# АНДРЕЈА ТОДОРОВИЋ<sup>1</sup> БРАНИМИР ГРГУР<sup>2</sup> ЈЕЛЕНА РАЈОВИЋ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Факултет техничких наука, Косовска Митровица, Србија <sup>2</sup>Технолошко-металуршки факултет, Београд, Србија <sup>3</sup>Висока техничка школа струковних студија, Урошевац, Србија

НАУЧНИ РАД

УДК 621.8.001

DOI: 10.2298/HEMIND100214015T

# УТИЦАЈ СТРУЈЕ И ТЕМПЕРАТУРЕ НА КАРАКТЕРИСТИКЕ ПРАЖЊЕЊА ЕЛЕКТРО-ХЕМИЈСКОГ НИКАЛ-КАДМИЈУМ СИСТЕМА

У раду је обрађена проблематика одређивања карактеристичних величина у процесу  $ar{u}$ ражњења нехерме $ar{u}$ ичке никал-кадмијум  $ar{\imath}$ алванске ба $ar{u}$ ерије номинално $ar{\imath}$  на $ar{u}$ она  $U_n$ = 60 V и номиналної кайаций<br/>ейна  $q_n = C_5 = 190 A h$ , у зависносій од сійрује и шемйерайуре. Испипивања су извршена сейом експеримениталних мерења напона, струје и времена у шоку процеса пражњења, као и електромоторне силе у успостављеним равношежним сшањима пре и после пошпуног пражњења башерије. Зашим су Нернсшовом једначином одређене каракшерисшике елекшромошорних сила, а айроксимационом мешодом најмањих квадраша у виду йолинома йриближне вредносши измерених найона у временском домену, да би се са њима йосле шога одредиле йросечне вредносии унушрашње елекшричне ошиорносии, губишака снаге и сшейена искоришћења, и на крају айроксимационим ексйоненцијалним функцијама одредиле зависносии сшейена искоришћења и унушрашње елекшричне ошиорносии од сшрује *йражњења на изабраним шемиерашурама. Добијени резулиаши иоказују да се у* складу са дозвољеним *йроменама* найона од 10% U<sub>n</sub> ова врс*ша* башерија може ойшерећиваши максимално са сшрујама до једночасовног каџацишеша на шемџерашури од 25 °С и са сшрујама до двочасовног кайацишеша на шемиерашури од −30 °С.

У свету је до сада објављено много радова у којима су разматране разне проблематике у вези са никал-кадмијум батеријама и ћелијама, њихове електричне, механичке, физичке, хемијске и електрохемијске особине и практична примена, као и рециклажа искоришћених батерија. Дата су упоређивања електричних карактеристика у процесима пуњења и пражњења различитим струјама и на различитим температурама електрохемијских система чија је активна електродна супстанца позитивне електроде у испражњеном стању никал-хидроксид, Ni(OH)2: никал-гвожђе, никал-кадмијум, никал-водоник, никал-метал-хидрид и никал-цинк батерије, где су истраживања показала да је у последње време највећи напредак постигнут код никал-метал-хидрид батерија [1]. Разматрано је питање структурне модификације и електрохемијског понашања активне супстанце позитивне електроде никал-кадмијум електрохемијског система, која је у испражњеном стању никал-хидроксид, Ni(OH)<sub>2</sub>, на аноди и на којој се у процесу пуњења одвија електрохемијска реакција оксидације, а у напуњеном стању оксихидроксид тровалентног никла на катоди и на којој се у процесу пражњења одвија електрохемијска реакција редукције [2], а обрађена је и проблематика електрохемијског таложења никал-хидроксида који је активна супстанца позитивне електроде никал-кадмијум електрохемијског система [3]. Обрађена је проблематика термодинамичког понашања никал-кадмијум и никал-водоник батерија у температурном опсегу 0-200 °С, са електролитом калијум-хидроксида

концентрације од 0,1 до 20 mol kg $^{-1}$  и водоником под притиском од 0,1 до 500 bar [4], проблематика загревања и стварања топлоте никал-кадмијум батерија за време процеса пуњења, препуњавања, паузе и пражњења, где су резултати добијени експерименталним испитивањима [5], а разматрано је и питање електрохемијског опоравка кадмијума код искоришћених никал-кадмијум батерија [6]. Такође је обрађена проблематика пуњења никал-кадмијум батерија, где је детаљно описана предложена метода и поступак, величине које се мере и предности у односу на позната решења, као и анализа добијених резултата [7], затим проблематика брзог пуњења никал-кадмијум и метал-хидрид батерија са могућношћу праћења мерених величина преко рачунара и обрадом података у реалном времену помоћу Маtlab/Simuling програма, као и контроле и управљања у циљу спречавања оштећења пуњача и батерије [8,9]. Проблематика пуњења никал-кадмијум батерија с циљем смањења трошкова за пуњаче и повећања сигурности у раду, где су у реалном времену мерене промене напона и капацитета у процесу пуњења обрађена је у раду [10]. Описана су истраживања перформанси никал-кадмијум батерија после пет година коришћења у телекомуникационим системима широм света, где су добијени резултати упоређивани са очекиваним у лабораторијским условима који су служили као основа за даља истраживања и практичну примену [11], а такође је описана примена никал-кадмијум батерија за акумулирање енергије у системима са ветрогенераторима, где је извршена анализа енергетског биланса и дата решења за постизање позитивнијих техно-економских ефеката у раду и веће енергетске ефикасности система [12], као и напредовање са становишта добијања бољих карактеристика алкалних батерија и њи-

Аутор за преписку: А. Тодоровић, Лоле Рибара 17/8, 38220 Косовска Митровица.

E-пошта: andro50@vgn.rs

Рад примљен: 14. фебруар 2010.

Рад прихваћен: 6. април 2010.

хова примена за електрична возила, са освртом у последњих 100 година на никал-кадмијум и никал--метал-хидрид батерије [13]. Обрађена је проблематика пуњења никал-метал-хидрид батерија применом предложеног алгоритма за анализу стања променљивих величина, где су добијени резултати упоређивани са карактеристика конвенционалних батерија [14], а дате су и статистичке методе за истраживања, анализу режима рада и проучавање особина батерија [15].

У општем случају, електромоторна сила електрохемијског система, било галванске ћелије као извора електричне енергије или електролитичке ћелије као потрошача електричне енергије, представља разлику електричних потенција између електрода на позитивном и негативном потенцијалу када кроз систем не протиче струја, i = 0. Електромоторна сила галванске ћелије представља разлику електричних потенцијала између катоде и аноде када кроз ћелију не протиче струја, i = 0. У том случају је електромоторна сила једнака напону галванске ћелије. Међутим, када је галванска ћелија оптерећена, онда је напон мањи од електромоторне силе за пад напона због унутрашње електричне отпорности ћелије, што се даје следећом једначином [16–20]:

$$u = e - R_{\rm u} i \tag{1}$$

где је: u – напон на половима ћелије; e – електромоторна сила ћелије;  $R_u$  – унутрашња електрична отпорност ћелије (отпорност електролита, електрода, контаката, проводника и слично); i – струја ћелије.

У току процеса пражњења ћелије никал-кадмијум акумулатора на електродама се одвијају следеће електрохемијске реакције: на негативној електроди (аноди) врши се оксидација металног кадмијума у  $Cd^{2+}$  који са  $OH^-$  у електролиту реагује дајући нерастворни кадмијум-хидроксид,  $Cd(OH)_2$ , при чему се ослобађају 2*F* електрона по молу Cd [19,20]:

$$Cd(s) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow Cd(OH)_{2}(s) + 2e^{-}$$
 (2)

На позитивној електроди (катоди) врши се редукција никал(III)-оксихидроксида до никал(II)-хидроксида уз примање 1*F* електрона по молу првог једињења:

$$NiO(OH)(s) + H_3O^+(aq) + e^- \rightarrow Ni(OH)_2(s) + H_2O(l) (3)$$

Укупна електрохемијска реакција галванске ћелије је:

$$Cd(s) + 2NiO(OH)(s) + 2H_3O^+(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow$$
  

$$\rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2Ni(OH)_2(s) + 2H_2O(l)$$
(4)

Применом Нернстове једначине одређује се електромоторна сила галванске ћелије, која се у општем случају даје следећом једначином [19,20]:

$$e = e^{0} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_{i=1}^{n} a_{i}}{\prod_{j=1}^{k} a_{j}} = e^{0} + \frac{RT}{zF} \ln K$$
(5)

ŀ

где је:  $e^0$  – стандардна електромоторна сила; R = 8,314 VC – гасна константа; T – термодинамичка температура, F = 46485 C mol<sup>-1</sup> – Фарадејева константа; z = 2 – број измењених електрона активних електродних супстанци;

$$K = \prod_{i=1}^{k} a_i / \prod_{j=1}^{k} a_j$$

- равнотежна константа реакције галванске ћелије.

На основу електрохемијске реакције на аноди представљене једначином (2), узимајући у обзир да је активност металног кадмијума као чисте фазе једнака јединици a(Cd) = 1, електродни потенцијал аноде је [19,20]:

$$e\left[\operatorname{Cd}(\operatorname{OH})|\operatorname{Cd}\right] = e^{0}\left[\operatorname{Cd}(\operatorname{OH})_{2}|\operatorname{Cd}\right] + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a\left[\operatorname{Cd}(\operatorname{OH})_{2}\right]}{a^{2}(\operatorname{OH}^{-})}$$
(6)

а на основу електрохемијске реакције на катоди представљене једначином (3), узимајући у обзир да је активност воде једнака јединици  $a(H_2O) = 1$ , електродни потенцијал катоде је [19,20]:

$$e\left[\operatorname{NiO(OH)}|\operatorname{Ni(OH)}_{2}\right] = e^{0}\left[\operatorname{NiO(OH)}|\operatorname{Ni(OH)}_{2}\right] + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a\left[\operatorname{NiO(OH)}\right]a\left[\operatorname{H}_{3}\operatorname{O}^{+}\right]}{a(\operatorname{Ni(OH)}_{2})}$$
(7)

Електромоторна сила никал-кадмијум галванске ћелије даје се разликом електродних потенција катоде и аноде следећом једначином [19,20]:

$$e = e[\text{NiO(OH)}|\text{Ni(OH)}_2] - e[\text{Cd(OH)}_2|\text{Cd}]$$
(8)

За никал-кадмијум галванску ћелију стандардни електродни потенцијал катоде износи  $e^{0}[\text{NiO}(\text{OH})|\text{Ni}(\text{OH})_{2}] = 0,48 \text{ V}$ , а аноде  $e^{0}[\text{Cd}(\text{OH})_{2}]$ |Cd] = -0,808 V, па њихова разлика даје стандардну електромоторну силу ћелије, која износи:  $e^{0} = 1,29 \text{ V}$ [19,20].

Због укупне електрохемијске реакције у никал--кадмијум галванској ћелији према једначини (4), а након замене једначина (6) и (7) у једначину (8), добија се следеће једначина за одређивање електромоторне силе ћелије [19,20]:

$$e = e^{0} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^{2} [\text{NiO(OH)}] a^{2} (\text{H}_{3}\text{O}^{+}) a^{2} (\text{OH}^{-})}{a^{2} [\text{Ni(OH)}_{2}] a [\text{Cd(OH)}_{2}]}$$
(9)

а због  $a(H_3O^+)a(OH^-) = a(H_2O) = 1$ , једначина (9) постаје:

$$e = e^{0} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^{2} [\operatorname{NiO(OH)}]}{a^{2} [\operatorname{Ni(OH)}_{2}] a [\operatorname{Cd(OH)}_{2}]} =$$

$$= e^{0} + \frac{RT}{zF} \ln K$$
(10)

Види се да је једначина (10) сагласна једничини (5), при чему се равнотежна константа реакције никал-кадмијум галванске ћелије даје следећом једначином [19,20]:

$$K = \frac{a^2 [\operatorname{NiO(OH)}]}{a^2 [\operatorname{Ni(OH)}_2] a [\operatorname{Cd(OH)}_2]}$$
(11)

Према једначини (1) види се да је вредност електромоторне силе веома важна за одређивање унутрашње електричне отпорности ћелије, с обзиром да се напон и струја ћелије могу мерити у току процеса пражњења. У том случају је погодно одредити унутрашњу електричну отпорност ћелије која одговара стањима потпуне напуњености и потпуне испражњености енергијом, као и њену зависност од стања напуњености, тј. времена, јер се од тренутка стављања ћелије на пражњење врши мерење напона и струје пражњења, а непосредно пре стављања потпуно напуњене ћелије на пражњење и непосредно после потпуног пражњења ћелије врши мерење његове електромоторне силе по успостављању равнотежног стања у ћелији. Међутим, за одређивање унутрашње електричне отпорности ћелије у зависности од времена, осим познате промене напона и струје пражњења у зависности од времена добијене мерењем, захтева се одређивање и промене електромоторне силе која зависи искључиво од термодинамичке равнотеже у систему. Тада се за два изабрана стања ћелије, на пример за стање потпуне напуњености и стање потпуне испражњености, мерењем одреди електромоторна сила, а онда, с обзиром да су све остале величине у Нернстовој једначини (5) односно (10) познате осим равнотежне константе реакције галванске ћелије, из те једначине управо одређује наведена равнотежна константа реакције галванске ћелије за та два стања. Затим се опсег тако добијених вредности равнотежне константе реакције галванске ћелије, веће вредности која одговара стању потпуне напуњености и мање вредности која одговара стању потпуне испражњености ћелије, расподели на онолико једнаких делова колико има мерења напона и струје пражњења, а онда се заменом тако добијених вредности равнотежне константе реакције галванске ћелије у једначину (5) односно (10) добија тражена електромоторна сила у зависности од времена. У даљем поступку се са тако добијеним вредностима за електромоторну силу и познатим вредностима за струју и напон, из једначине (1) одређује тражена зависност унутрашње електричне отпорности од времена пражњења. Предложени поступак за одређивање унутрашње електричне отпорности ћелије има оправдања, јер су добијени резултати логични и очекивани. То практично значи да су резултати и за све остале израчунате величине коректни и реални.

Када је у питању одређивање унутрашње електричне отпорности ћелије, може се рећи да постоје познате разне методе и поступци. Међутим, у оваквим случајевима се унутрашња електрична отпорност може одредити у току процеса пражњења из напонске једначине (1) [19,20] тако што се претходно описаним поступком одреди промена електромоторне силе у току процеса пражњења, уз истовремено мерење напона и струје пражњења. То је главни разлог због чега се електромоторна сила изражена у временском домену, иначе позната као термодинамичка величина, може употребити за одређивање промене унутрашње електричне отпорности ћелије у току процеса пражњења.

Што се унутрашње електричне отпорности ћелије тиче, веома је битно истаћи да је она сложена променљива величина (омска, реакциона, дифузиона) и да зависи од више фактора: стања напуњености, температуре, струје пражњења, конструкције електрода и ћелије и физичких и хемијских величина које карактеришу активне материјале, електроде и електролит који су повезани са количином и електричном проводљивошћу електролита. Унутрашња електрична отпорност је најмања при стању потпуне напуњености, а повећава се опадањем стања напуњености, снижењем температуре и при мањим концентрацијама електролита, тако да је највећа при стању потпуне испражњености ћелије. Осим тога, унутрашња електрична отпорност се при мањим променама разлике електромоторне силе и напона а већим струјама смањује и обрнуто, што је у складу са Омовим законом. Зато се може рећи да је унутрашња електрична отпорност веома сложена функција коју није једноставно и лако одредити, нарочито при оним стањима између потпуне напуњености и потпуне испражњености ћелије енергијом, јер се тада мерењем не може одредити вредност електромоторне силе због тога што траје процес пражњења. У овом случају претходно описани поступак за одређивање унутрашње електричне отпорности се односи на омску компоненту наведене отпорности, а надаље ако није истакнуто онда се мисли на омску компоненту [19,20].

У овом раду је на основу добијених експерименталних резултата дискутовано како и у којој мери струја и температура утичу на напон, унутрашњу електричну отпорност, губитке снаге и степен искоришћења у процесу пражњења нехерметичких никал-кадмијум батерија. Тиме се долази до података који омогућују правилан избор за примену наведеног електрохемијског система, а са тог становишта даља истраживања у овој ужој научној области, што представља суштину и главни циљ обрађене проблематике у раду.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Експериментална испитивања су извршена на нехерметичкој никал-кадмијум батерији номиналног напона  $U_n = 60$  V сачињеној од 50 ћелија и номиналног капацитета  $q_n = C_5 = 190$  A h, који је у ствари петочасовни капацитет којег на температури од 25 °C декларише произвођач (Индустрија батерија, Гњилане, Србија) [16].

При извођењу експеримента коришћена је следећа испитна опрема: а) за мерење напона – универзални инструмент као волтметар, ознаке: Mastech, типа: MS8222H; б) за мерење струје – универзални инструмент као амперметар, ознаке: Metex, типа: M-4630; в) за мерење температуре – термометар са градуисаном скалом за одговарајући температурни опсег и поделом од највише 1 °C, са тачношћу од најмање 0,5 °C; и г) за мерење времена – хронометар са градуисаном скалом у секундима, минутима и часовима, са тачношћу од најмање 1 s/h.

У поступку испитивања извршена су мерења: напона, u, струје, i, времена, t, и температуре потпуно напуњене батерије у току читавог процеса пражњења, док је мерење електромоторне силе извршено непосредно пре почетка пражњења, е<sub>0</sub>, и после потпуног пражњења батерије, ек, при успостављеном равнотежном стању. Пражњење батерије је извршено на температурама од ±25 и -30 °C и то са седам различитих константних јачина струја до постизања стања потпуне испражњености батерије, што се остварује постизањем одговарајућих крајњих вредности напона пражњења, *u*<sub>k</sub>, које прописује произвођач и који су у зависности од температуре и струје пражњења дати у табели 1. По постизању крајњих вредности напона пражњења, напон веома брзо опадне на нулу, па се практично од тог тренутка не може из батерије добити значајна количина енергије [16].

Када су у питању карактеристике акумулатора и батерија које прописују произвођачи, осим номиналног капацитета и номиналног напона, као значајан податак даје се и електромоторна сила за стања потпуне напуњености и потпуне испражњености ћелије и батерије и одговарајући температурни опсег. Произвођач наведене нехерметичке никал-кадмијум батерије је дефинисао вредности електромоторне силе по ћелији за температурни опсег од -40 до +70 °C, у опсегу 1,28–1,35 V, или просечно e = 1,33 V, за стање потпуне напуњености; и 0,5–1,1 V, или просечно e = 1,0 V, за стање потпуне испражњености ћелије [16].

Табела 1. Крајње вредносии найона йражњења нехермейичких никал-кадмијум галванских ћелија у зависносии од иемйерайиуре и сирује иражњења које ироиисује ироизводаč [16] Table 1. Final values of power discharge in non-hermetic nickel–cadmium galvanic cells at different temperature and discharge current suggested by the producer [16]

25 °C						
<i>i /</i> A	0-0,5C5	$0,5C_5-2C_5$	$2C_5 - 5C_5$			
$u_k / V$	1,0	0,8	0,6			
-30 °C						
<i>i /</i> A	0–0,5 <i>C</i> <sub>5</sub>	0,5 <i>C</i> <sub>5</sub> –2 <i>C</i> <sub>5</sub>	$2C_5 - 5C_5$			
$u_k / V$	1,0	0,8	0,6			

#### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У Нернстовој једначини (10) види се да су следеће величине сталне:  $e^0$ , R, z и F. Електромоторна сила, e, и равнотежна константа реакције галванске ћелије, K, су променљиве, и то у зависности од температуре и стања напуњености ћелије (промене концентрације реактаната и производа реакција, односно промене хемијског састава активних маса електрода). На константној температури, електромоторна сила и константа равнотеже реакције галванске ћелије зависе само од стања напуњености ћелије. На основу овога, знајући да се електромоторна сила може измерити и то само у успостављеном равнотежном стању, то значи да се константа равнотеже реакције галванске ћелије може израчунати, и то такође само у успостављеном равнотежном стању [19,20].

С обзиром на то да је напон галванске ћелије пре пражњења, у равнотежном стању, једнак некој електромоторној сили,  $u = e_0$ , онда се након његове замене у једначину (10) из те једначине одређује вредност константе равнотеже реакције галванске ћелије,  $K_1$ , која одговара стању потпуне напуњености ћелије, што се даје следећом једначином [19,20]:

$$K_{1} = \exp\left(\frac{e_{0} - e^{0}}{\frac{RT}{zF}}\right)$$
(12)

С друге стране, с обзиром на то да је напон галванске ћелије после потпуног пражњења, такође у равнотежном стању, једнак некој електромоторној сили,  $u = e_k$ , онда се након његове замене у једначину (10) из те једначине одређује вредност константе равнотеже реакције галванске ћелије,  $K_2$ , која одговара стању потпуне испражњености ћелије, што се даје следећом једначином [19,20]:

$$K_2 = \exp\left(\frac{e_k - e^0}{\frac{RT}{zF}}\right)$$
(13)

Експериментални резултати мерења напона, струје, времена и електромоторне силе у процесу пражњења батерије на температурама од 25 и -30 °C, дати су у табелама 2 и 3, редом.

Са подацима за измерене вредности напона пражњења, датим у табелама 2 и 3, одређују се апроксимационом методом најмањих квадрата најбоље аналитичке апроксимационе временске карактеристике функција наведених напона у виду полинома оног степена за који се добијају њихова најбоља слагања са експерименталним подацима и који се означавају индексом *a*, а дати су у табели 4. Математичка метода најмањих квадрата је опште позната и најчешће примењивана у техници за приближно одређивање функција, јер се њеном применом добијају функције које веома мало одступају од одговарајућих измерених вредности. Иначе, метода се одликује тиме што за резултат даје приближне вредности функција које су вишезначно одређене за тачке са измереним вредностима величина (напона као функције и времена као аргумената), при чему су одступања приближних од измерених вредности функција мања што је број тачака са измереним вредностима величина већи. Тиме се добијају одговарајући коефицијенти пропорционалности за сваки степен полинома, као и вредност независног члана апроксимационе карактеристике функције напона пражњења у зависности од времена. Ове функције напона су потребне за израчунавање унутрашње електричне отпорности батерије када су познате вредности за електромоторну силу и струју. Обрада експерименталних података измерених напона и времена пражњења за добијање најбоље полиномне апроксимационе карактеристике функције је извршена применом Matlab рачунарских програмских пакета помоћу функција: polyfit i polyval, где су израчунавања извршена за 100 изабраних тачака на подједнаким растојањима. Функцијом polyfit се добијају одговарајући коефицијенти пропорционалности за сваки сте-

Табела 2. Експерименилални резулилани мерења напона, електромоторне силе, струје и времена у процесу пражњења батерије на температури од 25 °С

Table 2. Experimental results of voltage, electromotive force, current and time in the process of discharging of battery at the temperature of 25  $\,^{\circ}C$ 

		i = i(t)	$= 0, 1C_5 = 19$	$\Theta A = \text{const.}, \epsilon$	$e_0 = 66, 2$	$5 V$ , $e_k = 62$ ,	60 V		
<i>t</i> / s	0	3600	72	200	10800	14400	1	18000	21600
<i>u /</i> V	66,25	61,94	61	,50	61,16	60,83		60,58	60,41
<i>t</i> / s	25200	28800	32	400	36000	39600	2	43200	_
<i>u /</i> V	60,00	59,90	59	9,60	59,10	58,50	:	50,80	_
		i = i(t)	$= 0.2C_5 = 3$	8A = const., e	$e_0 = 66,16$	V, $e_k = 63, 22$	2V		
<i>t</i> / s	0	3600	72	200	10800	14400	1	18000	21600
<i>u /</i> V	66,1600	60,8000	60,	0000 5	59,5000	58,700	0 5	7,9000	53,7000
		i = i(t)	$= 0.5C_5 = 9$	$5 A = const., e_{0}$	$_0 = 69,75$	V, $e_k = 67, 24$	4 V		
<i>t</i> / s	0	900	1800	2700	3600	4500	5400	6300	7200
<i>u /</i> V	69,75	58,00	57,50	57,00	56,70	56,00	55,80	54,80	52,00
		i = i(t)	$) = 1C_5 = 190$	$OA = const., e_0$	$0 = 69,00^{\circ}$	V, $e_{\rm k} = 66,05$	δV		
<i>t</i> / s		0		900		1800		27	700
<i>u /</i> V	69	,00		55,20	52,20			40	),20
		i = i(t)	$= 2C_5 = 380$	$0 \mathbf{A} = \text{const.}, e_0$	$_{0} = 68,00$	V, $e_k = 65,94$	V		
<i>t</i> / s	0		300		600		900		1200
<i>u /</i> V	68,00		51,00		46,35		44,45		41,12
		i = i(t)	$) = 3C_5 = 57$	0 A = const., e	$p_0 = 66.25$	V, $e_k = 64, 19$	V		
<i>t</i> / s	0	6	0	120		180	240		300
<i>u /</i> V	66,25	43	,00	40,66		39,31	38,5	0	37,00
<i>t</i> / s	360	42	20	480		540	600		_
<i>u /</i> V	34,66	34	,16	32,16		31,00	29,3	3	-
		i = i(t)	$=5C_5=950$	$OA = const., e_0$	$_{0} = 67,75$	V, $e_k = 66.34$	V		
<i>t</i> / s	0	15	30	45		60	75	85	90
<i>u /</i> V	67,75	36,25	34,60	33,10	3	1,80	30,60	30,00	29,75

Табела 3. Експерименшални резулшаши мерења найона, елекшромошорне силе, сшрује и времена у процесу пражњења башерије на шемперашури од −30 °C

Table 3. Experimental results of voltage, electromotive force, current, and time values obtained in the battery discharging process at the temperature of  $-30 \ ^{\circ}C$ 

		i = i	$(t) = 0, 1C_5 = 1$	$9 \mathrm{A} = \mathrm{con}$	nst., $e_0 = 66,8$	$80 \mathrm{V}$ , $e_{\mathrm{k}} = 64$	,55V		
<i>t</i> / s	0	3600	7200	10800	14400	18000	21600	25200	28800
<i>u /</i> V	66,80	55,94	54,78	53,30	52,19	51,28	50,93	50,03	48,45
		i = i(	$(t) = 0, 2C_5 = 3$	$38 \mathrm{A} = \mathrm{co}$	onst., $e_0 = 70$ ,	$20 \mathrm{V}  ,  e_{\mathrm{k}} = 67$	,99 V		
<i>t</i> / s		0	36	500	72	200	10800		14400
<i>u /</i> V		70,20	56	,11	54	,30	53,43		49,70
		i = i(	$t) = 0,5C_5 = 9$	$95 \mathrm{A} = \mathrm{cc}$	onst., $e_0 = 70$ ,	$70 V$ , $e_k = 6'$	7,80 V		
<i>t</i> / s	0	600	1200	1800	2400	3000	3600	4200	4800
<i>u /</i> V	70,70	57,50	56,50	56,30	55,60	54,30	53,60	51,75	47,70
		i = i	$(t) = 1C_5 = 190$	A = con	st., $e_0 = 67, 5$	$50 \mathrm{V}$ , $e_{\mathrm{k}} = 65$	,09V		
<i>t</i> / s	0	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400
<i>u /</i> V	67,50	54,70	53,10	51,85	50,60	49,50	48,10	44,79	39,60
		i = i	$(t) = 2C_5 = 38$	0 A = cor	nst., $e_0 = 67, 0$	$00 \mathrm{V} \ , \ e_{\mathrm{k}} = 65$	,32 V		
<i>t</i> / s	0	180	360		540	720	900	1080	1260
<i>u /</i> V	67,00	49,20	47,75		46,90	45,75	44,40	42,30	40,20
		i = i	$(t) = 3C_5 = 57$	0 A = con	nst., $e_0 = 69, 2$	$20 \mathrm{V}  ,  e_{\mathrm{k}} = 67$	,52V		
<i>t</i> / s	0	60	120	180	240	300	360	420	480
<i>u /</i> V	69,20	51,50	45,20	43,00	40,30	39,02	35,20	32,60	30,70
		i = i	$(t) = 5C_5 = 95$	0A = con	nst., $e_0 = 69,5$	$50 \mathrm{V}$ , $e_{\mathrm{k}} = 67$	,46V		
<i>t</i> / s	0	1	5	30	45	(	50	75	90
<i>u /</i> V	69,50	44	,79	43,35	41,41	39	9,44	37,28	32,00

пен полинома, као и вредност независног члана апроксимационе карактеристике функције напона пражњења, док се функцијом polyval добијају тражене приближне вредности функције напона пражњења за изабране вредности времена као аргумената [17].

Једначинама (12) и (13) могу се одредити и равнотежне константе реакције галванске батерије за стања потпуне напуњености и потпуне испражњености батерије, при чему се именилац разломка са десне стране једнакости и стандардна електромоторна сила,  $e^0$ , који се односе за једну ћелију помноже бројем ћелија, *n*. На основу тога се из података за  $e_0$  і  $e_k$ , датим у табелама 2 и 3, одређују вредности равнотежних константи реакције галванске батерије за стања потпуне напуњености и потпуне испражњености батерије за случај пражњења батерије са седам изабраних сталних струја на температурама од 25 и –30 °С, чије су вредности дате у табели 5.

Добијене вредности равнотежних константи реакције галванске батерије показују стање напуњености или испражњености батерије. Види се да су вредности равнотежне константе  $K_1$  веће од вредноати равнотежне константе  $K_2$ , а што је њихов однос већи то значи да је батерија у стању потпуне напуњености ближа номиналном капацитету. Равнотежна константа реакције галванске батерије није повезана са капацитетом акумулатора, већ са електромоторном силом, која опет не зависи од количине активне масе већ само од квалитета и равнотежног стања у акумулатору. Номинални капацитет је електрични капацитет акумулатора остварен пражњењем називном струјом пражњења за тај тип акумулатора до дозвољеног минималног напона за тај режим и прописан је стандардом, значи да зависи од количине и квалитета активне масе акумулатора. Равнотежна константа К<sub>2</sub> показује да се успоставила нова равнотежа у новим условима када је промењен састав активних маса електрода. Ако су вредности равнотежне константе  $K_2$  ближи нули, то значи да је батерија одала већу количину акумулиране енергије и обрнуто. Ово би могло да се каже само у случају да се активна маса у потпуности искористи, што свакако није случај, јер и при минималном дозвољеном напону пражњења при задатом режиму остане велики део активне масе неискоришћен, тако да електромоторна сила и даље постоји [19,20].

У даљем поступку се према једначини (10) за сваки од наведених случајева пражњења одређују промене електромоторне силе у временском домену, e = e(t), од стања потпуне напуњености до стања потпуне испражњености батерије, при чему се за равнотежну константу реакције галванске батерије узи-

	25 °C
$i = i(t) = 0, 1C_5 = 19 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = -2,3149e - 34t^8 + 2,6700e - 29t^7 - 8,6574e - 25t^6 - 1,1674e - 20t^5 + 1,3979e - 15t^4 + 3,5403e - 11t^3 + 4,0831e - 7t^2 - 0,0023t + 66,2424$
$i = i(t) = 0, 2C_5 = 38 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = -1,1740e - 24t^6 + 2,5359e - 20t^5 + 9,8402e - 16t^4 - 3,9759e - 11t^3 + 5,0442e - 7t^2 - 0,0028t + 66,1600$
$i = i(t) = 0, 5C_5 = 95 $ A = const.	$u_a = u_a(t) = -1,7319e - 24t^7 + 5,0788e - 20t^6 - 6,1590e - 16t^5 + 3,9581e - 12t^4 - 1,4368e - 8t^3 + 2,8992e - 5t^2 - 0,03t + 69,7475$
$i = i(t) = 1C_5 = 190 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = -4,5267e - 9t^3 + 1,8889e - 5t^2 - 0,0287t + 69,00$
$i = i(t) = 2C_5 = 380 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = 2,7881e - 11t^4 - 1,0944e - 7t^3 + 1,4955e - 4t^2 - 0,0924t + 68,0000$
$i = i(t) = 3C_5 = 570 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = -1,4859e - 16t^7 + 3,6116e - 13t^6 - 3,5985e - 10t^5 + 1,8897e - 7t^4 - 5,5833e - 5t^3 + 0,0091t^2 - 0,7677t + 66,2293$
$i = i(t) = 5C_5 = 950 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = -4,6694e - 11t^7 + 1,8415e - 8t^6 - 3,0007e - 6t^5 + 2,6043e - 4t^4 - 0,0129t^3 + 0,3623t^2 - 5,3702t + 67,7500$
	-30°C
$i = i(t) = 0, 1C_5 = 19 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = -1,0773e - 28t^7 + 1,2812e - 23t^6 - 6,2252e - 19t^5 + 1,5803e - 14t^4 - 2,2268e - 10t^3 + 1,7154e - 6t^2 - 0,0069t + 66,7981$
$i = i(t) = 0, 2C_5 = 38 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = 1,8705e - 15t^4 - 8,0911e - 11t^3 + 1,1779e - 6t^2 - 0,0072t + 70,2000$
$i = i(t) = 0, 5C_5 = 95 $ A = const.	$u_a = u_a(t) = -3,8983e - 24t^7 + 1,3922e - 19t^6 - 1,7359e - 15t^5 + 1,0383e - 11t^4 - 3,2854e - 8t^3 + 5,4875e - 5t^2 - 0,0451t + 70,6980$
$i = i(t) = 1C_5 = 190 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = -2,5130e - 21t^7 + 2,7818e - 17t^6 - 1,2398e - 13t^5 + 2,8475e - 10t^4 - 3,6115e - 7t^3 + 2,5126e - 4t^2 - 0,0923t + 67,4991$
$i = i(t) = 2C_5 = 380 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = -2,7872e - 19t^7 + 1,5517e - 15t^6 - 3,5362e - 12t^5 + 4,2556e - 9t^4 - 2,9082e - 6t^3 + 0,0011t^2 - 0,2276t + 67,000$
$i = i(t) = 3C_5 = 570 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = -3,3242e - 16t^7 + 5,8767e - 13t^6 - 4,2097e - 10t^5 + 1,6048e - 7t^4 - 3,6574e - 5t^3 + 0,0053t^2 - 0,5128t + 69,2073$
$i = i(t) = 5C_5 = 950 \text{ A} = \text{const.}$	$u_a = u_a(t) = 2,7715e - 9t^6 - 8,9652e - 7t^5 + 1,1389e - 4t^4 - 0,0072t^3 + 0,2384t^2 - 3,9394t + 69,5000$

Tабела 4. Анали $\overline{u}$ ичке а $\overline{u}$ роксимационе карак $\overline{u}$ ерис $\overline{u}$ ике функција на $\overline{u}$ она  $\overline{u}$ ражњења Table 4. Analytic approximation characteristics of the voltage discharging functions

Table 5. Values of equilibrium constants,  $K_1$  and  $K_2$ , of the galvanic battery reaction for complete battery fullness and emptiness, respectively [19,20]

	25 °C			−30 °C	
i = const., A	$K_1$	$K_2$	i = const., A	$K_1$	$K_2$
$0, 1C_5 = 19$	17,8200	0,0607	$0, 1C_5 = 19$	97,6919	1,3316
$0,2C_5 = 38$	15,4901	0,1587	$0,2C_5 = 38$	6,4391e+004	947,3199
$0,5C_5 = 95$	4,1447e+003	83,7303	$0,5C_5 = 95$	1,6725e+005	659,1226
$1C_5 = 190$	1,2893e+003	13,0235	$1C_5 = 190$	371,7354	3,7547
$2C_5 = 380$	271,7689	10,9805	$2C_5 = 380$	143,1133	5,7825
$3C_5 = 570$	17,8200	0,7200	$3C_5 = 570$	9,5437e+003	385,6140
$5C_5 = 950$	184,1442	20,4590	$5C_5 = 950$	1,6922e+004	341,8504

мају равномерно по 100 вредности од  $K_1$  до  $K_2$  датих у табели 5, које иначе одговарају измереним временима *t* од почетка до краја пражњења. Затим се, такође, за сваки од наведених случајева пражњења, са тако добијеним вредностима електромоторних сила, апроксимационих карактеристика функција напона пражњења,  $u_a = u_a(t)$ , датим у табели 4 [17] и измереним вредностима константних струја пражњења, *i* = *i*(*t*) = const., датим у табелама 2 и 3 одређују омске компоненте унутрашње електричне отпорности батерије, *R*<sub>u</sub>, у току процеса пражњења, чије се вредности израчунавају према следећој једначини [19,20]:

$$R_{\rm u} = \frac{e - u_{\rm a}}{i} \tag{14}$$

Вредности електромоторних сила, напона пражњења и омске компоненте унутрашњих електричних отпорности батерије при пражњењу са седам различитих вредности константних струја на темпера-

Табела 5. Вредносии равноиежних консиании, K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub>, реакције галванске башерије за сиања йошиуне найуњеносии и йошиуне исиражњеносии башерије [19,20]

турама од  $\pm 25$  и -30 °C, графички су приказани на сликама 1 и 2, редом [19,20]. На наведеним сликама су измерене вредности напона пражњења приказане звездицама, а апроксимационе вредности пуном ли-



нијом, док су вредности електромоторних сила и омске компоненте унутрашње електричне отпорности батерије приказане пуном линијом.



Слика 1. Графички йриказ йромене електромоторне силе, найона и унутрашње електричне отиборности батерије йри йражњењу сталним струјама на тембератури од 25 °С [19,20].

Figure 1. Battery electromotive force, voltage, and internal electrical resistance during the discharging process with constant current at the temperature of 25  $^{\circ}$  (19,20).



Из дијаграма пражњења види се да електромоторна сила практично не зависи од напона пражњења већ да је резултат промене унутрашње отпорнос-



Слика 2. Графички йриказ йромене електромоторне силе, найона и унутрашње електричне отиборности батерије йри йражњењу сталним струјама на тембератури од -30 °С [19,20].

Figure 2. Battery electromotive force, voltage, and internal electrical resistance during the discharging process with constant current at the temperature of  $-30 \ C [19,20]$ .

ти у ћелији, и да промена напона скоро идеално прати пораст унутрашње отпорности акумулатора.

За анализу проблематике утицаја струје и температуре на карактеристике пражњења нехерметичких никал-кадмијум батерија, најпогодније је узети просечне вредности величина, јер се са њима могу јасно дати све оцене и одговори. Просечне вредности електромоторне силе, напона и омске компоненте унутрашње електричне отпорности батерије у временском домену при пражњењу константним струјама изабраног интензитета на температурама од 25 и -30 °C, одређују се следећим једначинама [19,20]:

$$E = \frac{1}{t} \int_{0}^{t} e(t) dt$$
(15)

$$U = \frac{1}{t} \int_{0}^{t} u_{a}(t) dt$$
(16)

$$R_{\rm u} = \frac{1}{t} \int_{0}^{t} R_{\rm u}(t) \,\mathrm{d}t \tag{17}$$

где су: E, U и  $R_u$  – просечне вредности електромоторне силе, напона пражњења и омске компоненте унутрашње електричне отпорности батерије.

Са претходно добијеним подацима за електромоторне силе, напоне и унутрашње електричне отпорности батерије датим на сликама 1 и 2, најпре се према једначинама (15–17) одређују њихове просечне вредности, а затим са њима расположива и корисна снага, губици снаге и степен искоришћења батерије, који се дају следећим једначинама:

$$P_1 = E i \tag{18}$$

$$P = U i \tag{19}$$

$$P_{\gamma} = P_1 - P = R_{\rm u} i^2 \tag{20}$$

$$\eta = 100 \frac{P}{R} \tag{21}$$

где је:  $P_1$  – расположива снага; P – корисна снага;  $P_{\gamma}$  – губици електричне снаге који се услед појаве Џуловог ефекта претварају у унутрашњој електричној отпорности батерије у топлоту; и  $\eta$  – степен искоришћења батерије.

Просечне вредности добијених карактеристика пражњења разматране батерије према једначинама (15–21) које одговарају вредностима седам различитих константних струја пражњења на температурама од 25 и –30 °C, дате се у табели 6 [19,20].

Табела 6. Просечне вредносии каракиерисиика иражњења размашране башерије [19,20] Table 6. Average values of given battery discharging characteristics [19,20]

	25 °	С		
$i = i(t) = 0, 1C_5 = 19 \text{ A} = \text{const.}$	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{\rm u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	65,6188	60,2212	284,0838	1,2468e+003
	P / W	$P_{\gamma}$ /W	$\eta$ / %	_
	1,1442e+003	102,5542	91,7743	_
$i = i(t) = 0, 2C_5 = 38 \text{ A} = \text{const.}$	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{\rm u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	65,5477	59,4552	160,3269	2,4908e+003
	P / W	$P_{\gamma}/\mathrm{W}$	$\eta$ / %	_
	2,2593e+003	231,5121	90,7054	_
$i = i(t) = 0,5C_5 = 95$ A = const.	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{ m u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	69,1591	56,8703	129,3560	6,5701e+003
	P / W	$P_{\gamma}$ /W	$\eta$ / %	_
	5,4027e+003	1,1674e+003	82,2311	
$i = i(t) = 1C_5 = 190 \text{ A} = \text{const.}$	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{ m u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	68,3873	53,9251	76,0968	1,2994e+004
	P / W	$P_{\gamma}$ /W	$\eta$ / %	_
	1,0246e+004	2,7478e+003	78,8524	
$i = i(t) = 2C_5 = 380$ A = const.	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{\rm u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	67,4444	48,6057	49,5755	2,5629e+004
	P / W	$P_{\gamma}/\mathrm{W}$	$\eta$ / %	_
	1,8470e+004	7,1587e+003	72,0678	

Табела 6.	Насшавак
Table 6	Continued

Table 6. Continued	

	25 °	С		
$i = i(t) = 3C_5 = 570 \text{ A} = \text{const.}$	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{\rm u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	65,6944	37,4828	49,4939	3,7446e+004
	P / W	$P_{\gamma}$ / W	$\eta$ / %	_
	2,1365e+004	1,6081e+004	57,0564	
$i = i(t) = 5C_5 = 950 \text{ A} = \text{const.}$	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{ m u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	67,2841	34,8054	34,1637	6,3920e+004
	P / W	$P_{\gamma}/\mathrm{W}$	$\eta$ / %	-
	3,3065e+004	3,0855e+004	51,7290	
	-30 °	°C		
$i = i(t) = 0, 1C_5 = 19 \text{ A} = \text{const.}$	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{ m u}$ / 103 $\Omega$	$P_1$ / W
	66,3070	53,0400	698,3000	1,2598e+003
	P / W	$P_{\gamma}/\mathrm{W}$	$\eta$ / %	_
	1,0078e+003	252,0723	79,9916	_
$i = i(t) = 0, 2C_5 = 38$ A = const.	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{ m u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	69,7089	55,5138	373,6000	2,6489e+003
	P / W	$P_{\gamma}$ / W	$\eta$ / %	_
	2,1095e+003	539,4124	79,6367	_
$i = i(t) = 0,5C_5 = 95$ A = const.	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{ m u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	70,1867	55,3764	155,9000	6,6677e+003
	P / W	$P_{\gamma}$ / W	$\eta$ / %	_
	5,2608e+003	1,4070e+003	78,8988	
$i = i(t) = 1C_5 = 190 \text{ A} = \text{const.}$	E / V	U/V	$R_{\rm u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	67,0003	50,5579	86,5393	1,2730e+004
	P / W	$P_{\gamma}$ / W	$\eta$ / %	_
	9,6060e+003	3,1241e+003	75,4591	
$i = i(t) = 2C_5 = 380 \text{ A} = \text{const.}$	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{ m u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	66,5469	46,6834	52,2363	2,5288e+004
	P / W	$P_{\gamma}$ /W	$\eta$ / %	_
	1,7740e+004	7,5481e+003	70,1511	
$i = i(t) = 3C_5 = 570 \text{ A} = \text{const.}$	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{ m u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	68,7469	41,8133	47,2311	3,9186e+004
	P / W	$P_{\gamma}$ /W	$\eta$ / %	_
	2,3834e+004	1,5352e+004	60,8221	
$i = i(t) = 5C_5 = 950 \text{ A} = \text{const.}$	E / V	$U/\mathrm{V}$	$R_{\rm u}$ / 10 <sup>3</sup> $\Omega$	$P_1$ / W
	69,0181	42,1307	28,3026	6,5567e+004
	P / W	$P_{\gamma}/\mathrm{W}$	$\eta$ / %	_
	4,0024e+004	2,5543e+004	61,0429	

Према једначини (14) јасно се види, што је у складу са Омовим законом, да ће се при сталној струји пражњења, али порастом разлике  $e - u_a$  од стања потпуне напуњености до стања потпуне испражњености, унутрашња електрична отпорност батерије повећавати нелинеарно са променом разлике

 $e - u_a$ , што је показано гафички на сликама 1 и 2. Разлог нелинеарног пораста унутрашње електричне отпорности батерије у току процеса пражњења сталном струјом јесте због нелинеарне промене електромоторне силе *e* и напона пражњења  $u_a$ , а самим тим због нелинеарног пораста разлике  $e - u_a$  у току процеса пражњења. Међутим, ако се једна иста батерија празни разним јачинама струје, онда ће се и у том случају из истог разлога разлике  $e - u_a$  повећавати нелинеарно са порастом струје пражњења и биће мање од пораста струје. Тада се, такође према једначини (14), може одредити унутрашња електрична отпорност батерије, која ће са порастом струје опадати нелинеарно, што се објашњава чињеницом да је у том случају пораст струје (која фигурише у имениоцу) већи од пораста разлике  $e - u_a$  (која фигурише у бројиоцу). Опадање унутрашње електричне отпорности разматране батерије са порастом струје пражњења најбоље се може сагледати њиховим просечним вредностима, које су приказане у табели 6 и на сликама 3 и 4 [19,20].



Слика 3. Графички йриказ йромене сйейена искоришћења и унуйрашšње елекиричčне оййорносићи байерије у зависносићи од сирује йражњења на шемиерайури од 25 °C. Figure 3. Efficiency level and internal electrical resistance fluctuation of the battery as a function of current discharge at the temperature of 25 °C.

Осим овога, опадање унутрашње електричне отпорности батерије са порастом струје пражњења објашњава се и ефикасношћу одвијања електрохемијских реакција на активним електродним супстанцама. При већим струјама је брзина одвијања електрохемијских реакција на активним електродним супстанцама већа, што омогућује да и брзина претварања активних електродних супстанци из једног облика у други буде већа, а то је везано са количином активне електродне супстанце и преко тога по природи са унутрашњом електричном отпорношћу. То је суштина физичког тумачења појаве која показује зашто и како унутрашња електрична отпорност батерије опада са порастом струје струје пражњења [19,20].

Што се електромоторне силе тиче, њена промена је релативно мала и нема значајног утицаја на промену унутрашње електричне отпорности батерије, а до њене промене долази углавном услед промене температуре и активности учесника у реакцијама на електродама. Међутим, она постоји при свим режимима рада у току процеса пражњења, што се објашњава чињеницом да при било ком режиму пражњења велики део активне масе на електродама остаје неискоришћен, због чега у таквим случајевима електромоторна сила постоји докле год има активне масе на електродама. Зато овакве врло мале промене електромоторне силе при пражњењу управо дају одговор због чега се она као таква не узима као меродавна за доношење поуздане оцене о степену испражњености батерије. С друге стране, при истим условима и режимима пражњења промене напона, струје и разлике електромоторних сила и напона пражњења,  $\Delta U = E - U$ , знатне су и као такве значајно утичу на промену унутрашње електричне отпорности батерије [19,20].



Слика 4. Графички йриказ йромене сийейена искоришћења и унуйрашње елекиричне ошйорносии байерије у зависносии од сирује йражњења на шемиерайури од -30 °C. Figure 4. Efficiency level and internal electrical resistance fluctuation of the battery as a function of current discharge at the temperature of -30 °C.

Да би се лакше сагледао утицај струје и температуре на унутрашњу електричну отпорност батерије при пражњењу, најпогодније је из табеле 6 одредити разлике израчунатих просечних вредности електромоторних сила и напона при пражњењу изабраним константним струјама на температурама од 25 и –30 °C, које су дате у табели 7 [16,19,20].

Према добијеним резултатима датим у табели 7 види се да су промене израчунатих просечних вредности електромоторних сила при пражњењу изабраним константним струјама на температурама од 25 и -30 °C врло мале у поређењу са било којом вредношћу, при чему је из практичних разлога најпогодније узети упоређивање са вредношћу која одговара константној струји петочасовног капацитета. При истим условима и режимима пражњења промене напона, струје и разлике електромоторних сила и напона пражњења,  $\Delta U = E - U$ , знатне су, а самим тим и промене унутрашње електричне отпорности, због чега се може рећи да промене напона и струје пражњења имају знатан утицај на промену унутрашње електричне отпорности батерије [19,20]. Види се да на температури од 25 °С при промени струје од 19 до 950 А, или за 50 пута, промена напона износи 25,4158 V или 1,73 пута, промена разлике електромоторне силе и напона пражњења износи 27,0811 V или 6,017 пута, а промена унутрашње електричне отпорности износи 0,2499 Ω или 8,328 пута; на температури од -30 °С при истој промени струје од 19 до 950 А промена напона износи 10,9093 V или 1,259 пута, промена разлике електромоторне силе и напона пражњења износи 13,6204 V или 2,026 пута, а промена унутрашње електричне отпорности износи 0.67 Ω или 24,67 пута. Према томе, при истим условима и режимима пражњења разматране батерије, промена унутрашње електричне отпорности је већа на температури од -30 °С него на температури од 25 °C за 0,67 – 0,2499 = 0,4201 Ω или 2,681 пута, док је промена разлике електромоторне силе и напона пражњења већа на температури од 25 °С него на температури од -30°С за 27,0811 - 13,6204 = = 13,4607 V или 1.988 ≈ 2 пута. Главни разлози већој вредности и већој промени унутрашње електричне отпорности разматране батерије на температури од -30 °С него на температуру од 25 °С су следећи: негативни температурни сачинилац електричне отпорности електролита, због чега се унутрашња електрична отпорност батерије при нижим температурама повећава; и што је вредност промене разлике електромоторне силе и напона пражњења мања при истим условима и режимима пражњења [16,19,20].

Подацима за израчунате просечне вредности величина датим у табели 6 могу се одредити више карактеристика пражњења у зависности од струје и температуре или њихове међузависности, али су најзначајније карактеристике степена искоришћења и унутрашње електричне отпорности у зависности од струје, које су на температурама од 25 и -30 °C приказане графички на сликама 3 и 4, редом. Подаци из табеле 6 за степен искоришћења и унутрашњу електричну отпорност батерије су апроксимирани експоненцијалним функцијама са изложиоцем у виду полинома оног степена за који се добијају њихова најбоља слагања са израчунатим вредностима. Обрада података је извршена применом Матлаб рачунарских програмских пакета помоћу функције polyfit, где су израчунавања извршена за 100 изабраних тачака на подједнаким растојањима [18]. У овом случају се добијене експоненцијалне апроксимационе карактеристике функција степена искоришћења и унутрашње електричне отпорности у зависности од струје пражњења приказују следећим једначинама [18]:

а) при температури од 25 °С:

$$\eta = f(i) = \exp(9,3726 \times 10^{-10}i^3 - 9,734 \times 10^{-7}i^2 - 5,1985 \times 10^{-4}i + 4,5118)$$
(22)

Табела 7. Разлике израчунатих просечних вредности електромоторних сила и напона при пражњењу изабраним константним струјама на температурама од 25 и –30 °С [16,19,20]

Table 7. Differences between calculated average values of electromotive forces and voltages during the charge–discharge process with given constant currents at the temperature of 25 °C and -30 °C [16,19,20]

		25 °C		
i = const., A	E / V	U / V	$\Delta U = E - U(\mathbf{V})$	$R_{ m u}$ / $\Omega$
$0,1 C_5 = 19$	65,6188	60,2212	5,3976	0,2840
$0,2 C_5 = 38$	65,5477	59,4552	6,0924	0,1603
$0,5 C_5 = 95$	69,1591	56,8703	12,2888	0,1293
$1 C_5 = 190$	68,3873	53,9251	14,4622	0,0761
$2 C_5 = 380$	67,4444	48,6057	18,8387	0,0495
$3 C_5 = 570$	65,6944	37,4828	28,2115	0,0494
$5 C_5 = 950$	67,2841	34,8054	32,4787	0,0341
		−30 °C		
i = const., A	E / V	$U/\mathrm{V}$	$\Delta U = E - U(\mathbf{V})$	$R_{ m u}$ / $\Omega$
$0,1 C_5 = 19$	66,3070	53,0400	13,2670	0,6983
$0,2 C_5 = 38$	69,7089	55,5138	14,1951	0,3736
$0,5 C_5 = 95$	70,1867	55,3764	14,8102	0,1559
$1 C_5 = 190$	67,0003	50,5579	16,4425	0,0865
$2 C_5 = 380$	66,5469	46,6834	19,8635	0,0523
$3 C_5 = 570$	68,7469	41,8133	26,9336	0,0473
$5 C_5 = 950$	69,0181	42,1307	26,8874	0,0283

$$R_{\rm u} = f(i) = \exp(9,2457 \times 10^{-12}i^4 - 2,7305 \times 10^{-8}i^3 + 2,7485 \times 10^{-5}i^2 - 0,0117i - 1,2056)$$
(23)

б) при температури од -30 °С:

$$\eta = f(i) = \exp(3,5717 \times 10^{-12}i^4 - 4,7976 \times 10^{-9}i^3 + 1,5061 \times 10^{-6}i^2 - 4,5974 \times 10^{-4}i + 4,3931)$$
(24)

$$R_{\rm u} = f(i) = \exp(4,8823 \times 10^{-11}i^4 - 1,0564 \times 10^{-7}i^3 + 7,8446 \times 10^{-5}i^2 - 0,0248i - 0,0382)$$
(25)

На сликама 3 и 4 експерименталне карактеристике степена искоришћења приказане су звездицама а унутрашње електричне отпорности знаком "+", док су апроксимационе карактеристике ових функција приказане пуном линијом.

Добијени резултати за карактеристике пражњења разматране нехерметичке никал-кадмијум батерије: напон, унутрашњу електричну отпорност, губитке снаге и степен искоришћења у зависности од струје и температуре, представљају поуздане показатеље за оцену квалитета рада ових електрохемијских система. Тиме се омогућује доношење исправне одлуке за правилан избор батерија, што обезбеђује остваривање позитивних техно-економских ефеката у улози извора електричне енергије (галванске батерије). Са тог становишта наведена проблематика се може најбоље сагледати резултатима за просечне вредности наведених величина датим у табели 6 и на сликама 3 и 4. У том случају унутрашња електрична отпорност при пражњењу са струјама до једночасовног капацитета i = i(t) = 1  $C_5 = 190$  A = = const. има нагли пад и то већи при нижој температури од -30 °C него при температури од 25 °C. Даљим порастом струје она опада мање са тежњом да се стабилизује [16].

Када је у питању снабдевање потрошача електричном енергијом прописаног квалитета и квантитета, онда се по стандардима који се прописују на основу особина електрохемијског система, а не по захтевима потрошача, као битан критеријум узима да напон пражњења батерије не сме да падне више од 10% од своје номиналне вредности. У разматраном примеру то значи да напон пражњења батерије не сме да буде нижи од 54 V [16,19,20]. Према овом критеријуму види се да ће овај услов на температури од 25 °C бити испуњен при струјама пражњења до једночасовног капацитета од i = i(t) = 1  $C_5 =$ = 190 A = const., када је најнижа вредност напона пражњења 53,9251 V, што је приближно дозвољеној вредности од 54 V; док ће исти услов на температури од -30 °С бити испуњен при струјама пражњења до двочасовног капацитета од i = i(t) = 0.5 $C_5 = 95$  A = const., када је најнижа вредност напона пражњења 55,3764 V, што је изнад дозвољене вредности од 54 V [16,19,20]. Уважавајући податке из табеле 1 за крајње вредности напона пражњења у зависности од струје пражњења нехерметичких никал-кадмијум галванских ћелија на температурама од 25 и -30 °C које прописује произвођач [16], на основу овако добијених резултата за напоне пражњења може се у циљу квалитетног снабдевања потрошача електричном енергијом предложити да се ова врста батерија не користи при струјама већим од струје једночасовног капацитета на температури од 25 °С и при струјама већим од струје двочасовног капацитета на температури од -30 °C. У том случају губици снаге и степен искоришћења батерије достижу вредности од:  $P_{\gamma} = 2,7478 \times 10^3$  W и  $\eta = 78,8524\%$ на температури од 25 °C; и  $P_{\gamma} = 1,4070 \times 10^3$  W и  $\eta =$ = 78,8988% на температури од -30 °С. То значи да ће се при струјама пражњења већим од наведених и на одговарајућим температурама од 25 и -30 °C добити нижи напони од дозвољених по прописима, затим већи губици снаге и мањи степени искоришћења, па се с тога предлаже да се у таквим случајевима примена нехерметичких никал-кадмијум батерија због остваривања негативних техно-економских ефеката одбаци или сведе на минимум ако других решења нема. Што се електромоторне силе тиче, она је у току читавог периода пражњења до постизања крањих вредности напона пражњења, тј. до стања потпуне испражњености батерије у релативно малом опадању у односу на највећу вредност и то при свим режимима пражњења на температурама од 25 и –30 °С [16,19,20].

У складу са предложеним дозвољеним границама струја добијеним сагласно према прописаним дозвољеним најнижим вредностима напона, на температури од 25 °C унутрашња електрична отпорност разматране батерије опада од 284,0838×10<sup>-3</sup>  $\Omega$  при струји десеточасовног капацитета до 76,0968×10<sup>-3</sup>  $\Omega$ при струји једночасовног капацитета, док на температури од -30 °C опада од 698,3×10<sup>-3</sup>  $\Omega$  при струји десеточасовног капацитета до  $155,9 \times 10^{-3} \Omega$  при струји двочасовног капацитета. Даљим порастом струје унутрашња електрична отпорност опада још више, тако да на температури од 25 °С достиже најнижу вредност од 34,1637×10<sup>-3</sup>  $\Omega$  при струји од i = i(t) == 5 $C_5$  = 950 A = const., а на температури од -30 °C достиже најнижу вредност од  $28.3026 \cdot 10^{-3}$  Ω при струји такоће од  $i = i(t) = 5C_5 = 950$  A = const. [16,19,20].

С обзиром да предложена методологија за одређивање утицаја струје и температуре на карактеристике пражњења нехерметичких никал-кадмијум батерија даје коректне и прецизне резултате у складу са теоријским претпоставкама и практичним искуствима, с правом се може констатовати да ће се на тај начин добити најбоље решење за разматрану проблематику. Тиме се долази до одговора на питање како и у којој мери утицајне величине, у првом реду струја и температура, утичу на карактеристике пражњења нехерметичких никал-кадмијум батерија, а самим тим и до дефинисања услова за најоптималнију примену наведених електрохемијских извора енергије у циљу остваривања позитивних техно-економских ефеката. То је уствари суштина и главни циљ обрађене проблематике у овом раду.

### ЗАКЉУЧАК

Резултати добијени испитивањима сетом експерименталних мерења на нехерметичкој никал-кадмијум батерији номиналног напона  $U_n = 60$  V и номиналног капацитета  $q_n = C_5 = 190$  A h, дали су корисне податке који показују како и у којој мери струја и температура утичу на карактеристике пражњења ове врсте електрохемијских извора енергије. Добијени резултати за карактеристике напона и електромоторне силе су у сагласности са подацима произвођача, док се за остале карактеристике: унутрашњу електричну отпорност, губитке снаге и степен искоришћења не могу дати упоређења због тога што произвођач те карактеристике није одређивао. Међутим, пошто су и ове карактеристике логичне и са очекиваним вредностима, може се констатовати да се произвођач може ослонити на овако добијене карактеристике као решење за квалитетнију производњу, а корисници на правилан избор ове врсте батерија.

На основу добијених података при овим испитивањима јасно се види да се промене напона крећу у дозвољеним границама према прописаним условима произвођача, стандардима и критеријумима за примену у зависности од интензитета струје и температуре батерије. Ове промене напона у односу на номиналну вредност од 60 V износе: до 10% при струјама једночасовног капацитета на температури од 25 °C; и до 8% при струјама двочасовног капацитета на температури од -30 °C, због чега се при оваквим условима и опсезима струје и температуре предлаже примена ове врсте батерија, с обзиром да се тада промене напона крећу у прописаним границама до 10% Un. Под истим условима промене степена искоришћења износе: до 13% при струјама до једночасовног капацитета у односу на најповољнији случај који се има при струјама десеточасовног капацитета на температури од 25 °C; и до 1% при струјама до двочасовног капацитета у односу на најповољнији случај који се има при струјама десеточасовног капацитета на температури од -30 °С. Унутрашња електрична отпорност, при струјама од десеточасовног до једночасовног капацитета на температури од 25 °С опада просечно за 73%, док при струјама од десеточасовног до двочасовног капацитета на температури од -30 °C опада просечно за 78%. Према томе, резултати испитивања нехерметичких никал--кадмијум батерија су показали да им унутрашња електрична отпорност опада са порастом струје пражњења и снижењем температуре и да су промене отпорности веће што је температура нижа.

### ЛИТЕРАТУРА

- A.K. Shukla, S. Venugopalan, B. Hariprakash, Nickelbased rechargeable batteries, J. Power Sources 100 (2001) 125–148.
- [2] S. Deabate1, F. Henn, Structural modifications and electrochemical behaviour of the  $\beta$ (II)-Ni(OH)<sub>2</sub>/ $\beta$ (III)--NiOOH redox couple upon galvanostatic charging/discharging cycling, Electrochim. Acta **50** (2005) 2823–2835.
- [3] T. Subbaiah, S.C. Mallick, K.G. Mishra, K. Sanjay, R.P. Das, Electrochemical precipitation of nickel hydroxide, J. Power Sources 112 (2002) 562–569.
- [4] S.N. Lvov, D.D. Macdonald, Thermodynamic behavior of Ni-Cd and Ni-H<sub>2</sub> batteries over wide ranges of temperatures (0–200 °C), KOH concentrations (0.1–20 mol kg<sup>-1</sup>) and H<sub>2</sub> pressure (0.1–500 bar), J. Power Sources **72** (1998) 136–145.
- [5] J.M. Mottard, C. Hannay, E.L. Winandy, Experimental study of the thermal behavior of a water cooled Ni-Cd battery, J. Power Sources 117 (2003) 212–222.
- [6] R.M. Mondragón, J.G. Ibanez, R.C. Vasquez, A. Baeza, M.T. Oropeza, Electrochemical Recovery of Cadmium from Simulated Waste Nickel-Cadmium Battery Solutions, Water Air Soil Poll. 194 (2008) 45–55.
- [7] M. Sarvi, M.A. Masoum, A neural network model for Ni-Cd batteries, Universities Power Engineering Conference, UPEC 2008, 43<sup>rd</sup> International, 1–4 September 2008, pp. 1–5.
- [8] P. Petchjatuporn, P. Wicheanchote, N. Khaehintung, W. Kiranon, K. Sunat, S. Chiewchanwattana, Intelligent ultra fast charger for Ni–Cd batteries, Circuits and Systems, IEEE International Symposium on 23–26 May, Vol. 5, 2005, pp. 5162–5165.
- [9] J. Diaz, J.A. Martin-Ramos, A.M. Pernia, F. Nuno, F.F. Linera, Intelligent and universal fast charger for Ni-Cd and Ni-MH batteries in portable applications, , IEEE T. Ind. Electron. 51 (4) (2004) 857–863.
- [10] W. Du, Z. Hong, Research on the method for auto-test of the end of charging for Ni-Cd Batteries, Proceeding of the International Symposium on Test and Measurement, Vol. 4, 2003, pp. 3487–3490.
- [11] S. Lansburg, J.M. Cocciantelli, O. Vigerstol, Performance of Ni-Cd batteries after five years of deployments in telecom networks worldwide, INTELEC, International Telecommunications Energy Conference, 2002, pp. 251– -258.
- [12] R. Sebastian, R.P. Alzola, Effective active power control of a high penetration wind diesel system with a Ni-Cd battery energy storage, Renewable Energy 35 (2010) 952–965.

- [13] B. Cheng, Z. Yanlu, Z. Jiexin, W. Junping, C. Binggang, Ni-MH batteries state-of-charge prediction based on immune evolutionary network, Energ. Convers. Manage. 50 (2009) 3078–3086.
- [14] U. Köhler, C. Antonius, P. Bäuerlein, Advances in alkaline batteries, J. Power Sources 127 (2004) 45–52.
- [15] P. Hagan, D. Fellowes, Multivariate statistical methods in battery research, J. Power Sources **122** (2003) 77–84.
- [16] С. Михајловић, Ђ. Стефановић, Никал-кадмијум акумулатори са синтерованим електродама, Индустрија батерија, Гњилане, 1985.
- [17] Л. Чаласан, М. Петковска, Матлаб, Микро књига, Београд, 1996.
- [18] А. Гилат, Матлаб 7, Микро књига, Београд, 2004.
- [19] Н. Ракићевић, А. Тодоровић, Хемијски извори електричне струје, Природно-математички факултет, Косовска Митровица, 2005.
- [20] А. Тодоровић, Н. Ракићевић, Електрохемијски извори енергије, Факултет техничких наука, Косовска Митровица, 2009.

### SUMMARY

INFLUENCE OF CURRENT AND TEMPERATURE ON DISCHARGE CHARACTERISTICS OF ELECTROCHEMICAL NICKEL–CADMIUM SYSTEM

Andreja Todorović<sup>1</sup>, Branimir Grgur<sup>2</sup>, Jelena Rajović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technical Sciences, Kosovska Mitrovica, Serbia

<sup>2</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

<sup>3</sup>Polytechnical School of Vocational Studies, Uroševac, Serbia

#### (Scientific paper)

The paper elaborates determination of characteristic values in the discharging process of non-hermetic nickel-cadmium galvanic battery with nominal voltage  $U_n = 60$  V and nominal capacity  $q_n = C_5 = 190$  A h and its dependence from current and temperature. Study has been performed with the set of experimental metering of voltages, electromotive force, current from discharge time range and electromotive force in steady state regime before and after battery charging. Electromotive force characteristics are obtained by using the Nernst's equation, while the least square method was used to determine the average values of internal electrical resistivity, power losses and efficiency level. These results were used in the approximate exponential functions to determine the range dependence of the efficiency level from the internal electrical resistance of discharge current in reliance from the temperature range. Obtained results show that, in accordance to the given voltage variation of 10%  $U_{\rm n}$ , this type of battery holds maximal full load current of one hour capacity at the temperature of 25 °C and maximal full load current of two hours capacity at the temperature of -30 °C. The methodology used in the case study covers determination of the electromotive force in time range based on the metered results of values during complete battery fullness and emptiness with prior determination of equilibrium constants of galvanic battery reaction through method suggested by the author of this paper. Further process, using the electromotive force values obtained through the aforementioned process, the metered current, and approximate polynomial function of the nominal discharge voltage characteristic determines range of battery internal electric resistance from time, followed by the selection of discharge cases with average values for: voltage, electromotive force, internal electrical resistance, available and utilized power, power losses, and battery efficiency level. An overview of the obtained characteristics for analyzed battery and their comparison with the producers prescribed values and standards led to gaining of the valuable data that show how and in what measure do current and temperature influence the aforestated discharge characteristic of non--hermetic nickel-cadmium batteries with an especial observation of internal electrical resistance and battery efficiency level. Obtained results show that electrochemical power sources may provide electric energy with prescribed quality and quantity, with high level of work reliability, as well as with all other positive technical and economic effects within the aforegiven current-temperature range.

Кључне речи: Никал-кадмијум батерије• Алкални акумулатори • Унутрашња електрична отпорност батерија• Губици снаге • Степен искоришћења батерије• Пражњење Key words: Nickel-cadmium battery • Alkaline battery • Internal electrical resistance• Power losses • Battery efficiency level • Discharging