

DOLOČANJE FREKVENČNEGA ODZIVA V ČASOVNEM PROSTORU - PULZNE TEHNIKE

D. Metelko, J. Jamnik, S. Pejovnik

KLJUČNE BESEDE: litijeve baterije, baterije Li/SOCl₂, elektrokemijski viri energije, karakteristike, frekvenčni odziv, merjenje karakteristike, merilne metode, impedančna spektroskopija, impulzna tehnika

POVZETEK: V delu opisujemo razvoj merilne metode za določanje frekvenčnega odziva litijevih galvanskih členov. Metoda temelji na večkratnem vzburjanju člena s kratkim tokovnim pulzom in merjenju napetostnega odziva. S pomočjo dekonvolucije vzbujačnega in odzivnega signala smo določili frekvenčni odziv merjenega člena. Rezultate smo primerjali z referenčno merilno metodo. Ugotovili smo, da se rezultati obeh merilnih metod zelo dobro ujemajo.

EVALUATION OF FREQUENCY RESPONSE IN TIME DOMAIN - PULSE TECHNIQUES

KEYWORDS: lithium batteries, Li/SOCl₂ batteries, electrochemical power sources, characteristics, frequency response, characteristics measurement, measuring methods, impedance spectroscopy, pulse technique

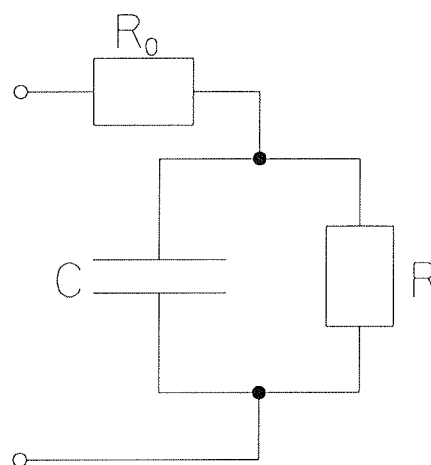
ABSTRACT: Development of a measuring method for determining the impedance response of lithium galvanic cells is described. The method is based on a multiple excitation of the cell using short current pulses whereat the voltage response of the measured cell was measured. The frequency response of the measured cell was obtained by deconvolution of the excitation and response signal. The results were compared with results of a reference measuring method. The results of the two methods were in a good agreement.

UVOD

Frekvenčni odziv $Z(\omega)$ nekega elementa lahko določimo na dva načina: merjenec lahko vzburjamo s signalom, ki je vsota monokromatskih sinusnih nihanj (kamor sodi tudi vzburjanje z enim samim sinusnim signalom) in opazujemo odziv, lahko pa merjenec vzбудimo z aperioidičnim pulzom in z dekonvolucijo določimo njegov frekvenčni odziv. Prvi način je danes standardni postopek določanja frekvenčnega odziva, medtem ko se drugi način ne uporablja, čeprav bi iz teoretičnega zornega kota moral dati enake rezultate. Dane so bile celo pobude, da bi kazalo ugotoviti zakaj temu v praksi ni tako /1/. V delu poročamo o razvoju merilne tehnike in njeni verifikaciji na baterijah v sistemu Li/SOCl₂.

Začetek razvoja pulznih tehnik sega v 50. leta, ko so razni avtorji poizkusili iz odziva elektrokemijske celice na vlak tokovnih ali napetostnih pulzov poizkusili določiti njen notranji upor. Tako so avtorji navedeni v /2/ določali notranji upor baterije iz njenega odziva na vlak tokovnih pulzov. Tvarushko /3/ je iz odziva baterije na vlak pulzov določil "transient impedance" - razmerje med odzivom in vzburjanjem. Metode, ki temeljijo na vzburjanju člena z vlakom pulzov so destruktivne, saj merjenec konstantno obremenjujejo. Zato so Hamilton /4/ in Moshtev /5/ nadaljevali delo tako, da so vzburjali baterije z enim pulzom in z njim ločili ohmski upor baterije od ostalega dela odziva. Moshtev in sodelavci /6/ so opazovali dinamično rasti pasivnega filma na Li/SOCl₂ bateriji in iz odziva baterije na tokovni pulz določajo debelino pasivne plasti

na Li. Vsi avtorji predpostavljajo pri svojih meritvah kot nadomestno vezavo člena paralelni RC člen, ki mu je dodana serijska upornost (slika 1).



Slika 1: Enostavna nadomestna vezava galvanskega člena (C : kapaciteta, R : upornost, R_0 : ohmska upornost)

Taka nadomestna shema za določanje frekvenčnega odziva praktično ni uporabna, saj ima redkokateri člen frekvenčni odziv, ki ima obliko čistega polkroga premaknjene na realni osi za določeno ohmsko upornost, relativno dobro pa aproksimira časovni odziv. Avtorji svojih rezultatov niso primerjali z referenčno merilno metodo, kar je razumljivo, saj v času objav ni bilo na voljo

merilnih sistemov za določanje frekvenčnega odziva, poleg tega pa je bilo tudi poznavanje obravnavanih sistemov pogosto še pomanjkljivo.

TEORETIČNE OSNOVE

V praksi vzbujamo člen z zveznim signalom $i(t)$, tudi odziv $u(t)$ je zvezen, oba signala pa vzorčimo v N diskretnih točkah v časovnih presledkih T . Tako imamo na voljo N točk ob časih nT ($0 \leq n < N$). Frekvenčni odziv $Z_D(k\Omega)$ je v takem primeru diskreten, določimo pa ga z dekonvolucijsko enačbo /7/:

$$Z_D(k\Omega) = \frac{U_D(k\Omega)}{I_D(k\Omega)} \quad (1)$$

kjer predstavljajo $U_D(k\Omega)$ in $I_D(k\Omega)$ diskretna Fourierjeva Transforma (DFT) odzivnega in vzbujalnega signala:

$$U_D(k\Omega) = \sum_{n=0}^{N-1} u(nT) e^{-jn\Omega T}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (2)$$

kjer je $\Omega = \frac{2\pi}{NT}$ diskretna kotna frekvenca. DFT je operator, ki iz diskretno podane vzorce v časovnem prostoru preslika v frekvenčni prostor. Pravimo, da DFT izračuna diskretni spekter časovnega signala.

Frekvenčni odziv (1) je diskretna kompleksna funkcija, ki ji lahko določimo amplitudni in fazni del. Amplitudni del je enak absolutni vrednosti frekvenčnega odziva ($|Z(k\Omega)|$), fazni del pa definiramo kot:

$$\Phi_D(k\Omega) = \arctg \left[\frac{\text{Im } Z_D(k\Omega)}{\text{Re } Z_D(k\Omega)} \right] \quad (3)$$

Težava s katero se srečujejo vsi, ki določajo frekvenčni odziv z dekonvolucijskim postopkom je njegova velika občutljivost na motnje. V realnih razmerah so med postopkom vzorčevanja te dodane vzbujalnemu in odzivnemu signalu, kar se odraža na obliki spektrov. V točkah, kjer zavzemata tako vzbujalni kot odzivni signal majhne vrednosti, je frekvenčni odziv zaradi deljenja dveh majhnih vrednosti, ki sta popačeni s šumom, praktično nedoločljiv. Popačitve spektrov zaradi motenj lahko uspešno zmanjšamo s K -kratnim vzorčenjem in povprečenjem vzorčenih signalov po enačbi 5 ter šele nato računamo DFT in dekonvolucijo:

$$u(nT) = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^K u_i(nT) \quad (4)$$

S teoretičnaga stališča pada motilni šum s korenem iz števila meritev.

Oceno natančnosti merilne metode lahko dobimo na naslednji način:

* Definiramo relativno napako izračunanega diskretnega amplitudnega (en. 5) in faznega dela (en. 6) frekvenčnega odziva Z_d nasproti referenčni meritvi Z_r :

$$\varepsilon_a(k\Omega)_k = \frac{|Z_r(k\Omega)| - |Z_d(k\Omega)|}{|Z_r(k\Omega)|} \cdot 100\%, \quad k = 0, 1, \dots, (N-1) \quad (5)$$

$$\varepsilon_f(k\Omega)_k = \frac{\Phi_r(k\Omega) - \Phi_d(k\Omega)}{\Phi_r(k\Omega)} \cdot 100\%, \quad k = 0, 1, \dots, (N-1) \quad (6)$$

Če opravimo meritve frekvenčnega odziva na M členih, definiramo še povprečno relativno napako amplitudnega in faznega spektra:

$$\bar{\varepsilon}_a(k\Omega) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \varepsilon_{aki}(k\Omega) \quad (7)$$

$$\bar{\varepsilon}_f(k\Omega) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \varepsilon_{pki}(k\Omega) \quad (8)$$

Če hočemo opisano metodo uporabiti za vrednotenje kvalitete galvanskih členov, je treba frekvenčnemu odzivu galvanskega člena prirediti neko modelsko funkcijo $Z_{Dm}(k\Omega, g_{id})$ s čim manjšim številom parametrov g_i , s katerimi lahko okarakteriziramo kvaliteto člena. Če sedaj frekvenčnemu odzivu dobljenem po opisani metodi prilagodimo po metodi minimalnih kvadrov parametre modelske funkcije g_i dobimo njihove karakteristične vrednosti, ki jih lahko uporabimo za hitro karakterizacijo kvalitete merjene baterije. Ko analiziramo natančnost merilne metode, lahko dobljene parametre primerjamo tudi s tistimi, ki jih dobimo s prilagajanjem parametrov rezultatom referenčne metode. Definiramo lahko torej relativno napako parametrov g_i pri določeni meritvi:

$$\varepsilon_{gi} = \frac{g_{ir} - g_{id}}{g_{ir}} \quad (9)$$

kar nam spet pomaga pri ustvarjanju občutka o natančnosti merilne metode.

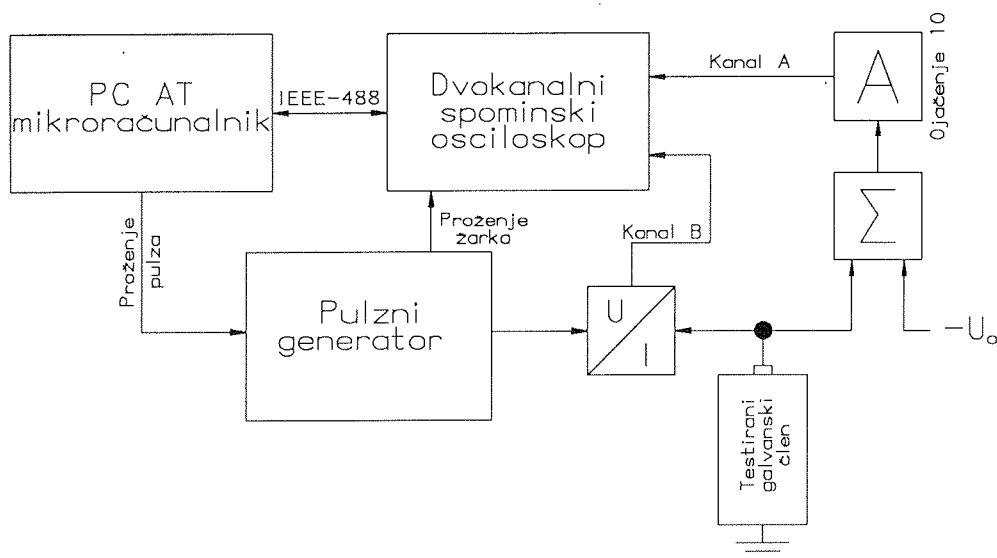
Frekvenčni odziv litij-tionilkloridnih bakterij je mogoče dobro aproksimirati s Cole-Cole enačbo /8/:

$$H(k\Omega) = R_0 + \frac{R}{1 + (jk\Omega\tau_0)^\alpha} \quad (10)$$

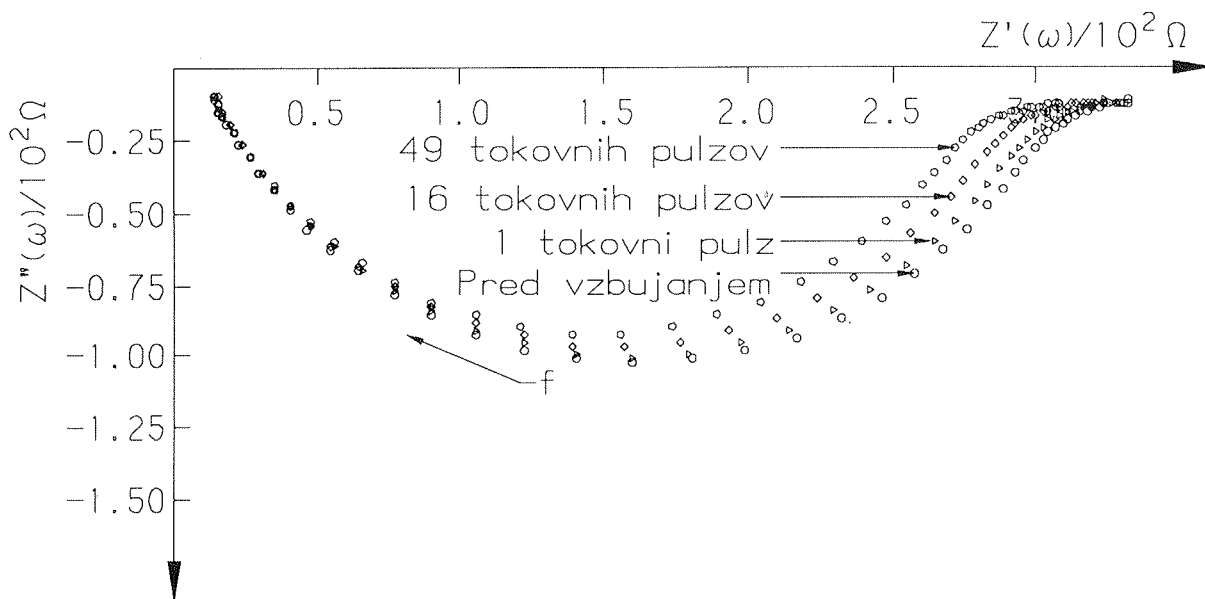
v kateri predstavljajo R_0 ohmski upor, R upor, τ_0 srednji relaksacijski čas, α pa faktor disperzije, zato smo pri obdelavi naših rezultatov uporabili Cole-Cole enačbo kot modelsko funkcijo.

MERILNI SISTEM

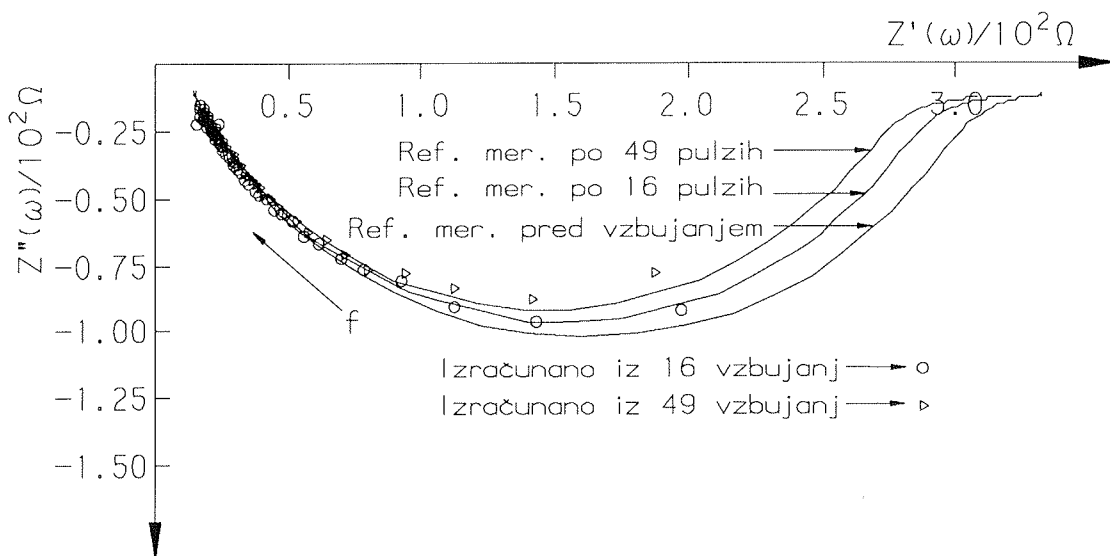
Merilni sistem za določanje frekvenčnega odziva s pulzi vidimo na sliki 2. S PC računalnikom prožimo napetostni pulzni generator, U/I pretvornik iz napetostnega generatora tokovni pulz, s katerim obremenjujemo baterijo. Merilni sistem je bil razvit za testiranje Li/SOCl₂ baterij, ki imajo OCV (U_0) 3.67V. Zato je pred osciloskopom Nicolet NIC 320, ki snema obliko vzbujalnega toka in odzivne napetosti dodan odštevalnik, ki od merjene



Slika 2: Blokovna shema pulznega merilnega sistema



Slika 3: Primerjava referenčnih meritev narejenih po različnem številu pulznih vzbujanj člana št. 50



Slika 4: Frekvenčni odziv baterije št. 50 posnet z referenčno metodo pred vzbujanjem, po 16 in po 49 tokovnih pulzih (zvezne krivulje) v primerjavi z izračunanima odzivoma iz povprečja 16 ter 49 meritev (točke).

Št. člena	Pulzna meritev				Referenčna meritev			
	R_0/Ω	R/Ω	$\tau_0/\mu s$	α	R_0/Ω	R/Ω	$\tau_0/\mu s$	α
17	9.45	238.6	130.8	0.766	9.67	242.5	131.9	0.767
18	7.23	182.2	90.4	0.704	11.81	178.3	85.5	0.732
19	13.66	179.2	89.6	0.767	12.77	190.3	91.1	0.743
22	14.50	196.7	91.4	0.805	13.33	213.2	98.9	0.765
33	11.43	189.1	110.5	0.743	12.00	191.0	111.1	0.754
34	11.29	194.7	128.7	0.737	12.07	192.3	119.4	0.761
36	10.70	183.6	97.6	0.756	10.35	184.8	98.5	0.757
37	10.62	179.9	92.2	0.759	11.70	180.1	92.7	0.762
38	12.05	188.9	103.8	0.753	13.11	194.4	105.0	0.759
49	11.37	227.7	118.4	0.758	12.83	231.3	118.0	0.755
50	8.79	281.1	177.8	0.761	9.71	288.6	185.9	0.754
54	5.12	202.4	105.9	0.738	9.31	198.6	105.1	0.766

Tabela I: Primerjava parametrov modelske funkcije frekvenčnega odziva izračunanega iz pulznega odziva in izmerjenega z referenčno metodo.

napetosti odšteje OCV, razliko pa ojača s faktorjem 10. Osciloskop je z IEC vodilom (IEC bus) povezan z računalnikom, s katerim lahko preberemo vzorčeno napetost.

Programska oprema mikroračunalnika obsega krmiljenje osciloskopa, računanje DFT in diskretne dekonvolucije ter grafični prikaz rezultatov.

Merilne rezultate smo primerjali z meritvami, ki smo jih naredili na referenčnem merilnem sistemu. Referenčni merilni sistem je bil sestavljen iz HP 9816 računalnika, Solartron 1286 ECI in Solartron 1250 FRA.

REZULTATI

Opisano merilno metodo smo aplicirali na litij - tionilkloridne baterije dimenzije 1/2 R14 pri sobni temperaturi. V merilni sistem smo vključili odštevalnik in ojačevalnik, tako da smo lahko ob maksimalni občutljivosti osciloskopa dobili obseg polne skale ± 15 mV.

Najprej smo raziskali vpliv pulzov na lastnosti baterije, saj smo pričakovali, da se njene stacionarne lastnosti po vzburjanju s pulzi spremenijo. Baterije smo obremenjevali s tokovnim pulzom dolžine $20\mu s$, takšne amplitude, da je bil največji padec napetosti na bateriji zaradi tokovnega pulza okoli 30mV. Bateriji smo pomerili frekvenčni odziv z referenčno metodo pred vzburjanjem, po enem, 16 in 49 pulzi. Rezultate ene od takih meritev vidimo na sliki 3.

Očitno je, da se frekvenčni odziv baterije ob vzburjanju s tokovnimi pulzi spreminja. Frekvenčni odziv baterije postane časovno spremenljiv, kar se da ugotoviti iz slike 4, kjer vidimo primerjavo s pulzno metodo določenih frekvenčnih odzivov pri različnem številu vzbujačnih pulzov.

Na sliki bi pričakovali boljše ujemanje rezultatov dobljenih z 49 pulzi, kot so tisti iz 16 pulzov, vendar temu ni tako. Vzrok je ta, da se frekvenčni odziv baterije, ki je bila vzburjena z 49 pulzi tako hitro spreminja, da trajanje referenčne meritve ni zanemarljivo in je bilo v našem primeru preveliko. Tako je pulzna meritev pokazala bistveno drugačen frekvenčni odziv od referenčne zaradi

tega, ker se baterija v času trajanja referenčne meritve relaksira. Pokazalo se je torej, da je obstoječa referenčna merilna metoda komaj ustrezna za ugotavljanje natančnosti pulznih meritev na litij tionilkloridnih členih.

Na osnovi teh meritev smo se odločili, da bomo vzburjali baterije s 16 pulzi in iz izmerjenega časovnega izračunali frekvenčni odziv.

Meritve s 16 pulzi in pripadajoče referenčne meritve pred vzburjanjem smo izvedli na 12 baterijah.

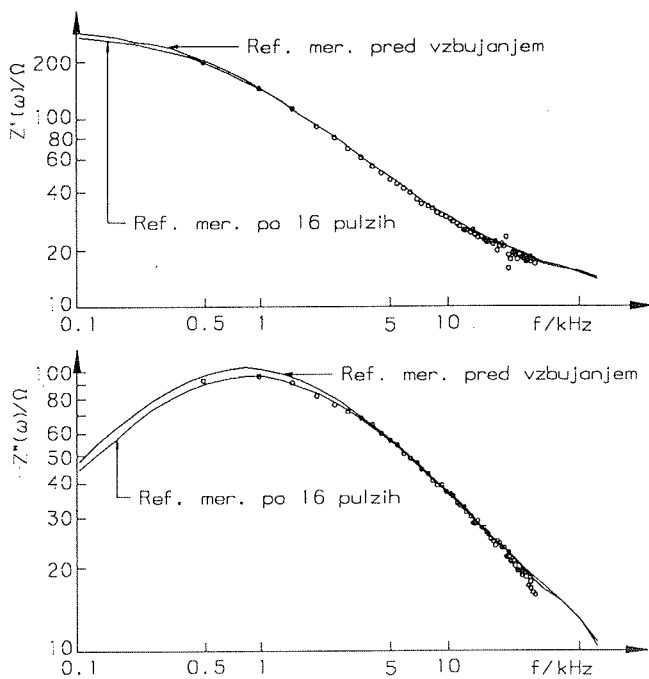
Slika 5 prikazuje ujemanje referenčne in pulzne meritve posebej za realni in imaginarni del.

Po en. (7) in (8) izračunana srednja vrednost amplitudne in fazne napake 12 baterij vidimo na sliki 6.

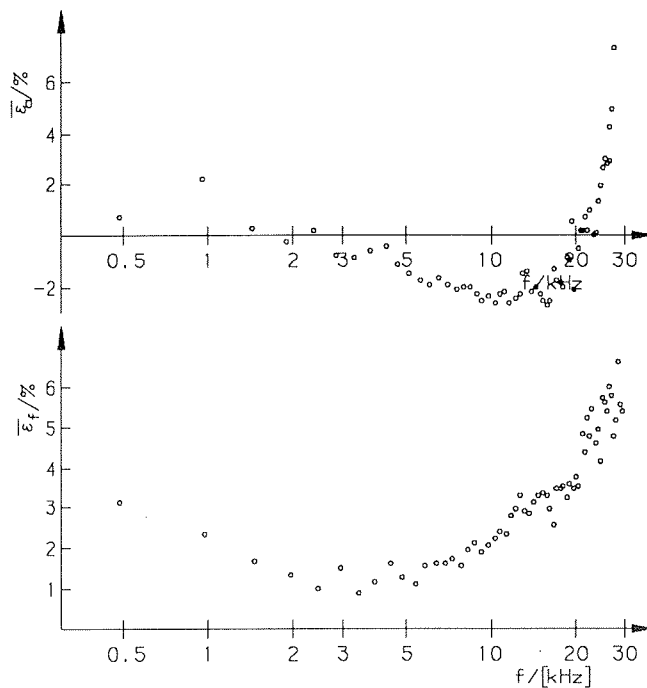
Vsem referenčnim meritvam in izračunanim frekvenčnim odzivom smo določili parametre Cole-Cole enačbe (10) R, τ_0 in α . V tabeli I. so podani ti parametri dobljeni z referenčno meritvijo in tisti izračunani iz pulzne meritve, tabela II pa podaja procentualna odstopanja izračunana po enačbi 9, parametrov dobljenih z referenčnimi meritvami od tistih, ki smo jih izračunali iz pulznih odzivov.

Št. baterije	Relativna napaka %			
	R_0	R	τ_0	α
17	2.3	1.6	0.8	0.1
18	38.8	-2.2	-5.8	3.8
19	7.0	5.8	1.6	-3.2
22	-8.8	7.7	5.7	-5.2
33	4.8	1.0	0.6	1.5
34	6.5	-1.3	-7.8	3.2
36	-3.4	0.7	0.9	0.1
37	9.2	0.1	0.5	0.4
38	8.1	2.8	1.2	0.8
49	11.4	1.6	-0.4	-0.4
50	9.5	2.6	4.4	-0.9
54	45.0	-1.9	-0.8	3.7

Tabela II: Relativna napaka parametrov impedančnega odziva iz tabele I.



Slika 5: Primerjava realnega in imaginarnega dela frekvenčnega odziva baterije št. 50, izračunanih iz povprečja 16 odzivov (o) v primerjavi z referenčnima meritvama pred vzburjanjem in po vzburjanju s 16 pulzi (zvezni krivulji).



Slika 6: Srednja vrednost relativne amplitudne ($\bar{\epsilon}_a$) in relativne fazne napake ($\bar{\epsilon}_f$), kot funkcija frekvence. Povprečje meritev odziva s 16 pulzi na 12 baterijah in referenčnih meritev po vzburjanju.

ZAKLJUČEK

Vsi avtorji so praviloma določali parametre v naprej predpostavljenega modela neposredno iz odziva v časovnem prostoru. Ta postopek je manj natančen kot določanje parametrov v frekvenčnem prostoru, kjer so zaradi narave Fourierjeve transformacije različni relaksacijski časi razklopljeni in zato lažje ugotovljivi. Kljub temu pa do sedaj dekonvolucijski postopek, ki temelji na Fourierjevi transformaciji, ni bil uporabljen. Vzrok temu je verjetno v težkem obvladovanju motenj, ki se pojavijo med meritvijo odziva galvanskega člana na tokovno ali napetostno vzburjanje in v relativno ozkem frekvenčnem področju meritve. V delu smo opisali, da je motnje mogoče učinkovito odpraviti s povprečenjem večih odzivov. S tem je postala uporaba dekonvolucijskega postopka mogoča in uspešna. S postopkom, opisanim v delu, smo dosegli presenetljivo dobre rezultate in s tem dokazali, da je metoda splošno uporabna za merjenje frekvenčnega odziva vseh galvanskih členov s podobnimi lastnostmi. S tem smo v celoti izpolnili namen dela, ki ni bil razvoj komercialnega merilnega sistema, pač pa razvoj nove metode določanja frekvenčnega odziva. Uporabili smo sicer standardne naprave, vendar pa nov pristop k analizi meritve.

Rezultati meritev podani v delu nakazujejo možnost izboljšave izvedene tehnike določanja frekvenčnega odziva s pulzi. V nadaljevanju pripravljamo izboljšave merilnega sistema predvsem v smeri razširitve frekvenčnega območja merjenja, saj rezultati opravljenega dela kažejo, da je smotno razmišljati o širši uporabi opisane

tehnike. Tako bi dobili merilni sistem za določanje frekvenčnega odziva, ki bi bil bistveno cenejši od trenutno komercialno dosegljivih sistemov, kljub temu pa bi se jim v natančnosti meritve močno približal.

LITERATURA

- /1/ H. J. Engel and R. A. Oriani, *Corrosion Science*, **29**(1989) 119-127.
- /2/ W. J. Hammer, In "The Primary Battery", (ed. N. C. Cahoon and G. W. Heise), J. Wiley & Sons, New York, 1976, 321-359.
- /3/ A. Tvarushko, *J. Electrochem. Soc.*, **109**(1962)557.
- /4/ J. A. Hamilton, *J. Power Sources*, **9**(1982)267.
- /5/ R. V. Moshtev et al., *J. Power Sources*, **8**(1982)395.
- /6/ R. V. Moshtev et al., *J. Electrochem. Soc.*, **128**(1981)1151.
- /7/ W. H. Press et al., *Numerical Recipes*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986, 411-413.
- /8/ M. Gaberšček et al., *J. Power Sources*, **25**(1989)123-131.

mag. Damir Metelko, dipl. ing.
 Janez Jamnik, dipl. ing.
 prof. dr. Stane Pejovnik, dipl. ing.
 Kemijski inštitut "Boris Kidrič"
 Hajdrihova 19, Ljubljana

Prispelo: 28. 6. 1990 Sprejeto: 3. 9. 1990