DOI: 10.17117/na.2016.08.01.314

<http://ucom.ru/doc/na.2016.08.01.314.pdf>

Поступила (Received): 24.08.2016

Язвинская Н.Н. Моделирование работы щелочных аккумуляторов

Yazvinskaya N.N.
Modeling of alkaline batteries

В статье, на базе анализа наиболее известных уравнений разряда электрохимических аккумуляторов показано, что с электротехнической точки зрения разряд аккумулятора эквивалентен разряду нелинейного конденсатора

Ключевые слова: моделирование работы, щелочной аккумулятор, эмпирические соотношения

In a paper on the basis of analysis of the most famous equations electrochemical battery discharge shows that electrical discharge of the battery viewpoint equivalent nonlinear capacitor discharge

Key words: modeling work, alkaline battery, empirical relationships

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

Введение

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

– Шеферда [1]

$$u = E - Ri - K \left(\frac{q}{Q - q} \right) i + A \left[\exp \left(-B \frac{q}{Q} \right) - 1 \right], \quad (1)$$

– Хаскиной-Даниленко [2-3];

$$u = E - Ri - K \left(\frac{q}{Q - q} \right) + A \left(\exp \left(-B \frac{q}{Q} \right) - 1 \right), \quad (2)$$

– Романова (модифицированный вид) [3]

$$u = E - Ri - K \left(1 - \exp \left(- \frac{qi}{Q - q} \right) \right) + A \left(\exp \left(-B \frac{q}{Q} \right) - 1 \right), \quad (3)$$

где E – ЭДС аккумулятора; R – внутреннее сопротивление аккумулятора; Q – емкость аккумулятора, которую он способен отдать при разряде (полная емкость аккумулятора); i – ток разряда; K, A, B – экспериментальные константы; q – количество электричества, отданное аккумулятором на момент измерения напряжения u .

Кроме этих зависимостей, существует множество других более частных и менее проверенных соотношений [1-4].

Данные соотношения получены путем исследования аккумуляторов разных типов. Например, уравнение Шеферда вначале было получено применительно к кислотным аккумуляторам, но в настоящее время оно широко используется и при анализе разряда щелочных аккумуляторов [3, 4]. Несмотря на то, что данные соотношения наиболее проверены, тем не менее, они довольно сильно различаются, поэтому задача данной работы – проанализировать эти различия и найти внутреннюю связь между ними. Данная работа продолжает серию работ [5-15] по аналитическому моделированию различных процессов в щелочных аккумуляторах.

Анализ эмпирических уравнений

В работе [4] экспериментально доказано, что в общем случае уравнение, описывающее разрядные характеристики химических источников тока (ХИТ), должно иметь вид

$$u = E_0 - Ri - Kf_2(i, q) + Af_3(q). \quad (4)$$

Эмпирические зависимости (1-3) удовлетворяют этому требованию. Таким образом, в общем случае данные зависимости представляют собой сумму четырех слагаемых (4). Следовательно, на основании данных зависимостей аккумулятор можно представлять в виде последовательно соединенных четырех элементов. Первый элемент представляет собой идеальный источник постоянной ЭДС. Второй элемент описывает активационно-омическую часть в работе аккумулятора. Третий элемент обращается в нуль при $q=0$ и растет по абсолютной величине, по мере разряда аккумулятора, то есть данный элемент описывает изменение напряжения, связанное со степенью разряженности аккумулятора. Поэтому условно назовем данное изменение напряжения поляризацией разряда аккумулятора. Последний элемент описывает переходные процессы, возникающие в аккумуляторе при его включении на разряд. Изменение напряжения, соответствующее этому элементу, условно назовем релаксационной поляризацией. Аналитические соотношения, описывающие работу четвертого элемента, имеют одинаковый вид в уравнениях Шеферда (1), Романова (3) и Хаскиной-Даниленко (2).

Проанализируем аналитические соотношения для каждого из этих элементов. Первый элемент представляет собой идеальный источник постоянной ЭДС. Он описывается константой. В правильности данного описания и необходимости первого элемента нет сомнения. Начнем подробный анализ с третьего элемента, как наиболее сложного.

Поляризация разряда

Слагаемые, описывающие поляризацию разряда, наиболее сильно различаются в различных эмпирических соотношениях. Так, в уравнении Хаскиной-Даниленко (2) поляризация разряда описывается слагаемым

$$u_p = -K \frac{q}{Q - q}, \quad (5)$$

в уравнении Шеферда (1), слагаемым

$$u_p = -K \frac{iq}{Q - q}, \quad (6)$$

в уравнении Романова (3), слагаемым

$$u_p = -K \left(1 - \exp \left(- \frac{qi}{Q - q} \right) \right). \quad (7)$$

Существуют и другие модификации данного слагаемого для уравнения Романова [2-4].

В работе [4] была использована интересная методика для проверки адекватности аналитических соотношений экспериментальным данным. По данной методике находились постоянные коэффициенты в исследуемом соотношении так, чтобы данное соотношение наиболее точно соответствовало экспериментальным точкам, т.е. находились оптимальные коэффициенты и соответствующие им оптимальные кривые. При этом могут возникнуть три ситуации.

Во-первых, если для серии режимов разряда (при различных токах) дисперсия экспериментальных точек на всей серии найденных оптимальных кривых большая, то данная аналитическая зависимость не соответствует природе исследуемого объекта.

Во-вторых, если дисперсия для всей серии режимов разряда мала, но оптимальные коэффициенты имеют различные значения для различных режимов разряда, то данные коэффициенты являются вовсе не постоянными, а функциями от режимов разряда и должны быть заменены на функциональные зависимости, то есть в этом случае аналитическое соотношение в целом или отдельные слагаемые требуют усовершенствования.

В-третьих, если оптимальные коэффициенты в целом в соотношении или в некотором слагаемом не меняются в зависимости от режимов разряда, то данное соотношение в целом или соответствующее слагаемое не требует усовершенствования и правильно описывает исследуемый объект.

По данной методике в работе [4] был исследован аккумулятор НКГ-8К. Было показано, что оптимальный коэффициент K , в уравнении Хаскиной-Даниленко (2), в широком интервале токов разряда от $i_1 = 0,1Q_n$ до $i_2 = Q_n$ (остающихся как постоянными в процессе разряда, так и ступенчато изменяющимися) не изменяется. В то время как в уравнении Шеферда, оптимальный коэффициент K сильно зависит от режимов разряда. Данные выводы были экспериментально проверены и нами для аккумуляторов НКГ-8К и НКГ-10Д.

Для аккумулятора НКГ -10Д были исследованы следующие режимы разряда:

- режим 1 – разряд током 10 А на 2,5 А · ч, затем током 2 А до 0,5 В;
- режим 2 – разряд током 10 А на 5 А · ч, затем током 2 А до 0,5 В;

- режим 3 – разряд током 10 А на 1,66 А · ч, затем током 5 А на 6 А · ч, затем током 2 А до 0,5 В;
- режим 4 – разряд током 2 А до 0,5 В;
- режим 5 – разряд током 10 А до 0,5 В;
- режим 6 – разряд током 2 А на 5 А · ч, затем током 10 А до 0,5 В.

Оптимальные параметры для соотношений Хаскиной-Даниленко (2), Шеферда (1) и Романова (3), соответствующие указанным экспериментальным режимам разряда, были найдены с использованием процедуры оптимизации Левенберга-Маркардта в рамках пакета MathCad и представлены в таблице 1.

В таблице 1: D – дисперсия экспериментальных точек; N – число экспериментальных точек; E, R, K, A, B, Q – параметры соотношений (1-3). Как видно из таблицы 1 для уравнения Хаскиной-Даниленко слагаемое K не сильно изменяется при переходе от одного режима разряда к другому (относительная ошибка не более 12 %). В то время как для уравнений Шеферда и Романова изменение в слагаемом K значительное, в среднем около 60 %. То есть, для данных аккумуляторов в широком интервале токов разряда, для поляризации разряда справедливо соотношение (5).

Таблица 1. Оптимальные параметры разрядных кривых аккумулятора НКГ-10Д

Ре- жимы раз- ряда	E	R·10 ²	K·10 ³	A	B	Q	DN·10 ³
Соотношение Хаскиной-Даниленко							
1	1,373	0,915	5,123	0,211	3,98	14,433	2,243
2	1,396	1,11	5,849	0,242	3,751	14,250	0,976
3	1,347	0,813	6,770	0,191	4,285	14,127	0,888
4	1,363	1,720	5,052	0,199	3,454	14,431	0,811
5	1,358	0,720	5,110	0,236	3,699	14,131	0,906
6	1,372	0,786	5,687	0,266	3,055	13,805	0,522
Соотношение Шеферда							
1	1,366	0,856	2,532	0,218	3,783	14,432	2,181
2	1,382	0,974	2,926	0,230	3,635	14,249	1,036
3	1,331	0,679	3,342	0,179	3,917	14,126	1,279
4	1,364	1,720	2,524	0,199	3,447	14,431	1,455
5	1,358	0,720	0,510	0,236	3,691	14,131	0,906
6	1,372	0,758	0,569	0,268	3,080	13,805	0,513
Соотношение Романова							
1	1,311	12,78	27,6	0,0709	23,070	14,387	1,787
2	1,324	5,13	39,3	0,1243	11,768	14,215	2,194
3	1,300	13,63	32,7	0,056	45,289	14,062	0,555
4	1,345	13,48	26,0	0,0988	11,657	14,383	0,357
5	1,298	11,60	5,701	0,1465	7,421	14,08	0,309
6	1,364	0,207	6,804	0,3658	2,417	13,751	3,787

Соотношение (5) можно представить как разряд некоторого псевдоконденсатора

$$u_p = -\frac{q}{C}, \quad (8)$$

где

$$C = C_0 \left(1 - \frac{q}{Q} \right), \quad C_0 = \frac{Q}{K}. \quad (9)$$

C – емкость псевдоконденсатора, которая уменьшается по мере разряда аккумулятора.

Действительно, несмотря на то, что электрохимические и физические процессы, происходящие при разряде аккумулятора и конденсатора, принципиально различные, но с электротехнической точки зрения эти системы подобны.

При разряде НК аккумулятора на положительном электроде происходит реакция

а на отрицательном электроде реакция

Реакция (10) приводит к понижению степени окисленности гидроксидов никеля и, как следствие, к понижению равновесного потенциала положительного электрода. Реакция (11) приводит к повышению степени окисленности гидроксидов кадмия и, как следствие, к повышению равновесного потенциала кадмиевого электрода.

С другой стороны, при разряде конденсатора на положительной обкладке уменьшается положительный заряд (за счет поступления электронов), что приводит к понижению потенциала положительной обкладки. На отрицательной обкладке конденсатора уменьшается отрицательный заряд (за счет ухода электронов), что приводит к повышению потенциала отрицательной обкладки.

Следовательно, если нас интересуют зависимости только между электротехническими характеристиками аккумулятора (током, напряжением на клеммах, количеством прошедшего электричества, временем и т.д.), то результат разряда аккумулятора и конденсатора одинаков, а именно, уменьшение разности потенциалов между клеммами. Поэтому является естественным, что эти различные объекты описываются одинаковыми аналитическими соотношениями, описывающими одинаковые электротехнические процессы.

Вывод

Итак, из интерпретации поляризации разряда (5) в виде разряда псевдоконденсатора (8) следует еще один очень важный вывод, а именно: ресурс токообразующей реакции для НК аккумуляторов, с математической точки зрения, может быть корректно описан уменьшением емкости C псевдоконденсатора (9) по мере разряда аккумулятора. Данный факт интуитивно был не очевиден (в отличие от возможности описания разряда аккумуляторов в виде разряда псевдоконденсаторов). Это очень важное следствие для моделирования работы аккумуляторов. В современных моделях аккумуляторов ресурс реакции или не учитывается, или учитывается введением ограничивающих неравенств на изменение q , что является грубым приближением к действительности. Так как в этом случае переход от состояния, где действует реакция (13), к состоянию, где

она уже исчерпана, был бы мгновенным. В природе все переходы подобного рода происходят по плавно изменяющимся кривым, даже если речь идет о небольших локальных объемах активного вещества. Вид кривой перехода должен определяться конкретной электрохимической системой. В данном случае, согласно эмпирической зависимости (5), изменение ресурса реакции (13) описывается функцией (9).

Список используемых источников:

1. 1. Галушкин Н.Е., Кукоз Ф.И., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Моделирование работы аккумуляторов Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2009. 199 с.
2. 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. 3. Галушкин Н.Е. Моделирование работы щелочных аккумуляторов в стационарных и нестационарных режимах. дис. д-ра тех. н. Новочеркасск, 1998. 465с.
4. 4. Галушкина Н.Н., Галушки Д.Н., Галушкин Н.Е. Нестационарные процессы в щелочных аккумуляторах монография Шах-ты: Изд-во ЮРГУЭС, 2005.
5. 5 Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Models for evaluation of capacitance of batteries // Int. J. Electrochem. Sci., 2014, Vol. 9, Issue 4, P. 1911-1919.
6. 6. Galushkin N. E., Yazvinskaya N. N., Galushkin, D. N. Generalized model for self-discharge processes in alkaline batteries // J. Electrochem. Soc., 2012. Vol. 159, Issue 8, P. A1315-A1317.
7. 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. 8. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Компьютерное моделирование зависимости емкости никель-кадмиевых аккумуляторов фирмы SAFT среднего режима разряда от токов разряда // ИВУЗ. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2012. № 6. С. 123-126.
9. 9. Галушкин Д.Н., Галушкин Н.Е. Разряд щелочных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7. № 2. С. 99-102.
10. 10. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкина И.А. Анализ использования эмпирических соотношений для оценки емкости никель-кадмиевых аккумуляторов фирмы SAFT длительного режима разряда // Фундаментальные исследования. 2012. № 11-5. С. 1180-1184.
11. 11. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin, D.N. Model of relaxation processes in batteries // ECS Electrochem. Lett., 2015, Vol. 4, Issue 8, P. A94-A96.
12. 12 Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Generalized analytical models of batteries` capacitance dependence on discharge currents // Int. J. Electrochem. Sci., 2014, Vol. 9, Issue 8, P. 4429-4439.
13. 13. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Statistical models of alkaline batteries discharge // Int. J. Electrochem. Sci., 2015, Vol. 10, P. 5530-5535.
14. 14. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Generalized analytical model for capacity evaluation of automotive-grade lithium batteries // J. Electrochem. Soc., 2015, Vol. 162, Issue 3, P. A308-A314.
15. 15. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Nonlinear structural model of the battery // Int. J. Electrochem. Sci., 2014, Vol. 9, Issue 11, P. 6305-6327.