

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

О.О. Дубровский  
(представил д.т.н., проф. Б.Т. Кононов)

В статье описывается математическая модель химического источника тока, учитывающая влияние дефекта массы активных веществ, имеющего место в процессах разряда и хранения аккумуляторов.

Для изучения процессов, происходящих при заряде, разряде и хранении химических источников тока, необходимо иметь математическое описание явлений, имеющих место при функционировании электрохимических систем. В соответствии с принятым представлением [1], в любой электрохимической системе совместно существуют электрическое, концентрационное и тепловое поля.

Перенос исходных веществ к поверхности электрода и их удаление из зоны электродной реакции при отсутствии промежуточного химического превращения осуществляется тремя путями: молекулярной диффузией, миграцией и конвекцией. Процесс прохождения тока через пористый электрод описывается системой дифференциальных уравнений, учитывающих влияние составляющих массопереноса ионов под действием электрического поля:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_1 &= -\varepsilon_1 \text{grad } \varphi_1, \\ \mathbf{j}_2 &= -F \sum z_i \mathbf{D}_i \text{grad } c_i - F \sum z_i \mathbf{u}_i c_i \text{grad } \varphi_2, \\ \varphi &= \varphi_1 - \varphi_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\mathbf{j}_1$  и  $\mathbf{j}_2$  - плотности тока, протекающего соответственно в твердой фазе и в порах электрода;

$\varepsilon_1$  - электропроводность твердой фазы;

$\varphi_1$  и  $\varphi_2$  - значение потенциала соответственно в твердой и жидкой фазе;

$F$  - число Фарадея;

$z_i$  - валентность (заряд)  $i$  - го компонента раствора;

$\mathbf{D}$  - коэффициент диффузии;

$c_i$  - концентрация  $i$  - го компонента в растворе;

$\mathbf{u}_i$  - скорость конвективного потока  $i$  - х ионов.

Уравнения массопереноса в соответствии с (1) и принятым механиз-

мом переноса ионов представим следующим образом:

$$\frac{dc_i}{dt} = \text{div}(D_i \text{grad } c_i) + \text{div}(c_i u_i \text{grad } \phi_2) - \text{div}(c_i u), \quad (2)$$

где  $u$  — скорость потока раствора в процессе естественной или принудительной конвекции.

В правой части уравнения (2) первое слагаемое описывает перенос веществ за счет молекулярной диффузии, второе — за счет миграции заряженных частиц в электрическом поле и третье — за счет конвекции.

Тепловое поле в электрохимической системе порождается не только внешними причинами, но и работой внутренних источников тепла. Перенос тепла в отдельных частях электрохимической системы может быть описан дифференциальным уравнением [2]:

$$\gamma \rho \frac{dT}{dt} = \text{div}(K_T \text{grad } T) + W_q, \quad (3)$$

где  $T$  - температура;

$\gamma$  - удельная теплоемкость;

$\rho$  - плотность электролита;

$K_T$  - коэффициент теплопроводности;

$W_q$  - мощность внутренних источников тепла.

Обычно  $K_T$  и  $\gamma \rho$  считают постоянными, тогда уравнение (3) примет вид классического уравнения теплопроводности Фурье

$$\frac{dT}{dt} = K_T \left( \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{d^2 T}{dy^2} + \frac{d^2 T}{dz^2} \right) + \frac{W_q}{\gamma \rho}. \quad (4)$$

Анализ соотношений (1 — 4) показывает, что даже в сильно упрощенном виде задача расчета теплового поля для электрохимических аккумуляторов достаточно сложна. Будем основываться на представлении аккумуляторной батареи как однородного изотропного тела с некоторыми эквивалентами теплофизических параметров.

Все процессы, происходящие при заряде, разряде и хранении аккумулятора зависят от количества и состояния активной массы. Будем считать, что поверхность раздела электрод – раствор  $S$  связана с количеством активной массы электрода следующим соотношением

$$S = K_S (m_0 - \Delta m)^{2/3}, \quad (5)$$

где  $K_S$  - постоянный коэффициент;

$m_0$  - начальное количество активной массы;

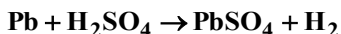
$\Delta m = m_1 + m_2 + m_3$  - «дефект массы», т.е. количество активной массы, не участвующей в токообразующем процессе;

$m_1$  - количество активной массы, запасированной в процессе разряда сульфатом свинца;

$m_2$  - количество активной массы, израсходованной в процессе хранения;

$m_3$  - количество активной массы, израсходованной в процессе разряда.

Потеря емкости аккумулятора в процессе хранения в основном определяется скоростью растворения свинца по реакции [3]:



и самопроизвольным восстановлением двуокиси свинца положительного электрода



До потери 50% номинальной емкости, саморазряд изменяется линейно, но по мере увеличения срока хранения скорость процесса саморазряда возрастает. Процесс саморазряда опишем уравнением эллипса, устанавливающим закон изменения емкости аккумулятора от времени и учитывающим поправку на изменение температуры

$$Q(t_{\text{xp}}, T) = \frac{m_2(t_{\text{xp}}, T)}{K_{\text{Э}}} = \left[ \frac{m_0/K_{\text{Э}}}{t_{\text{пр}} R_T} \sqrt{t^2 - (t_{\text{пр}} R_T)^2} \right], \quad (6)$$

где  $Q(t_{\text{xp}}, T)$  - емкость аккумулятора, потерянная в процессе хранения;

$K_{\text{Э}}$  - электрохимический эквивалент;

$t_{\text{пр}}$  - время полного разряда;

$R_T$  - температурный коэффициент.

Постоянные в выражении (6) предлагается определить экспериментальным путем. Отрицательные пластины в большей степени подвержены саморазряду, чем положительные, поэтому в отрицательные пластины закладывается большее количество активных материалов. В исправленных аккумуляторах емкость отрицательных пластин всегда больше емкости положительных пластин и емкость такого аккумулятора ограничивается емкостью положительных пластин [4]. В связи с этим, под количеством активной массы в процессе разряда следует понимать количество активной массы в положительных пластинах аккумулятора.

В процессе разряда аккумулятора количество активной массы также уменьшается в соответствии с законом Фарадея

$$m_3 = K_{\text{Э}} \int_0^t i dt. \quad (7)$$

Кроме того, образующийся при разряде сульфат свинца сужает поры активного материала, что затрудняет диффузию электролита вглубь пластин и препятствует полному использованию активной массы. Чем больше величина разрядного тока, тем интенсивнее происходит сужение пор в поверхностном слое активной массы и тем большее ее количество остается неиспользованным. Этим объясняется зависимость емкости аккумулятора от величины разрядного тока. Математическое выражение этой зависимости представляется уравнением Пейкерта

$$I_p^\lambda t_{np} = G, \quad (8)$$

где  $I_p$  - разрядный ток;

$\lambda$  - постоянная, зависящая от типа аккумулятора;

$G$  - постоянная, зависящая от весового количества активной массы в аккумуляторе.

Для установления аналитической связи между количеством активной массы, исключенной из процесса токообразования вследствие сульфатации, током и временем разряда может быть использовано следующее соотношение

$$m_1 = \int_0^t F(i) i dt, \quad (9)$$

где  $F(i)$  – некоторая функция тока. Для ее определения целесообразно уравнение баланса массы представлять в виде

$$m^+(t) = m_0 - \left( K_{\text{Э}} \int_0^t i dt + \int_0^t F(i) dt + m_2(t_{xp}, T) \right), \quad (10)$$

где  $m^+$  – активная масса положительного электрода;

$K_{\text{Э}} \int_0^t i dt$  – количество активной массы, израсходованной в процессе разряда;

$\int_0^t F(i) dt$  – количество активной массы, засульфатированной в процессе разряда;

$m_2(t_{xp}, T)$  – количество активной массы, потерянной в процессе хранения.

Для определения  $F(i)$  рассмотрим случай разряда (заряда) аккумулятора постоянным током. Тогда выражение (10) примет вид

$$m^+ = m_0 - \left( K_{\text{Э}} I_p t + F(I_p) I_p t + m_2(t_{xp}, T) \right). \quad (11)$$

По истечении времени разряда, определяемого уравнением Пейкерта, аккумулятор должен быть полностью разряжен, т.е. активная масса его положительных пластин израсходована. Используя это условие, из последнего уравнения найдем

$$P(I_p, T) = K_{\text{Э}} \left( \frac{Q_T}{Q_{\Phi}} - 1 \right), \quad (12)$$

где  $\frac{Q_{\Phi}}{Q_T} = K_{\text{И}}$  – коэффициент использования активной массы;

$Q_{\Phi}$  – разрядная емкость электрода, приходящаяся на единицу его геометрической поверхности;

$Q_T$  – максимальная теоретическая разрядная емкость в объеме, соответствующем геометрической поверхности электрода.

Предложенная математическая модель отражает связь между количеством расходуемого активного материала положительного электрода, временем хранения аккумулятора и режимами его заряда и разряда.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Любиев О.Н. Математическое моделирование электрохимических систем. – М.: Химия, – 1975. – 430 с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Изд. 4-е. – М.: Высшая школа, – 1984. – 522 с.
3. Вайнел Дж. Аккумуляторные батареи. – М.: Госэнергоиздат, 1960. – 162 с.
4. Дасаян М.А., Агуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. – М.: Энергия, 1975. – 282 с.

*Поступила в редколлегию 21.03.2001*