

УДК 541.136.5

СТРУКТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОРАЗРЯДА
В ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина

*Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса,
Шахты, Ростовская область, Россия*

Поступила в редакцию 15.07.05 г.

После переработки 29.12.05 г.

Предложена структурная модель щелочного аккумулятора с учетом саморазряда, из которой получены все наиболее известные эмпирические зависимости. Показано, что существующие эмпирические зависимости, описывающие процесс саморазряда в щелочных аккумуляторах, не противоречат друг другу, а дополняют друг друга, так как они справедливы каждая в своем интервале рассмотрения времени саморазряда.

A structural model of the alkaline accumulator that takes into account self-discharging is suggested from which all the well-known empirical dependences were obtained. It was shown that the existing empirical dependences describing the process of self-discharging in alkaline accumulators don't contradict one another but supplement each other as they are true, each in its interval of discharging time.

ВВЕДЕНИЕ

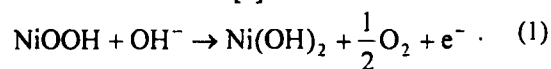
В теории импеданса довольно широко используется структурное моделирование при исследовании различных электрохимических процессов и систем [1].

Структурное моделирование основывается на системном подходе, при котором исследуемый объект рассматривается как система, состоящая из подсистем или элементов [2]. Отдельные модельные компоненты находятся в непосредственной близости, не проникая при этом один в другой. Взаимодействие между ними осуществляется через разделяющие их поверхности и связи.

Тем самым структурная модель электрохимической системы представляет собой некоторую электротехническую схему. Структурные импедансные модели строятся из элементов, которые по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым процессам. При этом элементами структурной модели могут быть как стандартные электротехнические элементы, так и специфические электрохимические. Структурные модели всегда очень наглядны и понятны как с электротехнической точки зрения, так и с электрохимической, что является их бесспорным преимуществом. Однако до недавнего времени структурное моделирование использовалось только в теории импеданса, то есть в моделях с малыми токами. В работе [3] показано, что методы структурного моделирования могут быть с успехом применены и при моделировании процессов разряда в аккумуляторах при больших рабочих токах.

В данной статье исследуется процесс саморазряда в щелочных аккумуляторах на базе структурной модели аккумулятора с саморазрядом.

Основная электрохимическая причина саморазряда никель-кадмиевых (НК) аккумуляторов связана с тем, что потенциал оксидно-никелевого электрода (ОНЭ) положительнее потенциала обратимого кислородного электрода, поэтому на ОНЭ может идти реакция разряда гидроксильных ионов с выделением газообразного кислорода, сопровождающаяся восстановлением никеля [4]:



При протекании описанной реакции снижается потенциал оксидно-никелевого электрода и теряется емкость, эквивалентная выделенному количеству кислорода. По мере снижения потенциала ОНЭ замедляется разряд гидроксильных ионов с образованием газообразного кислорода. В этом случае основной причиной саморазряда ОНЭ становится протекание реакции непосредственного взаимодействия гидроксидов металлов, содержащих активный кислород, с прилегающими поверхностями графита или металлокерамической основы [5, 6]. Саморазряд кадмиевого электрода связан в основном с химическим окислением кадмия кислородом, выделившимся на ОНЭ [7], хотя существуют и другие причины саморазряда [8, 9].

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ САМОРАЗРЯДА
ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Простейшая структурная модель аккумулятора с учетом саморазряда приведена на рис. 1.

Так как ток саморазряда обусловлен необратимыми электрохимическими реакциями (1), то он в общем случае должен описываться сильно несимметричной функцией замедленного разряда. То есть функцией вида [10]

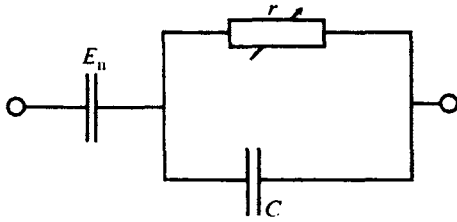


Рис. 1. Простейшая структурная модель щелочного аккумулятора с учетом саморазряда: E_n – идеальный конденсатор постоянного напряжения, моделирующий ЭДС аккумулятора после очень большого срока хранения (теоретически бесконечного); C – псевдоконденсатор, моделирующий процесс саморазряда аккумулятора, т.е. изменение напряжения на его обкладках; r – нелинейное сопротивление, моделирующее электрохимические процессы саморазряда на границе активного вещества и электролита

$$i_C(u) = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F u}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F u}{RT}\right) \right\} \text{ при } \alpha \approx 1, \quad (2)$$

где i_0 – ток обмена; F – число Фарадея; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; u – напряжение на нелинейном сопротивлении r ; z – число.

В этом случае саморазряд псевдоконденсатора C (см. рис. 1) будет описываться уравнением

$$C \frac{du}{dt} + i_C(u) = 0, \quad (3)$$

где $i_C(u)$ – ток утечки (саморазряда) через нелинейное сопротивление r .

Начальное условие для уравнения (3) будет иметь вид

$$u|_{t=0} = u_0 = E_0 - E_{\Pi}, \quad (4)$$

где E_0 – ЭДС заряженного аккумулятора; E_{Π} – предельная ЭДС, т.е. ЭДС, до которой изменяется напряжение на клеммах аккумулятора при теоретически бесконечном сроке хранения в соответствии с конкретным механизмом саморазряда. Например, при саморазряде в соответствии с электрохимической реакцией (1) предельная ЭДС E_{Π} будет определяться потенциалом обратимого кислородного электрода.

Модель 1. Пусть ток саморазряда описывается уравнением Тафеля

$$i_C(u) = i_0 \exp(au), \quad (5)$$

где $a = \frac{\alpha z F}{RT}$. Формула (5) может быть использована вместо формулы (2) при достаточно больших u , т.е. в достаточно широком интервале изменения t от начала саморазряда. Решим уравнение (3) при граничных условиях (4) и токе саморазряда (5). В этом случае напряжение на клеммах аккумулятора будет изменяться со временем согласно уравнению

$$u_k = E_0 - \frac{1}{a} \ln \left[\frac{a i_0 \exp(au_0)}{C} t + 1 \right]. \quad (6)$$

При

$$t > \frac{C}{i_0 \exp(au_0) a} \quad (7)$$

можно пренебречь единицей в квадратных скобках формулы (6) и она переходит в эмпирическую формулу Гинделиса из работы [11]:

$$u = A - B \cdot \ln t, \quad (8)$$

где A, B – константы, причем B – некоторая функция от температуры.

Чтобы получить выражение для потери емкости при саморазряде, проинтегрируем уравнение (5) для тока саморазряда по времени с учетом уравнения (6) и того, что напряжение u на псевдоконденсаторе C равно $(u_k - E_{\Pi})$:

$$q = \frac{C}{a} \ln \left[\frac{i_0 \exp(au_0) a}{C} t + 1 \right]. \quad (9)$$

Данная функция на широком интервале изменения t может быть очень точно аппроксимирована степенной функцией, т.е.

$$q = [i_0 \exp(au_0)] t^n \quad (10)$$

при $0 < n \leq 1$ [12]. Причем n будет зависеть от интервала аппроксимации. При небольшом интервале аппроксимации вблизи нуля $n \approx 1$ (разложение в ряд Тейлора). Для достаточно больших интервалов изменения времени, используемых в работе [11], $n < 1$, функция (9) стремится к бесконечности медленней, чем t , следовательно, n должно быть меньше единицы, что и дает аппроксимация.

Формула (10) совпадает с эмпирической формулой

$$q = k t^n \quad (11)$$

из работы [11] при

$$k = i_0 \exp(au_0). \quad (12)$$

Если учесть, что ток обмена возрастает с ростом температуры согласно уравнению

$$i_0 = D \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT} - h\right), \quad (13)$$

где E – ЭДС аккумулятора; h – некоторая константа, учитывающая особенности конкретной электрохимической реакции, в частности, строение двойного электрического слоя, то получим зависимость k от температуры в виде

$$\ln k = \ln D - \left(-\frac{\alpha z F (hE + E_{\Pi} - E_0)}{R} \right) \frac{1}{T}. \quad (14)$$

Данная формула совпадает с эмпирической формулой

$$\ln k = A - \frac{b}{T} \quad (15)$$

из работы [14] при

$$A = \frac{\ln D}{\ln 10}, \quad b = \frac{\alpha z F (hE + E_{II} - E_0)}{R \ln 10} \quad (16)$$

Модель 2. Решим уравнение (3) для линейной функции саморазряда вида

$$i_C(u) = \frac{1}{r} u \quad (17)$$

Данная функция получается из общей функции (2) разложением в ряд Тейлора при

$$|au| < 1, \quad (18)$$

где

$$r = \frac{1}{i_0 a}, \quad a = \frac{zF}{RT}$$

Решим уравнение (3) при граничных условиях (4) и токе саморазряда (17). В этом случае напряжение на клеммах аккумулятора будет изменяться в зависимости от времени хранения по закону

$$u_k = u_0 e^{-\frac{t}{Cr}} + E_{II} \quad (19)$$

Аналогично формуле (9), интегрируя ток саморазряда (17) с учетом $u = (u_k - E_{II})$ и формулы (19), получим выражение для потери емкости при саморазряде:

$$q = \Delta q_0 (1 - e^{-\frac{t}{Cr}})$$

и для изменения остаточной емкости от времени хранения

$$q_{oc} = \Delta q_0 e^{-\frac{t}{Cr}} + q_{II}, \quad (20)$$

где $\Delta q_0 = C \cdot u_0$ – максимальная потеря емкости при саморазряде, $q_{II} = Q - \Delta q_0$ – предельная остаточная емкость аккумулятора, т.е. остаточная емкость аккумулятора после бесконечного времени хранения, Q – емкость аккумулятора в начале саморазряда.

Формула (20) совпадает с эмпирической формулой из работ [15, 16]

$$q(t) = \Delta q_0 e^{-\gamma t} + q_{II} \quad (21)$$

(определяющей остаточную емкость в зависимости от времени хранения) при

$$\gamma = \frac{1}{C \cdot r} \quad (22)$$

В работах [15, 16] исследовался саморазряд герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов.

Формулы (19), (20), согласно (18), справедливы при очень малых u , и, следовательно, при очень больших сроках хранения. В этом случае формулы (6), (9) вообще неверны. Так как при $t \rightarrow \infty$, согласно (6), логарифм теоретически может возрасти до бесконечности, то при этом напряжение на клеммах аккумулятора в результате саморазряда может становиться отрицательным и стремиться к минус бес-

конечности, что лишено физического смысла. Следовательно, формулы (19), (20) дополняют формулы (6), (9) в указанной области изменения времени хранения.

Таким образом, предложенная структурная модель щелочного аккумулятора с учетом саморазряда позволяет получить все наиболее известные эмпирические зависимости, описывающие процесс саморазряда в щелочных аккумуляторах. Кроме того, из проведенного анализа видно, что различные эмпирические зависимости, описывающие процесс саморазряда, не противоречат друг другу, а дополняют друг друга, так как они справедливы в своем интервале рассмотрения времени саморазряда.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Сравним полученные формулы с результатами экспериментальных исследований по саморазряду герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов ЦНК-0.45. Результаты экспериментальных исследований по изменению напряжения на клеммах аккумулятора и относительной остаточной емкости в процессе саморазряда представлены в табл.1. Данные результаты во многом схожи с результатами аналогичных исследований из монографии [7].

Таблица 1

Изменение напряжения на клеммах и относительной остаточной емкости в процессе саморазряда аккумулятора ЦНК-0.45

Время, сут.	1	3	6	15	30	60
Относительная остаточная емкость	0.9	0.879	0.85	0.832	0.809	0.798
Напряжение на клеммах, В	1.314	1.313	1.311	1.31	1.309	1.308

Из табл.1 видно, что аккумулятор в первые сутки саморазряда теряет 10% емкости, к концу 30 суток остаточная емкость составляет около 80% и в дальнейшем мало меняется.

Для сравнения полученных формул (6), (9) с экспериментальными данными перепишем их в виде

$$u_k = E_0 - B_1 \cdot \ln[D \cdot t + 1], \quad (23)$$

$$q_{отн} = \frac{B_1}{\Psi_0} \ln[D \cdot t + 1], \quad (24)$$

где

$$B_1 = \frac{1}{a}, \quad D = \frac{a i_0 \exp(a u_0)}{C}, \quad q_{отн} = \frac{q}{Q}, \quad C = \frac{Q}{\Psi_0},$$

Q – полная емкость аккумулятора в начале саморазряда, $q_{отн}$ – относительная потеря емкости при саморазряде, Ψ_0 – изменение напряжения на линейном участке разрядной кривой аккумулятора. Согласно [7], для аккумулятора ЦНК-0.45 $\Psi_0 = 0.06$ В.

Найдем коэффициенты E_0 , B_1 , D , A , B соотношений (23) и (8) из требования наилучшего совпадения данных зависимостей с экспериментальными данными из табл.1. Для этого будем использовать метод наименьших квадратов и процедуру оптимизации Левенберга–Маркардта. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2

Оптимальные коэффициенты соотношений (23) и (8)

E_0	B_1	D	A	B
1.32	$1.611 \cdot 10^{-3}$	37.33	1.314	$1.611 \cdot 10^{-3}$

Относительная ошибка аппроксимации для обеих кривых – менее одного процента. Таким образом, соотношение Гинделиса (8) и соотношение (23) в равной степени хорошо аппроксимируют экспериментальные точки. Первоначально соотношение Гинделиса (8) было получено из анализа саморазряда оксидно-никелевого электрода [11], однако оно хорошо описывает и саморазряд никель-кадмиевого аккумулятора в целом.

На рис.2 приведены графики соотношений (8), (23) с найденными коэффициентами и экспериментальные точки. Видно, что графики практически сливаются.

Как было показано ранее, соотношения (8) и (23) будут существенно отличаться только при нарушении условия (7). Согласно данным, приведенным в табл.2, это будет при

$$t \leq \frac{1}{D} = 0.027 \text{ сут.},$$

т.е. в первый час после начала саморазряда, что с практической точки зрения несущественно.

Используя уже найденные коэффициенты из табл.2 и соотношение (24), можно произвести независимое сравнение предлагаемой модели саморазряда аккумулятора на базе новых экспериментальных точек по изменению относительной остаточной емкости из табл.1. Результаты сравнения представлены на рис.3. Относительная ошибка аппроксимации также меньше одного процента. Таким образом, предлагаемая модель очень хорошо соответствует экспериментальным данным по саморазряду аккумулятора ЦНК-0.45.

В заключение сравним экспериментальные точки с эмпирическим уравнением (21). Используя процедуру оптимизации, описанную выше, можно найти оптимальные коэффициенты γ , q_n , Δq_0 , однако если использовать все экспериментальные точки, то ошибка аппроксимации будет достаточно большой (около 10%) и эмпирическая кривая, полученная из уравнения (21), будет плохо соответствовать экспериментальным точкам. Если же не учитывать первые две экспериментальные точки, то относительная

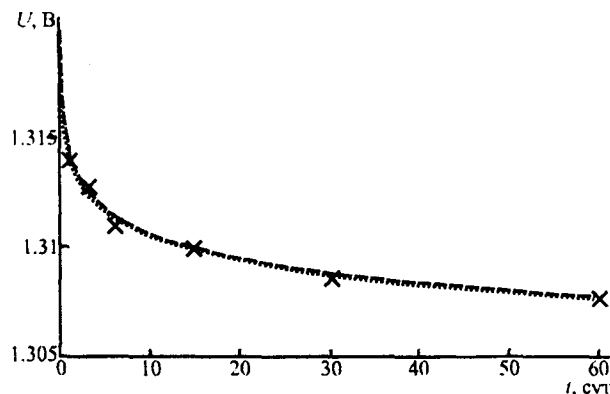


Рис.2. Изменение напряжения на клеммах аккумулятора ЦНК-0.45 в процессе его саморазряда. Крестиками отмечены экспериментальные точки, а точками и тире – кривые, рассчитанные с помощью соотношений (23) и (8) соответственно

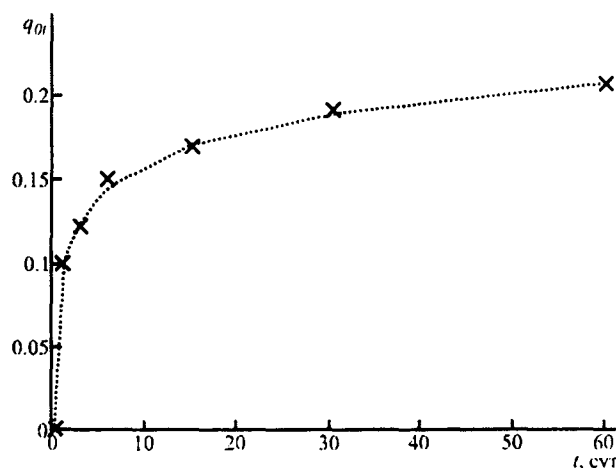


Рис.3. Изменение относительной потери емкости при саморазряде аккумулятора ЦНК-0.45. Крестиками отмечены экспериментальные точки, а точками – кривая, рассчитанная с помощью соотношения (24)

ошибка аппроксимации будет также меньше 1%, при этом оптимальные коэффициенты будут иметь значения

$$\gamma = 0.049, \quad q_n = 0.79, \quad \Delta q_0 = 0.081.$$

Результаты сравнения представлены на рис.4. Из графика видно, что эмпирическое уравнение саморазряда (21) хорошо соответствует экспериментальным данным по саморазряду аккумулятора ЦНК-0.45 при времени саморазряда больше 6 суток в соответствии с требованием соотношения (18).

Так как соотношение (21) справедливо при любых больших временах саморазряда, то найденное $q_n = 0.79$ надо считать предельно возможной остаточной емкостью для аккумулятора ЦНК-0.45. В этом случае, используя соотношение (24), можно найти ограничение сверху на использование соотношений (23), (24), (8). [Действительно, относи-

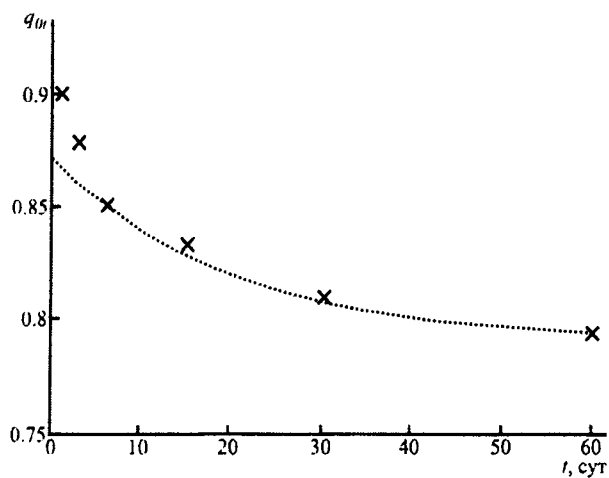


Рис. 4. Изменение относительной остаточной емкости при саморазряде аккумулятора ЦНК-0.45. Крестиками отмечены экспериментальные точки, а точками – кривая, рассчитанная с помощью соотношения (21)

тельная потеря емкости при саморазряде аккумулятора ЦНК-0.45 не должна превысить $q = (1 - q_n) = 0.21$. Это произойдет согласно (24) при времени саморазряда 72.8 суток.] Таким образом, для аккумулятора ЦНК-0.45 эмпирическое уравнение (8) справедливо в интервале $0.027 < t < 72.8$ суток, а эмпирическое уравнение (21) в интервале $6 < t < \infty$, т.е. при больших временах саморазряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991.
2. Маделунг Э. Математический аппарат физики. М.: Мир, 1961.
3. Галушкин Н.Е., Галушкина Н.Н. // Электрохимическая энергетика. 2005. Т.5, №1. С.43.
4. Луковцев П.Д., Темерин С.А. // Сб. тр. совещания по электрохимии. М.: Энергоатомиздат, 1953. С.494.
5. Мамыкина Д.А., Абахаев М.Г., Деева Н.С. // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1970. С.87.
6. Маландин О.Г., Битюцкий П.Н., Тихонова Т.С. // Пятое Всесоюз. совещ. по электрохимии: Тез. докл. М.: Госэнергоатомиздат, 1974. С.465.
7. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. М.: Советское радио, 1978.
8. Дергилев А.В., Назарова Т.М. // Журн. прикл. химии. 1993. Т.65, №8. С.1775.
9. Цыганков М.С. // Технология производства аккумуляторов. М.: Госэнергоатомиздат, 1960. С.83.
10. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971.
11. Гинделис Я.Е. Саморазряд щелочных аккумуляторов. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1954. 25 с.
12. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979.
13. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1975.
14. Гинделис Я.Е., Максимова А.А. // Исследование в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1974. Вып.3. С.64.
15. Клецуц В.К., Леонова М.В., Солдатенко Л.А. // Сб. работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1991. С.45.
16. Даниленко И.Ф. и др. // Сб. работ по ХИТ. Л.: Энергоатомиздат, 1989. С.87.