

УДК 629.78.064.5

С.В. ШИРИНСКИЙ*Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского “ХАИ”, Украина***ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ
ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА САМОРАЗРЯД**

Рассмотрено явление саморазряда электрохимических аккумуляторов и способы испытания их на саморазряд. Описана концепция ускоренных испытаний щелочных аккумуляторов на саморазряд. Приведена математическая модель, позволяющая прогнозировать состояние и возможный ресурс щелочных аккумуляторов, а также рекомендации по эксплуатации, позволяющие продлить их ресурс.

электрохимические аккумуляторы, деградиационные процессы, саморазряд, ускоренные испытания, диагностика, прогнозирования возможного ресурса

Введение

Химические источники тока (ХИТ) являются неотъемлемой частью систем энергоснабжения (СЭС) автономных объектов. Для СЭС с небольшим сроком службы или малой мощности это могут быть первичные ХИТ, однако с увеличением срока активного существования и мощностей автономных объектов применение первичных ХИТ перестает быть оправданным. В этом случае целесообразно применение электрохимических аккумуляторов (ЭХ АК). В настоящий момент наиболее широко в системах электроснабжения автономных объектов, особенно объектов аэрокосмической техники, применяются никель-кадмиевые аккумуляторы.

В СЭС АК могут эксплуатироваться в буферном режиме, т.е. для перераспределения во времени энергии первичного источника электропитания, либо в качестве основного или резервного источника электропитания. Со временем характеристики АК ухудшаются вследствие протекания деградиационных процессов, что необходимо учитывать при оценке возможного ресурса СЭС. В свою очередь, прогнозирование развития деградиационных процессов требует создания эффективных средств, позволяющих в сжатые сроки получить точную и достоверную информацию о возможном состоянии аккумулятора в обозримом будущем.

Формулирование проблемы

Возможные направления сокращения длительности процесса ускоренных испытаний. Концепция ускоренных испытаний предполагает максимально допустимое сокращение длительности работ по определению заданных величин при сохранении высокой точности и достоверности результатов.

Исходя из особенностей испытания ЭХ АК на саморазряд, можно выделить два основных направления исследования возможности сокращения общей длительности процесса: 1) ускорение деградации; 2) сокращение длительности диагностики.

Наиболее эффективным представляется руководствоваться первым подходом, поскольку характерный масштаб времени процесса деградации — месяцы и годы. Однако при успешном решении задачи ускорения процесса деградации и сокращения его характерного масштаба до суток, предпочтительно также принять меры по уменьшению продолжительности диагностических операций.

Влияние саморазряда на ресурс электрохимических аккумуляторов, эксплуатирующихся в дежурном режиме. Для различных условий эксплуатации ЭХ АК устанавливаются различные требования к характеристикам АК, и соответственно различные деградиационные процессы считаются наиболее значимыми. В условиях хранения и эксплуатации АК в

качестве резервного источника электропитания необходимо учитывать, в первую очередь, саморазряд. Кроме того, саморазряд проявляется в большей или меньшей степени для любых условий эксплуатации любых химических источников тока.

Саморазряд – это явление самопроизвольной потери емкости АК при разомкнутой цепи нагрузки. Он является одним из контрольных параметров штатного технического обслуживания аккумуляторов аэрокосмического назначения [1, 2]. Фактически интенсивность саморазряда определяет разрядную емкость аккумулятора при его работе в дежурном режиме или хранении в заряженном состоянии. Таким образом, ток саморазряда является ключевым параметром, определяющим надежность АК, работающего в дежурном режиме.

Часто одним из факторов, обуславливающих саморазряд, является замыкание внешней цепи вследствие образования проводящих мостиков на корпусе аккумулятора или между аккумуляторами батареи. Таких утечек можно избежать, придерживаясь эксплуатационной документации.

Решение проблемы

Явление саморазряда, как предмет исследования. Основная причина явления саморазряда АК – внутренние процессы, которые можно только спрогнозировать и учесть, или, в лучшем случае, несколько замедлить. Предпосылками саморазряда АК являются следующие внутренние процессы [3, 4]: физико-химические процессы на электродах; образование мостиков с проводимостью первого рода в материале сепаратора; челночные реакции окисления-восстановления в электролите.

Можно выделить следующие основные возможные направления испытаний АК на саморазряд: 1) испытания в масштабе реального времени; 2) математическое моделирование саморазряда АК на основании экспериментальных данных; 3) аналого-физическое моделирование; 4) ускоренные испытания.

Продолжительность испытаний АК на саморазряд в масштабе реального времени неоправданно велика. В то же время этот метод широко известен и

позволяет получить наиболее точные и адекватные данные о возможном саморазряде АК.

Применение математического моделирования позволяет получить прогноз возможного саморазряда с меньшими затратами времени. Точность и адекватность прогноза с помощью математической модели могут быть различными в зависимости от типа математической модели и ее реализации, однако в любом случае результаты такого эксперимента будут менее достоверны в сравнении с первым из перечисленных методов. Использование для построения прогноза аналого-физического моделирования представляется перспективным. К сожалению, физическая аналогия, отвечающая установленным требованиям, автору пока не известна.

Теоретические предпосылки ускорения саморазряда аккумуляторов. Наиболее перспективным представляется проведение ускоренных испытаний на саморазряд путем ускорения естественных процессов саморазряда никель-кадмиевых аккумуляторов. Исходя из механизма саморазряда, для ускорения процесса испытания следует проводить в условиях повышенных температур. Потеря емкости никель-кадмиевого АК может быть связана с температурой и временем хранения выражением, которое представляет собой частный случай уравнения Ерофеева [3, 4]:

$$\lg Q_{II} = \lg K + n \cdot \lg \tau, \quad (1)$$

где Q_{II} – потеря емкости за τ , а $\lg K$, как функцию температуры можно найти из уравнения Аррениуса:

$$\lg K = A - b/T, \quad (2)$$

где A и b – константы, экспериментально определяемые для каждого аккумулятора.

Для определения констант уравнений (1) и (2) под конкретные аккумуляторы необходимо провести эксперимент, включающий входной контроль, термическое старение и выходной контроль, либо только термическое старение с косвенным определением остаточной емкости в реальном времени. Чтобы определить все коэффициенты, эксперимент следует повторить для температур 50, 60, 70 и 80 °С.

Зависимость (1) при фиксированной температуре линейна, таким образом, для экстраполяции потери емкости на требуемый временной интервал достаточ-

но данных входного и выходного контроля. Полученных в результате такого эксперимента данных достаточно для оценки возможного саморазряда АК при хранении или эксплуатации в дежурном режиме.

Определение потери емкости аккумуляторов в процессе ускоренных испытаний. Применение косвенных методов определения емкости также позволяет уменьшить продолжительность испытаний.

Существуют следующие методы определения емкости: 1) экспериментальный; 2) экспериментально-расчетный; 3) аналитический.

Экспериментальный метод заключается в определении емкости аккумулятора путем проведения разряда аккумулятора постоянным током. Разрядная емкость аккумулятора в этом случае определяется как

$$Q_p = \int_0^{t_p} i_p dt, \quad (3)$$

где Q_p – разрядная емкость; i_p – разрядный ток; t_p – время разряда.

Основными преимуществами метода являются высокая точность и простота. Метод широко применяется в технике и подкреплен нормативной документацией [1, 2]. Тем не менее, продолжительность диагностики аккумуляторов с помощью этого метода делает его малоприменимым для применения в условиях ускоренных испытаний.

Экспериментально-расчетный метод предполагает использование для определения емкости уравнения (4) разрядной характеристики аккумулятора [4]:

$$U = E_0 + \frac{\psi_0}{Q_{\psi n}} (Q_{\psi n} - It) + \varphi_0 \exp\left(-\frac{3It}{Q_\varphi}\right) - U_{r_0} \left\{ 1 + \beta \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha I C}{Q_\psi - It}\right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где E_0 – э.д.с. разряженного аккумулятора; α, β – постоянные поправочные коэффициенты, для никель-кадмиевых аккумуляторов, $\alpha = 0,26, \beta = 30$ [4]; ψ – разность между э.д.с., соответствующей точке пересечения прямолинейного участка кривой $E = f(Q)$ с осью ординат, и э.д.с. разряженного аккумулятора; Q_ψ – разрядная емкость аккумулятора при 100-часовом режиме разряда; $Q_{\psi n}$ – разрядная емкость аккумулятора при 100-часовом режиме разряда до

конечного напряжения; φ_0 – разность уровней напряжений на оси ординат, одно из которых соответствует началу разрядной кривой, а другое – точке пересечения прямолинейного участка с осью ординат; Q_φ – разрядная емкость аккумулятора, при которой начальные криволинейные участки разрядных кривых сопрягаются с прямолинейными; U_{r_0} – напряжение на клеммах аккумулятора под нагрузкой. Для определения разрядной емкости аккумулятора на основании полученных с помощью данного метода разрядных кривых необходимо воспользоваться формулой (3).

Экспериментально-расчетный метод позволяет косвенно определить емкость аккумуляторов на основании измерений без проведения разряда, что позволяет существенно сократить продолжительность испытаний. Тем не менее, для определения в реальном времени остаточной емкости аккумулятора при саморазряде этот метод малоприменим, так как требует измерения напряжения аккумулятора под нагрузкой, что создает дополнительные утечки емкости и требует прерывания процесса термического старения.

С помощью **аналитического метода** также можно определить разрядную емкость без проведения разряда, но в отличие от экспериментально-расчетного метода, аналитический метод позволяет получить емкость непосредственно и не требует дополнительных расчетов по формуле (3), например [4]:

$$Q_{I_0} = \frac{\alpha I C}{\ln \beta U_{r_0} - \ln(\beta U_{r_0} + U - E)}, \quad (5)$$

где Q_{I_0} – разрядная емкость, рассчитанная с использованием измерений при постоянном токе I_0 ; α, β – постоянные поправочные коэффициенты, для никель-кадмиевых аккумуляторов $\alpha = 0,26$ и $\beta = 30$ [4]; U_{r_0} – падение напряжения на внутреннем сопротивлении заряженного аккумулятора при разрядном токе численно равном 0,01 единиц емкости, $U_{r_0} = 0,04$ В [1]; U – напряжение на клеммах аккумулятора; E – э.д.с. аккумулятора. Точность расчета данного метода тем выше, чем больше разрядный ток. Для описания процессов саморазряда, т.е. в области малых токов, формула (3) непригодна.

Применение аналитического метода для определения остаточной емкости при проведении термиче-

ского старения представляется наиболее перспективным, поскольку в отличие от экспериментально- и экспериментально-расчетного методов, которые принципиально требуют проведения разряда на внешнюю нагрузку, аналитический метод допускает использование только пассивных измерений.

Для определения потери емкости аккумулятора при саморазряде автором получено соотношение (6) на основании уравнения разряда [3]:

$$Q(\tau) = Q_0 \left(1 - \exp \left(\frac{1}{r \cdot Q_0} \int_0^{\tau} U(t) dt - \frac{U_0}{r \cdot Q_0} \tau \right) \right), \quad (6)$$

где Q – потери емкости; Q_0 – начальная разрядная емкость; U_0 – начальное напряжение; r – активное внутреннее сопротивление аккумулятора; τ – время проведения измерения относительно начала эксперимента; $U(t)$ – текущее напряжение разомкнутой цепи аккумулятора. Соответственно текущая остаточная емкость аккумулятора в процессе саморазряда может быть определена как

$$Q_{ост}(\tau) = Q_0 - Q(\tau), \quad (7)$$

где $Q_{ост}$ – остаточная емкость аккумулятора.

Аналитический метод определения емкости с использованием формул (6, 7) позволяет определять остаточную емкость аккумулятора без прерывания процесса термического старения, тем самым существенно сокращая длительность ускоренных испытаний.

Рекомендации по эксплуатации аккумуляторов, способствующие увеличению точности прогноза возможного саморазряда. Серьезным препятствием для построения надежного прогноза является зависимость интенсивности саморазряда от ряда трудно предсказуемых в условиях эксплуатации факторов, таких как: 1) замыкание внешней цепи вследствие образования проводящих мостиков; 2) отличная от нормальных условий (или от указанной в ТУ, либо другой соответствующей нормативной документации) температура среды хранения или эксплуатации; 3) состав и концентрация электролита; 4) начальная заряженность.

Для увеличения достоверности прогноза необходимо исключить эти возмущающие факторы при эксплуатации, поскольку они способствуют увеличению интенсивности саморазряда.

Таким образом, следует принять к сведению следующие рекомендации по хранению и эксплуатации в дежурном режиме щелочных аккумуляторов: 1) исключить образование проводящих мостиков и утечек во внешней цепи; 2) хранить при пониженных температурах; 3) потеря емкости снижается с увеличением концентрации щелочи; 4) избегать недозаряда (при заряде необходимо сообщать 140...150% номинальной емкости); 5) саморазряд батарей АК возрастает прямо пропорционально количеству элементов в батарее (по возможности, следует сокращать количество элементов в батарее).

Приведенные выше рекомендации позволяют не только устранить возмущающие факторы, но и несколько уменьшить саморазряд ХИТ при хранении или эксплуатации в дежурном режиме.

Заключение

Разработанная концепция ускоренных испытаний АК на саморазряд может применяться для прогнозирования возможного ресурса никель-кадмиевых аккумуляторов, находящихся на хранении или эксплуатирующихся в дежурном режиме, что является актуальной задачей.

Литература

- ГОСТ Р МЭК 60623-2002 – Аккумуляторы и батареи щелочные. Аккумуляторы никель-кадмиевые открытые призматические. Введен 01.07.2003. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 12 с.
- ГОСТ Р МЭК 60622-2002 – Аккумуляторы и батареи щелочные. Аккумуляторы никель-кадмиевые герметичные призматические. Введен 01.07.2003. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 12 с.
- Гинделис Я.Е. Химические источники тока. – Саратов: СГУ, 1984. – 264 с.
- Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. – М.: Сов. радио, 1978. – 264 с.

Поступила в редакцию 22.03.2006

Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.А. Габринец, Днепропетровский региональный институт государственного управления, Днепропетровск.