределением масс. Эти явления могут быть обнаружены путём анализа электрических и акустических откликов на акустические воздействия, а также детальным исследованием внутренней структуры методами ультразвуковой дефектоскопии.

Можно ожидать повышения надёжности диагностики ХИТ за счёт совместной интерпретации данных импедансной и шумовой спектроскопии до и после акустических воздействий. Кроме того, есть основания полагать, что в процессе разряда изменяются параметры акустической эмиссии. Подобные изменения можно регистрировать и использовать для диагностики ХИТ. Разрабатываемые подходы также могут быть использованы совместно с другими методиками для более надёжной отбраковки первичных ХИТ.

В данной статье описываются постановка, выполнение экспериментальных работ и обработка их результатов в рамках проведения предварительных исследований

в области комплексирования методов импедансной, шумовой и акустической спектроскопии. Часть разработанных процедур иллюстрируется примерами обработки экспериментальных данных.

ПОДГОТОВКА И ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

В данном исследовании осуществлен поиск тех параметров откликов ХИТ на акустические (механические) воздействия, которые наиболее тесно связаны со степенью разряженности элементов. Эти параметры могут быть использованы для эффективной диагностики ХИТ. Для решения этой задачи мы анализировали различные статистические характеристики длительных записей напряжения разомкнутой цепи ХИТ, полученных без акустических воздействий и в режиме акустических воздействий. При этом тестировались элементы с разной степенью разряженности. Помимо электрических откликов мы планируем также оценивать зависимость механических откликов ХИТ на акустические воздействия от степени разряженности элементов и анализировать связь между этими двумя типами откликов.

Таким образом, исследования должны включать следующие направления, нацеленные на развитие принципов акустической спектроскопии:

- регистрация и анализ электрических откликов ХИТ (включая параметры импедансной и шумовой спектроскопии) на акустические (механические) воздействия;
- регистрация и анализ акустических откликов ХИТ на механические воздействия;
- выявление устойчивых показателей откликов, тесно связанных со степенью разряженности ХИТ;
- сопоставление и комплексирование данных анализа электрических и аку-

стических откликов ХИТ на механические воздействия с целью оценки степени разряженности.

Для выполнения этих исследований была подготовлена экспериментальная установка, разработаны методика проведения экспериментов, алгоритмы и программы обработки данных. Установка включает приспособление для размещения ХИТ, высокоточный 24-разрядный аналого-цифровой преобразователь (АЦП) типа AD7177, блок для формирования стандартизированных импульсных и монохроматических механических воздействий, а также ноутбук для предварительной обработки, регистрации и хранения данных. В процессе экспериментов могут регистрироваться высокоточные данные о напряжении разомкнутой цепи ХИТ в трёх режимах: без акустических (механических) воздействий, с импульсными и монохроматическими воздействиями. Анализировались данные НРЦ для литиевых химических источников тока фирм «Tadiran» и «SAFT», находящихся в разной степени разряженности (от 0 до 100% (полностью разряженные)).

Параметры регистрации НРЦ:

- частоты дискретизации – 200, 500, 1000 Гц;
- формат записи – ASCII, 10 десятичных разрядов;
- число отсчётов НРЦ в одном кадре регистрации – 65536;
- примерный объём записи одного кадра регистрации – 1 МБ;
- примерное число кадров регистрации – 300.

АЛГОРИТМЫ И ПРОГРАММЫ КОНТРОЛЯ И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

Для решения поставленных задач был подготовлен и опробован программно-алгоритмический комплекс, включающий следующие основные процедуры:

- ввод и архивирование экспериментальных данных;
- выбор оптимальной частоты дискретизации;

- визуализация, сравнение и отбор экспериментальных данных для последующей обработки;
- визуализация, выделение, оценка параметров и подавление низкочастотного тренда;
- визуализация и предварительная обработка остаточного шума НРЦ;
- спектральный анализ шумовых трасс НРЦ, накопление, осреднение и визуализация спектров;
- частотная фильтрация и подавление узкополосных помех;
- полосовая фильтрация и оценка энергии на выходах узкополосных фильтров;
- выделение, визуализация и измерение параметров откликов ХИТ на импульсные воздействия;
- оценка связи между измеренными параметрами полосовой фильтрации, параметрами откликов на импульсные воздействия и степенью разряженности ХИТ.

Ниже приводится краткий обзор процедур обработки.

Ввод и архивирование экспериментальных данных. Программа обеспечивает последовательный ввод и регистрацию заданного числа цифровых значений НРЦ с выхода 24-разрядного АЦП, который работает с заданной частотой опроса. Длительность регистрации составляет 327.68 с (65536 отсчётов при частоте дискретизации 200 Гц). Данные сохраняются на диске компьютера в виде временного ряда заданной длины в формате ASCII. В имени файла фиксируется информация о дате и времени регистрации.

Анализ и выбор оптимальной частоты дискретизации. В экспериментах должны анализироваться статистические характеристики длинных временных рядов, поэтому особенно важно обеспечивать высокую точность дискретизации и ввода данных. Основным источником погрешностей – это несоответствие частоты дискретизации с частотным составом входного аналогового сигнала.

ла. Присутствие во входном сигнале частотных компонентов, превышающих половину частоты дискретизации, приводит к искажению оцифрованного сигнала из-за наложения частот. Программа обеспечивает возможность регистрации данных с различной частотой дискретизации.

Визуализация, сравнение и отбор экспериментальных данных для последующей обработки. Программа последовательно считывает исходные данные, используя список файлов, сохранённых на диске компьютера. Затем программа формирует, выводит на дисплей и принтер данные и сохраняет графики зависимости НРЦ от времени. Графики можно масштабировать по времени и амплитуде, чтобы рассмотреть и выбрать наиболее информативные наборы экспериментальных данных. Анализ полученных графиков показывает, что во многих случаях кривые НРЦ искажаются низкочастотным трендом разного характера и доста-

точно высоким уровнем наводок электрической сети. Для получения стабильных экспериментальных результатов должны предприниматься необходимые технические, методические и алгоритмические приёмы подавления указанных аддитивных помех.

Пример записи НРЦ показан на рис. 1.

Визуализация, выделение, оценка параметров и подавление тренда. Программа анализирует выбранные наборы исходных данных (трассы НРЦ). Алгоритм обеспечивает выделение и подавление низкочастотного тренда. Кривая тренда выделяется методом скользящего среднего. В программе задаётся размер скользящего временного окна, которое определяет полосу пропускания процедуры выделения тренда. Подавление низкочастотного тренда-помехи осуществляется путём поточечного вычитания выделенного тренда из исходных данных. Применяемый способ выделения и подавления тренда предотвращает появление фазо-

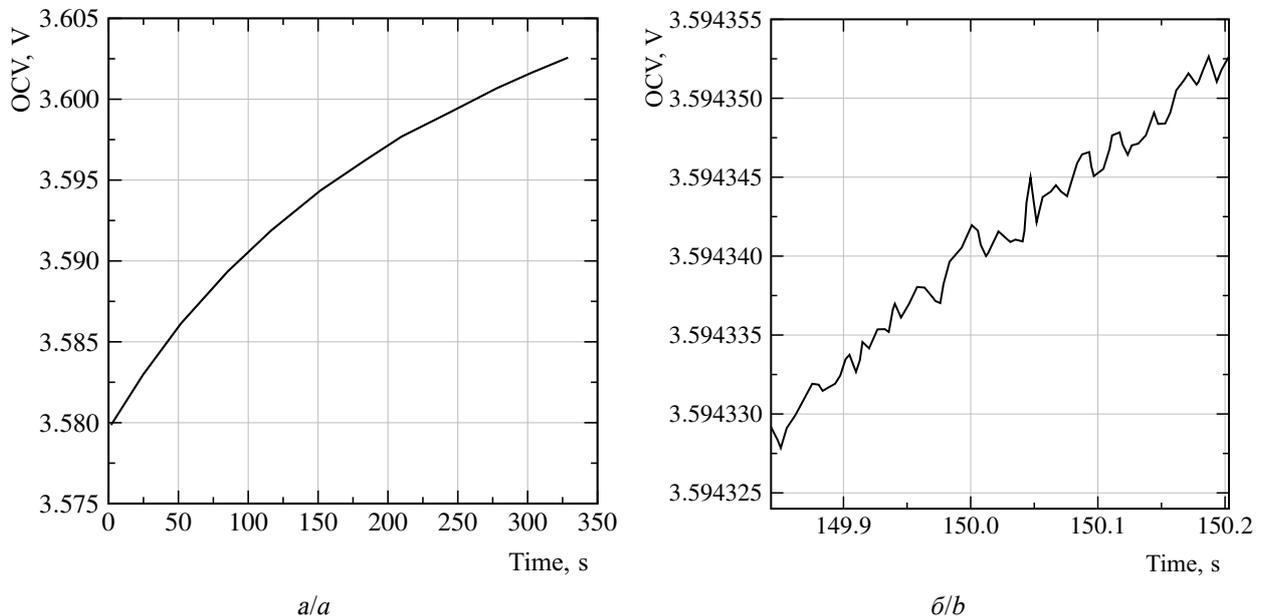


Рис. 1. Примеры графиков напряжения разомкнутой цепи источника тока: *a* – полная длительность записи НРЦ (340 с), виден характер низкочастотного тренда записи (примерный диапазон изменения тренда составляет 0.02 В); *b* – фрагмент записи НРЦ длительностью 0.3 с (от 149.85 до 150.15 с), виден характер высокочастотного шума НРЦ (примерный размах случайных колебаний составляет 0.0000025 В)

Fig. 1. Examples of open circuit voltage (OCV) of a current source: *a* – total duration of the OCV recording (340 s), we can see the nature of the low-frequency trend of 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); we can see the nature of the OCV high-frequency noise (approximate range of random oscillations is 0.0000025 V)

вых искажений. Были также проведены эксперименты по подавлению тренда с помощью медианного фильтра. На выходе данной процедуры регистрируется и визуализируется высокочастотный остаточный случайный процесс НРЦ, осложнённый возможными узкополосными и импульсными помехами. На приведённых ниже примерах размах амплитуды низкочастотного тренда НРЦ составляет $2 \cdot 10^{-4}$ В, а размах амплитуды

высокочастотного случайного процесса НРЦ – $2 \cdot 10^{-5}$ В.

На рис. 2 показаны примеры обработки данных процедурами выделения и подавления тренда, представлены также графики НРЦ после подавления тренда.

Визуализации и предварительная обработка остаточного шума НРЦ. Данная программа предназначена для предварительной обработки трасс НРЦ. На начальной стадии обработки программа выделяет

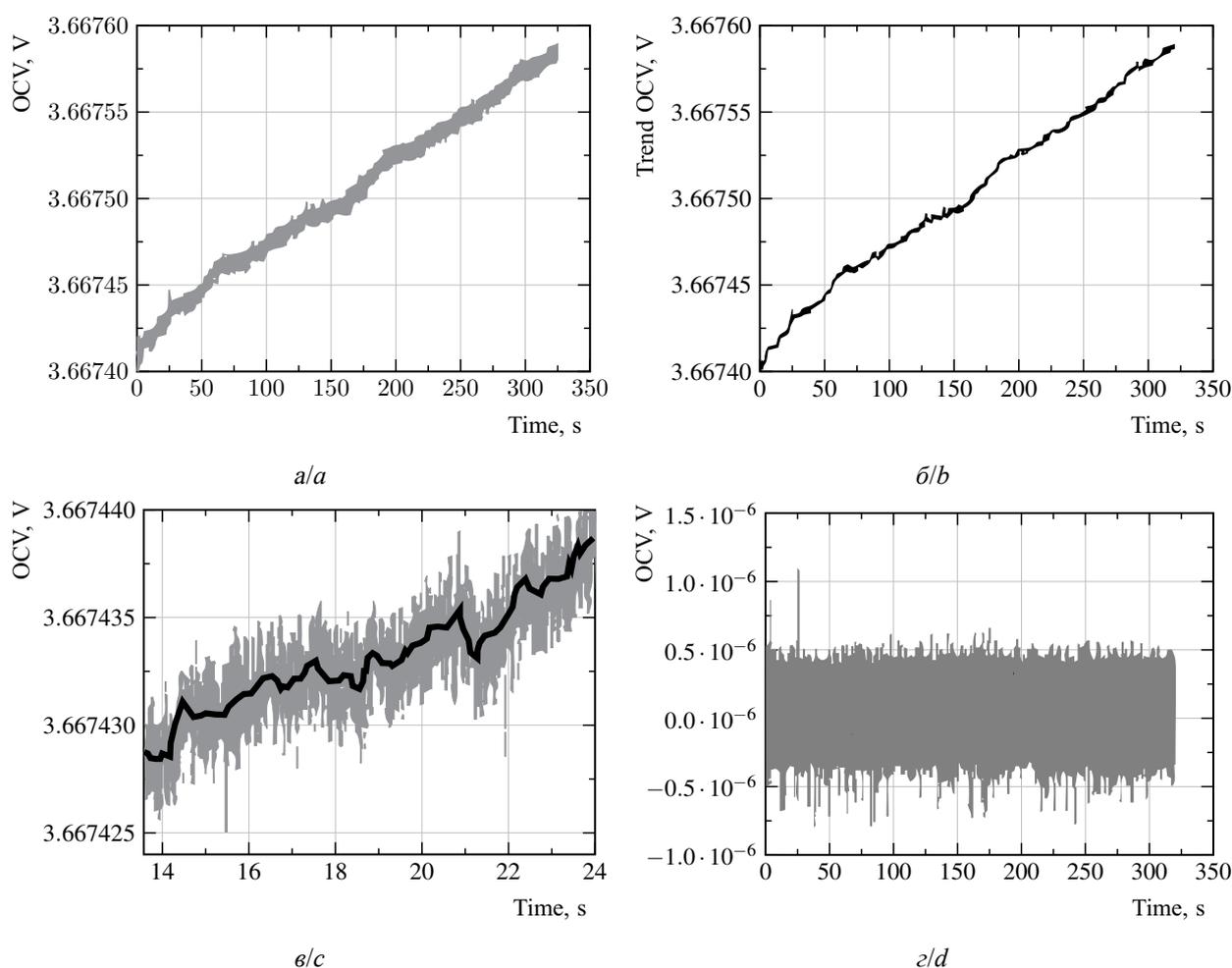


Рис. 2. Примеры обработки данных процедурами выделения и подавления тренда: *a* – кривая НРЦ, полная длительность записи 340 с (65536 отсчётов); *b* – график тренда, вычисленного при использовании окна сглаживания длительностью 0.255 с; *c* – наложение графиков НРЦ и вычисленного тренда (показан 10-секундный фрагмент); *d* – график НРЦ после подавления тренда (высокочастотный остаточный шум с нулевым средним значением)

Fig. 2. Examples of the OCV recording trend extraction and suppression: *a* – OCV curve, the total recording time is 340 s (65536 counts); *b* – OCV trend graph calculated using a smoothing window of 0.255 s; *c* – overlapping of the OCV curve and the calculated trend (10-second fragment is shown); *d* – OCV graph after the trend suppressing (high-frequency residual noise with zero mean)

и удаляет короткие импульсные помехи относительно большой амплитуды. Такие помехи должны подавляться, так как импульсы искажают результаты спектрального анализа и полосовой фильтрации. Программа центрирует трассу НРЦ и подавляет узкую полосу частот в зоне электрических наводок (50 Гц). Эта процедура выполняется эффективным двухполосным фильтром.

Спектральный анализ шумовых трасс НРЦ, накопление, осреднение и визуализация спектров. В соответствии с сформулированными выше задачами исследований проблемы диагностики ХИТ решаются путём статистического и спектрального анализа электрических и акустических откликов на механические воздействия. Вначале мы анализируем энергетическую спектральную плотность трасс НРЦ. Программа считывает трассы, разбивает исходные трассы на участки заданной длины, вычисляет энергетические спектры, накапливает и осредняет спектры по числу участков, визуализирует и печатает осреднённые спектры. Накопление и осреднение энергетических спектров позволяет ослабить случайные отклонения и усилить характерные элементы спектров, потенциально связанные с состоянием ХИТ.

Частотная фильтрация и подавление узкополосных помех. Программа частотной фильтрации обеспечивает подавление узкополосных помех (наводок), а также выделение откликов ХИТ на ультразвуковые монохроматические воздействия.

Полосовая фильтрация и оценка энергии на выходах узкополосных фильтров. В рамках исследований в области диагностики ХИТ мы оценивали распределение энергии случайного процесса НРЦ, а также акустического отклика на механическое воздействие в заданном наборе (n) частотных полос. Программа анализирует трассы НРЦ после предварительной обработки. Эти трассы фильтровались узкополосным фильтром, и рассчитывалась энергия узкополосного сигнала на выходе фильтра. Таким образом, каждому эксперименту по регистра-

ции трассы НРЦ (или акустическому отклику на механическое воздействие) ставился в соответствие n -мерный вектор распределения энергии по частотам. Эта процедура позволяет кардинально снизить объёмы анализируемых данных и получить устойчивые показатели состояния ХИТ.

Выделение, визуализация и измерение параметров откликов ХИТ на импульсные воздействия. Программа предназначена для выделения и измерения параметров импульсных воздействий и откликов ХИТ на импульсные воздействия. Характеристики таких откликов с большой вероятностью связаны с состоянием ХИТ и могут быть использованы для их диагностики.

В программе реализованы алгоритмы выделения импульсов в случайном процессе путём медианной фильтрации и вычисления отношения STA/LTA (short-time-average through long-time-average trigger) [7] в скользящем окне. Величина STA/LTA показывает отношение средней энергии сигнала, вычисленной в скользящем окне малой длительности, к средней энергии в соосном скользящем окне большой длительности. Этот показатель позволяет обнаруживать и выделять короткие импульсы. Медианный фильтр используется для обнаружения участков трассы, характеризующихся резким изменением амплитуды (градиентом) сигнала. Возможности выделения импульсных воздействий и подавления импульсных помех иллюстрируются примерами обработки данных на рис. 3.

Оценка связи между измеренными параметрами полосовой фильтрации, параметрами откликов на импульсные воздействия и степенью разряженности ХИТ. Разработанные процедуры обработки позволяют существенно снизить объём анализируемых данных и свести их к ограниченному числу параметров, тесно связанных с состоянием ХИТ. В процессе анализа эти параметры накапливаются и сопоставляются с состоянием ХИТ. В результате появляется возможность обнаружить информативные признаки и разработать технологию

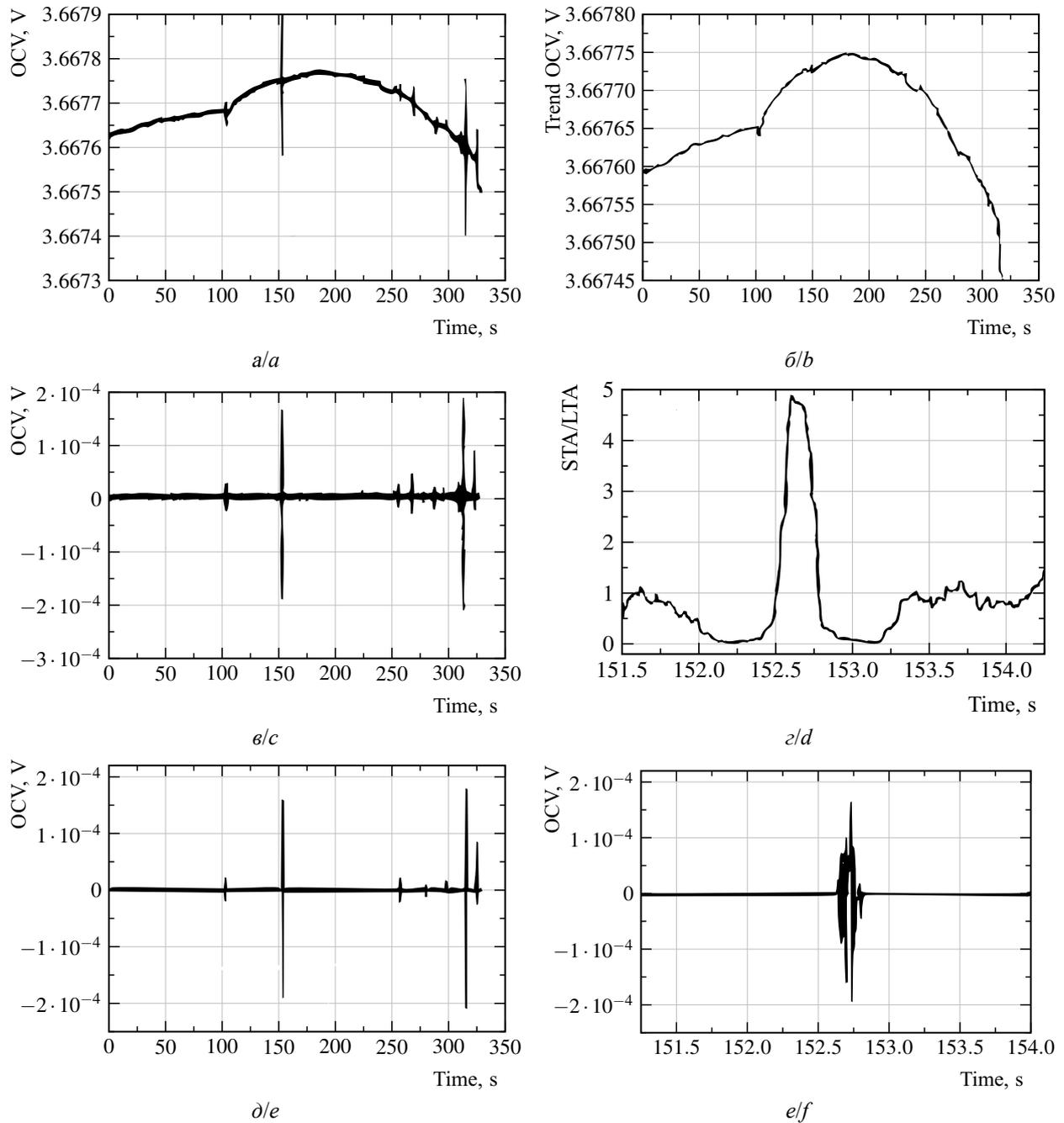


Рис. 3. Выделение импульсных помех и механических воздействий, оценка параметров импульсов: *a* – зарегистрированный график НРЦ; видны импульсные помехи, ударные воздействия и высокочастотный случайный процесс НРЦ; *b* – вычисленная кривая низкочастотного тренда; *c* – остаточный высокочастотный шум НРЦ и импульсы после подавления тренда; *d* – график функции STA/LTA, вычисленной по остаточному шуму НРЦ в интервале регистрации ударного воздействия; *e* – график STA/LTA для всей кривой остаточного шума НРЦ; *f* – вид функции STA/LTA в интервале от 151.5 до 153.5 с НРЦ (использование пороговой функции, вычисленной по STA/LTA, для выделения или подавления отдельных импульсных сигналов)

Fig. 3. Extraction of impulse noise and mechanical impacts, evaluation of pulse parameters: *a* – recorded curve of OCV; we can see high-frequency OCV random oscillations, impulse noise, and impulses of mechanical impacts; *b* – the calculated low-frequency trend curve; *c* – residual OCV high-frequency noise and pulses after the OCV trend suppression; *d* – STA/LTA curve calculated from the residual OCV noise in the impact recording interval; *e* – STA/LTA graph for the entire residual OCV noise; *f* – form of the STA/LTA graph in the time interval from 151.5 s to 153.5 (using the STA/LTA based threshold function for extraction or suppression of individual pulses)

их использования для решения поставленных задач.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённых исследований разработаны и опробованы программно-алгоритмический комплекс обработки данных, методические приёмы и установ-

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ки для проведения экспериментов. Показана работоспособность и эффективность выбранных алгоритмических и программных решений. Сформулированные подходы планируется использовать для выработки критериев диагностики химических источников тока и комплексирования физически независимых методов диагностики.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lukovtsev V. P., Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Maksimov E. M., Uriev V. N. Estimating Depth of Discharge of Lithium-Thionyl Chloride Batteries from Their Impedance Characteristics // *Russ. J. Electrochem.* 2005. Vol. 41, № 10. P. 1097–1101.

2. Луковцев В. П., Петренко Е. М., Дрибинский А. В., Графов Б. М. Контролируемый перевод первичных литиевых химических источников тока в воспроизводимое состояние // *Электрохим. энергетика.* 2017. Т. 17, № 1, С. 3–7.

3. 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.

4. 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, № SIC. P. 102–105.

5. Шубик Б. М., Луковцев В. П., Шубик Е. И., Бениаминова С. М. Акустическая спектроскопия в диагностике химических источников тока // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук.* 2016. Т. 12. С. 35–36.

6. Шубик Б. М., Луковцев В. П., Бобов К. Н., Бениаминова С. М. Применение акустических методов для диагностики химических источников тока // *Электрохим. энергетика.* 2018. Т. 18, № 1. С. 13–19.

7. Trnkoczy A. Understanding and Setting STA / LTA Trigger Algorithm. Pasadena, CA 91107 USA, Kinematics Inc., 1998. P. 33. URL: www.kinematicss.com

REFERENCES

1. Lukovtsev V. P., Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Maksimov E. M., Uriev V. N. Estimating Depth of Discharge of Lithium-Thionyl Chloride Batteries from Their Impedance Characteristics. *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1097–1101.

2. Lukovtsev V. P., Petrenko E. M., Dribinskii A. V., Grafov B. M. Controlled transfer of primary lithium chemical current sources into a reproducible state. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical Energetics], 2017, vol. 17, no. 1, p. 3–7 (in Russian).

3. Bobov K. N., Kubantsev I. S., Lukovtsev V. P., Petrenko E. M. Diagnostika sostoianiya 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).

4. 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, no. SIC, pp. 102–105.

5. Shubik B. M., Lukovtsev V. P., Shubik E. I., Beniaminova S. M. Akusticheskaya spektroskopiya v diagnostike khimicheskikh istochnikov toka [Acoustic spectroscopy in the diagnosis of chemical sources of current]. *Aktual'nye problemy humanitarnykh i estestvennykh nauk* [Actual problems of the humanities and natural sciences], 2016, vol. 12, p. 35–36 (in Russian).

6. Shubik B. M., Lukovtsev V. P., Bobov K. N., Beniaminova S. M. Application of acoustic methods for diagnostics of chemical sources of current. *Elektrohimicheskaya Energetika* [Electrochemical Energetics], 2018, vol. 18, no. 1, pp. 13–19.

7. Trnkoczy A. *Understanding and Setting STA / LTA Trigger Algorithm*. Pasadena, CA 91107 USA, Kinematics Inc., 1998, p. 33. URL: www.kinematics.com

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Шубик Борис Михайлович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем нефти и газа», Москва; старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Телефон: 8(916) 442-84-71, e-mail: bmshubik@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 телефон: 8(495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Шубик Б. М., Луковцев В. П. Методические подходы к диагностике химических источников тока на основе применения акустических (механических) воздействий // *Электрохимическая энергетика*. 2018. Т. 18, № 3. С. 113–121. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-113-121>

For citation

Shubik B. M., Lukovtsev V. P. Methodical Approaches to Diagnostics of Chemical Sources of Current Based on the Acoustical (Mechanical) Effects. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 113–121 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-113-121>