

УДК 629.7:621.3

Т.Ю. ИВАНОВА, С.В. ГУБИН

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина***КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ФРАКТАЛЬНОСТЬЮ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АККУМУЛЯТОРА И ЕГО ЕМКОСТЬЮ**

Проанализирована необходимость численного моделирования химических и физических процессов происходящих в веществе активной массы электродов электрохимических аккумуляторов в рамках общей задачи диагностики, контроля и прогнозирования основных параметров электропитания систем гарантированного энергоснабжения космических ракетных комплексов (СГЭС КРК). Проанализированы основные деградационные процессы, проходящие в структуре поверхности электрода аккумулятора. Получены фрактальные характеристики поверхности и выявлена связь между фрактальными характеристиками и техническими параметрами электрохимических накопителей.

Ключевые слова: система гарантированного энергоснабжения, электрохимический аккумулятор, поверхность электрода, активная масса, фрактальная геометрия, размерность, пористость, емкость, деградационные процессы.

Введение

Электрохимические аккумуляторы различных типов и конструкций являются неотъемлемой частью любой системы гарантированного энергоснабжения, являясь составной частью всех современных ИБП и обеспечивая постоянную подачу энергии в сеть. Это и определило проблему анализа сети с ИБП и более глубокого контроля и диагностики накопителей энергии, как базовых элементов энергоснабжения. В связи с этим проблема качественного оперативного контроля и диагностирования состояния аккумуляторов, прогнозирования их параметров в любой момент времени на основе известных текущих технических характеристик по данным оперативной диагностики напрямую пересекается и может быть интегрирована в задачу моделирования энергосети.

1. Анализ деградационных процессов в наиболее распространенных типах электрохимических аккумуляторов

Аккумуляторная батарея стареет и изнашивается непрерывно за все время своего существования, начиная с момента изготовления и заканчивая ее утилизацией. Электрохимическими аккумуляторами, получившими наибольшее распространение в качестве вторичного источника питания для систем гарантированного энергоснабжения, являются, пожалуй, свинцовые аккумуляторы и аккумуляторы на основе никеля. Это свинцово кислотные аккумуляторы, никель кадмиевые, никель железные, никель

полимерные. Любой из этих типов аккумуляторов состоит из двух электродов (положительного и отрицательного), электролита и корпуса. Причем емкость аккумулятора (а особенно это касается никелевых аккумуляторов) главным образом определяется количеством активной массы положительного электрода и ее состоянием. Непосредственно после изготовления активная масса имеет специальным образом сформированную, прочную, высокопористую и с большой площадью рабочую поверхность, микрофотография которой представлена на рис. 1.

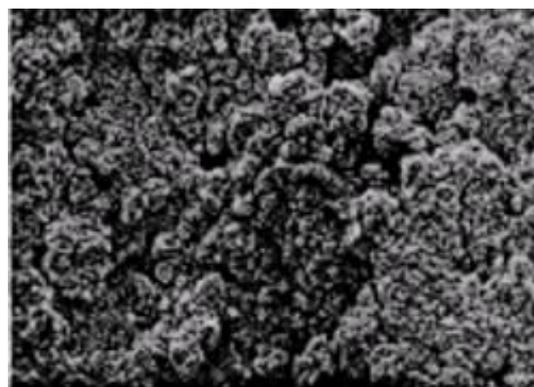


Рис. 1. Поверхность активной массы нового положительного электрода никель кадмиевого аккумулятора при увеличении 500 раз

Накопление энергии в аккумуляторе происходит при протекании химической реакции окисления-восстановления вещества электродов. Таким образом, в процессе циклирования аккумулятора вещество электродов постоянно переходит из одного состояния в другое, что ведет за собой постепенное

изменение структуры активной массы электродов, что проявляется в уменьшении пористости активной массы, укрупнению кристаллов вещества активной массы и т.д. Так, для никель-кадмиевой электрохимической системы, работоспособность герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов при эксплуатации определяется главным образом постепенными изменениями, которые происходят в аккумуляторах при циклировании и приводят к неизбежному уменьшению разрядной емкости и напряжения.

Анализ данных об отказах герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов показывает, что при их эксплуатации накапливаются эффекты, связанные со следующими факторами [1]:

- потерей активных масс и перераспределением их на электродах;
- понижением рабочей поверхности электродов;
- протеканием процессов, связанных с необратимым потреблением кислорода и воды, а также распадом органических веществ (различных добавок);
- изменением количества и состава электролита и его перераспределением внутри аккумулятора;
- появлением утечек по проводникам 1-го рода в результате роста дендритов металлического кадмия.



Рис. 2. Поверхность активной массы положительного электрода Ni-Cd аккумулятора при увеличении 500 раз спустя 9 месяцев эксплуатации в дежурном режиме

На рис. 2 хорошо видны результаты циклирования аккумуляторной батареи, когда она в течение 9 месяцев работала в дежурном режиме с подзарядом малыми токами в помещении при температуре воздуха +20 °С. Если сравнить поверхность нового электрода (рис. 1) и то, что имеем после шести месяцев эксплуатации, то видим существенное изменение структуры поверхности (в сторону ухудшения) и заметные укрупнение кристаллов активной

массы электрода ЭХА. Разумеется, значительная потеря ёмкости этой аккумуляторной батареи, уже гарантирована.

Таким образом, мы видим, что в процессе эксплуатации активная масса электродов, в особенности положительного, подвержены воздействию целого ряда механизмов износа практически во всех режимах работы аккумулятора. Основными механизмами износа являются разрыхление и оплывание активных масс электродов, электрохимическая коррозия.

В результате циклического изменения плотности активных масс оксидно-никелевого электрода при длительном циклировании аккумуляторов имеет место набухание положительного электрода и снижается его механическая прочность. Ухудшение контакта между основой оксидно-никелевого электрода и активной массой приводит к уменьшению электрической проводимости электрода и снижению емкости аккумулятора [1].

Снижение механической прочности оксидно-никелевого электрода происходит в большей степени при регулярных перезарядках, что связано с эффектами от процесса выделения кислорода в поровом пространстве оксидно-никелевого электрода. При этом в спеченных металлокерамических электродах эти изменения существенно меньше, чем в электродах прессованных.

При циклировании аккумулятора отмечается также укрупнение кристаллической структуры активных масс оксидно-никелевого электрода, что при практически неизменном объеме активной массы влечет за собой уменьшение пористости активной массы и как следствие снижение эффективной рабочей поверхности электрода (той, которая участвует в электрохимической реакции) и далее к существенному снижению емкости аккумулятора.

Все вышеперечисленные процессы явственно проявляются на поверхности электродов аккумулятора, поэтому, анализируя состояние поверхности электрода, представляется возможным определить степень деградации аккумулятора и прогнозировать его текущую емкость [2].

2. Формулирование проблемы

Целью работы является выявление корреляционных зависимостей между основным эксплуатационным параметром любого электрохимического аккумулятора – его емкостью, и характеристиками структуры пористой поверхности электрода электрохимического аккумулятора для создания адекватной математической модели электрохимического аккумулятора. Выбор и описание обобщенных характеристик для дальнейшего количественного анализа происходящих качественных изменений по-

верхности активной массы электрода, емкости аккумулятора для решения задачи оперативной диагностики состояния электрохимического накопителя.

3. Решение проблемы

Поверхность электрода электрохимического аккумулятора представляет собой пористую неоднородную структуру с изломанной геометрией. Вообще пористые материалы представляют своеобразный класс неупорядоченных сред, особенности которых затрудняют применение традиционных методов описания структуры. Для исследования таких поверхностей оказалось эффективным привлечение аппарата фрактальной геометрии, позволяющего адекватно описать параметры строения и связать их с физико-механическими характеристиками.

С точки зрения геометрического строения самоподобные структуры, в том числе статически самоподобные, являются фракталами, а анализ таких структур строится на основе дробных производных.

Фракталами называются геометрические объекты (линии, поверхности, пространственные тела), имеющие сильно изрезанную форму и обладающие свойством самоподобия. Фракталы с большой точностью описывают многие физические явления и образования реального мира: горы, облака, микро-рельефы поверхностей. [3]

4. Практическая реализация

Одним из самых распространенных и перспективных направлений использования теории фракталов является анализ изображений при решении задач классификации и распознавания. Для анализа состояния поверхности электрода предлагается проводить фрактальный анализ изображения этой поверхности, полученный при рентгеноскопических исследованиях.

Анализ снимка заключается в изучении отдельных характеристик, составных частей, фрагментов или отдельных объектов в поле изображения. Следовательно, анализ изображения будет заключаться в определении различных количественных данных изображения, т.е. его параметров.

Основной характеристикой фрактального изображения является его размерность, определяющая сложность фрактала. Чтобы определить фрактальную размерность пространства D , разобьем все n -мерное пространство на малые кубики с длиной ребра ϵ и объемом ϵ^n . Пусть $N(\epsilon)$ – минимальное число кубиков, которые в совокупности полностью покрывают фрактальное множество, тогда по определению фрактальную размерность можно определить по формуле

$$D = - \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \frac{\ln N(\epsilon)}{\ln \epsilon}. \quad (4.1)$$

Для полутоновых изображений имеет смысл определить две фрактальные размерности – для $n = 2$ и для $n = 3$ [4].

Для исследования корреляции пористости и фрактальной размерности были взяты пористые образцы железа и меди с характерными размерами кластеров соответствующими размерам кластеров активной массы электродов. Пористость P пористых образцов задавалась в интервале от 10 до 95%, что обеспечивало различные топологические картины структуры. Именно при пористости до 10% поровое пространство формировалось из изолированных кластеров, представленных отдельными внутризеренными и межзеренными порами. При значениях P 10 – 30%, соответствующих перколяционному переходу, из межзеренных пор образовывался ”бесконечный” поровый кластер. Дальнейшее увеличение пористости приводило к тому, что при пористости более 30% поровое пространство были представлены геометрически равноправными взаимопроницающими кластерами. При этом объем изолированных внутризеренных пор практически не менялся, их относительный вклад в общую пористость с ростом P уменьшался.

Для фрактального анализа структуры использовался метод островов среза. Этот метод позволял перейти от сложной объемной структуры поровой поверхности к плоскостной системе самоподобных линий, которые образуются при пересечении образцов горизонтальной плоскостью шлифа. Изображения шлифов передавались с оптического микроскопа с помощью согласующего устройства непосредственно в компьютер. Фрактальная размерность границ раздела D вычислялась путем оценки соотношений между периметром L границ раздела и покрываемой ими площадью S [5].

Эти соотношения представлялись в виде

$$L(\delta) = \delta^{1-D} [S(\delta)]^{D/2}, \quad (4.2)$$

где δ – линейный размер эталонной ячейки, с помощью которой проводили измерения. Для железных образцов фрактальная размерность вычислялась как для всего порового пространства, так и отдельно для межзеренных и внутризеренных пор. Для меди значения D находились сразу для всего порового пространства.

Зависимость фрактальной размерности межзеренных пор от величины P имеет более сложный вид. Как следует из рис. 3, при значениях P , меньших порога перколяции, размерность межзеренных пор была близка к единице. В промежутке от 10 до 20% наблюдался скачок фрактальной размерности. Это свидетельствует о существенном усложнении

границ раздела в образцах, что обусловлено образованием "бесконечного" порового кластера из отдельных межзеренных пор. При высоких пористостях (30% и более), соответствующих геометрическому равноправию порового и металлического кластеров, фрактальная размерность плавно увеличивается по прямой с увеличением P [5].

На рис. 4 представлены фрактальные размерности границ всего порового пространства в сопоставлении для железа и меди. Как видно из рис. 4, зави-

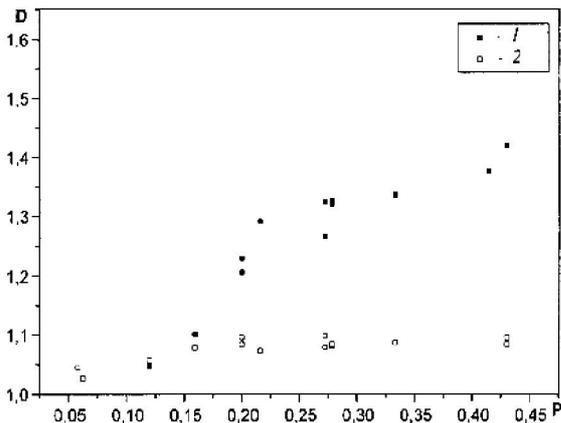


Рис. 3. Зависимость фрактальной размерности границ межзеренных (1) внутризеренных (2) пор от пористости для железа

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что фрактальная размерность границ порового пространства существенно зависит от величины пористости и топологических особенностей структуры пористых материалов. Полученные результаты могут быть использованы для описания их строения и для интерпретации зависимостей физико-механических свойств от структуры.

Также доказано, что количественные изменения параметра фрактальной размерности D служат основанием говорить о существенных качественных изменениях в свойствах материалов, т.е. фрактальная размерность характеризует изменение внутренней структуры материала активной массы электрода ЭХА.

Отслеживая изменение D с течением времени можно говорить об увеличении либо уменьшении пористости активной массы электрода электрохимического аккумулятора, и в конечном итоге, об изменении такого макропараметра, как текущая емкость аккумулятора.

Проведя исследование такой корреляции, становится возможным прогнозировать одну из

симости для обоих металлов имеют один и тот же вид. Экспериментальные точки для меди лежат выше, чем в случае железных образцов с той же пористостью. Это связано с несколько иной структурой порового пространства, образуемого при спекании мелкодисперсного медного порошка. Для меди характерно сочетание множества малых пор с крупными порами. Эта структура ближе к идеальным самоподобным объектам, таким как губка Менджера, что и приводит к увеличению значений D [6].

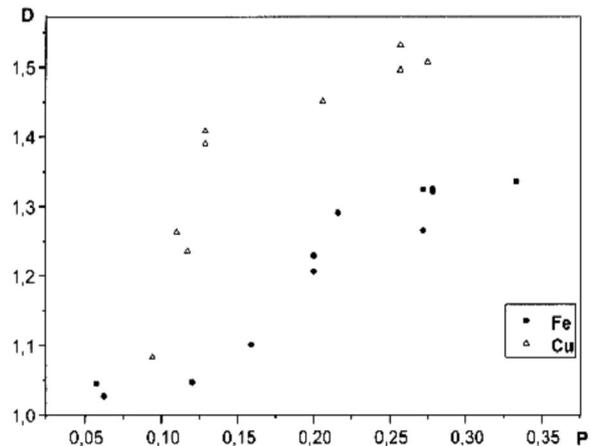


Рис. 4. Зависимость фрактальной размерности границ порового пространства от пористости для железа и меди

главных электрических характеристик аккумуляторных батарей в составе СГЭС КРК в любой момент времени на основе данных о фрактальной размерности поверхности электродов, полученной рентгеноскопическими методами контроля.

Литература

1. Романов В.В. *Химические источники тока* / В.В. Романов, Ю.М. Хашев. – М.: Сов. радио, 1978. – 264 с.
2. Биргер И.А. *Техническая диагностика* / И.А. Биргер. – М.: Машиностроение, 1978. – 240 с.
3. Федер Е. *Фракталы* / Е. Федер. – М.: Мир, 1991. – 260 с.
4. *Синергетика и фракталы в материаловедении* / В.С. Иванов, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
5. Поляков В.В. *Фрактальный анализ структуры пористых материалов* / В.В. Поляков, С.В. Кучерявский // *Письма в ЖТФ*. – 2001. – Т. 27, вып. 14. – С. 42-45.
6. Mandelbrot B.B. *The Fractal Geometry of Nature* / B.B. Mandelbrot. – N.Y.: Freeman, 1983. – 480 p.

Поступила в редакцию 29.05.2009

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, проф. А.В. Бастеев, Харьковский национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

**КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ ФРАКТАЛІСТЮ ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРОДА
ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО АКУМУЛЯТОРА ТА ЙОГО ЄМКІСТЮ**

Т.Ю. Іванова, С.В. Губін

Проаналізовано необхідність чисельного моделювання хімічних і фізичних процесів що відбуваються в речовині активної маси електродів електрохімічних акумуляторів в рамках загальної задачі діагностики, контролю та прогнозування основних параметрів електроживлення систем гарантованого енергопостачання. Проаналізовано основні деградаційні процеси, що проходять в структурі поверхні електрода акумулятора. Отримані фрактальні характеристики поверхні і виявлено зв'язок між фрактальними характеристиками і технічними параметрами електрохімічних накопичувачів.

Ключові слова: система гарантованого енергопостачання, електрохімічний акумулятор, поверхня електроду, активна маса, фрактальна геометрія, розмірність, пористість, ємність, деградаційні процеси.

**CORRELATION BETWEEN FRACTAL SURFACE ELECTRODES
ELECTROCHEMICAL BATTERY AND ITS CAPACITY**

T.Yu. Ivanova, S.V. Gubin

We analyzed the need for mathematical modeling of chemical and physical processes taking place in the active mass of electrodes for electrochemical batteries in the common task of diagnosis, monitoring and forecasting of key parameters of power supply systems of guaranteed power supply. Analyzed the main degradation processes taking place in the structure of the surface of the battery electrode. Obtain the fractal characteristics of the surface and revealed the relationship between the fractal characteristics and technical parameters of electrochemical accumulators.

Keywords: system of guaranteed power supply, the electrochemical battery, the electrode surface, the active mass, fractal geometry, dimension, porosity, capacity, degradation processes.

Іванова Тат'яна Юрьевна – аспірант кафедри двигателів і енергоустановок летательних апаратів Національного аэрокосмічного університету ім. Н.Е. Жуковського «ХАИ», Харків, Україна, e-mail: tatyana_ivanova@ukr.net.

Губін Сергій Вікторович – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедри двигателів і енергоустановок летательних апаратів Національного аэрокосмічного університету ім. Н.Е. Жуковського «ХАИ», Харків, Україна, e-mail: gubinsv@d4.khai.edu.