

УДК 541.136.5

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ЩЕЛОЧНОГО АККУМУЛЯТОРА.
РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Н.Н. Галушкина, Д.Н. Галушкин

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

Поступила в редакцию 01.12.05 г.

На базе наиболее известных эмпирических зависимостей, описывающих разряд аккумулятора, предложена структурная модель щелочного аккумулятора. Показано, что для правильного описания разрядных кривых наряду с основной токообразующей химической реакцией обязательно должна идти параллельная химическая реакция, приводящая к образованию неустойчивой фазы малой емкости.

The structural model of the alkaline accumulator based on the well-known empirical dependences describing the accumulator discharge was suggested. It was shown that to describe the discharge curves correctly together with the basic current producing chemical reaction there must be a parallel chemical reaction that results in an unstable phase of small capacity.

ВВЕДЕНИЕ

В теории импеданса довольно широко используется структурное моделирование при исследовании различных электрохимических процессов и систем [1]. В работе [2] было показано, что методы структурного моделирования могут быть с успехом применены и при моделировании процессов разряда в аккумуляторах при больших разрядных рабочих токах. В данной статье на базе наиболее известных эмпирических зависимостей, описывающих разряд щелочных аккумуляторов, строится структурная модель щелочного аккумулятора.

В работе [3] экспериментально доказано, что в общем случае уравнение, описывающее разрядные характеристики химических источников тока (ХИТ), должно иметь вид

$$u = E_0 - Ri - Kf_2(i, q) + Af_3(q). \quad (1)$$

Таким образом, в общем случае данные зависимости представляют собой сумму четырех слагаемых (1). Следовательно, на основании данных зависимостей структурную модель аккумулятора можно представлять в виде последовательно соединенных четырех элементов (рис.1).

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.

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

Шеферда [4] –

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

Хаскиной–Даниленко [5] –

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

Романова (модифицированный вид) [5–7] –

$$u = E - Ri - K \left(1 - \exp \left(-\frac{qi}{Q - q} \right) \right) + A \left(\exp \left(-B \frac{q}{Q} \right) - 1 \right), \quad (4)$$

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 [8–10].

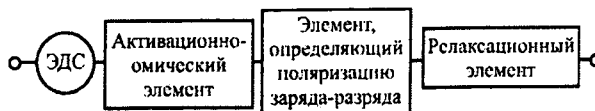
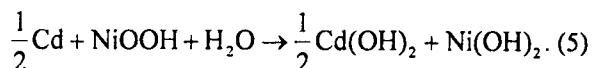


Рис.1. Блочная схема структурной модели аккумулятора

Эмпирические зависимости (2)–(4) удовлетворяют требованию (1).

Первый элемент в соотношении (1) представляет собой идеальный источник постоянной ЭДС. Он описывается константой. В правильности данного описания и необходимости первого элемента нет сомнения. Третий элемент соотношения (1) был подробно проанализирован в работе [2], где было показано, что структурно он может быть смоделирован псевдоконденсатором, описывающим работу основной токообразующей реакции в никель-кадмиевом (НК) аккумуляторе:



Там же было показано, что при малых токах разряда для любых НК аккумуляторов справедливо эмпирическое соотношение Хаскиной–Даниленко, а при больших токах разряда – соотношение Шеферда. Эти два эмпирических соотношения не противоречат друг другу, а дополняют друг друга, так как они справедливы для любых НК аккумуляторов, каждое в своем интервале токов разряда.

В данной статье с позиций структурного моделирования проанализируем четвертое слагаемое соотношения (1).

РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Последний элемент блочной схемы аккумулятора (см. рис.1) описывает переходные процессы, возникающие в аккумуляторе при его включении на разряд. Аналитические соотношения, описывающие работу этого элемента, имеют одинаковый вид в уравнениях Шеферда (2), Хаскиной–Даниленко (3) и Романова (4), а именно:

$$u_r = A \left(\exp \left(-\frac{Bq}{Q} \right) - 1 \right). \quad (6)$$

В электротехнике процессы релаксации чаще всего описываются схемами типа приведенной на рис.2, а, т.е. конденсатором с утечкой.

Найдем изменение напряжения на данной схеме при пропускании через нее постоянного тока. Основное уравнение будет иметь вид

$$-i = \frac{u}{r} + C \frac{du}{dt}. \quad (7)$$

Решение этого уравнения при начальном условии

$$u|_{t=0} = 0 \quad (8)$$

Будет следующим:

$$u = -ir \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{Cir} \right) \right), \quad (9)$$

где i – постоянный внешний ток.

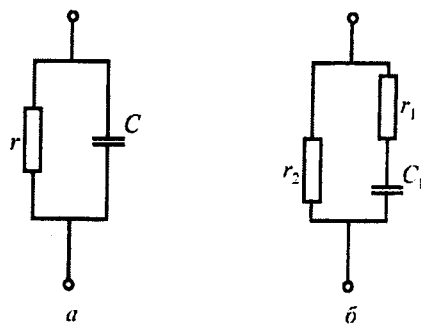


Рис. 2. Возможные структурные схемы релаксационного элемента аккумулятора:

Если предположить, что сопротивление r создается некоторым процессом активации, подчиняющимся уравнению Тафеля

$$u = a + b \ln(i), \quad (10)$$

то r можно приближенно считать равным дифференциальному сопротивлению для зависимости (10), т.е.

$$r = \frac{du}{di} = \frac{b}{i}. \quad (11)$$

Подставляя уравнение (11) в (9), получим:

$$u = b \left(\exp \left(-\frac{q}{Cb} \right) - 1 \right). \quad (12)$$

Данная зависимость полностью совпадает с экспериментальной зависимостью (6) при

$$A = b, \quad B = \frac{Q}{Cb}.$$

Следовательно, процесс релаксации в аккумуляторе может быть описан схемой, приведенной на рис. 2, а, т.е. некоторым псевдоконденсатором с утечкой. Причем утечка связана с процессом активации, подчиняющимся уравнению Тафеля.

С электрохимической точки зрения, вышеназванная схема релаксационного элемента некорректна. Как было показано в работе [2], в структурном моделировании псевдоконденсатор можно использовать для описания электрохимической реакции, при которой (в случае заряда аккумулятора) степень окисленности активного вещества положительного электрода повышается, а следовательно, повышается и его равновесный потенциал. В то же время степень окисленности активного вещества отрицательного электрода понижается, соответственно понижается и его равновесный потенциал. Но любой электрохимический процесс связан с процессом активации, который описывается функцией замедленного разряда. Следовательно, в любой структурной модели аккумулятора последовательно с псевдоконденсатором обязательно должно стоять нелинейное сопротивление, моделирующее процесс

активации, т.е. структурная схема релаксационного блока аккумулятора (см. рис. 1) должна иметь, по крайней мере, такой вид, как на рис. 2, б.

Основное уравнение для данной схемы будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{du}{dt} + \frac{1}{(r_1 + r_2)C_1} u = -\frac{ir_2}{C_1(r_1 + r_2)}. \quad (13)$$

Решение данного уравнения при начальном условии (так как в момент включения на разряд сопротивление конденсаторов равно нулю)

$$u|_{t=0} = -i \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \quad (14)$$

будет иметь вид

$$u = \frac{ir_2}{r_1 + r_2} \left(\exp\left(-\frac{q}{(r_1 + r_2)C_1 i}\right) - 1 \right) - i \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}. \quad (15)$$

Опять-таки, если сопротивления r_1 и r_2 создаются процессом активации, подчиняющимся уравнению Тафеля (т.е. они имеют вид (11)), то первое слагаемое формулы (15) совпадает с экспериментальной зависимостью (6) при

$$A = \frac{b_2^2}{b_1 + b_2}, \quad B = \frac{Q}{C_1(b_1 + b_2)}. \quad (16)$$

Второе слагаемое (15) вносит вклад в активационно-омический элемент аккумулятора (см. рис. 1).

В случае если

$$r_2 \gg r_1, \quad (17)$$

из уравнения (15) получим

$$u = ir_2 \left(\exp\left(-\frac{q}{r_2 C_1 i}\right) - 1 \right) - ir_1, \quad (18)$$

т.е. соотношение (15) переходит в соотношение (9) (без учета активационно-омического слагаемого). Как будет показано ниже, в реальном НК аккумулятора соотношение (17) всегда выполняется. Следовательно, схему, представленную на рис. 2, а, можно считать приближенной схемой для возможного релаксационного блока (рис. 2, б).

На основании выполненного выше анализа блочной схемы, приведенной на рис. 1, и исследований, результаты которых приведены в работе [2], можно предположить, какой вид имеет структурная модель аккумулятора (рис. 3).

Однако с электрохимической точки зрения полные структурные модели аккумулятора (см. рис. 3, а, б) неверны. Действительно, псевдоконденсатор C_1 моделирует некоторую электрохимическую реакцию, в результате которой один или несколько электронов должны перейти на металлическую матрицу. Согласно же схемам, приведенным на рис. 3, а, б, данные электроны будут двигаться к псевдоконденсатору C_2 и, следовательно, будут участвовать в его разряде, т.е. будут участвовать во второй электрохимической реакции, что невозможно. Следова-

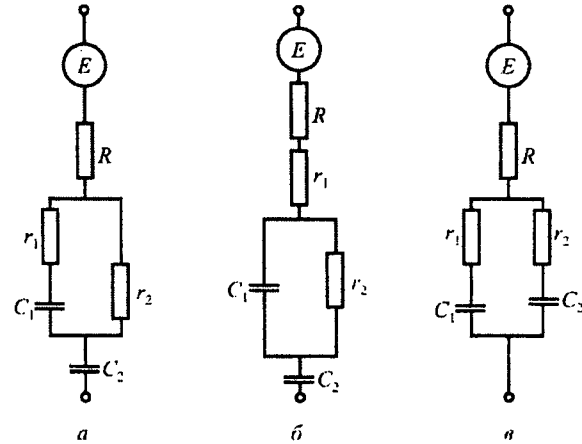


Рис. 3. Возможные полные структурные модели аккумулятора: R – сопротивление электролита в межэлектродном пространстве; C_2 – основной псевдоконденсатор, соответствующий основной токообразующей электрохимической реакции (5) (распределение основного псевдоконденсатора по глубине пористого электрода [2] не учитывается); r_1, r_2, C_1 – элементы релаксационного блока; E – идеальный источник постоянной ЭДС

но, если в полной структурной модели аккумулятора присутствуют несколько псевдоконденсаторов, то они обязательно должны стоять параллельно. Кроме того, одна из обкладок псевдоконденсаторов должна выходить на свободную клемму, что будет отвечать возможности для перехода электронов, полученных в результате электрохимической реакции, на металлическую матрицу электродов. Простейшая полная структурная модель аккумулятора, удовлетворяющая этим условиям, приведена на рис. 3, в.

Систему уравнений, описывающую процессы в кольцевой части схемы (см. рис. 3, в), можно записать в следующем виде:

$$\begin{cases} -i = i_1 + i_2 \\ i_1 = C_1 \frac{du}{dt} - C_1 r_1 \frac{di_1}{dt} \\ \frac{di_1}{dt} + \frac{(C_1 + C_2)}{(r_1 + r_2)} \frac{i_1}{C_1 C_2} = -\frac{i}{C_2(r_1 + r_2)}, \end{cases} \quad (19)$$

где i – постоянный внешний ток, а i_1 и i_2 – токи в параллельных ветвях. Запишем начальные условия для данной системы уравнений:

$$\begin{aligned} u|_{t=0} &= -i \frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)}, \\ i_1|_{t=0} &= -\frac{r_2}{(r_1 + r_2)} i. \end{aligned} \quad (20)$$

Решение системы уравнений (19) будет иметь вид

$$\begin{aligned} u &= -\frac{q}{C_1 + C_2} + i \left[\frac{C_2(r_1 + r_2)}{C_1 + C_2} - r_1 \right] \left[\frac{r_2}{r_1 + r_2} - \frac{C_1}{C_1 + C_2} \right] \times \\ &\times \left(\exp\left(-\frac{(C_1 + C_2)}{C_1 C_2(r_1 + r_2)} \frac{q}{i}\right) - 1 \right) - i \frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)}. \end{aligned} \quad (21)$$

Первое слагаемое соотношения (21) описывает поляризацию разряда. Подробно данное слагаемое было рассмотрено в работе [2]. Последнее слагаемое дает вклад в активационно-омический элемент аккумулятора. Второе слагаемое будет описывать релаксационную поляризацию (6), если сопротивления r_1 и r_2 имеют вид (11), т.е. описывают процессы активации, подчиняющиеся уравнению Тафеля.

При

$$C_2 \gg C_1 \quad (22)$$

второе и третье слагаемые соотношения (21) переходят в соотношение (15). Как будет показано ниже, в реальном аккумуляторе неравенство (22) довольно хорошо выполняется. Следовательно, структурные модели, приведенные на рис. 3, а, б, можно рассматривать как приближенные модели аккумулятора, справедливые при условии (22) или (17) соответственно.

Модель аккумулятора на рис. 3, в имеет очень наглядную электрохимическую интерпретацию. Она описывает две параллельные электрохимические реакции. Причем r_2 и C_2 — сопротивление активации и псевдоемкость основной токообразующей реакции (5), а r_1 и C_1 — сопротивление активации и псевдоемкость параллельной (неизвестной) электрохимической реакции.

Из исследований, изложенных выше, можно сделать выводы:

- наличие релаксационного слагаемого (6) в эмпирических уравнениях Шеффера (2), Хаскиной-Даниленко (3), Романова (4) с точки зрения структурного моделирования однозначно свидетельствует о существовании электрохимической реакции, идущей параллельно с основной токообразующей реакцией (5) при заряде и разряде аккумулятора;

- параллельная электрохимическая реакция является причиной появления первоначального нелинейного участка разрядной кривой.

Пока не будем касаться электрохимической природы параллельной реакции, а исследуем, каким условиям должна удовлетворять данная реакция, используя в качестве критерия экспериментальные разрядные кривые аккумулятора. Согласно работе [2], псевдоконденсатор C_2 определяет угол наклона линейного участка разрядной кривой. Поэтому псевдоконденсатор C_1 должен определять угол наклона разрядной кривой в момент включения аккумулятора на разряд. Только в этом случае на базе структурной модели, приведенной на рис. 3, в, будет получен начальный нелинейный участок разрядной кривой.

Отсюда следует, что в момент включения аккумулятора на разряд ток должен идти в основном через псевдоконденсатор C_1 , что возможно только при условии

$$r_1 \ll r_2. \quad (23)$$

В этом случае из (21) получим

$$\left. \frac{du}{dq} \right|_{t=0} \approx -\frac{1}{C_1}. \quad (24)$$

Так как угол наклона разрядной кривой в момент включения аккумулятора на разряд значительно больше (по абсолютной величине) угла наклона линейного участка разрядной кривой, то из этого следует, что в реальном аккумуляторе

$$C_2 \gg C_1. \quad (25)$$

Таким образом, для реального аккумулятора обязательно должны выполняться условия (23) и (25). Только в этом случае могут быть получены наблюдаемые экспериментальные разрядные кривые.

Исходя из неравенств (23), (25) можно сделать следующие выводы.

Во-первых, из неравенства (23) следует, что потенциальный барьер, отделяющий ионы гидроксила в составе вещества, получаемого в результате параллельной электрохимической реакции, от ионов гидроксила в свободном растворе, значительно ниже потенциального барьера, отделяющего ионы гидроксила в составе гидроксидов никеля и кадмия, от ионов гидроксила в свободном растворе, т.е. в результате параллельной электрохимической реакции получается вещество, значительно менее прочное, чем гидроксиды никеля и кадмия.

Во-вторых, из неравенства (23) следует, что при заряде никель-кадмиевого аккумулятора напряжение на псевдоконденсаторе C_1 будет всегда выше напряжения на псевдоконденсаторе C_2 . Следовательно, при заряде, например, окисдно-никелевого электрода в результате действия параллельной электрохимической реакции должна образовываться более окисленная фаза, чем основные гидроксиды никеля, полученные согласно реакции (5). На кадмиевом же электроде при заряде, наоборот, должна образовываться менее окисленная фаза, чем основные гидроксиды кадмия.

В-третьих, согласно уравнению (25), емкость параллельной электрохимической реакции должна быть значительно меньше, чем емкость основной электрохимической реакции (5). Поэтому она не будет влиять на емкость аккумулятора в целом. Тем не менее, образовавшаяся неустойчивая фаза должна оказывать существенное влияние на переменноточковые и релаксационные процессы в аккумуляторах.

То, что в результате заряда НК аккумулятора, например, на окисдно-никелевом электроде (ОНЭ) образуется высокоокисленная неустойчивая фаза, является общеизвестным фактом. Именно благодаря ее распаду и перераспределению степени заряженности по глубине электрода уменьшается разность потенциалов на клеммах аккумулятора сразу после его заряда [11].

Однако подробное исследование и выяснение природы параллельной электрохимической реакции требует дополнительных исследований, которые выходят за рамки данной статьи.

Структурные модели аккумулятора, приведенные на рис. 3, а, б, также могут иметь практическое значение, так как они являются приближенными вариантами модели, приведенной на рис. 3, в, справедливыми при условии (25) или (23) соответственно, но для реальных НК аккумуляторов эти условия всегда выполняются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991.
2. Галушкин Н.Е., Галушкина Н.Н. // Электрохимическая энергетика. 2005. Т.5, №1. С.43.

3. Hyman E.A. // U.S. Department of Energy. 1977. P.65.
4. Shepherd C.M. // J. Electrochem. Soc. 1965. V.112. P.657.
5. Хаскина С.М., Даниленко И.Ф. // Сб. работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1981. С.34.
6. Теньковцев В.В., Центер Б.И. Основы теории эксплуатации герметичных НК аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1985.
7. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. М.: Сов. радио, 1978.
8. Давыдов Н.И. // Тр. Среднеазиатского политехн. ин-та. Ташкент, 1957. Вып.5. С.23.
9. Гинделис Я.Е. Химические источники тока. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1984.
10. Гринберг Л.С. // Сб. работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1966. С.222.
11. Галушкин Н.Е. Моделирование процессов распределения в пористом электроде при поляризации асимметричным переменным током: Дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 1989. 130 с.