

Язвинская Н.Н.¹, Галушкин Д.Н.², Пилипенко И.А.³, Галушкина И.А.^{1,4}

¹доцент, к.т.н., ²профессор, д.т.н., ³студент

Донской государственный технический университет, лаборатория
электрохимической и водородной энергетики

⁴Южный федеральный университет

ПРОЦЕСС САМОРАЗРЯДА В АККУМУЛЯТОРАХ

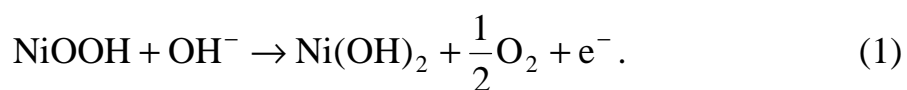
Аннотация

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

Ключевые слова: структурная модель, щелочной аккумулятор, саморазряд
Keywords: structural model, the alkaline battery, self-discharge

В работах [1-3] 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. Данная статья продолжает работы [4-15] по моделированию различных режимов работы аккумуляторов.

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 гидроксил ионов с выделением газообразного кислорода, сопровождающаяся восстановлением никеля [1]



Простейшая структурная модель аккумулятора с учетом саморазряда будет иметь вид рис. 1.

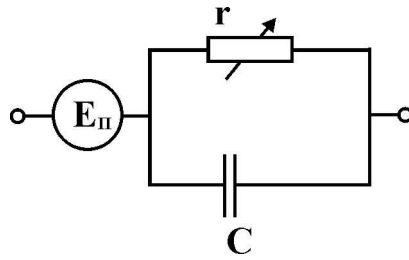


Рис. 1. Простейшая структурная модель щелочного аккумулятора с учетом саморазряда: E_{Π} - идеальный конденсатор постоянного напряжения, моделирующий ЭДС аккумулятора после очень большого срока хранения (теоретически бесконечного); C - псевдоконденсатор, моделирующий процесс саморазряда аккумулятора,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

В этом случае саморазряд псевдоконденсатора C , рис. 1, будет описываться уравнением

$$C \frac{du}{dt} + i_C(u) = 0, \quad (2)$$

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

Начальное условие для уравнения (2) будет

$$u|_{t=0} = u_0 = E_0 - E_{\Pi}, \quad (3)$$

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.

Решим уравнение (2) для линейной функции саморазряда вида

$$i_C(u) = \frac{1}{r} u, \quad (4)$$

Данная функция получается из функции замедленного разряда разложением в ряд Тейлора при

$$|au| < 1, \quad (5)$$

где

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

Решим уравнение (2) при граничных условиях (3) и токе саморазряда (4). В этом случае напряжение на клеммах аккумулятора будет изменяться в зависимости от времени хранения по закону

$$u_k = u_0 e^{-\frac{t}{Cr}} + E_{\Pi}, \quad (6)$$

Интегрируя ток саморазряда (4) с учетом $u=(u_k-E_{\Pi})$ и (6) получим выражение для потери емкости при саморазряде

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

и для изменения остаточной емкости от времени хранения

$$q_{oc} = \Delta q_0 e^{-\frac{t}{Cr}} + q_{\Pi}, \quad (7)$$

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

Формула (7) совпадает с эмпирической формулой Ерофеева [1]

$$q(t) = \Delta q_0 e^{-\gamma t} + q_{\Pi}, \quad (8)$$

определяющей остаточную емкость в зависимости от времени хранения, при

$$\gamma = \frac{1}{Cr}. \quad (9)$$

Таким образом, предложенная структурная модель щелочного аккумулятора с учетом саморазряда позволяет получить наиболее известные эмпирические зависимости, описывающие процесс саморазряда в щелочных аккумуляторах.

Литература

1. Н.Е. Галушкин Моделирование работы химических источников тока Шахты: Изд-во ДГАС, 1998. 224с
2. Н.Е. Галушкин, Ф.И. Кукоз, Н.Н. Язвинская, Д.Н. Галушкин Моделирование работы аккумуляторов Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2009. 199 с.
3. Н.Е. Галушкин, Н.Н. Язвинская, Ф.И. Кукоз, Д.Н. Галушкин Структурное моделирование работы электрохимических аккумуляторов Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2009. 192 с.
4. Н.Е. Галушкин, Н.Н. Галушкина – Анализ эмпирических зависимостей, описывающих разряд щелочных аккумуляторов //Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5. – № 1. – С. 43-49.
5. Н.Е. Галушкин, Ю.Д. Кудрявцев – Влияние частоты внешнего тока на распределение количества прошедшего электричества по глубине пористого электрода // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. – № 10. – С. 1192-1195.
6. Н.Е. Галушкин Моделирование работы щелочных аккумуляторов в стационарных и нестационарных режимах: дис. ... д-ра техн. наук. Новочеркасск, 1998. 465с.
7. N.E. Galushkin, N.N. Yazvinskaya, D.N. Galushkin – Generalized Model for Self-Discharge Processes in Alkaline Batteries // Journal of the Electrochemical Society. – 2012. – V. 159. – № 8. – P. A1315-A1317.

8. N.E. Galushkin, N.N. Yazvinskaya, D.N. Galushkin Models for Evaluation of Capacitance of Batteries // International Journal of Electrochemical Science. – 2014. –Т. 9. –№ 4. –С. 1911-1919.
9. Н.Н. Галушкина, Д.Н. Галушки, Н.Е. Галушкин Нестационарные процессы в щелочных аккумуляторах монография Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2005.
10. Н.Е. Галушкин, Н.Н. Язвинская, Д.Н. Галушкин Моделирование зависимости ёмкости никель-кадмиевых аккумуляторов от тока разряда // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12. – № 3. – С. 147-154.
11. Н.Е. Галушкин, Н.Н. Язвинская, Д.Н. Галушкин. Компьютерное моделирование зависимости емкости никель-кадмиевых аккумуляторов фирмы SAFT среднего режима разряда от токов разряда // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2012. – № 6. – С. 123-126.
12. Д.Н. Галушкин, Н.Е. Галушкин Разряд щелочных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т. 7. – № 2. – С. 99-102.
13. Н.Е. Галушкин, Н.Н. Язвинская, И.А. Галушкина Анализ использования эмпирических соотношений для оценки емкости никель-кадмиевых аккумуляторов фирмы SAFT длительного режима разряда // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11-5. – С. 1180-1184.
14. Ф. И. Кукоз, Ю.Д. Кудрявцев, Н.Е. Галушкин Влияние формы внешнего тока на распределение количества прошедшего электричества по глубине пористого электрода // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 1988. – № 3. – С. 3-8.
15. N.E. Galushkin, N.N. Yazvinskaya, D.N. Galushkin, I.A. Galushkina Generalized Analytical Models of Batteries' Capacitance Dependence on Discharge Currents // International Journal of Electrochemical Science. – 2014. Т. 9. – № 8. – С. 4429-4439.

Работа выполнена в рамках гранта МК-4969.2016.8