

<https://doi.org/10.21122/1029-7448-2018-61-6-494-507>

УДК 541.13; 541.133/.133.1

Об измерении электрического сопротивления жидких электролитов аккумуляторных батарей

Н. Н. Гринчик¹⁾, К. В. Доброго²⁾, М. А. Чумаченко²⁾

¹⁾Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси (Минск, Республика Беларусь),

²⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2018
Belarusian National Technical University, 2018

Реферат. Важным элементом электрохимических технологий является оперативный контроль параметров используемых электролитов и прежде всего удельной электропроводности. Методы измерения электропроводности электролитов вызывают вопросы ввиду сложности физико-химических процессов переноса ионов, поляризации электролита вблизи поверхности электродов и электрохимических процессов на их поверхности. Применяемые высоко- и низкочастотные методы кондуктометрии требуют достаточно дорогого оборудования и не лишены методологических недостатков. В статье обоснован новый метод измерения сопротивления электролитов, основанный на автоматическом выполнении серии измерений проводимости при постоянном токе, обработке данных и экстраполяции измерений к пороговому напряжению на обкладках измерительной ячейки. Обоснованы характер функций и методика определения электрического сопротивления электролита на основе данных измерений сопротивления ячейки при разных напряжениях на ней. Проведены измерения удельного сопротивления некоторых электролитов. Преимуществами предлагаемого метода и реализующего его прибора являются простота, дешевизна и, следовательно, возможность использования на таких участках производства, где ранее подобный контроль был бы нецелесообразен. Метод может найти широкое применение для экспресс-диагностики электролитов в таких сферах, как электрохимические накопители энергии, медицина, сельское хозяйство, химическая промышленность, производство продовольственных товаров.

Ключевые слова: электролит, кондуктометрия, электрическое сопротивление, электрическая проводимость, электроизмерительная ячейка

Для цитирования: Гринчик, Н. Н. Об измерении электрического сопротивления жидких электролитов аккумуляторных батарей / Н. Н. Гринчик, К. В. Доброго, М. А. Чумаченко // *Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ*. 2018. Т. 61, № 6. С. 494–507. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2018-61-6-494-507>

On the Measurement of Electric Resistance of Liquid Electrolytes of Accumulator Battery

N. N. Grinchik¹⁾, K. V. Dobrego²⁾, M. A. Chumachenko²⁾

¹⁾A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus (Minsk, Republic of Belarus),

²⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. Operational control of parameters of electrolytes (first of all—of specific electric conductivity), is an important electrochemical technology. The methods of measurement of electric

Адрес для переписки

Доброго Кирилл Викторович
Белорусский национальный технический университет
просп. Независимости, 65/2,
220013, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 292-42-32
ef@bntu.by

Address for correspondence

Dobrego Kirill V.
Belarusian National Technical University
65/2 Nezavisimosty Ave.,
220013, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 292-42-32
ef@bntu.by

conductivity of electrolytes is a subject of permanent discussions because of complexity of physical-and-chemical processes accompanying ion transport and of electrolyte polarization near surfaces of electrodes and of electrochemical processes on the electrodes surfaces. Actual high- and low-frequency conductometric methods require relatively expensive equipment and are not free of methodological flaws. In this paper a new method of electric resistance of liquid electrolytes is described and substantiated. It is based on automatic performance of a series of measurements of electrolyte resistance at DC, data processing and extrapolation of an appropriate dependence to threshold voltage at measurement cell plates. The character of functions approximating resistance-applied voltage dependence and method of resistance determination are substantiated. The measurements of specific resistance of some electrolytes were performed. The advantages of the proposed method and measuring device are their simplicity, cheapness, reliability and, consequently, wider possibility to utilize it at technological lines and processes, even at such sites of production processes where such a control was impractical earlier. The method can be widely used for express-diagnostics of electrolytes in such areas as electrochemical energy storage, medicine, agriculture, chemical industry, food production.

Keywords: electrolyte, conductometry, electric resistance, electric conductance, electric measurement cell

For citation: Grinchik N. N., Dobrego K. V., Chumachenko M. A. (2018) On the Measurement of Electric Resistance of Liquid Electrolytes of Accumulator Battery. *Energetika. Proc. CIS Higher Educ. Inst. and Power Eng. Assoc.* 61 (6) 494–507. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2018-61-6-494-507> (in Russian)

Введение

Ввиду тенденции повышения потребления электроэнергии на технологические и бытовые нужды во всем мире повышается интерес к электрохимическим технологиям. В частности, это относится к технологиям электрохимических накопителей энергии, интерес к которым в последние годы очень велик, а рынок растет на десятки процентов в год [1].

Важным элементом электрохимических технологий является адекватный и быстрый контроль параметров используемых электролитов и прежде всего удельной электропроводности. Методы измерения электропроводности электролитов вызывают вопросы, в том числе и среди профессиональных исследователей. Различные кондуктометры, как, например, в [2], предлагаются для бытового использования, однако физические параметры измерений не уточняются, и адекватность измерений обеспечивается прежде всего заводской тарировкой по «известным» образцам. В сборнике американских стандартов методов измерений ASTM имеются стандарты тестовых методов измерения электропроводности и сопротивления воды и водяных растворов [3, 4]. Стандарт устанавливает использование переменного тока для питания измерительной ячейки, приводит таблицы проводимости образцовых электролитов, регламентирует процедуры подготовки измерительной ячейки, введение поправок на температуру и другие процедуры, улучшающие точность вольт-амперных измерений, однако детали самих вольт-амперных измерений оставляет за инструкциями фирм – производителей измерительных приборов. Таким образом, физическая сущность метода измерения электропроводности стандартом не рассматривается. Более того, тестовые измерения проводимости раствора KCl,

выполненные семью сертифицированными американскими лабораториями по указанному стандарту, демонстрируют 3–7 % расхождения [3].

В настоящее время для определения удельной электропроводности электролитов (УЭЭ) в основном применяют высокочастотную контактную и неконтактную кондуктометрию с введением эквивалентной схемы замещения на основе использования сосредоточенных параметров R , L , e [5–10]. Согласно [5–10], возникновение емкости обусловлено как поляризационными эффектами, так и емкостями, возникающими между положительно и отрицательно заряженными ионами, как обкладками миниконденсаторов.

Индуктивность возникает как проявление энергии иона как заряженной частицы при движении его под действием приложенного к электродам внешнего электромагнитного поля. Сопротивление раствора представляет результат взаимодействия ионов между собой, препятствующее направленному движению ионов между электродами.

Комплексное сопротивление ячейки с раствором, согласно [5]:

$$Z = \frac{(R + j\omega L) \left(-j \frac{1}{\omega C} \right)}{R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)};$$

$$Z = \frac{R \frac{L}{C} - \frac{R}{\omega C} \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)}{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2} - j \frac{\frac{L}{C} - \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) + \frac{R^2}{\omega C}}{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2}.$$

При резонансе $I_m Z = 0$:

$$Z = \frac{\frac{L}{C} - \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) + \frac{R^2}{\omega C}}{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2} = 0.$$

Откуда:

$$R = \sqrt{\omega L - \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L \right)}; \quad R = \sqrt{\frac{L}{C} - \omega^2 L^2}.$$

Для определения резонансной частоты на измерительную ячейку с генератора частоты подается известная программно-установленная частота. Осуществляется определение погрешности измерения частоты. Производится изменение частоты по заданному закону, например линейному, и измерения повторяются для ряда частот. По наименьшей погрешности

измерения частоты находится резонансная частота, по которой определяется УЭЭ.

Данный способ определения УЭЭ фактически используют в [5–10]. Недостатком метода являются низкая точность и оперативность, связанные с настройкой контура в резонансе, с зависимостью емкостей анод-электролит, катод-электролит от величины нормальной составляющей электрического поля на границе раздела электрод–электролит [11], а также с температурой и концентрацией электролита.

Рассмотрим прохождение постоянного тока через плоский конденсатор, заполненный двумя диэлектрическими материалами с относительными диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 , ϵ_2 и проводимостями λ_1 , λ_2 . К обкладкам конденсатора приложено постоянное напряжение U , общее сопротивление конденсатора R (рис. 1). Найдем наведенный электрический поверхностный заряд, обусловленный прохождением тока на границах раздела смежных материалов.

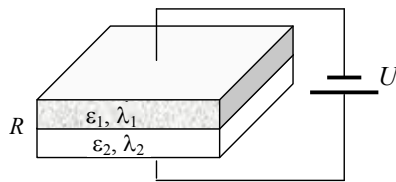


Рис. 1. Диэлектрические среды внутри плоского конденсатора

Fig. 1. Dielectric media inside a flat capacitor

Из закона сохранения электрических зарядов следует постоянство потока в контуре, поэтому выполняется уравнение

$$\lambda_1 E_1 = \lambda_2 E_2 = U / R, \quad (1)$$

где E_1 , E_2 – нормальные составляющие вектора напряженности электрического поля.

В электрическом поле на границе раздела диэлектриков нормальная составляющая вектора электрической индукции испытывает скачок, равный величине наведенного (поверхностного некомпенсированного) заряда:

$$\epsilon_0 \epsilon_1 E_1 - \epsilon_0 \epsilon_2 E_2 = \sigma. \quad (2)$$

Из решения уравнений (1), (2) получим выражение для величины наведенного заряда

$$\epsilon_0 \epsilon_1 E_1 - \epsilon_0 \epsilon_2 E_2 = \sigma = (U / R) \epsilon_0 [(\epsilon_1 / \lambda_1) - (\epsilon_2 / \lambda_2)]. \quad (3)$$

Как следует из (3), наведенный электрический заряд σ определяется величиной тока, а также множителем, учитывающим свойства среды. Если

$$[(\epsilon_1 / \lambda_1) - (\epsilon_2 / \lambda_2)] = 0,$$

то наведенный заряд на границах раздела не возникает. Кстати заметим, что в настоящее время для конструирования деталей машин, где появление σ нежелательно, рекомендуют использовать смазочное масло с диэлектрической проницаемостью ϵ_m , удовлетворяющей условию

$$\epsilon_1 < \epsilon_m < \epsilon_2.$$

Кроме наведенного электрического поверхностного заряда σ существует контактная разность потенциалов, которая имеется всегда и не зависит от наличия тока.

При использовании высокочастотного поля необходимо также учитывать емкость, возникающую между подводящими проводами и воздухом.

В [5] описан способ определения концентрации электролита, основанный на зависимости УЭЭ от концентрации электролита, т. е. фактически определения УЭЭ. К недостаткам способа [5], кроме указанных выше, относятся необходимость учета зависимости параметров измерения от температуры, а также сложности измерения в неизотермических условиях, так как высокочастотное поле перестает быть потенциальным $\text{rot } E \neq 0$, и понятие «разность потенциалов» теряет смысл [11]. В то же время метод низкочастотной кондуктометрии (включая постоянный ток) имеет низкую чувствительность и погрешности, связанные с поляризацией вблизи электродов и выделением продуктов электролиза [10].

В статье предлагается использовать зависимость УЭЭ от приложенного постоянного напряжения для дискретного количества точек с дальнейшей экстраполяцией приложенного напряжения в область пороговых напряжений поляризации для исключения влияния поляризационного сопротивления электродов и нелинейных эффектов ионной динамики. При этом время действия постоянного напряжения значительно больше времени установления стационарного режима, но намного меньше времени, при котором существенное влияние на процесс оказывают электролиз и электрохимическое отложение веществ. С целью уменьшения влияния электрохимических процессов измерения начинают проводить с минимальных напряжений на ячейке, а также периодически изменяют полярность электродов.

Измерение УЭЭ при $U \rightarrow U_0$, в отличие от известных решений, повышает достоверность измерений и устраняет динамическую погрешность высокочастотного электромагнитного поля вследствие использования сосредоточенных параметров R, L, ϵ, C в электролитической ячейке.

В статье описана реализация данного метода, приводятся результаты измерения удельного сопротивления некоторых электролитов. Использование предложенного метода раскрывает широкие перспективы для оперативных кондуктометрических исследований разнообразных электролитов, в том числе и многофазных электролитических сред, таких как влажная почва, пористые полимерные среды, пропитанные электролитом, и т. п.

Метод измерения

Прохождение токов в электролитах сопровождается разнообразными физическими и химическими процессами, оказывающими влияние на процесс измерения и его результаты. На поверхности и вблизи электрода воз-

никают объемные заряды и соответствующие потенциальные барьеры, обусловленные установлением термодинамического равновесия между ионами и веществом электрода [12]. При возникновении тока динамически изменяется концентрация ионов в слое объемного заряда, а с течением времени – и в объеме электролита. Перенос заряженных частиц сопровождается диффузией и восстановлением-окислением ионов на поверхностях электродов.

Известно [13], что в области применения теории Дебая – Хюккеля электропроводности электролитов имеет место торможение ионов проводимости ионной атмосферой, локализуемой вокруг центрального иона и двигающейся в противоположную сторону за счет электрического поля, и при взаимодействии ионов с повышением силы тока происходят деформация ионной атмосферы и ее сдвиг в область «хвоста» основного иона. Для описания концентрированных растворов возникает необходимость учета некулоновской части межионного взаимодействия, в частности размеров ионов. Качественно картина представляется так, что ионы, двигаясь под действием электрического поля, совершают вынужденные движения поперек поля, «обтекая» электронные облака с совпадающим зарядом. Кроме того, ионы, попадающие в область притяжения иона противоположного знака (составляющие «облако»), затормаживают свое основное движение, обусловленное действием внешнего поля.

Указанная картина позволяет проводить определенную аналогию между переносом заряда в электролите и гидродинамикой деформируемых частиц. Поскольку сила трения при обтекании вытянутого эллипсоида и равнообъемного шара незначительно отличается при малых скоростях обтекания [14], более существенным фактором, влияющим на сопротивление, можно считать вынужденное поперечное движение ионов, вызываемое взаимодействием с другими ионами и ионными «облаками». В первом приближении степень «растяжения» облака пропорциональна силе тока, и при этом «сопротивление» переносу заряда снижается за счет уменьшения сечения облака и соответственно амплитуды поперечного «обтекания» облака ионами.

Сочетание электростатических и динамических процессов в ячейке приводит к сложным вольт-амперным характеристикам электролитов при постоянном токе и, тем более, при переменном и импульсном токе. В качестве примера приведем вольт-амперные характеристики, измеренные в 1%-м растворе KCl (аптечный раствор) в различные моменты времени в статическом и импульсном режимах [15] (рис. 2).

Пренебрегая динамическими эффектами транспорта ионов и изменения концентрации ионов в слое объемного заряда, в первом приближении можно считать, что график вольт-амперной характеристики при статическом измерении смещен по оси U за счет поляризационных эффектов в приэлектродном слое так, что измеряемое сопротивление ячейки приобретает характер параболы в зависимости от приложенного напряжения (рис. 3).

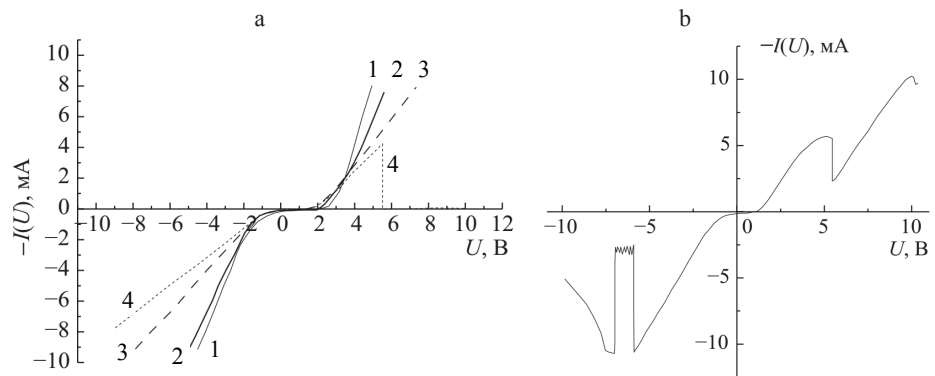


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики в 1%-м растворе KCl:

а – статический режим измерения: 1 – начальная регистрация; 2 – измерение через 7 мин; 3 – через 12 мин; 4 – спустя 18 мин после 1-й регистрации вольт-амперной характеристики;
 б – импульсный режим измерения

Fig. 2. Volt-ampere characteristics in 1% KCl solution: a – static measurement mode: 1 – initial registration; 2 – measurement in 7 minutes; 3 – measurement in 12 minutes; 4 – measurement in 18 minutes after the 1st registration of the volt-ampere characteristic;
 б – pulse measurement mode

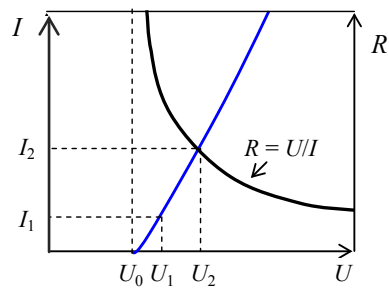


Рис. 3. Качественное влияние поляризационных эффектов на вольт-амперные характеристики и измеряемое электрическое сопротивление

Fig. 3. Qualitative influence of polarization effects on current-voltage characteristics and measured electrical resistance

Принимая в качестве «невозмущенного» сопротивления электролита электрическое сопротивление в условиях минимального влияния вышеупомянутых динамических эффектов транспорта ионов и поляризационных эффектов, а также эффекты накопления продуктов электрохимических реакций, приходим к необходимости минимального времени проведения измерений и экстраполяции результатов измерения к нулевому току и пороговому напряжению на ячейке. Располагая аппроксимантой функции $R = R(U)$, определим искомое невозмущенное сопротивление

$$R_0 = \left. \frac{dU}{dI} \right|_{U \rightarrow U_0}, \quad (4)$$

где U_0 – эффективное пороговое напряжение на ячейке.

Тогда:

$$dI = d\left(\frac{U}{R(U)}\right) = \frac{R(U)dU - U(dR/dU)dU}{R(U)^2}; \quad (5)$$

$$R_0 = \frac{R(U)^2}{R(U) - U(dR/dU)} \Big|_{U \rightarrow U_0}. \quad (6)$$

Для аппроксиманты вида $R = aU/(1 + bU)$ «невозмущенное» сопротивление $R_0 = a/b$. Легко могут быть получены соответствующие выражения для аппроксимант других видов.

Определить сопротивление R_0 можно, придерживаясь следующего алгоритма. Первое, проводится серия измерений при постоянном токе, начиная с минимальных токов и напряжений, причем каждое измерение сопровождается зеркальным инвертированным импульсом тока для минимизации эффектов изменения объемного заряда и накопления продуктов электрохимических реакций. Второе, измерения аппроксимируются адекватной функцией, и определяется пороговое напряжение поляризации ячейки U_0 . В качестве аппроксимирующей функции используются аппроксиманты Паде низкого порядка [16]. Третье, с помощью модели (6) проводятся экстраполяция данных измерений и расчет соответствующего невозмущенного электрического сопротивления. Измерения начинаем с минимальных токов и минимизируем время измерения. Временная диаграмма напряжения на ячейке представлена на рис. 4.

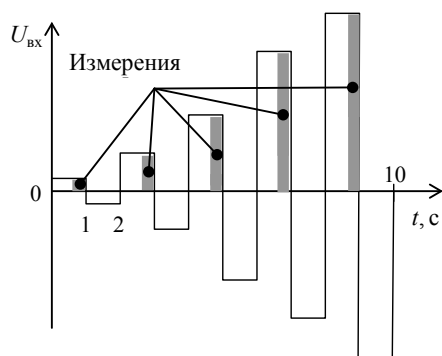


Рис. 4. Временная диаграмма напряжения на измерительной ячейке

Fig. 4. Time diagram of voltage on a measuring cell

Для минимизации случайных погрешностей при каждом измерении производится 10 считываний АЦП с последующим усреднением результатов.

Измерение сопротивления электролитов

Для измерения электрического сопротивления электролита создан прибор, состоящий из кондуктометрической ячейки и контрольно-измеритель-

ного блока. Кондуктометрическая ячейка представляет собой прямоугольную ячейку с электродами из нержавеющей стали, расстояние между которыми фиксируется сепаратором. Использовали сепаратор толщиной 5 мм, площадь электродов 400 мм².

Контрольно-измерительный блок построен на базе делителя напряжения с программируемым изменением сопротивления верхнего плеча делителя и стабилизированным напряжением на входе делителя (рис. 5). Измеряемое сопротивление R_x находим по формуле

$$R_x = R_1 \frac{U_x}{U_{вх} - U_x}.$$

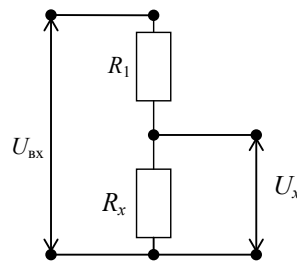


Рис. 5. Делитель напряжения

Fig. 5. Voltage divider

Управление прибором и измерение напряжений производится с помощью микросхемной платформы Arduino Nano v3.0, имеющей в своем составе 10-битный АЦП. Напряжение на измеряемом элементе может находиться в пределах от 5 до 4500 мВ при аппаратной точности измерения 1 %. Устройство проводит серию измерений сопротивлений по заданному алгоритму при различных напряжениях на измерительной ячейке.

Принципиальная электрическая схема коммутационной части прибора показана на рис. 6.

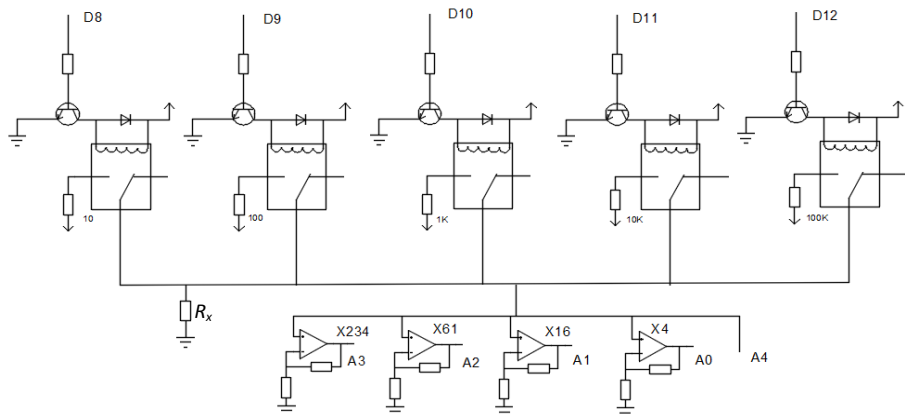


Рис. 6. Схема коммутационной части устройства

Fig. 6. Circuit switching part of the device

Алгоритм работы прибора представлен блок-схемой на рис. 7.

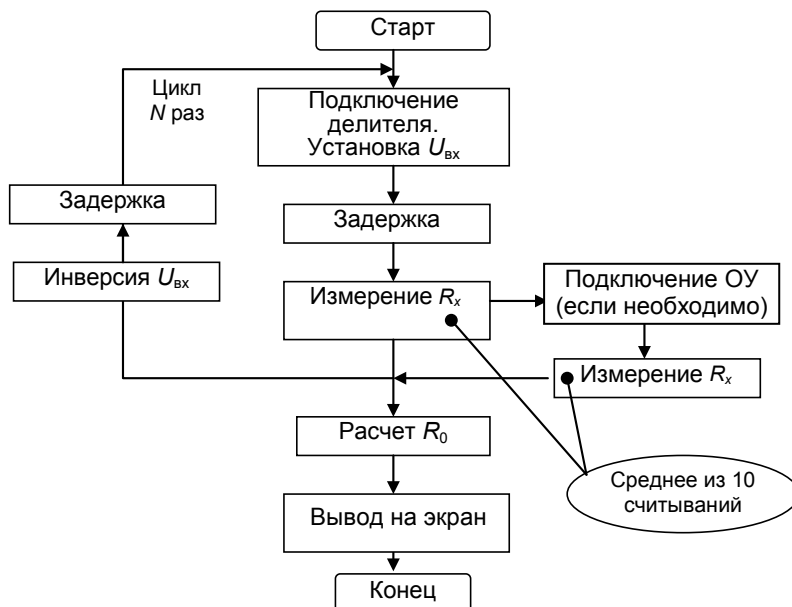


Рис. 7. Алгоритм измерения сопротивления электролита

Fig. 7. The algorithm for measuring the resistance of the electrolyte

Были проведены измерения удельного сопротивления пробных электролитов: водных растворов поваренной соли и серной кислоты. Удельное сопротивление определяется по сопротивлению ячейки в соответствии с формулой $\rho_0 = R_0 A / l$, где A – площадь плоской ячейки; l – расстояние между обкладками.

При выборе функции, аппроксимирующей измерения, исходим из предположения о монотонности и непрерывности $R_x = f(U_x)$ при $U_x \rightarrow U_0$ (в области минимальных напряжений измерения). Рассматривались экспоненциальная функция $R_x(U) = (r_0 - b)e^{-aU} + b$ и аппроксиманты Паде вида:

$$R_x(U) = \frac{aU}{1+bU}; \quad R_x(U) = \frac{r-aU}{1-bU}; \quad R_x(U) = \frac{r-aU+bU^2}{1+cU^2}.$$

Поскольку аппроксиманты строятся по относительно малому количеству точек, а задачей численной обработки является нахождение зависимости вблизи минимальных напряжений, требуются точное прохождение аппроксиманты через ближайšie к $U_x = 0$ точки и минимальное отклонение от остальных точек измерения. При использовании аппроксимант Паде высокого порядка следует иметь в виду их непредсказуемый характер поведения вблизи нуля и на бесконечности (если только соответствующие предельные характеристики не зафиксированы из физических соображений).

Экспоненциальная функция имеет очевидный характер вблизи нуля, однако неадекватна разрывным функциям.

Результаты измерений сопротивления пробных электролитов приведены в табл. 1 и показаны на рис. 8.

Таблица 1

Сопротивление измерительной ячейки при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$
The resistance of the measuring cell when $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Значение показателя						$R_0, \text{ Ом}$	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{см}$
2%-й раствор NaCl в воде							
$U_x, \text{ мВ}$	200	677	1757	2981	3682	1254	10032
$R_x, \text{ Ом}$	4242	1581	547	151	29,6		
5%-й раствор NaCl в воде						604	4832
$U_x, \text{ мВ}$	318	556	2003	2850	3411		
$R_x, \text{ Ом}$	6922	1265	679	135,4	22,6	113	904
2,5%-й раствор H_2SO_4 в воде							
$U_x, \text{ мВ}$	585,5	629	1471	1979	2801	69,9	559
$R_x, \text{ Ом}$	13520	1454	422	66,5	13,3		
5%-й раствор H_2SO_4 в воде						69,9	559
$U_x, \text{ мВ}$	558	585,5	1151	1819	2646		
$R_x, \text{ Ом}$	12810	1340	302,8	58	11,7		

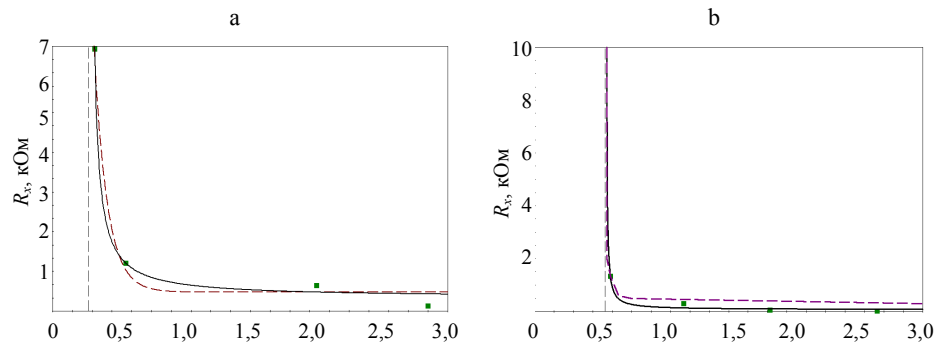


Рис. 8. Измеренные значения сопротивления ячейки и аппроксимационная кривая:

а – раствор 5%-го NaCl в воде; б – раствор 5%-го H_2SO_4 в воде;

сплошная линия – аппроксиманта Паде [1/1];

пунктирная линия – экспоненциальная аппроксимация данных

Fig. 8. Measured values of cell resistance and approximation curve:

а – water solution of 5 % NaCl; б – water solution of 5 % H_2SO_4 ;

solid line – approximant of Padé [1/1];

dotted line – exponential approximation of data

Анализ экспериментальных данных показывает, что экспоненциальная функция, в отличие от аппроксимант Паде, неудовлетворительно их аппроксимирует вблизи порогового напряжения, поскольку функция $R_x = f(U_x)$ терпит разрыв типа «полюс». В этом случае (рис. 8b) экспонента вырождается в вертикальную линию, а предэкспоненциальный множитель приобретает нефизическое значение.

Результаты измерения $R_x = f(U_x)$, отображенные на рис. 8, в целом подтверждают изложенные качественные представления о влиянии напряжения на измеряемое сопротивление электролита. Установленное «невозможное» электрическое сопротивление электролита R_0 в целом соответствует данным высокочастотной кондуктометрии [17].

ВЫВОДЫ

1. Обосновывается новый метод измерения сопротивления электролитов, который может найти широкое применение для их экспресс-диагностики в таких сферах, как электрохимические накопители энергии, медицина, сельское хозяйство, химическая промышленность, пищевая промышленность, фармакология и др.

2. Представлен характер функций, аппроксимирующих зависимость измеряемого сопротивления ячейки от напряжения на ней. Проведены измерения удельного сопротивления ряда электролитов – растворов поваренной соли и серной кислоты. Результаты измерения в целом согласуются с данными, полученными методом высокочастотной кондуктометрии.

3. Преимуществами предлагаемого метода и реализующего его прибора являются простота, дешевизна и, следовательно, возможность использования на таких участках производства, где ранее подобный контроль был невозможен или нецелесообразен.

4. Следует отметить, что данные измерений электрического сопротивления могут быть экстраполированы в область порогового напряжения без пересчета по модели (6), однако при этом полученные величины электрического сопротивления будут, прежде всего, характеризовать сопротивление области объемного заряда и поляризационные эффекты в целом, а не ионную проводимость электролита.

5. Дальнейшие исследования должны быть направлены на набор статистики использования данного метода, анализ особенностей измерения, в том числе на методику подготовки измерительной ячейки, усреднения результатов, экстраполяции полученных данных в область пороговых значений напряжения на обкладках.

ЛИТЕРАТУРА

1. New Energy Outlook 2018 [Electronic Resource] // Bloomberg New Energy Finance. 2018. Mode of access: <https://about.bnef.com/new-energy-outlook/>. Date of Access: 01.06.2018.

2. Анализаторы качества воды [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.tdsmeter.ru/com100.html. Дата доступа: 01.06.2018.
3. ASTM Designation: D 1125–95 (Reapproved 2005). An American National Standard. Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. 2005. 7 с.
4. ASTM Designation: D 1125–14 An American National Standard. Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. 2018. 7 с.
5. Способ определения концентрации электролита: пат. 2064671 Рос. Федерации, МПК GOIN 27/02 / М. Ю. Серегин, С. В. Мищенко, Б. И. Герасимов, Е. И. Глинкин, В. В. Ермаков; дата публ. 27.07.1996.
6. Способ определения концентрации электролита и устройство для его осуществления: пат. 2011983 Рос. Федерации, МПК GOIN 27/02 / Ю. В. Катин, С. В. Мищенко, Б. И. Герасимов, Е. И. Глинкин, С. В. Петров, М. Ю. Серегин; дата публ. 30.04.1994.
7. Устройство для кондуктометрических измерений: а. с. 1547521 СССР, МПК GOIN 27/02 / В. И. Клепиков, Г. А. Прохоров, А. А. Паньков; дата публ. 27.09.1995.
8. Способ определения концентрации электролита и устройство для его осуществления: пат. 2105295 Рос. Федерации, МПК GOIN 27/02 / Д. В. Букреев, М. Е. Власов, Б. И. Герасимов, Е. И. Глинкин, М. Ю. Серегин; дата публ. 20.02.1998.
9. Способ определения концентрации электролита и устройство для его осуществления: пат. 2132550 Рос. Федерации, МПК GOIN 27/02 / Д. В. Букреев, Е. И. Глинкин, С. В. Мищенко, А. Ю. Ромашин; дата публ. 27.06.1999.
10. Устройство для измерения электропроводности жидкости: пат. 2027174 Рос. Федерации, МПК GOIN 27/02 / В. М. Прусак; дата публ. 20.01.1995.
11. Grinchik, N. N. Electrodynamics of Inhomogeneous (Laminated, Angular) Structures / N. N. Grinchik // *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*. 2014. Vol. 6, No 5. P. 57–105.
12. Ньюман, Д. Электро-химические системы / Д. Ньюман. М.: Мир, 1977. 462 с.
13. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. Н. С. Зефирова. М.: Большая рос. энцикл., 1998. Т. 5. 783 с.
14. Дудин, И. В. Сопротивление при медленном движении эллипсоида / И. В. Дудин, Р. К. Нариманов // *Известия Томского политехнического университета*. 2004. Т. 307, № 3. С. 17–21.
15. Варзин, С. А. Сравнение вольт-амперных характеристик в растворах электролитов NaCl и KCl, измеренных с помощью стационарной и импульсной схем / С. А. Варзин, С. А. Гущев, В. М. Коцюбко // *Вестник СПбГУ. Физика и химия*. 2017. Т. 4, вып. 2. С. 131–137.
16. Бейкер, Дж. Аппроксимации Паде / Дж. Бейкер, П. Грейвс-Моррис; пер. с англ. М.: Мир, 1986. 502 с.
17. Берне, Ф. Водоочистка / Ф. Берне, Ж. Кардонье; пер. с англ. М.: Химия, 1997. 320 с.

Поступила 12.07.2018 Подписана в печать 18.09.2018 Опубликована онлайн 28.11.2018

REFERENCES

1. New Energy Outlook 2018. *Bloomberg New Energy Finance*. 2018. Available at: <https://about.bnef.com/new-energy-outlook>. (Accessed: 1 June 2018).
2. Water Quality Analyzers. Available at: www.tdsmeter.ru/com100.html. (Accessed: 1 June 2018) (in Russian).
3. ASTM Designation: D 1125–95 (Reapproved 2005). An American National Standard. Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. 2005. 7.
4. ASTM Designation: D 1125–14 An American National Standard. Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. 2018. 7.

5. Seregin M. Yu., Mishchenko S. V., Gerasimov B. I., Glinkin E. I., Ermakov V. V. (1996) *The Method of Determining the Concentration of the Electrolyte*. Russian Federation Patent No 2064671 (in Russian).
6. Katin Yu. V., Mishchenko S. V., Gerasimov B. I., Glinkin E. I., Petrov S. V., Seregin M. Yu. (1994) *The Method of Determining the Concentration of the Electrolyte and Device for its Implementation*. Russian Federation Patent No 2011983 (in Russian).
7. Klepikov V. I., Prokhorov G. A., Pan'kov A. A. (1995) *Device for Conductometric Measurements*. USSR Author's Certificate No 1547521 (in Russian).
8. Bukreev D. V., Vlasov M. E., Gerasimov B. I., Glinkin E. I., Seregin M. Yu. (1998) *The Method of Determining the Concentration of the Electrolyte and Device for its Implementation*. Russian Federation Patent No 2105295 (in Russian).
9. Bukreev D. V., Glinkin E. I., Mishchenko S. V., Romashin A. Yu. (1999) *The Method of Determining the Concentration of the Electrolyte and Device for its Implementation*. Russian Federation Patent No 2132550 (in Russian).
10. Prusak V. M. (1995) *Device for Measuring the Electrical Conductivity of a Liquid*. Russian Federation Patent No 2027174 (in Russian).
11. Grinchik N. N. (2014) Electrodynamics of Inhomogeneous (Laminated, Angular) Structures. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*, 6 (5), 57–105. <https://doi.org/10.4236/jemaa.2014.65009/>.
12. Newman J. (1973) *Electrochemical Systems*. NJ: Prentice Hall.
13. Zefirov N. S. (ed.) (1998) *Chemical Encyclopedia. Vol. 5*. Moscow, Bol'shaya Rossiiskaya Entsiklopediya Publ. 783 (in Russian).
14. Dudin I. V., Narimanov R. K. (2004) Resistance at Slow Motion of an Ellipsoid. *Izvestiya Tomskogo Politekhnikeskogo Universiteta = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 307 (3), 17–21 (in Russian).
15. Varzin S. A., Gutsev S. A., Kotsyubko V. M. (2017) Comparison of Current-Voltage Characteristics Measured by Stationary and Pulse Circuits in Solutions of NaCl and KCl Electrolytes. *Vestnik Cankt-Peterburgskogo Universiteta. Fizika i Khimiya = Vestnik of Saint Petersburg University. Physics and Chemistry*, 4 (2), 131–137 (in Russian).
16. Baker G., Graves-Morris P. (2009) *Padé Approximants*. 2nd ed. Cambridge University Press. 746. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511530074>.
17. Berne F., Cordonnier J. (1995) *Industrial Water Treatment*. Gulf Professional Publishing. 248.