

Rezime:

Krivulja pražnjenja ćelija (baterija) definisana je kao niz uređenih parova: napon pražnjenja, V_i vs vreme, $t_i = t_{i-1} + \Delta t$ ili vreme, t_i vs napon pražnjenja, V_i , gde je $U_0 > V_i > V$ krajnje. Pored snimanja eksperimentalnih podataka za pražnjenje, potrebno je snimati i relaksaciju ćelije (baterije) posle pražnjenja. Postupak izračunate krivulje pražnjenja (PIKP) razvijen je da pojednostavi merenja i unapredi karakterizaciju ćelija (baterija) u istraživanju, razvoju, proizvodnji i eksploataciji. PIKP se primenjuje za: kvalifikovanje baterije za određenu primenu, prijemni test i periodična ispitivanja tokom eksploatacije. Za demonstraciju PIKP korišćeni su podaci za pražnjenje alkalnog elementa LR 20-VARTA kroz otpor 10Ω , na sobnoj temperaturi. Izračunavanja su izvedena programom *Symphony* na IBM personalnom računaru.

Ključne reči: galvanska ćelija, krivulja pražnjenja, krivulja relaksacije, energetske bilans, polarizacija ćelije.

CELL/BATTERY TESTING BY THE CALCULATED DISCHARGE
CURVE METHOD

Summary:

The discharge curve of a cell/battery was defined either as a set of ordered pairs: voltage, V_i vs time, $t_i = t_{i-1} + \Delta t$ or time, t_i vs discharge voltage, V_i , where $U_0 > V_i > V$ cutoff. In addition to the experimental measured discharge curve, the cell relaxation curve needs to be monitored. The Calculated Discharge Curve Method (CDCM) was developed to improve cell/battery monitoring as well as its characterization. The CDCM may be used for type qualification, product acceptance, and periodical test during service. The Algorithm procedure was presented. The Alkaline manganese cell LR 20-VARTA, load 10Ω , at ambient temperature, was used for the CDCM demonstration. The mathematical calculations were conducted on an IBM personal computer using the *Symphony* software.

Key words: galvanic cell, discharge curve, relaxation curve, energy balance, cell overvoltage.

Uvod

Terminologija za elektrohemijske izvore energije (EIE) nije ujednačena i pored nastojanja Međunarodne elektrotehničke komisije (IEC) i Jugoslovenske elektrotehničke koordinacione komisije Saveznog zavoda za standardizaciju. U

ovom radu termin EIE označava ćeliju ili bateriju. Baterija je redni, paralelni ili kombinovani slog ćelija.

Ispitivanja EIE izvode se u istraživanju, razvoju, proizvodnji i eksploataciji. Svrha ispitivanja definisana je programima istraživanja i razvoja, proizvodnje, kao i međunarodnim, nacionalnim i stan-

dardima korisnika EIE [7]. Postupak izračunate krivulje pražnjenja (PIKP) razvijen je sa ciljem [8–11, 14, 17] da se ispitivanje EIE izvodi matematičkom obradom podataka izmerenih u ispitivanjima i eksploataciji EIE. Eksploatacija pojedinačnog EIE započinje njegovim sklapanjem u proizvodnji i traje do gubitka sposobnosti za zahtevano napajanje. Tokom eksploatacije EIE je u stanju mirovanja, pražnjenja ili punjenja.

U razvoju postupka izračunate krive pražnjenja (PIKP) izvedene su uspešne provere ovog postupka podacima iz izvedenih [8–11, 14, 17] i objavljenih ispitivanja ćelija (baterija) u pražnjenju i punjenju [4–6, 13, 16].

Upotrebljivost izvesne ćelije (baterije) za napajanje određenog potrošača (interval radnog napona i trajanje) i u poznatim uslovima (temperatura i pritisak okoline, intenzitet odvođenja toplote i eventualnih gasovitih nusprodukata tokom eksploatacije, i dr.) zavisi od hemijskog sastava i konstrukcije EIE, uslova dopunjavanja (punjenja) pražnjenja, ali i od stanja EIE. Bilo da su u upotrebi ili ne, EIE menjaju svoje karakteristike tokom vremena, pa se u stručnoj literaturi eksploatacioni vek naziva i „životom“ EIE. Karakterizacija pojedinačne ćelije (baterije) izvodljiva je ukoliko se poznaju i prate skupovi parametara i promenljivih veličina tokom njenog života. Za dovoljno kvalitetnu proizvodnju istotipnog skupa EIE, karakterizacija reprezentativnog uzorka može da se pripiše pojedinačnom uzorku. Preporučljivo je da se parametri i promenljive veličine klasifikuju kao spoljašnje veličine (vreme, temperatura i pritisak, mehanički i drugi stresovi), veličine za tehnički opis ćelija (elektrode i elektrolit, konstrukcioni materijali, geometrija i dr.) i eksploatacione karakteristike izvora.

Tehnike ispitivanja EIE dele se prema načinu pobude elektrohemijskog sistema i odgovora na pobude. Pobude su: procesi u mirovanju, pražnjenje (pasivno kroz omski otpor) ili aktivno (programiranom strujom ili naponom), punjenje, dopunjavanje, procesi u prelazu ćelije iz pobuđenog u ravnotežno stanje, tj. relaksacije i pobude sa malim odstupanjima od ravnotežnog stanja elektrohemijskog sistema (impulsne tehnike jednosmernim ili naizmeničnim strujnim opterećenjima).

Pražnjenje kroz konstantni ili promenljivi otpor, kada EIE radi kao galvanska ćelija (baterija), koja za savlađivanje unutrašnjeg otpora troši deo konverzijom oslobodene hemijske energije, naziva se pasivnim opterećenjem. Promenom otpora pražnjenja, u zavisnosti od vremena, snimaju se polarizacione krivulje: napon vs struja, što je nova i neispitana tehnika.

Pražnjenje konstantnom, ili od vremena zavisnom strujom (naponom), kao aktivno opterećenje (za spontani proces) izvodi se generatorima struje (napona). Uređaji su vrlo složeni i skupi. Istovremeno, programiranom strujom ili naponom, ispitivanom sistemu saopštava se izvesna energija. Tako, u energetski bilans EIE ulazi ova energija i promena entalpije.

Razlika između pražnjenja pod aktivnim i pasivnim opterećenjem (elektroliza galvanske ćelije) nije detaljno izučena, jer za pražnjenje kroz otpor nije razvijen matematički model.

U ispitivanju EIE koriste se instrumenti za merenje napona – struje, količine elektriciteta, razvijene toplote, vodljivosti elektrolita, impedanse i kompleksne impedanse ćelije, promene unutrašnjeg otpora jednosmernoj struji (specifičnim promenama opterećenja), temperatura zidova ćelije i elektrolita, razvoja

nja gasova i sl. Merenja i registrovanje podataka u vremenu izvode se ručno (sa malom učestanošću) ili mikroprocesorima kontrolisanim akvizicionim sistemima (sa velikom učestanošću). Validni podaci ovih merenja potpuno karakterišu ćeliju (bateriju) kao elektrohemijski sistem. Kalorimetri i mikrokolorimetri nalaze veliku primenu u termodinamičkim ispitivanjima ćelija (baterija) [1, 3, 15]. Posebnu primenu nalazi mikrokolorimetrija u atestiranju baterija za specijalne namene [7, 12].

Za osnovna ispitivanja EIE algoritmom PIKP dovoljna su snimanja: početnog napona otvorenog kola, napona pražnjenja i krajnjeg napona otvorenog kola. Algoritam PIKP obrađuje podatke snimljene i svim drugim tehnikama, posebno za definisanje zavisnosti eksploatacionih karakteristika o temperaturi, opterećenju i dr., kao i ispitivanja periodičnih i pražnjenja u ciklusima.

Obrada izmerenih podataka PIKP

PIKP definiše pražnjenje kao proces od početnog napona otvorenog kola, preko napona pražnjenja i relaksacije do krajnjeg napona otvorenog kola. Ovaj ukupni tok pražnjenja prikazuje se krivuljom pražnjenja i krivuljom relaksacije [17].

Krivulja pražnjenja i relaksacije

Krivulja pražnjenja i relaksacije je niz:

$$\begin{aligned} U_0 > V_0 > V_{i=1} > V_i > V_{i=n} \geq \\ U_0/2 < V_{0,n} < U_{r=1} < U_{r-2} < \\ < U_{r-1} < U_r = U_n \end{aligned} \quad (1)$$

gde simboli U označavaju napone otvorenog kola, V_i napone pražnjenja i U_r relaksacije. Indeksi odgovaraju toku vremena pražnjenja: $t_{\text{početno}} = t_0 < t_{i=1} < t_i < t_{i=n} = t_{\text{krajnje}}$, $i = 1 \dots n$, odnosno relaksacije: $t_n = t_{r,0} < t_{r=1} < t_{r-2} < t_{r-1} < t_r$, $r = 1 \dots r$. Trajanje relaksacije određeno je dovoljno malom promenom napona otvorenog kola ($\Delta U_r = U_r - U_{r-1}$, $\Delta U_r \rightarrow 0$) za dva uzastopna merenja.

Pad napona pri uključenju kola pražnjenja ($U_0 - V_0 = \eta_{\text{ohm},0}$) i skok napona po isključenju kola ($V_{0,n} - V_n = \eta_{\text{ohm},n}$) određuju omske komponente početnog i krajnjeg unutrašnjeg otpora EIE, koje ne zavise od intenziteta opterećenja.

Krivulja pražnjenja u prostoru

Za potrebe korisnika, ćelija (baterija) može biti karakterisana generisanim kapacitetom, energijom i snagom u zadatim uslovima [12]. Analogno tome, ćelija (baterija) može da bude karakterisana strujom i naponom tokom vremena [7], veličinama iz kojih se izračunavaju kapacitet i energija saopštena potrošaču.

PIKP definiše krivulju pražnjenja u prostoru vreme–struja–napon. Analogne veličine ove tri promenljive digitalizuju se po koraku vremena (Δt), napona (ΔV) ili struje (ΔI), i predstavljaju nizom parova napon vs vreme ili struja vs vreme. Ovi nizovi projekcije su prostorne krivulje pražnjenja na koordinatne ravni vreme–napon i vreme–struja, respektivno. Projekcija prostorne krivulje pražnjenja na koordinatnu ravan struja–napon, u elektrohemijskim ispitivanjima poznata je kao polarizaciona krivulja [7, 12, 18] galvanske ćelije, koja se snima u standardizovanim uslovima. Polarizacione krivulje za konstantna opterećenja su prave i to paralelne sa osom napona za konstan-

tnu struju, paralelne sa osom struje za konstantni napon, odnosno, napon je linearno zavisian od struje za konstantni otpor pražnjenja $I_t = V_t/R1$, gde je $R1$ (Ω) otpor pražnjenja. Za linearne i nelinearne promene otpora, struje i napona pražnjenja u vremenu, polarizacione krivulje pokazuju nelinearne promene napona, odnosno polarizacije po struji.

Kapacitet EIE je površina omeđena krivuljom struje ($I_0 > I_i > I_n$) i vremenom ($t_0 < t_i < t_n$) na ravni vreme-struja. Energija saopštena potrošaču je zapremina omeđena odozdo ravnom površinom kapaciteta u koordinatnoj ravni $I = 0$, i odozgo krivom površi u kojoj leži krivulja pražnjenja V_t vs t .

PIKP energiju unutrašnjih gubitaka ćelije definiše u prostoru kao zapreminu iznad površine kapaciteta omeđenom, odozdo, krivom površi u kojoj leži krivulja pražnjenja V_t vs t (kinetički put pražnjenja) i, odozgo, krivom površi u kojoj leži krivulja promene napona otvorenih kola U_t vs t (termodinamički put pražnjenja).

Algoritam PIKP

Algoritam PIKP, kao skup programskih instrukcija za obradu eksperimentalnih podataka u ispitivanju EIE, razvijan je u zaključku [2, str. 40]: „Merenje napona otvorenog kola u neprekidnom pražnjenju (za izračunavanje unutrašnjeg otpora EIE) nije moguće, a kratkotrajno prekidanje pražnjenja vodi ka nedopustivim greškama zbog inertnosti polarizacionih procesa“. Znači, napon otvorenog kola pouzdano je merljiv nakon dovoljno duge relaksacije posle pražnjenja (punjenja) ćelije. Za izračunavanje merljivih napona pražnjenja i nemerljivih napona

otvorenog kola tokom pražnjenja, algoritmu PIKP je na raspolaganju merljivi niz:

$$U_0 > V_{j=1} > V_j > V_{j=m} \geq V_n = V_{\text{krajnje}} < U_{r=1} < U_r = U_n \quad (2)$$

$j = 1 \dots m$, koji može da bude identičan nizu ($V_{i=1} = V_{j=1}$, $V_i = V_j$, $V_m = V_n$, $m = n$), ili je deo niza ($V_{i=1} > V_{j=1}$, $V_{j=m} \leq V_{i=n}$ i $U_m \geq U_n$, $m < n$) prikazanog nejednačinom (1). Tokom pražnjenja mere se početni napon otvorenog kola U_0 , parovi V_j vs t_j , $j = 1 \dots m$, i napon otvorenog kola na kraju relaksacije U_m . Broj parova m u nizu (2) određen je primenjenom mernom tehnikom u intervalu neprekidnog pražnjenja, tj. manualno (u jednakim ili nejednakim koracima napona ili vremena, $m \geq 6$) ili automatizovano (mikroprocesorima upravljano, definisano rezolucijom i učestanošću očitavanja, $m \gg 6$, u jednakim koracima vremena) merenje i registrovanje napona.

U automatizovanoj akviziciji podataka broj parova m treba da bude dovoljno veliki za pouzdano numeričko integrisanje kapaciteta i energije tokom pražnjenja. Međutim, početna rešenja u razvoju PIKP [9] pokazala su da automatizovanim sistemima registrovane vrednosti napona u nizu $V_{j=1} > V_j > V_{j=m} = V_{\text{krajnje}}$, $\Delta t = \text{konstanta}$, nisu dovoljno precizne. Na primer, numerički izvod $\Delta V/\Delta t$ nije glatka funkcija, pa time i numerička analiza snimljenih podataka (radi definisanja zavisnosti karakteristika od uslova pražnjenja) nije izvodljiva. Zato je algoritam PIKP i dalje razvijan sa ciljem da generiše niz $V_{i=1} > V_i > V_{i=n}$ vs $t_{i=1} < t_i < t_{i=n}$ ($\Delta t = \text{konstanta}$) ili $t_{i=1} < t_i < t_{i=n}$ vs $V_{i=1} > V_i > V_{i=n}$ ($\Delta V = \text{konstanta}$), koji zadovoljavaju registro-

vani niz $V_{j=1} > V_j > V_{j=m}$ vs $t_{j=1} > t_j > t_{j=m}$, gde je $n \gg m$ za manuelnu, odnosno, $n \approx m$ za automatizovanu akviziciju.

Algoritam PIKP zasnovan je na karakterizaciji ćelije (baterije) nizom unutrašnjih otpora $R_{u,0} < R_{u,i} < R_{u,n}$. Unutrašnji otpor EIE, R_u (Ω) u neprekidnom pražnjenju kroz konstantni otpor, za poznati termodinamički ($U_0 > U_i > U_n$) i kinetički ($V_0 > V_i > V_n$) put pražnjenja, definisan je jednačinom [2]:

$$R_{u,i} = (U_i - V_i) / I_i = \eta_{u,i} / I_i = (U_i - V_i) R1 / V_i \quad (3)$$

gde je $\eta_{u,i}$ polarizacija ćelije (baterije) definisana kao odstupanje napona otvorenog kola U_i od radnog napona V_i , $I_i = V_i / R1$ je struja pražnjenja, a $R1$ (Ω) otpor pražnjenja. Tri promenljive veličine na desnoj strani jednačine karakterišu EIE.

Promena napona otvorenog kola tokom pražnjenja ($U_0 > U_i > U_n$) može eksperimentalno da se dokaže na dva načina. Prvi je da se do različitih stepena ispražnjenosti prazni više istotipnih kvalitativnih EIE, i da se, nakon dovoljno duge relaksacije, izmere njihovi naponi otvorenog kola U_q/V prema kapacitetu Q/As . Drugi način je da se sa prekidima prazni jedna ćelija (baterija). U prekidu pražnjenja ćelija (baterija) relaksira se na ravnotežno stanje, i meri napon otvorenog kola. Dobijeni opadajući nizovi napona $U_0 > U_i > U_{krajnje}$ u oba slučaja pokazuju zavisnost ravnotežnog napona galvanske ćelije (baterije) i sadržanog kapaciteta, ali i ne samo kapaciteta.

U približnom izvođenju energetskog bilansa za pražnjenje, unutrašnji otpor ćelije (baterije) može da se definiše početnim naponom otvorenog kola U_0/V :

$$R_{0,u,i} = (U_0 - V_i) / I_i = \eta_{0,i} / I_i = (U_0 - V_i) R1 / V_i \quad (4)$$

Snaga ovako definisanog unutrašnjeg otpora je:

$$P_{0,i} = (U_0 - V_i) I_i = \eta_{0,i} \cdot I_i = (U_0 - V_i) V_i / R1 \quad (5)$$

Napon i struja pražnjenja menjaju se sa napredovanjem reakcije zbog ireverzibilnih promena u elektrohemijском sistemu. Promene nastaju u zatvorenim intervalima napona $U_0 > V_i > V_n \geq U_0/2$ i struje $I_0 > I_i > I_n \geq I_0/2$, $i = 1 \dots n$. Zavisnost elektrohemijских i drugih procesa (hemijских, prenosa mase i toplote) od vremena osnovni je predmet izučavanja u elektrohemijским [4-6, 7, 13, 15, 18] i termodinamičkim tehnikama ispitivanja [1, 2, 15, 18] EIE. Algoritmom PIKP [8-11, 14, 17] za ispitivanje EIE, ravnopravno se izučavaju zavisnosti merljivih veličina od vremena, kao i zavisnost vremena od ovih merljivih veličina.

Početni korak u razvoju algoritma PIKP zasnovan je na zaključku da je zavisnost vremena pražnjenja od snage unutrašnjeg otpora (u zatvorenom intervalu $P_0 < P_{i=1} < P_{0,i} < P_{i=n} \geq U_0^2/4R1$, koji je korespondentan intervalu $U_0 > V_{i=1} > V_i > V_{i=n} \geq U_0/2$) neprekidna, rastuća i nelinearna. U dovoljno malom intervalu promene ova zavisnost može da se linearizuje:

$$\ln(t_i) - \ln(t_{i-1}) = b_i \cdot [\ln(P_{0,i} - \ln(P_{0,i-1}))] \quad (6a)$$

gde je:

$$b_i = \ln(t_{i-1}/t_{i-2}) / \ln(P_{0,i-1}/P_{0,i-2}) \quad (6b)$$

što je logaritamski oblik obične diferencijalne jednačine prvog reda:

$$dt_i/t_{i-1} = b_i \cdot dP_i/P_{i-1} \quad (7)$$

U jednačini (7) egzistiraju po tri susedne vrednosti vremena (t_{i-2} , t_{i-1} , t_i) i snage polarizacije ($P_{0,i-2}$, $P_{0,i-1}$, $P_{0,i}$), pa se jednačina (7) rešava iterativnim postupcima numeričke analize. U jednačini (7) izvodljivo je odvajanje promenljivih, pa se zavisnost vremena od snage polarizacije $P_{0,i} = \eta_0 \cdot I_i = (U_0 - V_i) \cdot I_i$, odnosno unutrašnjeg otpora, iskazuje u logaritamskom obliku:

$$\ln(t_i/t_{i-1})/\ln(t_{i-1}/t_{i-2}) = \ln(P_{0,i}/P_{0,i-1})/\ln(P_{0,i-1}/P_{0,i-2}) \quad (7a)$$

ili algebarskom obliku:

$$\Delta t_i \cdot t_{i-2}/(\Delta t_{i-1} \cdot t_{i-1}) = \Delta P_{0,i} \cdot P_{0,i-2}/(\Delta P_{0,i-1} \cdot P_{0,i-1}) \quad (7b)$$

Jednačine (7a) i (7b) opšta su rešenja diferencijalne jednačine (7), gde su svi članovi na desnoj strani definisani izrazom $P_0 = (U_1 - V)I$. Partikularna rešenja diferencijalne jednačine (7) nalaze se izborom početnih uslova, određivanjem parametra U_1 i definisanjem konstante C radi zadovoljenja konturnih uslova.

Iz zatvorenog intervala $U_0 > V_1 > V_i > V_n \geq U_0/2$, $\Delta V = U_0/2n = \text{konstanta}$, elektrohemijski početni uslov su dva prva para t_1 vs V_1 i t_2 vs V_2 , čije je eksperimentalno merenje teško izvodljivo i vrlo preciznim uređajima, zbog kapacitivnih i drugih smetnji (na primer, karakteristike sklopke za zatvaranje kola). Algoritam PIKP za matematičke početne uslove bira dva susedna para po volji, jer je generisanje izvodljivo unazad (prema početku intervala) i unapred (prema kraju intervala).

Parametar U_1 definiše preslikavanje zatvorenog intervala napona pražnjenja

$U_0 > U_1 > V_0 > V_1 > V_i > V_n$ u zatvoreni interval $0 < P_{U1} < P_i < P_n$. Zatvoreni interval napona pražnjenja pokazuje da je početni napon otvorenog kola U_0 pao na V_0 , zbog omskog otpora ćelije (baterije) u vrlo kratkom intervalu $\Delta t \rightarrow 0$. Tako definisanje prva dva člana $V_0 > V_1$ u nizu napona pražnjenja, sa pripadnim vremenima $t_0 \rightarrow 0$ i $t_1 = t_0 + \Delta t_1$ ilustruju problem merenja omske komponente unutrašnjeg otpora ćelije (baterije). Integraciona konstanta C egzistira samo u jednom od članova, $P_0 = (C + U_1 - V)I = (U_2 - V)I$ na desnim stranama jednačina (7a) i (7b).

Za konturne uslove PIKP koristi sve snimljene vrednosti prema nejednačini (2). Za konturne uslove koriste se i drugi snimljeni podaci, na primer kapaciteta, Q_t (Ah) kulometrom u kolu pražnjenja. Procedura izbora početnih i definisanja konturnih uslova za algoritam PIKP definiše se za svaki model ispitivanja ćelije (baterije), zavisno od svrhe ispitivanja, uslova pražnjenja i akvizicije merljivih veličina.

Opis eksperimenta

Demonstracija PIKP može da bude izvedena merenjem električnih karakteristika (napona i struje, unutrašnjeg otpora, vodljivosti i kompleksne impedanse) i kalorimetrijskim merenjima ispitivane ćelije (baterije).

U ovom radu koriste se merenja početnog napona otvorenog kola, napona pražnjenja, napona relaksacije i napona otvorenog kola na kraju pražnjenja, snimljenih pri pražnjenju alkalnog elementa LR 20-VARTA kroz otpor 10Ω , na sobnoj temperaturi, do krajnjeg napona $V_n = 0,7950$ V. Akvizicija niza napona u vremenu izvedena je sistemom HP 3054 DL.

Tabela 1

Eksperimentalne vrednosti napon vs vreme za pražnjenje i relaksaciju

Za pražnjenje:				Za relaksaciju:		
j	i	V_i (V)	t (s)	r	$U_{relaksacije}$ (V)	t (s)
-	0	1,5905	0	1	1,12140	308210
1	9	1,5675	1	2	1,15192	313210
2	16	1,5500	24	3	1,16080	317210
3	49	1,4675	4320	4	1,16665	321210
-	50	1,4650	$t_{i-1} + \Delta t$	5	1,17290	327210
4	96	1,3500	30242	6	1,17684	332210
5	114	1,3050	56163	7	1,18000	337210
6	146	1,2250	111000	8	1,18280	342210
7	159	1,1925	162367	9	1,18426	345210
8	194	1,1050	218166	10	1,18561	348210
9	218	1,0450	244087	11	1,18687	351210
10	253	0,9575	277715	12	1,18804	354210
11	283	0,8825	295933	13	1,19018	360210
12	318	0,7950	308160	14	1,19179	365210
$U_n = 1,19269$				15	1,19269	368210

Alkalni element LR 20-VARTA, otpor pražnjenja 10 Ω

Učestanost očitavanja bila je za pražnjenje svake sekunde do 24. i svakih 2160 s do kraja pražnjenja, i za relaksaciju svakih 50 s, sa tačnošću očitavanja $\pm 50 \mu V$, odnosno 5 1/2 digita na skali 2V. Tokom pražnjenja registrovano je 318 parova napon pražnjenja vs vreme, od kojih je za trasiranje krivulje pražnjenja izdvojeno 12 ($j = 1 \dots m$, $m = 12$) parova, tabela 1 i simboli na slici 1. Relaksacija je analizirana i prikazana u radu [17], a u tabeli 1 je predstavljena sa 15 parova V_r vs t_r , uključno dostignuti napon otvorenog kola $U_n = 1,19269$ V nakon 62 000 s relaksacije.

Rezultati i diskusija

U ovom radu prikazana je osnovna primena algoritma PIKP generisanjem kinetičkog (zavisnost vremena od napona pražnjenja) i termodinamičkog puta (zavisnost napona otvorenog kola od vremena pražnjenja), uz prikaz novih eks-

ploatacionih parametara za karakterizaciju ćelija (baterija) uvedenih PIKP.

Generisanje krivulje pražnjenja

Generisanje krivulje pražnjenja izvedeno je generisanjem vremena pražnjenja za definisani niz napona $V_{i=1} = 1,5875 > V_i > V_{i=300} = V_n = 0,7950$, $\Delta V = 0,0025$ V. Za generisanje krivulje pražnjenja u relaciji vreme vs napon, koriste se sledeći oblici jednačina (7a) i (7b):

- za generisanje unazad

$$t_{i-2} = t_{i-1} (t_{i-1}/t_i)^{1/b_i} \quad (8a)$$

ili

$$t_{i-2} = b_i \cdot t_{i-1}^2 / (t_i - t_{i-1} + t_{i-1} \cdot b_i) \quad (8b)$$

- za generisanje unapred

$$t_i = t_{i-1} (t_{i-1}/t_{i-2})^{b_i} \quad (9a)$$

ili

$$t_i = t_{i-1} + (\Delta t_{i-1} \cdot t_{i-1}) b_i / t_{i-2} \quad (9b)$$

gde je:

$$b_i = \Delta P_{2,i} \cdot P_{1,i-2} / (\Delta P_{1,i-1} \cdot P_{1,i-1}) \quad (10)$$

Vrednosti niza $b_1 < b_{max} > b_n$, u jednačini (10), određene su nizom $P_1 < P_i < P_n$, odnosno vrednošću početnog napona V_1 u nizu napona za pražnjenje $U_0 > V_1 > V_i > V_n$, i parametrom $U_1 = V_1 + 0,000001$ V. U obrađenom primeru za vreme reda mikrosekunde (generisanjem unazad) utvrđena je vrednost $V_1 = 1,5850$ V. Generisanje vremena unazad, tj. $t_0 \rightarrow 0$ za $V_1 \rightarrow U_0$, algoritam PIKP izvodi se do reda pikosekundi. Prekid generisanja za vreme reda mikrosekundi objašnjava se kao fizički moguće vreme za prvi par t_1 vs V_1 .

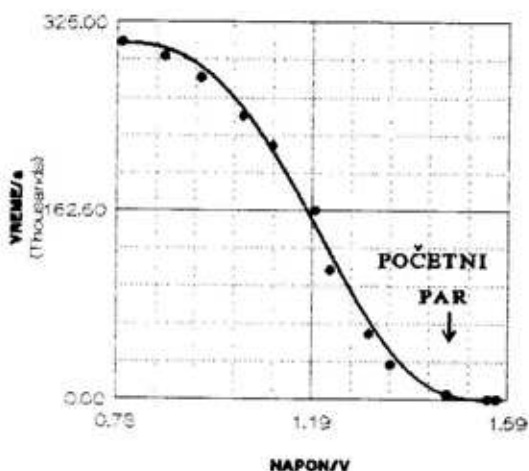
Za početne uslove odabrani su susedni parovi $t_{j=3, i=49} = 4320$ vs $V_{j=3, i=49} = 1,4675$ i $t_{i=50} = t_{i=49} + \Delta t$ vs $V_{i=50} = V_{i=49} - \Delta V = 1,4650$. Prvi par vrednosti nalazi se u registrovanom nizu V_j vs t_j . Drugi par sledi posle pada napona za korak $0,0025$ V, pa pripadajuće vreme $t_{i=50} = t_{i=49} + \Delta t$ nije očitano sistemom za akviziciju HP 3054 DL, koji je kontrolisan konstantnim korakom vremena za očitavanje i registrovanje napona. Ovo neočitano vreme može da se interpolira regresivnom analizom iz unapred odabranog podintervala akvizicije, koji sadrži željene susedne parove u kratkim intervalima očitavanja, na primer $\Delta t = 1$ s.

Pri manuelnom očitavanju, vreme za drugi susedni par podešava se u proceduri generisanja, zajedno sa određivanjem integracione konstante $U_2 = U_1 + C$. Procedura generisanja izvodi se iteracijom od početnih uslova „unazad“ (za deo krivulje do uključenja kola) i „unapred“ od početnih uslova do kraja pražnjenja. Na slici 1 generisana krivulja pražnjenja

prikazana je linijom, a konturni uslovi simbolima. Podešene vrednosti su $\Delta t = 338$ s i $U_2 = 1,5878$ V. Izostavljajući numeričku kvantitativnu analizu, koja je provodljiva u primeni PIKP, zaključuje se da generisane krivulje pražnjenja, po jednačinama (8–10), zadovoljavaju eksperimentalno izmerene vrednosti.

Generisanje unazad zadovoljava snimljene parove $t_{j=2, i=16} = 24$ vs $V_{j=2, i=16} = 1,5500$ i $t_{j=1, i=9} = 24$ vs $V_{j=1, i=9} = 1,5675$. Takođe, ako je početni deo krivulje pražnjenja snimljen dovoljno pouzdano, generisanjem unazad moguće je definisati par $t_0 \rightarrow 0$ vs V_0 , gde je t_0 (s) vreme zavisno od Faradejske konstante relaksacije [7, str. 222], a V_0 (V) napon koji definiše početni omski otpor $R_{0, ohm} = (U_0 - V_0) \cdot R1/V_0$, odnosno otpor ćelije istosmernoj struji.

Generisana krivulja pražnjenja, po jednačini (8) ili (9) sa n generisanih parova, treba da bude shvaćena kao funkcija koja zadovoljava automatizovano $m \approx n$, ili manuelno $m \ll n$ snimljeni niz parova vreme vs napon. Ako je interval merenja jednak intervalu pražnjenja $V_{j=1} = V_{i=1}$ i $V_{j=m} = V_{i=n}$, $j \leq n$, generisana krivulja pražnjenja je interpolacija snimljene krivulje pražnjenja. Svrha interpolacije je transformisanje registrovane krivulje pražnjenja napon vs vreme u krivulju vreme vs napon, kao i definisanje algebarske funkcije čiji je prvi izvod glatka funkcija. Ako je interval merenja deo intervala pražnjenja $V_{j=1} < V_{i=1}$ i $V_{j=m} > V_{i=n}$, generisana krivulja pražnjenja je interpolacija snimljene krivulje pražnjenja u intervalu merenja, a ekstrapolacija u delovima intervala pražnjenja izvan intervala merenja. Svrha ekstrapolacije je određivanje početnog pada napona V_0 i predviđanje krivulje



Sl. 1 - Krivulje pražnjenja vreme vs napon, LR 20-VARTA, $R1 = 10 \Omega$ $U_0 = 1,5905$ V: simboli - eksperimentalno izmereni podaci, V_i vs t_i linija - generisana krivulja pražnjenja, jedn. (8–10)

pražnjenja od poslednjeg izmerenog para t_m vs V_m do kraja pražnjenja t_n vs V_n . I u obrađenom primeru početni uslovi su odabrani posle kratkotrajnog pražnjenja (oko 1,6% nominalnog vremena i kapaciteta), a generisanje je izvedeno do 300 000 s. Ako se integraciona konstanta određuje na osnovu prethodno snimljenih parova generisanjem unazad, onda je generisanje unapred ekstrapolacija, tj. predviđanje vremena pražnjenja.

Generisanje napona pražnjenja i napona otvorenog kola

Za potpunu karakterizaciju ćelija (baterija) neophodna je, pored zavisnosti napona pražnjenja (kinetički put) $V_0 > V_t > V_n$, i zavisnost napona otvorenog kola (termodinamički put) $U_0 > U_t > U_n$ o vremenu pražnjenja $t_0 < t_i < t_n$, gde je $t_i = t_{i-1} + \Delta t$, tj. promene vremena sa konstantnim korakom, što je analogno automatizovanom registrowanju napona u vremenu.

Za generisanje krivulje pražnjenja u relaciji napon vs vreme, izvedena je zamena uloga za promenljive u jednačinama (7a) i (7b), za generisanje unazad:

$$\ln(P_{0,i}/P_{0,i-1})/\ln(P_{0,i-1}/P_{0,i-2}) = \Delta t_i \cdot t_{i-2}/(\Delta t_{i-1} \cdot t_{i-1}) \quad (11)$$

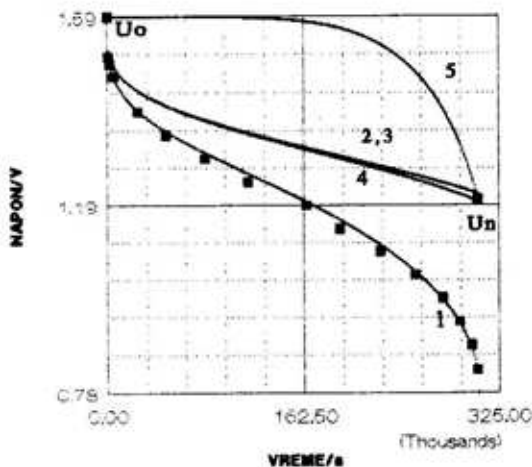
pa tražena zavisna veličina iznosi:

$$P_{0,i-2} = P_{0,i-1} (P_{0,i-1}/P_{0,i})^{t_i/t_{i-2}} \quad (12)$$

gde su početni uslovi $P_{0,n}$ vs t_n i $P_{0,n-1}$ vs t_{n-1} .

Niz napona pražnjenja (linija 1 na slici 2), izračunava se za $P_0 = P_v = (U_0 - V)V$, prema jednačini (5):

$$V_{i-2} = [U_0 + (U_0 - 4 \cdot P_{v,i-2})^{1/2}]/2 \quad (13)$$



Sl. 2 - Krivulje pražnjenja napon vs vreme, LR 20-VARTA, $R_1 = 10 \Omega$, $U_0 = 1,5905 \text{ V}$, $U_n = 1,19269 \text{ V}$:

- simboli - podaci očitani sa sl. 1 i izmereni početni U_0 i krajnji U_n napon otvorenog kola;
- linija 1 - generisana krivulja napona pražnjenja jedn. (13);
- linija 2 - odnos $Q_v \cdot R_1/t_i$, jedn. (17);
- linija 3 - odnos E_i/Q_i ;
- linija 4 - odnos E_i/Q_i kao razlika $U_0 - E_i/Q_i$;
- linija 5 - generisana krivulja napona otvorenog kola $U_0 > U_i > U_n$, jedn. (14)

za početne uslove $P_{v,n} = (U_0 - V_n) V_n$ vs t_n i $P_{v,n-1} = (U_0 + C_v - V_{n-1}) V_{n-1}$ vs t_{n-1} . Nepoznato V_{n-1} za poznato t_{n-1} može da bude regresijom izračunata ili podešena vrednost, dok se C_v određuje tako da generisani niz (linija 1 na slici 2) zadovolji parove očitane sa slike 1 V_i vs t_i (simboli na slici 2), ili eksperimentalno izmerene V_i vs t_i .

Niz napona otvorenog kola (linija 5 na slici 2), izračunava se za $P_0 = P_u = (U_0 - U)U$, prema jednačini (5):

$$U_{i-2} = [U_0 + (U_0 - 4 \cdot P_{u,i-2})^{1/2}]/2 \quad (14)$$

za početne uslove $P_{u,n} = (U_0 - U_n) U_n$ vs t_n i $P_{u,n-1} = (U_0 + C_u - U_{n-1}) U_{n-1}$ vs t_{n-1} . Vrednosti $U_0 = 1,5905 \text{ V}$ i $U_n = 1,19269 \text{ V}$ su izmerene na relaksiranoj ćeliji (simboli na liniji 5), dok je za poznato t_{n-1} vrednost U_{n-1} nepoznata. Tako je za generisanje niza napona otvorenog kola

neophodno podesiti U_{n-1} i konstantu integracije C_u .

Analizom generisanja niza $U_n = 1,19269 < U_i < U_0 = 1,5905$ utvrđuje se da je zadovoljavanje graničnog uslova U_0 vs $t \rightarrow 0$, za generisanje unazad koje počinje od U_n vs t_n , moguće sa više parova vrednosti U_{n-1} i C_u . Svaki par može da zadovoljava početni i krajnji uslov i da povezuje ove dve tačke različitim putevima. Za jednoznačni termodinamički put potrebno je poznavanje bar još jednog graničnog uslova, na primer nekog para U_i vs t_i . Dalja analiza ovog problema nije predmet ovog rada, a izvodi se termodinamičkim, stehiometrijskim, kinetičkim i fenomenima prenosa mase u ćeliji (bateriji). Sa stanovišta primene PIKP pouzdano se može zaključiti da se energija gubitaka vrlo pouzdano meri kalorimetrijski (izvesno i termičkom analizom), da se polarizacija ćelije meri kompleksnom impedansom i da se termodinamički put za određeni tip ćelije (baterije) određuje periodičnim pražnjenjem. Bilo koja od ovih tehnika daje podatke za jednoznačno definisanje termodinamičkog puta jednačinom (14). U odsustvu ovih mogućnosti, eksperti za EIE treba da uvažavaju činjenicu da se i nedovoljno precizno određenim termodinamičkim putem čini manja greška u karakterisanju ćelije (baterije), kao što je izračunavanje emisije toplote iz baterije u zatvorenim sistemima, nego primenom početne vrednosti napona otvorenog kola U_0/V .

Izračunavanje kapaciteta

Teoretski kapacitet procesa konverzije hemijske u električnu energiju proporcionalan je broju molova reaktanata ugrađenih u ćeliju. Praktično dobijeni, odnosno generisani kapacitet manji je od

teoretskog zbog neželjenih reakcija i nepotpunog utroška elektrodnih aktivnih masa. Kada se funkcionisanje izvesnog potrošača određuje krajnjim naponom napajanja, proizvođač deklarira nominalni kapacitet, za korisnika baterije važnu eksploatacionu karakteristiku. Za izračunavanje generisanog kapaciteta tokom pražnjenja, algoritam PIKP koristi podatke iz generisane krivulje pražnjenja, za numeričko neposredno:

$$Q_i = \sum_1^n I_i (t_i - t_{i-1}) \quad (15)$$

ili integrisanje po delovima:

$$Q_i = I_i t_i + \sum_1^n t_i (I_{i-1} - I_i) \quad (16)$$

gde je $I_i = V/R1$, $i = 1 \dots n$. Istovremeno, kapacitet je površina u koordinatnoj ravni vreme-struja. Algoritam PIKP definiše odnos aktuelno generisanog kapaciteta Q_i prema vremenu t_i :

$$Q_i/t_i = I_{srednje,i} = V_{srednje,i}/R1 \quad (17)$$

kao intenzitetnu karakteristiku ćelije (baterije), koja je srednja vrednost struje, za promenljivu struju od početka pražnjenja. PIKP definiše ovu vrednost radi prikazivanja kapaciteta na dijagramu napon vs vreme, jer je kapacitet u trenutku t_i definisan izrazom $Q_i = I_{srednje,i} \cdot t_i$ i upoređenja pražnjenja kroz konstantni otpor (pasivno opterećenje) sa pražnjenjem konstantnom strujom (aktivno opterećenje). Krivulja $Q_i \cdot R1/t_i = Q_i \cdot 10/t_i = V_{srednje,i}$ prikazana je linijom 2 na slici 2.

Kapacitet Q_i (As) može da se generira algoritmom PIKP kada se u jednačini (7) diferencijalni izraz za vreme dt/t_{i-1} zameni izrazom za kapacitet dQ_i/Q_{i-1} .

Termodinamika definiše da se promena unutrašnje energije EIE tokom pražnjenja EIE deli na električnu energiju E_i (VAs) i toplotu, odnosno na korisni rad i energiju gubitaka $E_{g,i}$ (VAs). Ova promena u sadržaju unutrašnje energije ili entalpije EIE može da se prikaže množenjem jednačine (5) sa korakom vremena:

$$P_{0,i} \cdot \Delta t_i = (U_0 - V_i) I_i \cdot \Delta t_i = \eta_{0,i} \cdot I_i \cdot \Delta t_i = U_0 I_i \Delta t_i - V_i I_i \Delta t_i \quad (18)$$

što nakon sumiranja daje:

$$E_{g,i} = U_0 Q_i - E_i \quad (19)$$

Energija gubitaka $E_{g,i}$ iskazana je u prostoru zapreminom iznad površine kapaciteta, koja je odozdo omeđena krivom površi radnog napona (u kojoj leži niz V_i), i odozgo ravnom površinom nepromenljivog, početnog napona otvorenog kola U_0 .

PIKP početni napon otvorenog kola U_0/V zamenjuje sa nizom $U_0 > U_i > U_n$ što je pokazano u generisanju napona otvorenog kola, pa se jednačina (18) menja i glasi:

$$P_{u,i} \cdot \Delta t_i = (U_i - V_i) I_i \cdot \Delta t_i = \eta_i \cdot I_i \cdot \Delta t_i = U_i I_i \Delta t_i - V_i I_i \Delta t_i \quad (20)$$

što nakon sumiranja daje:

$$E_{g,i} = \sum_1^n \eta_i \cdot I_i \cdot \Delta t_i = \sum_1^n U_i \cdot I_i \cdot \Delta t_i - E_i \quad (21)$$

Energija gubitaka iskazana je u prostoru zapreminom iznad površine kapaciteta, koja je odozdo omeđena krivom

površni radnog napona (u kojoj leži niz V_i), i odozgo krivom površi promenljivog napona otvorenog kola (u kojoj leži niz U_i).

Određivanje ili izračunavanje izgubljene energije ključni je problem u karakterizaciji ćelija (baterija), a rešava se kalorimetrijskim merenjima [3, 7], dekompozicijom ukupne polarizacije [4–6] i energetskim bilansom [13, 15]. Polazeći od eksperimentalnih činjenica, PIKP zamenjuje vrednost napona otvorenog kola $U_0(V)$, promenljivim nizom nemerljivih, ali postojećih napona otvorenog kola pražnjenja $U_i (V)$. Ovom zamenom, kao i merenjem dostupnih veličina (količinama rektanata, osnovnim, pratećim i neželjenim procesima, faznim i drugim promenama struktura u ćeliji, kalorimetrijskim i termičkim merenjima, merenjima vodljivosti i kompleksne impedanse) PIKP analizira polarizaciju ćelije η_i/V , tj. njene komponente, odnosno energetski bilans E_i (VAs) i $E_{g,i}$ (VAs), za vrste elektrohemijskog sistema, tipove ćelija (baterija) i režime pražnjenja.

Energije E_i (VAs), $E_{g,i}$ (VAs), kao i njihovi odnosi E_i/Q_i i $E_{g,i}/Q_i$, mogu da se generišu algoritmom PIKP. Potrebno je da se u jednačini (7) diferencijalni izraz za vreme dt_i/t_{i-1} zameni izrazom dY_i/Y_{i-1} , gde je Y jedna od navedenih veličina. Krivulje E_i/Q_i i $U_0 - E_{g,i}/Q_i$ prikazane su linijama 3 i 4 na slici 2. Prikazivanje U_i , V_i , $Q_i \cdot R1/t_i$, E_i/Q_i i $U_0 - E_{g,i}/Q_i$ vs t_i na slici 2 daje mogućnost proizvođaču EIE da na jednom dijagramu prikaže eksploatacione karakteristike ćelije (baterije) pod određenim uslovima.

Prvi izvod krivulje pražnjenja

Prvi izvod krivulje pražnjenja u numeričkoj analizi je:

$$(\Delta V/\Delta t)_i = (V_i - V_{i-1})/(t_i - t_{i-1}) \quad (22)$$

odnosno

$$(\Delta V/\Delta Y)_i = (V_i - V_{i-1})/(Y_i - Y_{i-1}) \quad (23)$$

gde je Y – vreme, t (s) – kapacitet, Q_i (As) – energija na potrošaču E_i (VAs) ili energija gubitaka $E_{g,i}$ (VAs).

Kada je generisanje izvedeno sa konstantnim korakom napona ΔV , prema jednačinama (8) ili (9), koraci ΔY_i proporcionalni su prvim izvodima i prikazani su na slici 3.

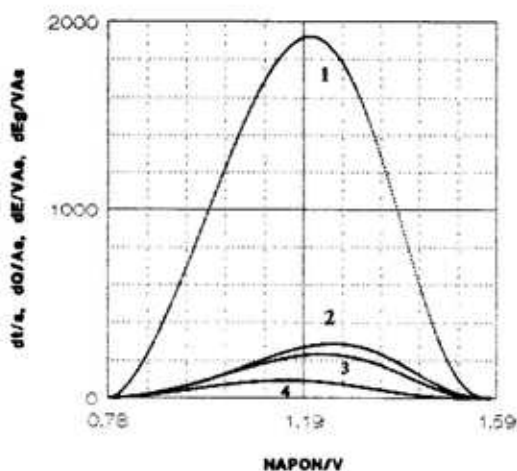
PIKP analizira prve izvode radi određivanja konturnih uslova za rešenja diferencijalne jednačine, za klasifikaciju ćelija u rednim slogovima, određivanje zavisnosti u periodičnim pražnjenjima i ocene sistema za automatizovanu akviziciju podataka.

Prvi izvod u obliku $\Delta V/\Delta t$ ima identične dimenzije (V/s) dimenzijama umnoška rezolucije ΔV i učestanosti, 1 (s) očitavanja u automatizovanoj akviziciji napona vs vreme. U analizi prvih izvoda uočava se (za apsolutne vrednosti) niz $(\Delta V/\Delta Y)_i > (\Delta V/\Delta Y)_{infl.} < (\Delta V/\Delta Y)_n$, gde indeks infl. označava minimum krive $\Delta V/\Delta t_i$, odnosno maksimum krive Δt_i . Za generisanu krivulju pražnjenja ($\Delta V = 0,0025$) (slika 1 linija-1) ove vrednosti su:

Ko-rak	Napon (V)	Vreme (s)	Δt	$\Delta V/\Delta t$
2	1,5775	0,032148	0,032145	$7,777 \cdot 10^{-2}$
infl.	1,2000	141739,354500	1922,228500	$1,301 \cdot 10^{-6}$
n	0,7950	306641,572800	1,942844	$1,287 \cdot 10^{-3}$

Analogna analiza izvodljiva je i za generisanu krivu pražnjenja V_i vs t_i (slika 2, linija-1).

U ovom radu primenjeni sistem za akviziciju HP 3054 DL ima rezoluciju



Sl. 3 – Krivulje razlika vs napon pražnjenja, LR 20-VARTA, $R_1 = 10 \Omega$ $U_0 = 1,5905$ V:

- linija 1 – vreme $dt_i = \Delta t_i = t_i - t_{i-1}$;
- linija 2 – kapacitet $dQ_i = \Delta Q_i = Q_i - Q_{i-1}$;
- linija 3 – energija na potrošaču $dE_i = \Delta E_i = E_i - E_{i-1}$;
- linija 4 – energija gubitaka $dE_{g,i} = \Delta E_{g,i} = E_{g,i} - E_{g,i-1}$.

$5 \cdot 10^{-6}$ V, očitavanje je u koracima vremena od jedne i 2160 sekundi, čemu odgovaraju vrednosti prvih izvoda $\Delta V/\Delta t = 5 \cdot 10^{-6}$ i $\Delta V/\Delta t = 2,314814 \cdot 10^{-8}$. Znači da je primenjeni uređaj dovoljno precizan za početni i završni deo pražnjenja, ali nedovoljno precizan za pražnjenje u oblasti platoa. Odnosno, uređaj je spor za početni i krajnji, a prebrz za središnji deo krivulje pražnjenja. Dalja analiza mikroprocesorima kontrolisane akvizicije i obrade podataka o pražnjenju ćelija (baterija), kao i upoređenje sa mogućnostima algoritma PIKP, nisu predmet ovog rada, ali rezultati referisani u ovom radu upućuju korisnike ćelija (baterija), istovremeno i korisnike automatizovanih sistema, na vrlo kritičnu analizu efikasnosti i opravdanost investicije.

Operatori PIKP

Terminom „operator“ u PIKP označava se funkcija koja sadrži tri ili više sukcesivnih parametara za karakteriza-

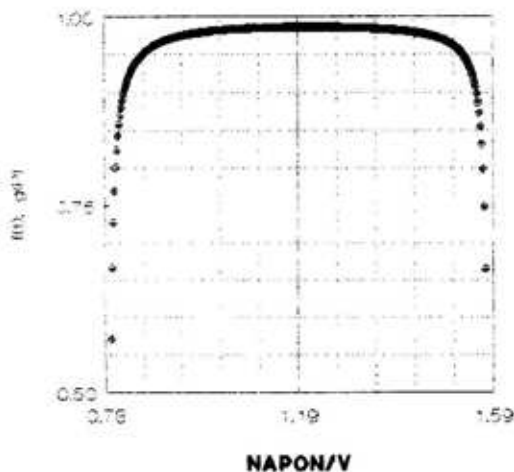
ciju ćelije (baterije). Algoritam PIKP definiše više operatora, zavisno od cilja analize i izvedenih merenja. U ovom radu referišu se operatori vremena i snaga unutrašnjeg otpora, jednačina (7b):

$$\Delta t_i \cdot t_{i-2} / (\Delta t_{i-1} \cdot t_{i-1}) = \Delta P_{0,i} \cdot P_{0,i-2} / (\Delta P_{0,i-1} \cdot P_{0,i-1}) \quad (24)$$

Operatori su prikazani na slici 4. Ako se u jednačini (24) sa desne na levu stranu premeste članovi koji pripadaju dvoma prethodnim koracima u iteraciji, dobija se naponsko-vremenski operator:

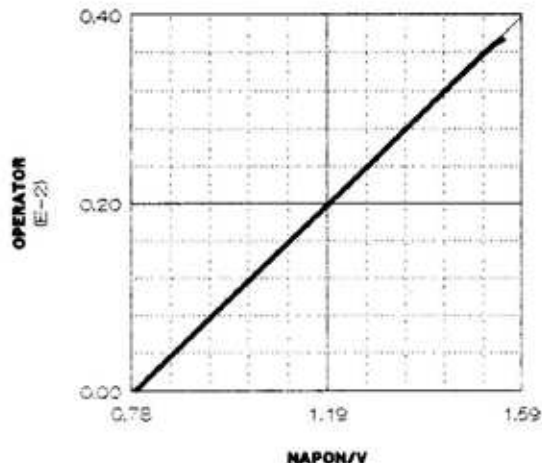
$$\Delta t_i \cdot t_{i-2} / (\Delta t_{i-1} \cdot t_{i-1}) (\Delta P_{0,i-1} \cdot P_{0,i-1}) / P_{0,i-2} = \Delta P_{0,i} = P_{0,i} - P_{0,i-1} = U_1 \cdot \Delta V - 2 \cdot \Delta V \cdot V_i \quad (25)$$

koji je linearno zavisn od napona pražnjenja (slika 5). Analogni operatori izvede se za kapacitet, energiju na potrošaču, energiju gubitaka, kao i za njihove odnose.



Sl. 4 – Operatori vremena i snaga unutrašnjeg otpora vs napon pražnjenja, LR 20-VARTA, $R_1 = 10 \Omega$ $U_0 = 1,5905 \text{ V}$:

- o – operator vremena $\Delta t_i \cdot t_{i-2} / (\Delta t_{i-1} \cdot t_{i-1})$, jedn. (24);
- + – operator snaga unutrašnjeg otpora $\Delta P_{0,i} \cdot P_{0,i-2} / (\Delta P_{0,i-1} \cdot P_{0,i-1})$, jedn. (24)



Sl. 5. Naponsko-vremenski operator vs napon pražnjenja, LR 20-VARTA, $R_1 = 10 \Omega$ $U_0 = 1,5905 \text{ V}$:

- pravac linearne zavisnosti $f(t) \cdot g(P) = a + b \cdot V$, $a = -0,000396$, $b = 0,0005$; jedn. (25)

Jednačina za snagu unutrašnjeg otpora (5) može da se izrazi pomoću $V_i = \Delta E_i / \Delta Q_i = \Delta Q_i \cdot R_1 / \Delta t_i$, odnosno:

$$P_{0,i} = (U_0 - V_i) I_i = (U_1 - \Delta E_i / \Delta Q_i) \Delta Q_i \cdot R_1 / \Delta t_i \quad (26)$$

pa se desna strana jednačine (24) transformiše u operator vremena, kapaciteta, energije na potrošaču ili energije gubitaka za četiri sledbena koraka pražnjenja, koji je jednak operatoru po jednačini (24) za tri sledbena koraka pražnjenja.

PIKP koristi operatore u određivanju zavisnosti eksploatacionih karakteristika EIE od temperature, tipa i intenziteta opterećenja, broja ciklusa punjenje – pražnjenje za akumulatore i dr.

Zaključak

Opisan je Postupak Izračunate Krivulje Pražnjenja (PIKP) za ispitivanje elektrohemijških izvora energije u istra-

živanju, razvoju, proizvodnji i eksploataciji.

Algoritam postupka zasnovan je na rešenjima diferencijalne jednačine $dt/t = b \cdot dP/P$, odnosno zavisnosti vremena pražnjenja od snage unutrašnjeg otpora ćelije (baterije), odnosno snage polarizacije $P_t = (U_0 - V_t) I_t$. Algoritam je primenjen za generisanje zavisnosti vremena pražnjenja od napona pražnjenja, kao i za zavisnost napona pražnjenja (kinetički put) i napona otvorenog kola (termodinamički put) od vremena za određene uslove pražnjenja.

Opisana je karakterizacija ćelije (baterije) parametrima numeričke integracije i derivacije, kao i mogućnost obrade podataka iz kalorimetrijskih merenja i merenja termičke analize, kao i merenja kompleksne impedanse i vodljivosti.

Postupak je primenljiv u svim oblastima ispitivanja i za sve tipove primarnih i sekundarnih EIE, kao i za određivanje zavisnosti karakteristika ćelije (baterije) od temperature, opterećenja, periodične primene i ciklacije akumulatora.

Literatura:

- [1] Kennet, S. P.: Leo Brewer, Thermodynamics, 1974 Mc Graw Hill, New York.
- [2] Beljajev, B. V.: Rabotosposobnost Kimiceskih Istocnikov Toka, Svjaz, Moscow, 1979.
- [3] Untereker, D. F., *Electrochem. J. Soc.*, 125 (1978) 1907.
- [4] Barnard, R., Baugh, L. M., Randel, C. F., *Appl. J.: Electrochem.*, 17 (1987) 165-173.
- [5] Barnard, R., Baugh, L. M., Randel, C. F., *Appl. J.: Electrochem.*, 17 (1987) 174-184.
- [6] Barnard, R., Baugh, L. M., Randel, C. F., *Appl. J.: Electrochem.*, 17 (1987) 185-195.
- [7] Bro, P., Levy, S. C.: *Quality and Reliability Methods for Primary Batteries*, 1990 by John Wiley & Sons, Inc.
- [8] Đorđević, A. B., *J. Power Sources*, 50 (1994) 97-108.
- [9] Đorđević, A. B.: *Electrochemical Power Sources*, 2-3 (1995) 123-137.
- [10] Đorđević, A. B., Karanović, D. M.: *Electrochemical Power Sources* 1-2 (1996) 5-20.
- [11] Karanović, D. M., Đorđević, A. B.: *Electrochemical Power Sources* 2(1997) 365-377.
- [12] Colin, A.: Vincent & Bruno Scrosati, *Modern Batteries*, 1997 by Arnold, 338 Euston Road, London NW1 3BH.
- [13] Doyle, M. and Newman J., Gozdz, A. S., Schmutz, C. N. and Tarascon, J. M., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1890 (1996).
- [14] Đorđević, A. B.: 20th International Power Sources Symposium, *J. Power Sources*, 65 (1997) 275.
- [15] Rao L. and Newman J.: *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2697 (1997).
- [16] Garche, J. and Jorissen, L.: *Electrochemical Power Sources* 1 (1997) 183-215.
- [17] Đorđević, A. B., Karanović, D. M.: *J. Power Sources*, 83(1999) 134-140.
- [18] Bard, A. J., Faulkner, R. L.: *Electrochemical Methods*, 1980 by John Wiley & Sons, New York.