

УДК 629.7: 621.3

Т.Ю. ИВАНОВА, С.В. ГУБИН

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина

ЗАДАЧА ПРОВЕРКИ АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АККУМУЛЯТОРА, ПОСТРОЕННОЙ НА БАЗЕ ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

Представлен анализ проблемы оперативной диагностики электрохимических накопителей энергии в составе источников бесперебойного питания системы гарантированного энергоснабжения. Предложена математическая модель, включающая наряду с традиционными параметрами еще и фрактальную размерность поверхности пористого электрода ЭХА, позволяющая прогнозировать емкость – одну из главных электрических характеристик аккумуляторных батарей в составе СГЭС в любой момент времени. Поставлена задача и предложен метод проверки математической модели на соответствие ее прогнозов реальной картине, имеющей место при разряде электрохимического аккумулятора.

Ключевые слова: электрохимический аккумулятор, емкость, разряд аккумулятора, фрактальная размерность, математическая модель, адекватность, система гарантированного энергоснабжения.

Введение

Электрохимические аккумуляторы (ЭХА) различных типов и конструкций являются ключевой частью системы гарантированного энергоснабжения, являясь элементом современных источников бесперебойного питания (ИБП). Они обеспечивают постоянную подачу энергии потребителю сети. Это и определило проблему анализа сети с ИБП, а также 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.

В работе предлагается анализ проблемы оперативной диагностики электрохимических накопителей энергии в составе источников бесперебойного электропитания системы гарантированного энергоснабжения, а также поставлена задача проверки адекватности разработанной математической модели ЭХА на основе фрактального анализа поверхности электродов.

1. Математическое моделирование процессов в ЭХА

Электрохимическими аккумуляторами, получившими наибольшее распространение в качестве

вторичного источника питания для систем гарантированного энергоснабжения, являются, пожалуй, свинцовые аккумуляторы и аккумуляторы на основе окисно-никелевого электрода. Это свинцово-кислотные аккумуляторы, никель кадмиевые, никель-железные, никель металл-гидридные. Аккумуляторная батарея стареет и изнашивается непрерывно за все время своего существования, начиная с момента изготовления и заканчивая ее утилизацией.

В электрохимической системе в зависимости от ее характеристик и условий эксплуатации электроды могут работать в активационном, диффузионном или смешанном активационно-диффузионном режимах с наложением омических факторов. Каждый из режимов имеет отличительные особенности работы и закономерности изменения параметров, характеризующих электрохимическую систему. Известно, что определяемые в экспериментах электрохимические характеристики пористых электродов реализуются наложением макрокинетических и электрохимических процессов. Макрокинетические процессы, определяя явления переноса вещества и зарядов в пористых средах, тем самым влияют на распределение электрохимического процесса в объеме электрода.

Характер распределения токообразующих процессов во многом определяется значением кинетических характеристик электролита и материала электрода (электропроводностью, коэффициентами диффузии и др.). Кроме того, существенное влияние оказывают структурные характеристики материалов (пористость, размер пор и др.). Для решения практических задач, возникающих при создании химиче-

ских источников тока, необходимо знать основные закономерности токообразования в объеме пористого электрода.

Математическое моделирование позволяет выявить специфические особенности токогенерирующих процессов для данной системы и на их основе найти сочетание параметров, при которых обеспечивается наиболее оптимальный по максимуму емкости режим ее функционирования.

Пористый электрод представляет собой многофазную гетерогенную систему, состоящую из металлического каркаса, частиц активного материала, различных добавок, улучшающих работу электрода, и заполняющего поровое пространство. Твердофазные компоненты имеют высокоразвитую поверхность. Формально для описания макрокинетических процессов данная система может быть представлена в виде псевдогомогенной системы, условно состоящей из однородной смеси указанных компонент. Такой подход был предложен А.А. Москвичевым [3]. При этом структурные особенности твердофазных компонент и электролита учитываются путем введения поправочных коэффициентов при определении кинетических параметров (например, коэффициента диффузии, электропроводности и др.).

1.1. Математическое описание анодного окисления пористого кадмиевого электрода в щелочном электролите

Для работы применена модель, основанная на протекании процесса в единичной цилиндрической поре (рис. 1) [3]. Пора образована активным веществом, слоем продуктов реакции и заполнена электролитом.



Рис. 1. Схематическое изображение поры кадмиевого электрода.

- 1 – пора, заполненная электролитом;
- 2 – гидроксид кадмия; 3 – микропоры в слое Cd(OH)₂; 4 – барьерный слой из оксидов кадмия;
- 5 – ламель, служащая токоотводом;
- L – полутолщина электрода; I_p – ток разряда;
- i_ф – фарадеевский ток; i_p – ток, протекающий по жидкой фазе; i_{ТВ} – ток, протекающий по твердой фазе; δ_{лам} – толщина ламельной ленты;
- δ – толщина продуктов разряда

Особенностью электрохимического поведения кадмия является то, что в ходе его анодного растворения образуется пересыщенный раствор гидроксида кадмия, который при распаде образует самостоятельную новую твердую фазу с низкой удельной электропроводностью. Гидроксид кадмия, осаждающийся на частицах активного вещества, уменьшает долю истинной удельной поверхности и изменяет физико-химические свойства границы раздела электрод / раствор.

Процесс окисления кадмия в щелочи может протекать по твердофазному механизму. Следовательно, модель кадмиевого электрода должна учитывать изменение пористости, активной поверхности и размеров частиц активного вещества, механизм протекания электрохимических и химических реакций.

Модельная пора кадмиевого электрода может быть представлена эквивалентной электрической схемой (рис. 2).

В данной схеме для пористого электрода R_{эj} – омические потери напряжения в растворе электролита, а E_j – диффузионный потенциал:

$$R_i^э = -\frac{\Delta x}{\chi_{p-p}^{эфф}} \cdot i_{p-p}, \quad (1)$$

$$E_i = -\frac{RT}{F} \sum_{i=1}^k \frac{t_i}{z_i} \Delta \ln C_i, \quad (2)$$

где t_i и z_i – соответственно числа переноса и заряд ионов; C_i – концентрация ионов; χ_{p-p}^{эфф} – эффективная проводимость электролита; i – ионы, присутствующие в электролите.

Для нахождения сопротивления R_{тj} необходимо задаться определенной моделью твердой фазы. В данной работе активное вещество электрода было представлено в виде цепочки кристаллов металлического кадмия, имеющих определенную площадь соприкосновения, с растущим на них слоем гидроксида. В ходе разряда размер частиц металлического кадмия уменьшается и далее между ними образуется слой плохопроводящего оксида и гидроксида кадмия.

Такое модельное представление твердой фазы позволяет учесть потерю контакта между частицами электропроводного металлического кадмия в ходе разряда и уменьшение истинной удельной поверхности за счет экранирования ее гидроксидом кадмия.

Кроме сопротивления электролита и твердой фазы на распределение тока значительное влияние может оказывать величина фарадеевского сопротивления. При малых истинных плотностях тока, которые реализуются в пористом электроде, величина

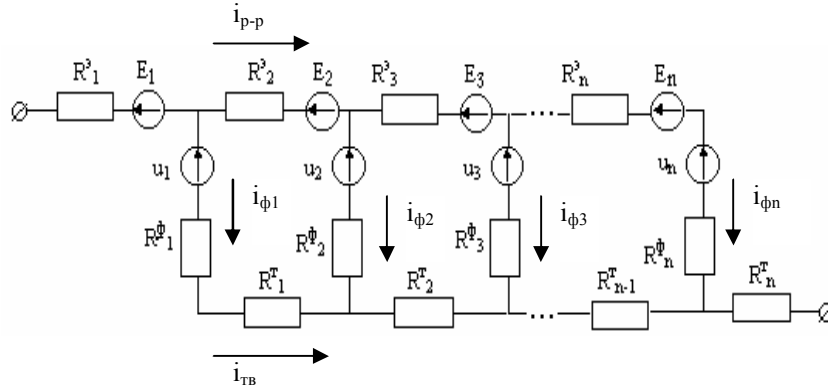


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема поры кадмиевого электрода.
 R_j^3 – сопротивление электролита; R_j^{ϕ} – сумма сопротивлений электрохимической реакции, барьерной пленки и слоя продуктов реакции; R_j^r – сопротивление твердой фазы;
 E_j – диффузионный потенциал; u_j – внутренние источники ЭДС, вызванные изменением концентрации электролита вследствие протекания электрохимического и химического процессов; $i_{\phi j}$ – фарадеевский ток;
 i_{p-p} – ток по раствору; $i_{тв}$ – ток по активной массе.

сопротивления переноса заряда может считаться постоянной (при сохранении неизменной концентрации электролита и температуры).

Согласно проведенным далее хроноамперометрическим и переменноточковым исследованиям предполагается, что пленка продуктов электрохимической реакции состоит из беспористого барьерного слоя с довольно высоким омическим сопротивлением и низким коэффициентом диффузии реагирующих ионов и рыхлого слоя гидроксида кадмия, в порах которого происходит диффузия компонентов электролита.

В таком случае сопротивление R_j^{ϕ} в эквивалентной электрической схеме является суммой сопротивления барьерной твердой фазы оксида кадмия $R_{плj}$, электрохимической реакции $R_{j/x}$ и пористой твердой фазы продуктов реакции $R_{омj}$.

$$R_j^{ом} = \frac{E_j^{Cd(OH)_2}}{S_j^{уд} \cdot \chi_{бар-пл}^{эфф} \cdot \Pi^{пл}} \cdot \frac{1}{\Delta x}, \quad (3)$$

$$R_j^{пл} = \frac{1}{\chi_{бар-пл}^{эфф}} \cdot \frac{\delta_{бар-пл}}{S_j^{уд} \cdot \Delta x}, \quad (4)$$

$$R_j^{э/х} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{1}{i_j^0 \cdot S_j^{уд} \cdot \Pi^{пл} \cdot \Delta x}, \quad (5)$$

где $S_j^{уд}$ – электрохимически активная поверхность электрода; $\delta_{бар-пл}$ – толщина барьерной пленки; $\chi_{бар-пл}^{эфф}$ – эффективная проводимость барьерной твердой фазы; i_j^0 – ток обмена электрохимической реакции; $\Pi^{пл}$ – пористость пленки продуктов.

В данной работе вводится модификация модели дополнительными параметрами, которые заключаются в том, что при расчетах необходимо учитывать изменение пористости электрода в процессе его разряда. Также пористость активной массы электродов изменяется при старении и деградации аккумулятора, что оказывает прямое влияние на действительную емкость ЭХА.

Пористость активной массы в каждой зоне кадмиевого электрода рассчитывалась исходя из данных фрактального анализа его поверхности.

Масса M и пористость Π фрактальной структуры выражается в виде соотношений

$$M = m_0 \left(\frac{R}{a_0} \right)^D, \quad (6)$$

$$\Pi = \Pi_0 \left(\frac{R}{a_0} \right)^{D-d}, \quad (7)$$

где m_0 – масса частиц, R – размер фрактального агрегата, a_0 – размер частиц, D – фрактальная размерность фрактального агрегата, Π_0 – плотность частиц, d – евклидова размерность пространства, в котором располагается фрактальный агрегат.

Подставляя такое выражение для определения пористости в модель замещения представленную выше мы получаем фрактальную модель емкости электрохимического аккумулятора.

При расчетах учитывалось влияние температуры на электропроводность электролита и коэффициент диффузии ионов. Величины токов контуров эквивалентной электрической схемы находились по законам Кирхгофа с известными величинами сопротивлений и источников ЭДС.

Поляризация электрода включала в себя отклонение электродного потенциала от равновесного значения за счет концентрационных изменений, падения напряжения в электролите и твердой фазе:

$$\eta = \eta_1 + R_1^3 \cdot I_{\text{общ.}} + E_1 + R_1^{\phi} \cdot i_1 + \sum_{k=1}^N R_k^{\tau} \cdot \sum_{m=1}^k i_{\phi} \quad (8)$$

Полученная в результате математическая модель описывает разрядную характеристику получаемую при разряде пористого ламельного электрода электрохимического аккумулятора.

2. Проверка адекватности математической модели

Для проверки адекватности полученной математической модели планируется провести эксперимент, в процессе которого следует собрать модель электрохимического аккумулятора. Она представляет собой прозрачный аквариум, в котором находятся две пластины электродов (положительного и отрицательного) опущенные в электролит и подключенные к внешней нагрузке.

Сначала следует полностью зарядить и разрядить модель аккумулятора, с целью определения первоначальной емкости. Также следует получить цифровые изображения микрорельефа поверхностей электродов, для определения фрактальной размерности в первоначальном состоянии.

Далее предлагается провести циклирование модели аккумулятора на режимах близких к эксплуатации реальных аккумуляторов в системах гарантированного энергоснабжения. Причем наряду с измерением тока, напряжения и других традиционных параметров следует фиксировать также и фрактальную размерность на основании цифровых изображений поверхности.

Результатом подобных испытаний станет семейство разрядных кривых, которые будут отражать реальное поведение электрохимической системы в работе. Эти кривые следует сравнить с кривыми разряда, предсказанными математической моделью описанной выше, и на основании такого сравнения можно будет судить об адекватности предложенной математической модели.

Заключение

Фрактальная размерность границ порового пространства существенно зависит от величины порис-

тости и топологических особенностей структуры пористых материалов. Полученные результаты могут быть использованы для описания их строения и для интерпретации зависимостей физико-механических свойств от структуры.

Кроме того 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 возможно говорить об увеличении либо уменьшении пористости активной массы электрода электрохимического аккумулятора, и в конечном итоге, об изменении такого макропараметра, как текущая емкость аккумулятора.

Предложенная математическая модель, включающая наряду с традиционными параметрами еще и фрактальную размерность поверхности пористого электрода ЭХА, позволяет прогнозировать емкость - одну из главных электрических характеристик аккумуляторных батарей в составе СГЭС в любой момент времени.

Предложен метод проверки математической модели на соответствие ее прогнозов реальной картине, имеющей место при разряде электрохимического аккумулятора.

Литература

1. Кудрявцев Ю.Д. Кинетика анодных процессов на электродах из кадмия никель-кадмиевых аккумуляторов / Ю.Д. Кудрявцев, А.В. Чернышов // Региональный вестник молодых ученых: ежемесячн. науч.-практ. журн. – РАН, Дагест. науч. центр. 2005. – № 2 (5). – С. 101-103.
2. Моделирование разряда оксидноникелевого электрода щелочных источников тока / С.В. Гуров, Ю.Л. Гунько, О.Л. Козина, М.Г. Михаленко // Известия высших учебных заведений, Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, вып. 1. – С. 93-96.
3. Москвичев А.А. Механизм анодного окисления кадмия в щелочных растворах / А.А. Москвичев, Ю.Л. Гунько, М.Г. Михаленко // Известия высших учебных заведений Химия и Химическая технология: Научн.-техн. журнал. – 2007. – Т. 50, вып. 11. – С. 110-112.
4. Божокин С.В. Фракталы и мультифракталы / С.В. Божокин, Д.А. Паршин. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. – 128 с.

Поступила в редакцию 1.06.2010

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

**ЗАДАЧА ПЕРЕВІРКИ АДЕКВАТНОСТІ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО АКУМУЛЯТОРА, ПОБУДОВАНОЇ НА БАЗІ
ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛІЗУ ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРОДА**

Т.Ю. Іванова, С.В. Губін

Представлений аналіз проблеми оперативної діагностики електрохімічних накопичувачів енергії в складі джерел безперервного живлення системи гарантованого енергопостачання. Запропоновано математичну модель, що включає поряд з традиційними параметрами ще й фрактальну розмірність поверхні пористого електрода ЕХА, що дозволяє прогнозувати ємність – одну з головних електричних характеристик акумуляторних батарей у складі СГЕС в будь-який момент часу. Поставлено завдання та запропоновано метод перевірки математичної моделі на відповідність її прогнозів реальній картині, що має місце при розряді електрохімічного акумулятора.

Ключові слова: електрохімічний акумулятор, ємність, розряд акумулятора, фрактальна розмірність, математична модель, адекватність, система гарантованого енергопостачання.

**THE STATEMENT OF THE TASK ON VERIFICATION OF THE ADEQUACY
OF MATHEMATICAL MODEL OF ELECTROCHEMICAL BATTERY,
BASED ON THE FRACTAL ANALYSIS
OF ELECTRODE SURFACE**

T.Y. Ivanova, S.V. Gubin

The article presents a problem analysis of operational diagnosis of electrochemical accumulators in the assured power supply systems (APSS). A mathematical model which includes along with the traditional parameters yet the fractal dimension of the porous electrode of electrochemical battery, allows predicting the capacity - one of the main electrical characteristics of the batteries in the APSS at any time. The task and method of verification of mathematical model to meet its forecasts of the real picture, taking place during the discharge of the electrochemical battery are proposed.

Key words: electrochemical accumulator, capacity, accumulator discharge, fractal dimension, mathematical model, adequacy, assured power supply system.

Іванова Татяна Юрьевна – аспірант кафедри двигателів і енергоустановок летательних апаратів Національного аэрокосмічного університету ім. Н.Е. Жуковського «ХАИ», Харків, Україна, e-mail: tane4ka.ivanova@gmail.com.

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