

УДК 621.355.29

МЕТОД ОПЕРАТИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ ДОСТУПНОЙ ЁМКОСТИ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ (БАТАРЕЙ)

А. А. Алёшкин¹, Ю. И. Бубнов¹, В. Х. Протопопов², В. М. Ягнятинский³

¹ООО «АК Бустер», Санкт-Петербург, Россия

²НИЦ БТС МО, Санкт-Петербург, Россия

³ОАО «НИИСТА», Подольск, Московская обл., Россия

E-mail: a.a.aleshkin@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.12 г.

Описан метод оперативной диагностики доступной ёмкости свинцового аккумулятора (батареи) при 10- или 20-часовом режиме разряда. Данный метод, разработанный на основе математической модели процесса разряда свинцового аккумулятора, позволяет осуществлять расчёт доступной ёмкости аккумулятора (батареи) на основе измерения функции отклика на заданный кратковременный тестовый сигнал без необходимости проведения контрольного разряда батареи.

Расчёт доступной ёмкости проводится на базе параметра, отвечающего за разрядную ёмкость аккумулятора (батареи), а именно суммарного электрического заряда активной поверхности лимитирующего электрода.

Ключевые слова: оперативная диагностика, ёмкость назначенная, доступная ёмкость, равновесная ёмкость, аккумулятор, тестовый сигнал, лимитирующий электрод, ток обмена.

Present article describes the method of operative diagnostics of available capacity of the lead-acid accumulator (battery) at 10 or 20-h discharge mode. This method is developed on the basis of mathematical model of process of the discharge of the lead-acid accumulator. This allows calculating the available capacity of the accumulator (battery) on the basis of measurement of function of a response to the set short-term test signal without necessity of carrying out the control discharge of the battery.

Calculation of available capacity is carried out on the basis of the parameter which is responsible for discharge capacity of the accumulator (battery), a total electric charge of an active surface of a limiting electrode.

Key words: operative diagnostics, nominated capacity, available capacity, accumulator, test signal, limiting electrode, exchange current.

От работоспособности химического источника тока, в частности свинцовых аккумуляторов и батарей на их основе (далее – аккумулятор), зависит работоспособность большинства современных технических средств, в том числе оперативная готовность спасательных служб, боеготовность средств вооружения и военной техники, а во многих случаях и жизнь людей.

В настоящее время процедуры диагностики текущего состояния аккумулятора, дающие достоверный ответ о его состоянии, являются достаточно длительными и трудоёмкими (см. МЭК 60095-1) (параметры текущего состояния аккумулятора: степень заряженности, доступная разрядная ёмкость и сила тока прокрутки для стартерных батарей).

Кроме того, существующие косвенные методы оперативной (экспресс-) диагностики доступной разрядной ёмкости аккумуляторов имеют слишком большую несистематичную погрешность и поэтому не могут быть рекомендованы для практических целей в ответственных областях применения.

В настоящей статье описывается метод оперативной диагностики доступной ёмкости, кото-

рую способен отдать аккумулятор при 10- или 20- часовом режиме разряда.

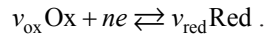
Для описания предлагаемого метода необходимо уточнить ряд терминов и их определения.

Активный атом – это атом, который в данный момент времени обладает энергией не ниже энергии активации, т.е. способен к реакции окисления или восстановления.

Лимитирующий электрод – электрод аккумулятора, на котором скорость хотя бы одной из цепи последовательных стадий разряда минимальна и ограничивает скорость процесса разряда аккумулятора в целом, включая стадии подвода реагентов к поверхности электрода и отвода продуктов реакции.

Лимитирующим электродом (далее – электрод) в свинцовом аккумуляторе примем отрицательный электрод, так как [1] плотность тока обмена на поверхности отрицательного электрода по реакции $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$ в растворе $5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ($j^{(-)}_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) более чем в 50 раз ниже плотности тока обмена на поверхности положительного электрода по реакции $\text{Pb}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Pb}^{+2}$ в том же растворе ($j^{(+)}_0 = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

Равновесная электрическая ёмкость $Q_{\text{равн}}$ – это суммарный электрический заряд, которым обладает активная поверхность электрода аккумулятора в равновесном состоянии, т.е. если скорость прямой реакции (Ox – окисленная форма) на электроде равна скорости обратной реакции (Red – восстановленная форма)



Доступная ёмкость $Q_{\text{дост}}$ – величина, соответствующая количеству электричества, которое частично разряженный химический источник тока может отдать во внешнюю цепь при заданном режиме разряда до установленного конечного напряжения.

Все современные методы расчёта электрической ёмкости базируются на эмпирических данных. Это объясняется большим количеством факторов, влияющих на расчётные величины, и отсутствием ряда теоретических зависимостей для факторов, входящих в систему уравнений разрядного процесса и их влияния на ёмкость аккумулятора [2]. Дополнительные трудности связаны со сложным характером распределения тока по поверхности электрода в аккумуляторе.

В общем виде зависимость разрядной ёмкости аккумулятора от количества активных масс (положительного и отрицательного электрода далее – активная масса) можно записать как [2]

$$Q_{\text{н}} = k_{\text{эkv}} \cdot \Theta_{\text{исп}} \cdot m, \quad (1)$$

где $Q_{\text{н}}$ – назначенная (номинальная) ёмкость (при 20-часовом или ином режиме разряда) согласно нормативно-техническим документам (НТД), А·ч; m – количество активной массы, г; $\Theta_{\text{исп}}$ – коэффициент использования активной массы; $k_{\text{эkv}}=0.259$ – электрохимический эквивалент разрядного процесса для отрицательного электрода ($\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$), А·ч/г .

В свою очередь, коэффициент использования активной массы Θ для свинцовой электрохимической системы определяется следующими параметрами [2]:

- толщиной электродов;
- пористостью активной массы;
- величиной плотности разрядного тока;
- температурой электролита.

Для современных технологий производства свинцовых аккумуляторов можно принять величину $\Theta_{\text{исп}} = 0.6$.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Для реализации разработанного метода надо определить суммарный электрический заряд $Q_{\text{равн}}$, которым обладает активная поверхность электрода тестируемого аккумулятора (далее – аккумулятор) в равновесном состоянии, и на основе полученных данных рассчитать доступную ёмкость аккумулятора $Q_{\text{дост}}$ (А·ч).

Для этого необходимо:

1. Измерить на выводах аккумулятора напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) U_0 (В).
2. Измерить температуру отрицательного вывода аккумулятора.

3. Подать на выводы аккумулятора тестовый сигнал – импульс (ряд импульсов) переменного тока с амплитудой $I(f_{\text{рез}})$ в диапазоне резонансной частоты $f_{\text{рез}}$, при которой импеданс $Z(f_{\text{рез}})$ (полное внутреннее сопротивление) аккумулятора по переменному току приблизительно равно омическому сопротивлению $R_{\text{ом}}$ (для свинцового аккумулятора величина $f_{\text{рез}}$ находится в диапазоне частот от 1 до 500 Гц).

Величина амплитуды тока $I(f_{\text{рез}})$ должна быть такой, чтобы отклонение напряжения $\Delta U^A(f_{\text{рез}})$ на выводах аккумулятора составляло не более 20 мВ от значения напряжения разомкнутой цепи:

$$\Delta U^A(f_{\text{рез}}) \approx U_{\text{пик}}^A(f_{\text{рез}}) - U_0^A \leq 20 \text{ мВ}, \quad (2)$$

где $\Delta U^A(f_{\text{рез}})$ – значение отклонения напряжения на выводах аккумулятора, В; U_0^A – НРЦ аккумулятора в равновесном состоянии, измеренное перед началом тестового импульса, В; $U_{\text{пик}}^A(f_{\text{рез}})$ – пиковое значение напряжения на выводах аккумулятора, измеренного во время тестового импульса, В.

4. Измерить следующие значения отклика на импульс переменного тока тестового сигнала:

- среднеквадратичное значение (r.m.s.) амплитуды переменного тока $I(f_{\text{рез}})$, А;
- среднеквадратичное значение (r.m.s.) величины отклонения переменного напряжения $\Delta U^A(f_{\text{рез}})$, В, от равновесного значения НРЦ.

5. Рассчитать силу тока обмена I_0^A (лим) на активной поверхности электрода аккумулятора по уравнениям (3.1) или (3.2), которые получены как частное решение уравнения Батлера–Фольмера [3].

Уравнение Батлера–Фольмера описывает зависимость изменения результирующей плотности тока на поверхности электрода ($\bar{j}_{\text{рез}}$) от равно-

весной плотности тока обмена (j_0) для транспорта через двойной слой в каждом направлении (когда поверхность раздела электрода имеет равновесную разность потенциала $\varphi_0(M,S)$) и отклонения разности потенциалов от равновесного значения $\eta = \varphi(M,S) - \varphi_0(M,S)$. Знак (\rightarrow) обозначает движение катиона по направлению к электроду, знак (\leftarrow) – от электрода.

$$\vec{j}_{\text{рез}} = j_0 \left[e^{\left(\frac{-z_+ \alpha \eta F}{RT}\right)} - e^{\left(\frac{-z_+ (1-\alpha) \eta F}{RT}\right)} \right],$$

где $\vec{j}_{\text{рез}}$ – результирующая плотность тока по направлению к электроду ($\rightarrow M$) при отклонении η ; η – отклонение разности потенциалов от равновесного значения на поверхности электрода; j_0 – плотность тока обмена, когда электрод (M) находится в равновесии с электролитом (S) при разности потенциалов для поверхности раздела $\varphi_0(M,S)$; $e = 1.60219 \cdot 10^{-19}$ Кл (заряд протона); $z_+ = 2$ – величина заряда катиона; α – фактор симметрии или коэффициент переноса, обозначающий долю расстояния между двумя плоскостями, где локализовано переходное состояние; $F = 96485$ Кл·моль $^{-1}$ (число Фарадея); $R = 8.3145$ Дж·моль $^{-1}$ ·град $^{-1}$ (универсальная газовая постоянная); T – температура, К.

Когда отклонение η меньше 0.01 В, то экспоненту можно разложить в ряд, используя приближенное выражение $e^x \approx 1 + x$ и, пренебрегая высшими членами [3], получим:

$$\vec{j}_{\text{рез}} \approx -j_0 \eta \frac{zF}{RT}.$$

Если перенапряжение отрицательно (так что разность потенциалов более отрицательна, чем при равновесии), то поток катионов направлен к электроду. Если же перенапряжение положительно (стадия разряда электрода), то величина $\vec{j}_{\text{рез}}$ положительна, т.е. поток направлен от электрода ($\vec{J}_{\text{рез}} = \vec{j}_{\text{рез}}$):

$$\vec{j}_{\text{рез}} \approx j_0 \eta \frac{zF}{RT}.$$

Мы можем измерить только значение результирующего тока, который протекает через электрод при отклонении η , поэтому перейдём от плотности тока обмена к току обмена, для чего левую и правую части вышеуказанного уравнения умножим на площадь активной поверхности электрода S^A :

$$\vec{J}_{\text{рез}} S_{\text{ак}} \approx j_0 S^A \eta \frac{zF}{RT},$$

$$\vec{I}_{\text{рез}} \approx I_0 \eta \frac{zF}{RT},$$

где $\vec{I}_{\text{рез}}$ – результирующий ток по направлению от электрода ($\leftarrow M$) при отклонении η ; I_0 – ток обмена ($I_0 = j_0 S^A$), когда электрод (M) находится в равновесии с электролитом (S) при разности потенциалов для поверхности раздела $\varphi_0(M,S)$.

На полюсных выводах аккумулятора при отрицательной полуволне тестового сигнала (разряде) суммарное отклонение напряжения от равновесного значения будет равно

$$\Delta U^A = \eta^{(+)} - \eta^{(-)}.$$

Тогда

- на положительном электроде:

$$I(f_{\text{рез}}) \approx -I_0^{(+)} \eta^{(+)}(f_{\text{рез}}) \frac{zF}{RT};$$

$$\eta^{(+)}(f_{\text{рез}}) \approx -\frac{I(f_{\text{рез}}) RT}{I_0^{(+)} zF};$$

- на отрицательном электроде:

$$I(f_{\text{рез}}) \approx I_0^{(-)} \eta^{(-)}(f_{\text{рез}}) \frac{zF}{RT};$$

$$\eta^{(-)}(f_{\text{рез}}) \approx \frac{I(f_{\text{рез}}) RT}{I_0^{(-)} zF}.$$

Уравнение для суммарного отклонения напряжения на аккумуляторе будет иметь вид

$$\Delta U^A(f_{\text{рез}}) \approx -\frac{I(f_{\text{рез}}) RT}{I_0^{(+)} zF} - \frac{I(f_{\text{рез}}) RT}{I_0^{(-)} zF}.$$

Примем, что $I_0^{(+)} \approx I_0^{(-)} \approx I_0^A$ (ЛИМ).

Тогда

$$\Delta U^A(f_{\text{рез}}) \approx -\frac{2RT}{zF} \frac{I(f_{\text{рез}})}{I_0^A(\text{ЛИМ})},$$

и соответственно

$$I_0^A(\text{ЛИМ}) = \frac{2RT_{\text{изм}}}{z_+ F} \frac{I(f_{\text{рез}})}{\Delta U^A(f_{\text{рез}})}, \quad (3.1)$$

или

$$I_0^A(\text{лим}) = \frac{1}{n^A} \frac{2RT_{\text{изм}}}{z_+ F} \frac{I(f_{\text{рез}})}{\Delta U^{AB}(f_{\text{рез}})}; \quad (3.2)$$

где $T_{\text{изм}}$ – температура отрицательного вывода аккумулятора, К; n^A – число аккумуляторов в тестируемой батарее.

6. Рассчитать константу скорости переноса заряда Pb^{+2} по уравнению (4):

$$\bar{k}_v = \frac{I_0^A(\text{лим})}{Q_{\text{равн}}^{\text{расч}} e^{\frac{z_+ F}{RT_{\text{изм}}} (1-\alpha) \cdot 0.174 U_0^A}}, \quad (4)$$

$$Q_{\text{равн}}^{\text{расч}} = 3600 Q \cdot \frac{k_{\text{равн}}^k}{k_{\text{эвб}} \Theta} \cdot \frac{\text{SOC}}{100},$$

где $Q_{\text{равн}}^{\text{расч}}$ – расчётный суммарный электрический заряд активной поверхности электрода в равновесном состоянии, соответствующий новому аккумулятору с $Q_{\text{дост}} = Q_n$ при степени заряженности SOC , Кл; $k_{\text{равн}}^k$ – коэффициент пропорциональности между $Q_{\text{равн}}^{\text{расч}}$ и $Q_{\text{дост}}$; Q_n – назначенная ёмкость аккумулятора (батареи), А·ч; $\alpha = 0.5$; SOC – степень заряженности аккумулятора, %,

$$\text{SOC} = 100 \frac{U_0 - U_0^{\text{раз}}}{U_0^{\text{зар}} - U_0^{\text{раз}}};$$

$U_0^{\text{зар}}$ – напряжение разомкнутой цепи 100 % заряженного аккумулятора в равновесном состоянии, В; $U_0^{\text{раз}}$ – напряжение разомкнутой цепи 100 % разряженного аккумулятора в равновесном состоянии, В.

7. Рассчитать время $t_{Q_{\text{равн}}}$, в течение которого ток обмена $I_0^A(\text{лим})$ обеспечит перемещение электрического заряда активной поверхности электрода $Q_{\text{равн}}$ аккумулятора, по уравнению (5).

$$t_{Q_{\text{равн}}} = \frac{Q_{\text{равн}}}{I_0^A(\text{лим})} = \frac{Q_{\text{равн}}}{Q_{\text{равн}} \bar{k}_v e^{\frac{z_+ (1-\alpha) \Delta \phi_0 (MS) F}{RT_{\text{изм}}}}} = \frac{1}{\bar{k}_v e^{\frac{z_+ (1-\alpha) \Delta \phi_0 (MS) F}{RT_{\text{изм}}}}}, \quad (5)$$

$t_{Q_{\text{равн}}}$ – время, в течение которого ток обмена $I_0^A(\text{лим})$ обеспечит перемещение электрического

В равновесном состоянии на границе раздела электрод (M) – электролит (S) плотность тока обмена к электроду \bar{j}_0 равна плотности тока обмена от электрода \bar{j}_0 , т.е. результирующая плотность тока обмена равна нулю:

$$\bar{j}_0 = \bar{j}_0 = \bar{j}_{\text{рез}} = 0.$$

Плотность тока по направлению от электрода определяется зависимостью [3]

$$\bar{j}_0 = z_+ e \sigma \bar{k}_v e^{\frac{z_+ (1-\alpha) \Delta \phi_0 (MS) F}{RT}},$$

где σ – средняя плотность заряда на поверхности электрода, Кл/см²; $\phi_0(M, S)$ – разность потенциалов для поверхности раздела электрод (M) – электролит (S) в равновесном состоянии электрода, В.

Чтобы перейти от плотности тока обмена \bar{j}_0 к току обмена \bar{I}_0 , левую и правую части уравнения умножим на площадь активной поверхности электрода S^A .

Получаем уравнение для тока обмена на поверхности электрода, выраженное через электрический заряд, которым обладает активная поверхность электрода в равновесном состоянии:

$$\bar{I}_0 = Q_{\text{равн}} \bar{k}_v e^{\frac{z_+ (1-\alpha) \Delta \phi_0 (MS) F}{RT}},$$

где $Q_{\text{равн}} = z_+ e \sigma S^A$ – суммарный заряд активной поверхности электрода, Кл;

Условно примем, что $\bar{I}_0 \approx I_0^A(\text{лим})$ тогда

$$I_0^A(\text{лим}) = z_+ e \sigma S^A \bar{k}_v e^{\frac{z_+ (1-\alpha) \Delta \phi_0 (MS) F}{RT}},$$

или

$$I_0^A(\text{лим}) = Q_{\text{равн}} \bar{k}_v e^{\frac{z_+ (1-\alpha) \Delta \phi_0 (MS) F}{RT}},$$

заряда активной поверхности электрода $Q_{\text{равн}}$ аккумулятора.

8. Рассчитать суммарный электрический заряд активной поверхности электро-

да в равновесном состоянии $Q_{\text{равн}}$ (Кл) по уравнению (6)

$$Q_{\text{равн}} = I_0^A (\text{ЛИМ}) \cdot t_{Q_{\text{равн}}} = \frac{2RT_{\text{изм}}}{z_+ F} \cdot \frac{I(f_{\text{рез}})}{\Delta U^A(f_{\text{рез}})} \cdot \frac{1}{\bar{k}_v e^{\frac{z_+ F}{RT_{\text{изм}}}(1-\alpha)-0.174U_0^A}}, \quad (6)$$

где $Q_{\text{равн}}$ – полная внутренняя энергия атомов (вращательного и колебательного их движения) активной поверхности электрода, обладающего электрическим зарядом $Q_{\text{равн}}$ (Кл) в электростатическом поле E (В/см) при потенциале ϕ (В) и температуре T (К).

В свою очередь, назначенная ёмкость – это часть полной внутренней энергии, которой обладает активная поверхность электрода, и которую он способен отдать, совершая работу по перемещению зарядов z^+e в условиях и режимах, установленных изготовителем.

9. Рассчитать доступную ёмкость аккумулятора при температуре измерений двумя способами по приведённым ниже формулам (7) и (8).

1) по формуле (7) (упрощённый метод для экспресс оценки в полевых условиях)

$$Q_{\text{дост}}^T = k_{\text{дост}} Q_{\text{равн}}, \quad (7)$$

где: $k_{\text{дост}} = 0.145$ – коэффициент пропорциональности между $Q_{\text{дост}}^T$ и $Q_{\text{равн}}$;

2) по формуле (8)

$$Q_{\text{дост}}^T = \frac{I_p t_p}{3600}, \quad (8)$$

где I_p – ток разряда, А, t_p – продолжительность разряда, с.

Формула (8) получена решением уравнения (9) численным методом при заданном значении тока разряда и граничных условиях от начального (измеренного) U_0 (В) до конечного $U_{\text{кон}}$ (В) (установленного стандартом или ТУ значения для данного типа батареи), с дискретностью расчёта одна секунда, с использованием специализированной программы. Программа разработана специалистами ООО «АК Бустер» в среде разработки «Borland Delphi 7.0».

Продолжительность разряда t_p при токе разряда I_p равна числу расчётов по уравнению (9) от U_0 (В) до $U_{\text{кон}}$ (В) в секундах.

Уравнение (9) основано на результатах исследования, полученных ранее [4], а также на результатах исследований, которые проводились в 2012 г. в испытательной лаборатории ООО «АК Бустер».

$$U_p(t) = U_0(t) - \frac{4RT_{\text{изм}}}{z_+ F} \ln \frac{I_p}{I_0^A (\text{ЛИМ})(t)} + \frac{RT_{\text{изм}}}{z_+ F} \ln \left(1 - \frac{I_p}{k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{конц}} S_{\text{конц}}^A j_{\text{пред}}(t)} \right)^2 - I_p R_{\text{Ом}}^A(t), \quad (9)$$

$$\text{где } U_0(t) = U_0 - \left[U_0^{\text{зар}}(T_{\text{изм}}) - U_0^{\text{раз}}(T_{\text{изм}}) \right] \left(1 - \frac{k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{элх}} Q_{\text{равн}} - I_p t_p}{k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{элх}} Q_{\text{равн}}} \right);$$

$$I_0^A (\text{ЛИМ})(t) = S^A(t) \cdot j_0^A(t);$$

$$j_0^A(t) = ze\bar{\sigma}\bar{k}_v \cdot e^{\frac{z_+ F}{RT_{\text{изм}}}(1-\alpha)-0.174U_0(t)}; \quad S^A(t) = S^A - I_p t_p = k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{элх}} Q_{\text{равн}} - I_p t_p; \quad S^A \approx \frac{Q_{\text{равн}}}{ze\bar{\sigma}}.$$

$$j_{\text{пред}}(t) = \frac{z_+ FD}{\lambda} C_{M^+} = \frac{z_+ F \left(1.47 + \frac{0.155 \cdot 2k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{конц}} (k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{элх}} Q_{\text{равн}} - I_p t_p) 10^{-5}}{8.43 z F k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{конц}} k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{элх}} Q_{\text{равн}}} \right)}{\lambda} \cdot \frac{2k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{конц}} (k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{элх}} Q_{\text{равн}} - I_p t_p)}{8.43 z F k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{конц}} k_{Q_{\text{равн}}}^{\text{элх}} Q_{\text{равн}}},$$

$$D = (1.47 + 1.155 C_{M^+}) \cdot 10^{-5} \quad [4]; \quad C_{M^+} = \frac{2k_{Q_{равн}}^{конц} (k_{Q_{равн}}^{элх} Q_{равн} - I_p t_p)}{0.843 z F k_{Q_{равн}}^{конц} k_{Q_{равн}}^{элх} Q_{равн}}$$

$$R_{Ом}^A(t) = R_{Ом}^A \left\{ \frac{1 + 2 \left(1 - \frac{U_0(T_{изм}) - U_0^{раз}(T_{изм})}{k_{SOC}} + \frac{I_p t_p}{k_{Q_{равн}}^{элх} Q_{равн}} \right)^4}{1 + 2 \left(1 - \frac{U_0(T_{изм}) - U_0^{раз}(T_{изм})}{k_{SOC}} \right)^4} \right\};$$

где $R_{Ом}^A = \frac{\Delta U^A(f_{рез})}{I(f_{рез})}$, когда перенапряжение

$\Delta U(f_{рез})$ на выводах аккумулятора не более 20 мВ;
 $k_{SOC} = U_0^{зар}(T_{изм}) - U_0^{раз}(T_{изм})$.

$U_p(t)$ – расчётное значение напряжения на выводах аккумулятора при разряде, в момент времени t , В; $U_0(t)$ – расчётное значение напряжения разомкнутой цепи аккумулятора в равновесном состоянии в момент времени t , В; $j_{пред}(t)$ – расчётное значение предельной плотности тока в момент времени t , А/см²; $R_{Ом}^A$ – измеренное значение омической составляющей внутреннего сопротивления аккумулятора, Ом; $R_{Ом}^A(t)$ – расчётное значение омической составляющей внутреннего сопротивления аккумулятора при разряде в момент времени t , Ом; k_{SOC} – коэффициент пропорциональности степени заряженности аккумулятора, В; $\lambda = 0.5$ – типичная величина диффузионного слоя Нернста [2], мм; S^A – расчётная эквивалентная площадь активной поверхности электрода, соответствующая суммарному электрическому заряду $Q_{равн}$ (Кл), в момент времени t , в равновесном состоянии электрохимической системы, см²; $S^A(t)$ – расчётная эквивалентная площадь активной поверхности электрода, соответствующая суммарному электрическому заряду $Q_{равн}$ (Кл) в момент времени t , при разряде током I_p , см²; \bar{k}_v – константа скорости переноса заряда Pb⁺²; $k_{Q_{равн}}^{элх}$, $k_{Q_{равн}}^{конц}$ – коэффициенты пересчёта эквивалентной площади активной поверхности электрода S^A в момент времени t , с учётом электрохимического и концентрационного перенапряжения соответственно, при токе разряда I_p (допускаем, что суммарный электрический заряд электрода расположен в виде монослоя на ак-

тивной поверхности электрода, см²/Кл, истинная поверхность электрода составляет примерно 10⁴ см² в одном кубическом сантиметре активной массы [5]).

Расчёт доступной ёмкости аккумулятора (батареи) при температуре электролита 23°C как по формуле (7), так и уравнению (9) был экспериментально апробирован на двух батареях типа 6СТ56 при различной степени их заряженности и на двух батареях 6СТ140. Результаты апробирования приведены в таблице.

Как видно из таблицы, погрешность расчётных значений в сравнении с измеренными величинами составляет:

для батарей типа 6СТ56:

относительная погрешность:

- по формуле (7): среднее значение +4.6, максимальное +39.5÷-7.0, минимальное 0.0%;

- по уравнению (9): среднее значение -4.7, максимальное -27.2÷+6.7, минимальное 0.0%;

погрешность, приведённая к назначенной ёмкости батареи:

- по формуле (7): среднее значение +0.98, максимальное -6.3÷+5.6, минимальное 0.0%;

- по уравнению (9): среднее значение -0.62, максимальное -6.4÷+4.7, минимальное 0.0%.

для батарей типа 6СТ140:

относительная погрешность:

- по формуле (7): среднее значение -1.2, максимальное +2.1÷-4.5%;

- по уравнению (9): среднее значение -5.2, максимальное -3.5÷-6.9%;

погрешность, приведённая к назначенной ёмкости батареи:

- по формуле (7): среднее значение -1.2, максимальное -3.3÷-6.8%;

Результаты апробирования

		Результаты измерений					Результаты расчёта					
АКБ	НРЦ АКБ, В	Отклонение $\eta(f)_{рез}$ на АКБ, В	$I(f)_{рез}$ А	Фактическая 20-часовая ёмкость при 20°C, С _{20ф} , А·ч	Степень заряженности, %		Расчётная 20-часовая ёмкость при 20°C, С _{20ф} , А·ч		Относительная погрешность расчёта, %		Приведённая погрешность расчёта к назначенной ёмкости батареи, %	
					Факт.	Расчёт.	по формуле (7)	по уравнению (9)	по формуле (7)	по уравнению (9)	по формуле (7)	по уравнению (9)
№1 6СТ56	12.90	0.0070	1.270	52.6	94	50	54	-4.9	2.1	-4.6	1.9	
	12.75	0.0071	1.400	41.4	75	42	43	1.9	4.1	1.4	3.0	
	12.52	0.0070	1.250	30.2	55	30	27	0.4	-10.9	0.2	-5.9	
	12.3	0.0069	1.176	19.0	34	19	15	-1.3	-18.9	-0.4	-6.4	
	12.09	0.0069	0.914	7.8	14	8	6	0.2	-27.2	0.0	-3.8	
	11.94	0.0072	0.639	0.0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
№2 6СТ56	12.84	0.0071	1.390	50.4	88	47	50	-7.0	-0.8	-6.3	-0.8	
	12.73	0.0071	1.410	39.2	71	41	42	5.3	6.7	3.7	4.7	
	12.53	0.0070	1.310	28.0	51	31	28	9.4	-1.0	4.7	-0.5	
	12.30	0.0070	1.150	16.8	30	19	15	11.6	-9.7	3.5	-2.9	
	12.09	0.0069	0.870	5.6	10	8	6	39.5	-1.0	4.0	-0.1	
	12.01	0.0069	0.592	0.0	0	3	2	0.0	0.0	5.6	3.2	
6СТ140	12.96	0.0070	1.840	130.9	94	134	126	2.1	-3.5	1.9	-3.3	
	12.95	0.0069	2.075	137.4	99	131	128	-4.5	-6.9	-4.4	-6.8	

- по уравнению (9): среднее значение -5.0 , максимальное $-6.4 \div +4.7\%$.

Данные величины погрешности измерений являются достаточно достоверными для целей предлагаемого метода оперативной диагностики, так как данный метод даёт возможность:

- оперативно оценить состояния батареи при её эксплуатации, не выполняя непосредственно процесс разряда этого аккумулятора (батареи) в течение нескольких секунд;

- принять обоснованное решение о состоянии и возможности дальнейшего применения аккумулятора (батареи) по назначению.

ВЫВОДЫ

1. Способ измерения доступной разрядной ёмкости $Q_{\text{дост}}$ аккумулятора заключается в одновременном измерении не одноимённых электрических параметров аккумулятора (батареи) (U_0 , $T_{\text{изм}}$, $I(f_{\text{рез}})$, $\Delta U^A(f_{\text{рез}})$) и определении зависимости между ними $Q_{\text{равн}} = f(U_0, T_{\text{изм}}, I(f_{\text{рез}}), \Delta U^A(f_{\text{рез}}))$.

При этом измерение среднеквадратичных значений (г.м.с.) амплитуд тестового сигнала (переменного тока $I(f_{\text{рез}})$) и среднеквадратичного значения (г.м.с.) величины отклонения переменного напряжения $\Delta U^A(f_{\text{рез}})$ производится в диапазоне резонансной частоты $f_{\text{рез}}$, когда импеданс Z (пол-

ное внутреннее сопротивление) свинцового аккумулятора по переменному току приблизительно равен омическому сопротивлению $R_{\text{ом}}^A$.

2. Расчёт доступной ёмкости $Q_{\text{дост}}$ проводится непосредственно из параметра отвечающего за разрядную ёмкость аккумулятора (батареи) – суммарного электрического заряда $Q_{\text{равн}}$ активной поверхности электрода $Q_{\text{равн}} = f(U_0, T_{\text{изм}}, I(f_{\text{рез}}), \Delta U^A(f_{\text{рез}}))$.

Таким образом, описанный метод оперативной диагностики доступной ёмкости свинцовых аккумуляторов (батареи) позволяет произвести расчёт доступной разрядной ёмкости $Q_{\text{дост}}$ аккумулятора (батареи), не выполняя непосредственно процесс разряда этого аккумулятора (батареи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухотин А. М. Справочник по электрохимии. Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1981.
2. Дасоян М. А., Азуф И. А.. Основы расчёта конструирования и технологии производства свинцовых аккумуляторов. Л. : Энергия, Ленингр. отд-ние, 1978.
3. Эткинс П. Физическая химия: в 2 т. М. : МИР, 1980.
4. Алёшкин А. А., Саратов С. В. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики : материалы VII Междунар. конф. Саратов. : Изд-во Саратов. ун-та, 2008. С. 14–35.
5. Дасоян М. А., Азуф И. А. Современная теория свинцового аккумулятора. Л. : Энергия, Ленингр. отд-ние, 1975.