DOI: 10.17117/na.2016.08.01.320

<http://ucom.ru/doc/na.2016.08.01.320.pdf>

Поступила (Received): 26.08.2016

**Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н., Пилипенко И.А.,
Галушкина И.А.**

Моделирование процесса саморазряда в электрохимических аккумуляторах

**Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Pilipenko I.A., Galushkina I.A.
Modeling process the self-discharge of
electrochemical storage batteries**

В статье 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 каждое в своем интервале рассмотрения времени саморазряда

Ключевые слова: моделирование работы, щелочной аккумулятор, саморазряд

The paper proposes a structural model of the alkaline battery self-discharge, taking into account, from which all of the most well-known empirical relationships obtained. It is shown that the existing empirical relationships describing the self-discharge process in alkaline batteries do not contradict each other, but complement each other, as they are valid, each in its consideration of the range of self-discharge time

Key words: modeling work, alkaline battery, self-discharge

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

Галушкин Дмитрий Николаевич

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

Galushkin Dmitry Nikolaevich

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

Пилипенко Ирина Александровна

Студент
Донской государственный технический университет
г. Ростов-на-Дону, ул. Варфоломеева, 215

Pilipenko Irina Aleksandrovna

Student
Don state technical university
Rostov-on-Don, Varfolomeeva st., 215

Галушкина Инна Александровна

Кандидат технических наук, доцент
Южный федеральный университет
г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105

Galushkina Inna Aleksandrovna

Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor
Southern federal university
Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya st., 105

Работа выполнена в рамках гранта МК-4969.2016.8

В статье исследуется процесс саморазряда в щелочных аккумуляторах на базе структурной модели аккумулятора с саморазрядом [1-4]. 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

При протекании описанной реакции снижается потенциал ОНЭ и теряется емкость, эквивалентная выделившемуся количеству кислорода. По мере снижения потенциала ОНЭ замедляется разряд ионов гидроксила 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. Саморазряд кадмиевого электрода связан в основном с химическим окислением кадмия кислородом, выделившимся на ОНЭ. Конечно, существуют и другие причины саморазряда [1-4]. Работа продолжает серию работ [5-15] по аналитическому моделированию различных процессов в щелочных аккумуляторах.

Структурная модель саморазряда щелочных аккумуляторов

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

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

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

В этом случае саморазряд псевдоконденсатора C , будет описываться уравнением

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

где $i_c(u)$ – ток утечки (саморазряда), через нелинейное сопротивление g .

Начальное условие для уравнения (3) будет

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

где E_0 – ЭДС заряженного аккумулятора; $E_{\text{П}}$ – 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 $E_{\text{П}}$ 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

$$u_k = E_0 - \frac{1}{a} \ln \left[\frac{ai_0 \exp(au_0)}{C} t + 1 \right]. \quad (6)$$

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 ток саморазряда (5) по времени с учетом того, что напряжение на псевдоконденсаторе C равно $u = (u_k - E_n)$ и (6), получим

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

Данная функция на широком интервале изменения t может быть очень точно аппроксимирована степенной функцией [12], т.е.

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

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

Формула (10) совпадает с эмпирической формулой

$$q = kt^n \quad (11)$$

из работы [11] при

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

Если учесть, что ток обмена возрастает с ростом температуры по закону [13]

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

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

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

Данная формула совпадает с эмпирической формулой

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

из работы [14] при

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

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

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

Аналогично (9) интегрируя ток саморазряда (17) с учетом $u = (u_k - E_{\Pi})$ и (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

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

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

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

(определяющей остаточную емкость в зависимости от времени хранения) при

$$\gamma = \frac{1}{Cr}. \quad (22)$$

В данных работах исследовался саморазряд герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов.

Формулы (19, 20), согласно (18), справедливы при очень малых u , и, следовательно, из (19) 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 при этом, напряжение на клеммах

аккумулятора в результате саморазряда может становиться отрицательным и стремиться к минус бесконечности, 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 каждое в своем интервале рассмотрения времени саморазряда.

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 нестационарных режимах. дис. д-ра тех. н. Новочеркасск, 1998. 465с.
4. Галушкина Н.Н., Галушки Д.Н., Галушкин Н.Е. Нестационарные процессы в щелочных аккумуляторах монография Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2005.
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. 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. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Моделирование зависимости ёмкости никель-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 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. 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 соотношений для оценки емкости никель-кадмиевых аккумуляторов фирмы SAFT длительного режима разряда // Фундаментальные исследования. 2012. № 11-5. С. 1180-1184.
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. 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. 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. 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. 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.