

М.А. Беда, Н.Е. Житник, В.Н. Лесничий, С.В. Плаксин

**КОМПЬЮТЕРНАЯ ОБРАБОТКА
ХРОНОПОТЕНЦИОГРАММ ДЛЯ КОНТРОЛЯ
ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА В ХИМИЧЕСКОМ
ИСТОЧНИКЕ ТОКА**

Аннотация. Предложена методика компьютерной обработки хронопотенциограмм, отображающих реакцию химического источника тока (ХИТ) на токовый импульс. Данная методика отработана на примере определения такого важного кинетического параметра электрохимического процесса, как ток обмена, знание которого позволяет контролировать динамику электрохимического процесса и осуществлять управление режимами работы ХИТ адекватно его энергетическому состоянию.

Ключевые слова: химический источник тока, хронопотенциограмма, компьютерная обработка, плотность тока обмена

Введение

Контроль состояния химического источника тока (ХИТ), основанный на регистрации реакции ХИТ на импульс тока в виде хронопотенциограмм (ХПГ) [1,2], дает возможность путем анализа ХПГ выделить ряд информационных параметров, характеризующих текущее состояние ХИТ [3]. С целью реализации адаптивного режима зарядки разработан метод многопараметрического контроля состояния ХИТ [4]. Для управления режимом используются информационные параметры, характеризующие кинетику протекающего в ХИТ электрохимического процесса [5]. Вместе с тем компьютерная обработка импульсных сигналов позволяет определить кинетические параметры, дополняющие информацию о процессе в ХИТ, но прямые приборные измерения которых затруднительны либо невозможны. К ним относятся, например, такой параметр, как плотность тока обмена, характеризующая скорость протекания электрохимической реакции в ХИТ. Этот параметр дает дополнительную информацию о свойствах активных материалов, а следовательно, об энергетических возможностях химического источника тока в целом. С практической точки

зрения знание этого кинетического параметра позволяет контролировать динамику электрохимического процесса и осуществлять управление режимами работы ХИТ адекватно его энергетическому состоянию. Это и определяет актуальность работ в данной предметной области.

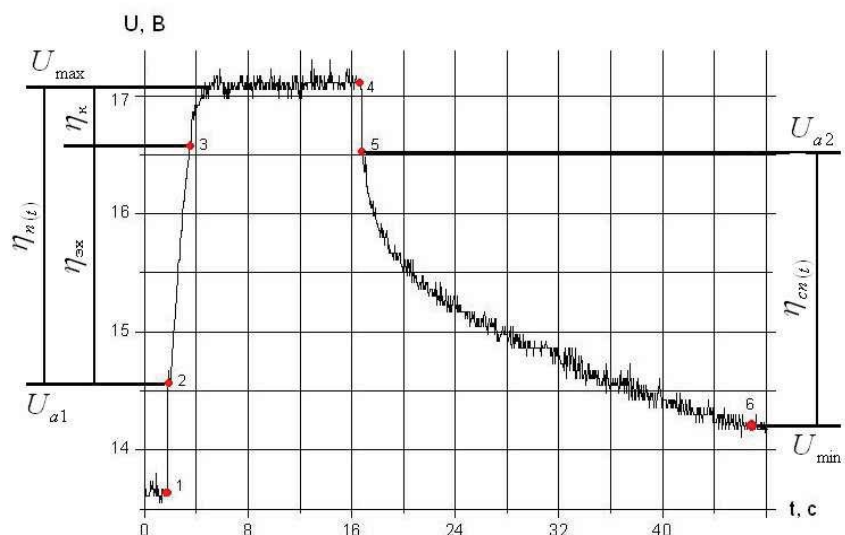
Цель настоящей работы – разработка методики компьютерной обработки хронопотенциограмм химического источника тока для определения кинетических параметров протекающего в нем электрохимического процесса.

1 Методика компьютерной обработки хронопотенциограмм

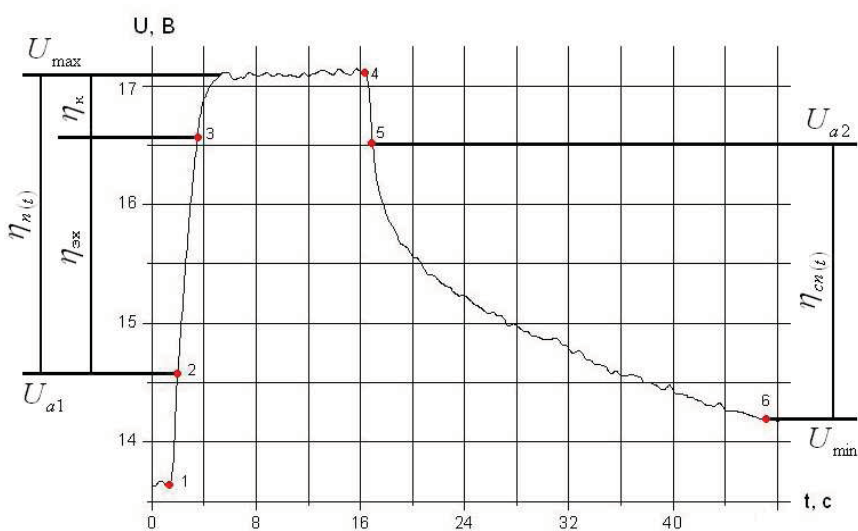
Реакция химического источника тока на импульс тока постоянной величины как функция напряжения от времени содержит информацию о кинетике протекающего в ХИТ электрохимического процесса и регистрируется в форме хронопотенциограммы, реальный вид которой изображен на рис.1.а.

Здесь же приведены обозначения используемых для расчета параметров. Для компьютерной обработки хронопотенциограмм необходимо знание координат точек, ограничивающих участки ХПГ, отображающие соответствующие стадии прохождения электрохимического процесса, а также промежуточных точек, расположенных на определенных участках ХПГ с целью изучения закономерностей протекания процесса и их влияния на параметры химического источника тока.

Как видно из рисунка, обработка ХПГ затруднена наличием на ней шумов как электрохимической природы, сопровождающих процессы в ХИТ, так и вносимых измерительной аппаратурой. Для автоматизации определения координат точек ХПГ и по их значениям – информационных параметров процесса в ХИТ нами разработан метод математической обработки хронопотенциограмм в среде Mathcad с целью выделения полезного сигнала из шумов [5], суть которого состоит в сглаживании ХПГ двумя различными фильтрами: medsmooth – с помощью скользящей медианы и ksmooth – с использованием гауссова ядра. Использование функций сглаживания позволяет выделить необходимые для расчета точки на ХПГ и вычислить их координаты (рис. 1.б).



а)



б)

Рисунок 1 - ХПГ свинцово-кислотной аккумуляторной батареи: а – до сглаживания; б – сглаженная фильтром ksmooth

Хронопотенциограмма описывается уравнением [6, стр. 183, 236, 255], которое применительно к химическому источнику тока имеет вид:

$$U(t) = U_{\text{р.ц.}} \pm \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \lg \frac{i}{i_0} + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \lg \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \quad (1)$$

где $U_{\text{р.ц.}}$ - напряжение разомкнутой цепи; i - величина тока, протекающего через ХИТ; i_0 - плотность тока обмена на границе раздела электрод-электролит; t - время протекания процесса; τ - переходное время; α - коэффициент переноса; n - количество зарядов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; R - универсаль-

ная газовая постоянная; F - число Фарадея; знак (\pm) соответствует анодному и катодному процессу, T - значение температуры по шкале Кельвина.

Поскольку ХПГ описывает участок поляризации, или перенапряжения, то в (1) заменяем обозначение $U(t)$ на $\eta_{(t)}$ и строим ХПГ в

координатах $\eta_{(t)} - \lg\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right)$, или для простоты обозначений $\eta_{(t)} - Y$,

где $Y = \lg\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right)$.

Величину тока обмена определяли по отрезку, отсекаемому на оси перенапряжения поляризации при $Y = 0$.

Как известно, количественной характеристикой скорости электрохимической реакции является плотность тока обмена при определенном значении перенапряжения, которое, в общем случае, зависит от особенностей протекания различных стадий электрохимического процесса. Нами определялись указанные параметры на стадиях электрохимической η_s и концентрационной поляризации η_k , а также на спаде напряжения поляризации $\eta_{сн}$ после снятия импульса.

Для расчета определялись координаты точек 2 и 5 (см. рис. 1), соответственно отображающие значения падения напряжения на активном внутреннем сопротивлении ХИТ U_{a1} в момент подачи импульса на ХИТ и падения напряжения на активном сопротивлении ХИТ U_{a2} в момент снятия импульса. Определялись также максимальное значение напряжения поляризации U_{max} при подаче импульса и минимальное значение напряжения спада U_{min} после снятия импульса.

Электрохимический процесс в ХИТ при его зарядке сопровождается выравниванием потенциала по толщине активных масс электродов, которое в первом приближении можно рассматривать как зарядка (а при снятии импульса как разряд) объемно-пористого конденсатора через сопротивление электролита в порах активных масс. Исходя из этих представлений, в своих расчетах для описания напряжения поляризации мы использовали выражение для переднего фронта импульса в виде:

$$\eta_{\text{п}(t)} = (U_{\text{max}} - U_{\text{a1}}) \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (2)$$

а для описания спада напряжения – выражение для заднего фронта импульса в виде:

$$\eta_{\text{сп}(t)} = (U_{\text{a2}} - U_{\text{min}}) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3)$$

Соответственно временные выражения для поляризации и спада имели вид:

$$-\frac{t}{\tau} = \ln \left(\frac{U_{\text{max}} - \eta_{\text{п}(t)}}{U_{\text{max}} - U_{\text{a1}}} \right) \quad (4)$$

$$-\frac{t}{\tau} = \ln \left(\frac{\eta_{\text{сп}(t)} - U_{\text{min}}}{U_{\text{a2}} - U_{\text{min}}} \right) \quad (5)$$

Расчеты осуществлялись по алгоритму, представленному на рис.2.



Рисунок 2 - Алгоритм расчета кинетических параметров электрохимического процесса в ХИТ

Порядок выполнения операций по алгоритму:

1. считывание измеренной хронопотенциограммы из текстового файла и преобразование данных для последующей обработки;

2. сглаживание полученных данных и нахождение времени и величины падения напряжения на активном сопротивлении на фрон-

те и спаде импульса по точкам 2 и 5, а также значений величин U_{\max} и U_{\min} по методике [5] (рис.1);

3. расчет значений $\frac{t}{\tau}$ для фронта и спада импульса;

4. расчет значений $Y_{(t)} = \lg\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right)$ и построение зависимости

перенапряжения η_n и $\eta_{\text{сп}}$ от функции $Y_{(t)}$, используя соотношение

$$\frac{\eta_{(t)}}{Y_{(t)}} = \frac{k}{\alpha \cdot n}, \text{ где } k = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F} = 0,059V, \alpha = 0,5;$$

5. нахождение электрохимической поляризации η_s для фронта и напряжения спада импульса из зависимости $\eta - Y_{(t)}$ по пресечению касательной с функцией $Y_{(t)}$; значению η_s будет соответствовать точка пересечения в $Y_{(t)} = 0$;

6. расчет изменения тока обмена i_0 для фронта и спада осуществляется по формуле: $\eta_{s(t)} = \frac{k}{\alpha \cdot n} \cdot \lg \frac{i}{i_{0(t)}}$, откуда $i_{0(t)} = 10^{\lg(i)-z}$, где

$$z = \frac{n \cdot \alpha \cdot \eta_{s(t)}}{k}, i - \text{величина тока подаваемого импульса, А};$$

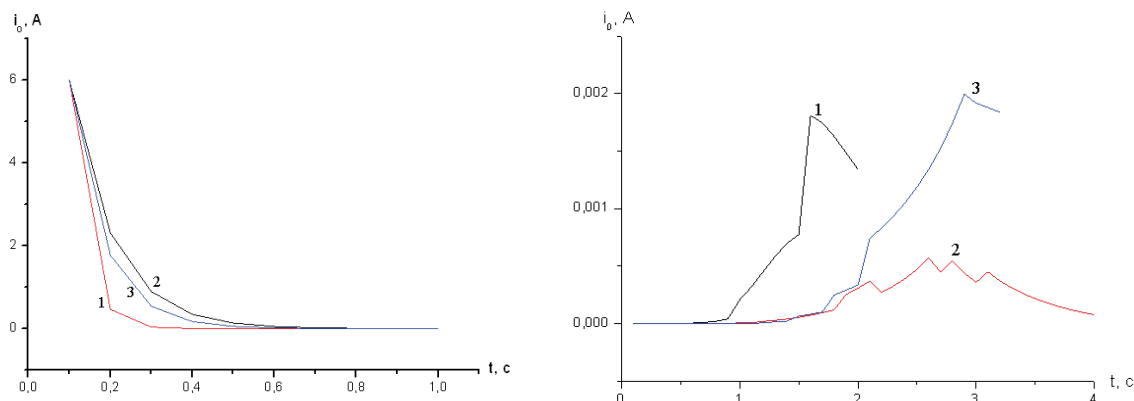
7. запись полученных результатов в файлы.

Для определения значения плотности тока обмена нужно величину тока обмена разделить на площадь реагирующей поверхности.

Результаты и их обсуждение

Предлагаемая методика использовалась для обработки хронопотенциограмм различных химических источников тока. Хронопотенциограмма снималась с помощью электронного самописца Velleman PCSU1000 и производилась запись данных в текстовый файл. В качестве примера приведены результаты обработки ХПГ трех однотипных свинцово - кислотных аккумуляторных батарей 6СТ-60А3, имеющих различную степень заряженности, т.е. отличающихся значениями фактической ёмкости, выраженной в ампер-часах и являющейся основной энергетической характеристикой ХИТ. Аккумуляторная батарея (АБ) 1 имела емкость 60 А·ч, т.е. номинальную паспортную величину, а ёмкости АБ 2 и АБ 3 составляли 56 А·ч и 43 А·ч соответственно.

Полученные в результате обработки ХПГ этих АБ графики временной зависимости тока обмена изображены на рис.3, соответственно, при подаче на АБ токового импульса (а) и после снятия с АБ токового импульса (б).



а) при подаче импульса тока б) при снятии импульса тока

Рисунок 3 - Зависимость тока обмена от времени

Как видно из приведенных графиков, ток обмена зависит от энергетического состояния ХИТ. Известно, что плотность тока обмена зависит от структуры, электронного строения активного материала, в частности, активных масс электродов ХИТ, концентрации и природы реагирующих частиц в активной зоне. Таким образом, полученные результаты подтверждают прямую зависимость значений исследуемого кинетического параметра от активности материалов, которая, в конечном итоге, определяет энергоёмкость химического источника тока.

Выводы

Разработана методика компьютерной обработки хронопотенциограмм химического источника тока, позволяющая определить такой важный кинетический параметр протекающего в ХИТ процесса, как плотность тока обмена. Методика использовалась для обработки ХПГ свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, имеющих различную ёмкость (в ампер-часах), которая является одной из основных энергетических характеристик ХИТ. Полученные результаты показали прямую зависимость значений определяемого кинетического параметра процесса от энергетических параметров ХИТ, что позволяет использовать этот параметр для контроля состояния химического источника тока по динамике протекающего в нем процесса, а также оценивать энергетические возможности активных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сиденко С.В. Диагностирование аккумуляторов энергоустановок летательных аппаратов импульсным током / С.В. Сиденко, К.В. Безручко, А.О. Давидов // Вісник Дніпропетровського університету: серія «Ракетно-космічна техніка». – 2007. – №9/2. – С. 126-132.
2. Дзензерский В.А. Контроль состояния стартерных свинцовых аккумуляторов хронопотенциометрическим методом / В.А. Дзензерский, Н.Е. Житник, С.В. Плаксин, И.И. Соколовский // Електротехніка та електроенергетика. – 2005. – № 1. – С. 13-18.
3. Житник Н.Е. Информационные параметры для реализации адаптивной зарядки вторичных химических источников тока / Н.Е. Житник, Ю.Л. Миропольский, С.В. Плаксин, Л.М. Погорелая и др.// Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2008. – № 5(77). – С. 40-42. 4. Дзензерский В.А., Метод многопараметрического контроля адаптивной зарядки вторичных химических источников тока / В.А. Дзензерский., Н.Е. Житник, С.В. Плаксин, Л.М. Погорелая, Ю.А. Ткаченко// Электроника и связь. – 2010. – №2. – С. 51-56.
5. Дзензерский В.А. Автоматизированная диагностика химических источников тока / В.А. Дзензерский, М.А. Беда, Н.Е. Житник, В.Н. Лесничий, С.В. Плаксин, Ю.А. Ткаченко// Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2011. – № 1. – (в печати)
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 857 с.