DOI: 10.17117/na.2016.04.03.439

<http://ucom.ru/doc/na.2016.04.03.439.pdf>

Поступила (Received): 22.04.2016

Язвинская Н.Н. Анализ эмпирических уравнений для никель-кадмиевого аккумулятора

Yazvinskaya N.N. Analysis of empirical equations for nickel-cadmium batteries

В статье анализируется активационно-омическое слагаемое в эмпирических соотношениях Шеферда, Хаскиной-Даниленко, Шеферда-Дасояна, описывающих изменение напряжения на клеммах аккумулятора марки КН-10 при их разряде постоянным током

Ключевые слова: активационно-омическое слагаемое, эмпирические соотношения Шеферда, Хаскиной-Даниленко, Шеферда-Дасояна

The article analyzes the activation-ohmic term in empirical correlations Shepherd, Haskin-Danilenko, Shepherd-Dasoyana describing the change in the battery voltage of the brand KN-10 at their discharge DC

Key words: activation-ohmic term, empirical correlations Shepherd, Haskin-Danilenko, Shepherd-Dasoyana

Язвинская Наталья Николаевна

Кандидат технических наук, доцент
Донской государственный технический университет
г. Ростов-на-Дону, ул. Варфоломеева, 215

Yazvinskaya Natalia Nikolaevna

Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor
Don state technical university
Rostov-on-Don, Varfolomeeva st., 215

Работа выполнена в рамках гранта МК-4969.2016.8

По всей вероятности к наиболее проверенным эмпирическим соотношениям, описывающим изменение напряжения на клеммах аккумуляторов при их разряде постоянным током, можно отнести соотношения:

– Шеферда [1]

$$U = E - RI - K \left(\frac{q}{C - q} \right) I + A \left(\exp \left(-B \frac{q}{C} \right) - 1 \right), \quad (1)$$

– Хаскиной-Даниленко [1-2]

$$U = E - RI - K \left(\frac{q}{C - q} \right) + A \left(\exp \left(-B \frac{q}{C} \right) - 1 \right), \quad (2)$$

– Шеферда-Дасояна [1-3]

$$U = E - RI - \left[Dq + K \left(\frac{q}{C - q} \right) I \right] + A \left(\exp \left(-B \frac{q}{C} \right) - 1 \right), \quad (3)$$

где E – ЭДС заряженного аккумулятора; R – внутреннее сопротивление аккумулятора; C – емкость аккумулятора, которую он способен отдать при разряде

(полная емкость аккумулятора); I – ток разряда; K, A, B, D – экспериментальные константы; q – количество электричества, отданное аккумулятором на момент измерения напряжения U .

Кроме этих зависимостей, существует множество и других соотношений [3]. Однако как было показано в работе [1] эти соотношения, как правило, являются упрощениями соотношений (1-3).

Цель данного исследования проанализировать активационно-омическое слагаемое эмпирических уравнений (1-3). Данная статья продолжает работы [4-15] по моделированию различных режимов работы аккумуляторов.

В уравнениях (1-3) активационно-омическое слагаемое имеет вид

$$U_o = RI, \quad (4)$$

то есть является чисто омическим.

В щелочных аккумуляторах есть как чисто омическое сопротивление, связанное с сопротивлением электролита и электродов, так и активационное, связанное с протеканием основной электрохимической реакции.

В электрохимии процессы активации описываются функцией замедленного разряда

$$I(u) = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right\}, \quad (5)$$

где I_0 – ток обмена; F – число Фарадея; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; η – поляризация, α – константа.

Следовательно, в уравнениях описывающих изменение напряжения на клеммах аккумулятора при их разряде постоянным током обязательно должно быть слагаемое ответственное за активационную поляризацию. Однако в эмпирических уравнениях (1-3) такого слагаемого нет.

Данное слагаемое должно иметь вид функции обратный к (5). В общем случае из соотношения (5) нельзя найти обратную аналитическую зависимость

$$\eta = F(I) \quad (6)$$

Однако для использования в эмпирических уравнениях (1-3) зависимость (6) может быть упрощена.

Так как зависимость (6) будет использоваться только при положительном направлении тока ($\eta > 0$), то зависимость при $\eta < 0$ может быть любая. Кроме того, все константы в (6) будут эмпирическими, определяемыми по экспериментальным данным. Следовательно, зависимость (6) может быть любая следующая из (5) при любом значении входящих в нее констант, так как в соотношении (6), они уже не будут иметь прямого физического смысла. Удобно в (5) в качестве α взять или $\alpha = 1$ или $\alpha = 0,5$. В этом случае для активационного эмпирического слагаемого получим два возможных выражения

$$U_a = A \ln(BI + 1) \quad (7)$$

$$U_a = A \cdot \text{arcsh}(BI) \quad (8)$$

Соотношения (7-8) как эмпирические слагаемые эквивалентны, так как на любом достаточно большом интервале изменения током разряда они могут быть аппроксимированы друг другом с достаточной для практических целей точностью [3]. В дальнейшем будем использовать соотношение (7).

Таким образом, активационно-омическое слагаемое в выражениях (1-3) в общем случае, должно иметь вид

$$U_{oa} = RI + A \ln(BI + 1) \quad (9)$$

Результаты измерения активационно-омического слагаемого для аккумулятора КН-10 представлены на рис.1 (экспериментальные точки отмечены крестиками). Измерения проводились на полностью заряженном аккумуляторе при токах разряда 0,1; 1; 5; 10 А. Из рис.1 видно, что начальное изменение активационно-омического слагаемого характерно для активационной составляющей (7) в то время как при больших токах, график изменяется практически линейно, что характерно для омической составляющей напряжения U_{oa} . Таким образом, из экспериментальных результатов следует, что обе составляющие активационно-омического падения напряжения существенны для описания изменения напряжения на клеммах аккумуляторов при их разряде постоянным током.

Таблица 1. Оптимальные коэффициенты активационно-омических слагаемых различных эмпирических уравнений для аккумулятора КН-10

Эмпирические соотношения	R, Ом	A, В	B, A ⁻¹	δ, %
номер (4)	0,027	-	-	38
номер (9)	0,013	0,016	106	1,3

δ – относительная ошибка аппроксимации экспериментальных точек, %.

Рис. 1. Зависимость активационно-омического напряжения аккумулятора КН-10 от тока разряда (крестиками отмечены экспериментальные точки). 1,2 – оптимальные кривые, рассчитанные для соотношений (4) и (9)

Найдем оптимальные коэффициенты для уравнений (4, 9) из требования оптимального совпадения этих уравнений с экспериментальными точками. Для этого воспользуемся методом наименьших квадратов и процедурой оптимизации Левенберга-Маркардта. Результаты представлены в таблице 1.

Список используемых источников:

1. Галушкин Н.Е., Кукоз Ф.И., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Моделирование работы аккумуляторов Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2009. 199 с.
2. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Кукоз Ф.И., Галушкин Д.Н. Структурное моделирование работы электрохимических аккумуляторов. Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2009. 192 с.

3. Галушкин Н.Е. Моделирование работы щелочных аккумуляторов в стационарных и не-стационарных режимах. дис. д-ра тех. н. Новочеркасск, 1998. 465 с.
4. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Generalized Model for Self-Discharge Processes in Alkaline Batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. 2012. V. 159. № 8. P. A1315-A1317.
5. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Models for Evaluation of Capacitance of Batteries // *International Journal of Electrochemical Science*. 2014. T. 9. № 4. C. 1911-1919.
6. Галушкина Н.Н., Галушки Д.Н., Галушкин Н.Е. Нестационарные процессы в щелочных аккумуляторах монография Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2005.
7. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Моделирование зависимости ёмкости ни-кель-кадмиевых аккумуляторов от тока разряда // *Электрохимическая энергетика*. 2012. Т. 12. № 3. С. 147-154.
8. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Компьютерное моделирование зависимо-сти емкости никель-кадмиевых аккумуляторов фирмы SAFT среднего режима разряда от токов разряда // *ИВУЗ. Северо-Кавказский регион*. 2012. № 6. С. 123-126.
9. Галушкин Д.Н., Галушкин Н.Е. Разряд щелочных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2007. Т. 7. № 2. С. 99-102.
10. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкина И.А. Анализ использования эмпирических со-отношений для оценки емкости никель-кадмиевых аккумуляторов фирмы SAFT длительно-го режима разряда // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 11-5. С. 1180-1184.
11. Кукоз Ф.И., Кудрявцев Ю.Д., Галушкин Н.Е. Влияние формы внешнего тока на распреде-ление количества прошедшего электричества по глубине пористого электрода // *ИВУЗ. Се-веро-Кавказский регион*. 1988. № 3. С. 3-8.
12. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Generalized Analytical Models of Batteries' Capacitance Dependence on Discharge Currents // *International Journal of Electrochemical Science*. 2014. T. 9. № 8. C. 4429-4439.
13. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Модели для оценки емкости никель-кадмиевых аккумуляторов фирмы SAFT короткого режима разряда // *ИВУЗ. Северо-Кавказский регион*. 2013. № 5 (174). С. 70-73.
14. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Обобщённая модель зависимости ёмко-сти никель-кадмиевых аккумуляторов от тока разряда // *Электрохимическая энергетика*. 2013. Т. 13. № 2. С. 96-102.
15. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Nonlinear Structural Model of the Battery // *International Journal of Electrochemical Science*. 2014. T. 9. № 11. C. 6305-6327.

© 2016, Язвинская Н.Н.

Анализ эмпирических уравнений для никель-кадмиевого аккумулятора

© 2016, Yazvinskaya N.N.

Analysis of empirical equations for nickel-cadmium batteries