

С. А. СААКЯН

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КИСЛОТНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ПРИ ПОСТОЯННОЙ СИЛЕ РАЗРЯДНОГО ТОКА

Химические источники тока (ХИТ) широко используются в различных областях промышленности и техники. Работоспособность ХИТ в тех или иных режимах эксплуатации, в основном, определяется по разрядной характеристике. При наличии аналитического выражения, достаточно точно описывающего разрядные кривые, задача оценки и определения электрических параметров ХИТ намного упрощается. Из существующих математических моделей процесса разряда наиболее известны уравнения С. М. Шеферда [1] и Ю. М. Хашева [2], которые соответственно имеют вид:

$$U = E_0 - Cq - IN - I \frac{KQ}{Q - q} + A \exp(-BQ^{-1}q); \quad (1)$$

$$U = E_0 - Cq - U_{\infty} \left(1 + \beta \left(1 - \exp \left(-\frac{\alpha I}{Q - q} \right) \right) \right) + A \exp(-Dq), \quad (2)$$

где E_0 — э. д. с. полностью заряженного источника; I — ток разряда; $Q, A, B, C, D, N, K, \alpha, \beta, U_{\infty}$ — постоянные параметры; q — разрядная емкость источника ($q = It$).

Неизвестные постоянные параметры в уравнениях (1) и (2) определяются опытным путем из разрядных кривых.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные и аналитически определенные разрядные кривые при различных значениях разрядного тока для кислотного свинцово-цинкового наливного элемента производства США [1] и кислотной аккумуляторной батареи отечественного производства БСТ-78. Как показывают эксперименты, точность уравнения (1) и (2) для кислотных ХИТ небольшая.

Уравнение разряда ХИТ можно представить в виде:

$$U = E - IR_0 - IR_{\pi} + U_{\text{пер}}, \quad (3)$$

где U — напряжение источника тока; E — э. д. с. ХИТ; I — ток разряда; R_0 — сопротивление полностью заряженного источника; R_{π} — сопротивление поляризации; $U_{\text{пер}}$ — переходная составляющая напряжения, учитывающая часть разрядной характеристики в начальный период разряда.

Э. д. с. зависит от разрядной емкости.

$$E = E_0 - Cq. \quad (4)$$

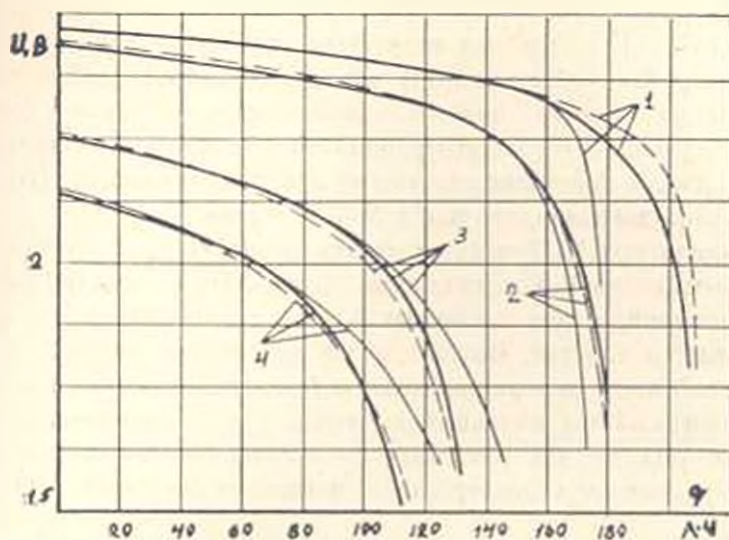


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные разрядные кривые кислотного свинцово-платинового плавного элемента при разряде током: 1 — $I = 0.957$ А; 2 — $I = 3.19$ А; 3 — $I = 15.95$ А; 4 — $I = 23.93$ А. Кривые: — экспериментальные; расчетные согласно: — (1); — — (6).

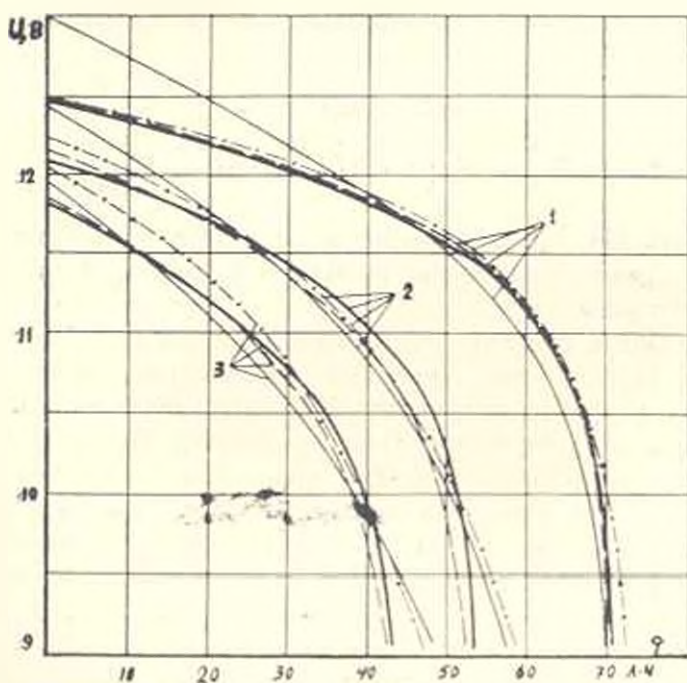


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные разрядные кривые свинцово-кислотного аккумулятора 6СТ-78 при разряде током: 1 — $I = 10$ А; 2 — $I = 40$ А; 3 — $I = 70$ А. Кривые: — экспериментальные; расчетные согласно: — — (1); — — — (2); — — — (7).

Так как э. д. с. кислотных ХИТ от концентрации электролита зависит линейно [3], то для них получается выражение (4).

Параметр R_0 в уравнении (3) зависит от сопротивлений электролита, активных веществ пластин, сепараторов, а также сопротивлений электродной и концентрационной поляризации заряженного источника тока и определяется суммой этих составляющих. В [1] экспериментально доказано, что в (1) $N + K = \text{const}$.

Для кислотных ХИТ наличие составляющей $U_{\text{пер}}$ в уравнении (3) связано с изменением концентрации электролита у электродов до ее уравнивания, а для щелочных ХИТ — с изменением состава активных веществ пластин. Высшая окись никеля при разряде ХИТ непосредственно после заряда переходит в более устойчивые низшие окислы, что выражается уменьшением э. д. с. [3]. Составляющая $U_{\text{пер}}$ в уравнениях (1) и (2) описывается экспоненциальным членом. На рис. 1 и 2 разрядные характеристики приведены без учета этой составляющей.

В процессе разряда ХИТ меняется химический состав активных веществ, что приводит к изменению напряжения. Это изменение в уравнении (3) учитывается сопротивлением поляризации R_n . Как показывают эксперименты, разрядные кривые кислотных ХИТ в конце разряда быстро убывают, следовательно, можно утверждать, что сопротивление поляризации может резко возрасти и при значениях емкости, меньше Q . Сопротивления поляризации, определенные соответственно выражениям

$$R_n = Kq/(Q - q);$$

$$I(R_0 + R_n) = U_{\text{ср}} \left(1 + \beta \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{Q - q} \right) \right) \right),$$

в уравнениях (1) и (2), не имеют вышеуказанного свойства. Поэтому разрядные кривые, построенные по (1) и (2) (рис. 1, 2), отличаются от экспериментальных.

При разряде сравнительно большими токами токообразующие реакции по глубине пор протекают неравномерно. Они у входа пор больше, чем в глубине, за счет того, что реагирующие вещества не успевают проникнуть в глубь пор. Поэтому диаметр пор по глубине будет сужаться также неравномерно. Это приводит к ухудшению проникновения реагирующих веществ в поры. В результате уменьшается поверхность активных веществ пластин, участвующих в токообразующей реакции. Следовательно, увеличивается плотность тока и уменьшается концентрация электролита у поверхности пластин, что приводит к уменьшению напряжения источника тока. Это равносильно увеличению сопротивления поляризации, поэтому при разряде источника большими токами до определенного конечного напряжения емкость получается меньше.

С учетом вышесказанного для постоянного значения тока разряда предлагается полуэмпирическое уравнение разрядных кривых кис-

лотных ХИТ, которое, без учета переходной составляющей концентрационной поляризации, имеет вид:

$$U = E_0 - Cq - IR_0 - I \frac{K I^m q}{Q - I^n q} \quad (5)$$

где Q — максимальная практическая емкость; q — отдаваемая источником емкость; K , C , m и n — постоянные параметры.

На основе экспериментальных разрядных кривых для кислотного элемента производства США и кислотной аккумуляторной батареи 6СТ-78 определены коэффициенты уравнения (5). Полученные уравнения соответственно имеют вид:

$$U = 2,4989 - 0,58 \cdot 10^{-3} q - 0,01495I - I \frac{0,0167 I^{-0,1816} q}{218,6 - q I^{0,125}}; \quad (6)$$

$$U = 12,5766 - 0,01297q - 0,01 I - I \frac{0,0108 I^{0,1163}}{96 - I^{0,3165} q}. \quad (7)$$

Разрядные кривые, определенные уравнением (6) и (7), приведены на рис. 1 и 2, откуда видно, что предлагаемое уравнение достаточно точно описывает как начальную, так и конечную часть разрядных характеристик кислотных ХИТ.

ЕрПИ им. К. Маркса

18. V. 1984

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Shepherd C. M.* Design of primary and secondary cells. 1. An equation describing battery discharge. — *J. Electroch. Soc.*, 1985, v. 112, № 7, p. 657—664.
2. *Романов В. В., Хаисов Ю. М.* Химические источники тока. — М.: Советское радио, 1978 — 263 с.
3. *Вайне: Дж.* Аккумуляторные батареи. — М.—Л.: Госэнергоиздат, 1960. — 480 с.