

УДК 541.136.5

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЁМКОСТИ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ОТ ТОКА РАЗРЯДА

Н. Е. Галушкин, Н. Н. Язвинская, Д. Н. Галушкин

Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса,  
г. Шахты, Ростовская обл., Россия

Е-mail: galushkinne@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2012 г.

Экспериментально доказано, что для аккумуляторов фирмы SAFT стационарного применения и среднего режима разряда эмпирические уравнения Коровина–Скундина, обобщенное Пейкерта, интеграл вероятности, уравнением пористого электрода позволяют описать зависимость ёмкости  $C(i)$ , отдаваемой никель-кадмиевыми аккумуляторами от тока разряда с достаточной для практических целей точностью (5–6 %) на всем интервале токов разряда. В то время как эмпирические уравнения Пейкерта и Агуфа могут быть использованы для расчета отдаваемой ёмкости только в интервале токов разряда, начиная от точки перегиба экспериментальной кривой  $C(i)$  и до бесконечности. Еще более частный характер имеет уравнение Либенова, которое может быть использовано только в интервале токов разряда от точки перегиба экспериментальной кривой  $C(i)$  и до токов разряда, при которых  $C(i) \approx 0.05C_n$ .

*Ключевые слова:* никель-кадмиевая батарея.

It was shown by experiments for SAFT batteries of stationary application and medium rate of discharge, that empirical equations Korovin–Skundin’s, Peukert’s generalized equation, probability integral, porous electrode equation allow to describe the dependence capacitance  $C(i)$ , given by nickel-cadmium batteries, from discharge current with the accuracy sufficient for practical needs (5–6 %) on all the range of discharge currents. Meanwhile the empirical equations of Peukert and Aguf can be used to calculate the capacitance given away only within the discharge currents, starting from the point of inflexion of experimental curve  $C(i)$  infinitely. Libenov equation, which can be used only within the range of discharge currents from the point of inflexion of experimental curve  $C(i)$  and up to the discharge currents, wherein  $C(i) \approx 0.05C_n$ , is of even bigger specialty.

*Key words:* nickel-cadmium batteries.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по циклированию щелочных аккумуляторов. На базе этого материала предложено множество эмпирических соотношений, описывающих разряд данных аккумуляторов при постоянном токе. Тем не менее, данные соотношения очень сильно отличаются друг от друга. Поэтому на данном этапе, как нам кажется, очень важно провести сравнительный анализ данных соотношений. Сравнительный анализ позволит выявить общие фундаментальные черты всех эмпирических соотношений, отражающих реальные электрохимические процессы разряда, что будет хорошей основой в дальнейшем для построения единого обобщенного уравнения разряда и возможно в перспективе основой для построения адекватной модели аккумулятора в целом.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

По всей вероятности, к наиболее часто используемым и проверенным эмпирическим соотношениям для расчета отдаваемой аккумулятором ёмкости при различных токах разряда можно отнести следующие соотношения:

Пейкерта [1] –

$$C = \frac{A}{i^n}, \quad (1)$$

Либенова [2] –

$$C = \frac{A}{1 + B \cdot i}, \quad (2)$$

Агуфа [3] –

$$C = a_0 + \frac{a_1}{i} + \frac{a_2}{i^2} + \frac{a_3}{i^3} + \dots, \quad (3)$$

Коровина–Скундина [4] –

$$C = \frac{A}{i^n} \operatorname{th} \left( \frac{i^n}{B} \right), \quad (4)$$

где  $C$  – отдаваемая ёмкость,  $i$  – ток разряда,  $A, B, n, a_0, a_1, a_2, \dots$  – эмпирические константы. Уравнения

Пейкерта и Агуфа были получены применительно к кислотным аккумуляторам, но в настоящее время они используются для определения ёмкости аккумуляторов и других электрохимических систем [5]. Соотношения (1), (3) неприменимы при очень малых токах разряда, поскольку при  $i \rightarrow 0$   $C \rightarrow \infty$ , что лишено физического смысла. Для аккумуляторов стартерного типа, например, НКГ-8К, вплоть до токов разряда  $i = C_n$  ( $C_n$  – номинальная ёмкость аккумулятора), отдаваемая ёмкость остается постоянной, т.е справедливо соотношение

$$C = A, \quad (5)$$

где  $A$  – эмпирическая константа. Соотношение (5) также следует из уравнения разряда Хаскиной–Даниленко [6]. Формулы (1)–(4) наиболее часто используются для определения ёмкости отдаваемой аккумуляторами, хотя существуют много других менее используемых и менее проверенных формул и методов расчета отдаваемой ёмкости [7, 8]. Анализ этих методов показывает, что они являются или частными случаями соотношений (1)–(4) или их комбинациями. Обобщим уравнение Пейкерта так, чтобы оно не приводило к противоречию при малых токах разряда. Получим соотношение

$$C = \frac{A}{1 + B \cdot i^n}, \quad (6)$$

которое можно назвать обобщенным уравнением Пейкерта. Из уравнения (6) при различных значениях констант  $B$ ,  $n$  можно получить уравнения (1), (2), (5). Эмпирическое соотношение (4) также является одним из обобщений уравнения Пейкерта. Действительно, при больших токах, где применимо уравнение Пейкерта, также справедливо соотношение

$$\operatorname{th}\left(\frac{i^n}{B}\right) \approx 1, \quad n > 0,$$

и тогда  $C = \frac{A}{i^n}$ . То есть в этой области уравнение Коровина–Скундина (4) переходит в уравнение Пейкерта (1). При малых токах

$$\operatorname{th}\left(\frac{i^n}{B}\right) \approx \left(\frac{i^n}{B}\right), \quad n > 0,$$

и тогда

$$C = \frac{A}{B}.$$

Таким образом, при малых токах ёмкость в уравнении Коровина–Скундина стремится к константе, а не к бесконечности как в уравнении Пейкерта.

Для описания отдаваемой аккумулятором ёмкости в зависимости от тока разряда, как нам кажется, перспективным может быть использование интеграла вероятности  $\operatorname{erfc}(i)$ . Действительно, данная функция часто используется при описании различных фазовых переходов [9]. Процесс разряда аккумуляторов также является фазовым переходом. Поэтому наряду с эмпирическими зависимостями (1)–(6) будем так же анализировать зависимость

$$C(i) = \frac{A}{2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{i - i_0}{\sigma}\right). \quad (7)$$

В работе [10] при исследовании распределения тока по глубине пористого электрода было показано, что одной из причин уменьшения отдаваемой аккумулятором ёмкости при увеличении тока разряда является уменьшение глубины проникновения электрохимического процесса в глубь пористого электрода. Причем, чем больше ток разряда, тем более круто убывает ток разряда по глубине пористого электрода и тем меньшая часть активного вещества электрода участвует в процессе разряда. То есть электрохимический процесс разряда все более и более сосредоточивается в поверхностных слоях электрода. При этом отдаваемая аккумулятором ёмкость уменьшается по закону:

$$C = \frac{C_m(1 - A i^n)}{1 + B \cdot H(i)}, \quad (8)$$

$$H(i) = \exp\left(-\frac{D}{i}\right) + \sqrt{\frac{\pi i}{D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{D}{i}\right), \quad (9)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $D$ ,  $n$  – эмпирические константы,  $C_m$  – максимальная ёмкость аккумулятора.

Заметим, что во всех уравнениях (1)–(8) считается, что все эмпирические константы больше нуля.

Прежде чем начать анализировать уравнения (1)–(8) сформулируем критерии, которым должны удовлетворять все зависимости, описывающие отдаваемую аккумулятором ёмкость в зависимости от

тока разряда. Критерии сформулируем на основании накопленных на данный момент экспериментальных данных по циклированию аккумуляторов различных типов. На рис.1 приведены типичные экспериментальные кривые отдаваемой аккумулятором ёмкости в зависимости от тока разряда [4]. Видно, что с увеличением тока разряда отдаваемая аккумулятором ёмкость стремится к нулю. Данное свойство справедливо для всех типов как щелочных, так и кислотных аккумуляторов. Таким образом, первый критерий будет иметь вид

$$\lim_{i \rightarrow \infty} C(i) = 0 . \quad (10)$$

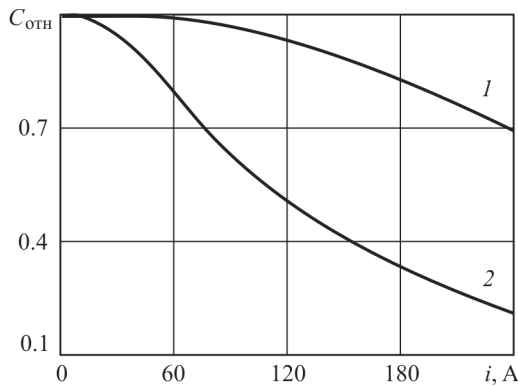


Рис. 1. Зависимость разрядной ёмкости аккумуляторов НКГ-110КА (кривая 1) и НКГ-120СА (кривая 2) от тока разряда.  $C_{отн}$  – отношение разрядной ёмкости к максимальной ёмкости для данного аккумулятора. Ток заряда 30 А

При малых токах разряда

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{dC(i)}{di} \approx 0 . \quad (11)$$

Из всех имеющихся к настоящему времени экспериментальных данных нельзя сделать однозначного вывода о том, что угол наклона касательной должен быть строго равен нулю.

Критерии (10), (11) являются граничными условиями для эмпирических зависимостей  $C(i)$ . Таким образом, если эмпирическая зависимость  $C(i)$  удовлетворяет этим критериям, то она может претендовать на роль истинной зависимости, справедливой при любых токах разряда и правильно отражающей реальные процессы разряда в аккумуляторах. Зависимость, не удовлетворяющая этим критериям, тем не менее может быть исполь-

зована для расчета отдаваемой ёмкости. Однако для нее необходимо оценить область токов разряда, внутри которой она справедлива.

Зависимости (1), (2), (4), (6)–(8) удовлетворяют критерию (10). Зависимость (3) будет удовлетворять критерию (10) при  $a_0 = 0$ . Зависимость (5) не может удовлетворять данному критерию. Теперь проанализируем зависимости (1)–(8) на их соответствие критерию (11). Для зависимостей (1), (3) получим

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{dC(i)}{di} = \lim_{i \rightarrow 0} \left( -\frac{nA}{i^{n+1}} \right) \rightarrow -\infty \text{ при } n > -1, \quad (12)$$

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{dC(i)}{di} = \lim_{i \rightarrow 0} \left( -\frac{a_1}{i^2} - 2\frac{a_2}{i^3} - 3\frac{a_3}{i^4} + \dots \right) \rightarrow -\infty . \quad (13)$$

Следовательно, уравнения Пейкерта и Агуфа не могут быть использованы для оценки отдаваемой ёмкости при малых токах разряда. Для соотношений (1), (3)  $C(i)$  имеет обратно пропорциональную зависимость от токов разряда. На экспериментальных кривых (см. рис. 1) видно, что такой характер убывания отдаваемой ёмкости появляется, начиная от точки перегиба кривой и до бесконечности. Поэтому данный интервал и может быть областью применимости соотношений Пейкерта и Агуфа (1), (3).

Для соотношения (2) критерий (11) будет иметь вид

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{dC(i)}{di} = \lim_{i \rightarrow 0} \left( -\frac{AB}{(1+Bi)^2} \right) \rightarrow -AB . \quad (14)$$

Следовательно, при очень малом значении произведения  $A \cdot B$  уравнение Либенова (2) может удовлетворять критерию (11). Для соотношения (4)

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{dC(i)}{di} = \lim_{i \rightarrow 0} \left( -\frac{nA \left( \frac{\text{th}(i^n/B)}{B} \right)^2 + \text{th}(i^n/B) i^{-n} - 1}{i} \right) \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{при } n > 0.5, \\ -\infty & \text{при } 0 < n < 0.5, \\ -\frac{2nA}{3B^3} & \text{при } n = 0.5, \end{cases} \quad (15)$$

т.е. при  $n \geq 0.5$  соотношение Коровина–Скундина может быть использовано для оценки отдаваемой

ёмкости на всем интервале токов разряда. Для соотношения (6)

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{dC(i)}{di} = \lim_{i \rightarrow 0} \left( -\frac{nABi^{n-1}}{(1+Bi^n)^2} \right) \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{при } n > 1, \\ -\infty & \text{при } 0 < n < 1, \\ -AB & \text{при } n = 1. \end{cases} \quad (16)$$

Следовательно, при  $n \geq 1$  обобщенное уравнение Пейкерта может быть использовано для оценки отдаваемой ёмкости на всем интервале токов разряда. Для соотношения (7)

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{dC(i)}{di} = -\frac{A}{\sqrt{\pi s}} \exp\left(-\frac{i_0^2}{\sigma^2}\right) \quad (17)$$

т.е. при достаточно большом значении параметра  $i_0^2/\sigma^2$ , соотношение (7) будет хорошо удовлетворять критерию (11). Для соотношения (8)

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{dC(i)}{di} = \lim_{i \rightarrow 0} \left( -\frac{Q(1-Ai^n)}{(1+B \cdot H(i))^2} \times \frac{2D^2 \exp\left(-\frac{D}{i}\right) \sqrt{\frac{i}{D}} + \operatorname{erfc}\left(\frac{D}{i}\right) \sqrt{\pi i^2 + 4Di} \exp\left(-\frac{D^2}{i^2}\right)}{2i^2 \sqrt{iD}} + \frac{QAni^{n-1}}{1+B \cdot H(i)} \right) \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{при } n > 1, \\ QA & \text{при } n = 1, \\ \infty & \text{при } n < 1. \end{cases} \quad (18)$$

Следовательно, для теоретической зависимости (8) при  $n > 1$  строго выполняются критерии (10), (11) при любых значениях эмпирических констант  $A, B, D, Q$ , больших нуля.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались аккумуляторы фирмы SAFT различной ёмкости со средним режимом разряда стационарного применения.

На практике, чаще всего, разряд аккумуляторов ведется до напряжения 1 В, так как при более низких напряжениях, как правило, не работают внешние устройства, подключенные к данному аккумулятору. Поэтому отдаваемая ёмкость при этих более низких напряжениях не имеет практического значения. Таким образом, во всех экспериментах ниже, конец разряда определялся напряжением на клеммах аккумуляторов в 1 В. Заряд аккумуляторов выполнялся в соответствии с инструкцией по их эксплуатации. Разряд выполнялся при постоянных токах разряда от  $0.1C_n$  до токов разряда, при которых отдаваемая аккумулятором ёмкость была близка к нулю.

Перед изменением разрядного тока, чтобы исключить взаимное влияние одного исследуемого зарядно-разрядного цикла на другой (через всевозможные остаточные явления, эффект «памяти» и т.д.), проводились от одного до трех контрольно-тренировочных циклов. Ёмкость аккумулятора, полученная после каждого контрольно-тренировочного цикла, сравнивалась с первоначальной ёмкостью. Если полученная ёмкость отличалась более чем на 10 %, выполнялись дополнительные контрольно-тренировочные циклы. Тем самым обеспечивались одинаковые начальные условия для всех исследуемых зарядно-разрядных циклов. Контрольно-тренировочные циклы выполнялись в соответствии с инструкцией по эксплуатации исследуемых аккумуляторов. При каждом токе разряда проводились три зарядно-разрядных цикла. Если разрядная ёмкость не сильно различалась в этих циклах (не более 5 %), то в качестве экспериментальной разрядной ёмкости при исследуемом токе разряда бралось среднее значение. В противном случае выполнялись контрольно-тренировочные циклы по методике, описанной выше, и эксперимент повторялся заново.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные, приведённые на рис. 2, нормированы на максимальную ёмкость конкретного аккумулятора. Максимальная ёмкость аккумулятора определялась разрядом аккумулятора малыми токами, обычно  $0.1C_n$ . Нормировать экспериментальные данные на максимальную

ёмкость аккумулятора, а не номинальную, удобно по следующим причинам. Во-первых, при одной и той же номинальной ёмкости максимальная ёмкость аккумуляторов у различных производителей и у различных типов аккумуляторов различная. Во-вторых, даже у одного производителя максимальная ёмкость аккумуляторов зависит от типа электродов, их толщины, конструктивных особенностей и т.д. В-третьих, в партии аккумуляторов одного типа и одного производителя максимальная ёмкость конкретного аккумулятора зависит от статистического разброса параметров аккумуляторов при их изготовлении, времени эксплуатации аккумулятора, режима эксплуатации аккумулятора и т.д. Опыт циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов различных типов показывает, что даже при циклировании партии аккумуляторов одного типа и одной ёмкости найденные экспериментальные кривые отличаются друг от друга, как правило, на 4–6 %, а иногда и более. Это справедливо для аккумуляторов любых электрохимических систем, а не только никель-кадмиевых.

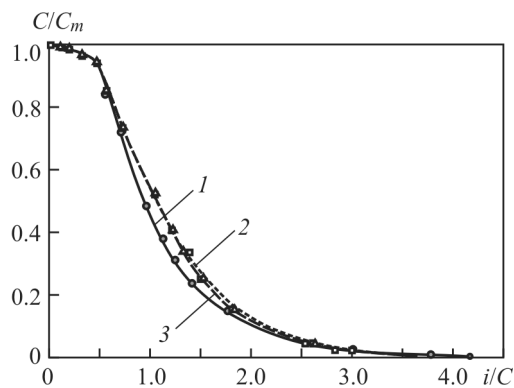


Рис. 2. Зависимости ёмкости аккумуляторов от токов разряда: 1 — аккумулятор SBM 11; 2 — аккумулятор SBM 43; 3 — аккумулятор SBM 112;  $C_m$  — максимальная ёмкость аккумуляторов

Разброс параметров новых аккумуляторов, прежде всего, зависит от технологии их изготовления. На предприятиях с автоматизированным производством и жестким контролем разброс параметров меньше, однако он и там все же есть. На предприятиях с большой долей ручного труда разброс параметров у аккумуляторов 10 % и более. Таким образом, если будем нормировать экспериментальные данные на максимальную ёмкость исследуемого аккумулятора, то тем самым исключим из

параметров соотношений (4), (6)–(8) отмеченные выше случайные факторы. Для найденных экспериментальных данных (см. рис. 2) кривые совпадают в пределах ошибки эксперимента, так как их доверительные интервалы перекрываются, т.е. эти кривые тождественны.

Значения параметров уравнений (4), (6)–(8) для нормированных экспериментальных данных представлены в табл. 1. Видно, что параметры уравнений (4), (6)–(8) очень слабо меняются для различных аккумуляторов, несмотря на то, что ёмкость аккумуляторов изменяется более чем в десять раз. Поэтому найдем средние оптимальные параметры для каждого из соотношений (4), (6)–(8), используя экспериментальные данные сразу для всех аккумуляторов SBM 11, SBM 43, SBM 112 по методу наименьших квадратов. Результат представлен в последнем столбце табл. 1.

Таким образом, на основании проведенных выше экспериментальных исследований можно утверждать, что зависимость ёмкости аккумуляторов (фирмы SAFT типа SBM) от тока разряда  $C(i)$  описывается одной экспериментальной кривой (в относительных координатах) независимо от ёмкости исследуемых аккумуляторов (см. рис. 2). Данный экспериментальный факт имеет под собой и строгое теоретическое обоснование. Все аккумуляторы типа SBM со средним режимом разряда изготовлены из одних и тех же электродов ламельной конструкции и определенной толщины. Различие заключается только в площади электродов и в их числе.

Таким образом, ёмкость аккумуляторов SBM и ток разряда (при условии одинаковой плотности тока на электродах) пропорциональны площади абсолютно одинаковых электродов. Следовательно, если эти характеристики аккумуляторов разделить на их максимальную ёмкость, то исследование каждого аккумулятора будет сведено к исследованию аккумулятора единичной ёмкости. Поэтому в данных относительных координатах (в силу тождественности электродов) все зависимости ёмкости от токов разряда  $C(i)$  должны совпадать в пределах статистических погрешностей, что и видно на рис. 2. Причем, как было отмечено выше, в случае деления характеристик аккумуляторов на их максимальную ёмкость (найденную экспериментально) во многом нивелируется раз-

Оптимальные параметры эмпирических соотношений (4), (6)–(8) для аккумуляторов фирмы SAFT со средним режимом разряда

Уравнения	Параметры уравнений	SBM 11	SBM 43	SBM 112	Средние значения
Уравнение Коровина–Скундина (4)	$A$	0.467	0.579	0.564	0.529
	$B$	0.472	0.588	0.575	0.537
	$n$	2.005	1.981	2.043	1.975
	$S$	0.017	0.027	0.03	0.031
	$\delta$	3.163	5.001	5.47	5.672
Обобщенное уравнение Пейкерта (6)	$A$	0.999	0.996	0.991	0.997
	$B$	1.109	0.795	0.823	0.91
	$n$	3.125	3.072	3.16	3.067
	$S$	0.011	0.013	0.015	0.022
	$\delta$	2.061	2.399	2.702	4.169
Интеграл вероятности (7)	$A$	1.073	1.078	1.067	1.08
	$\sigma$	0.778	0.896	0.858	0.862
	$i_0$	0.962	1.065	1.055	1.019
	$S$	0.032	0.025	0.022	0.033
	$\delta$	6.072	4.589	4.006	6.121
Уравнение пористого электрода (8)	$A$	0.158	0.179	0.204	0.176
	$B$	11.126	8.347	9.217	8.672
	$D$	2.857	3.059	3.208	2.909
	$n$	1.372	1.354	1.328	1.368
	$S$	8.982E-3	0.014	0.014	0.023
	$\delta$	1.684	2.596	2.576	4.193

Примечание.  $S$  – среднее квадратичное отклонение,  $\delta$  – относительная ошибка, %.

брос экспериментальных данных, связанный с изготовлением аккумуляторов.

Уравнения Пейкерта (1), Агуфа (3), Либенова (2) и Хаскиной–Даниленко (5) очень плохо совпадают с экспериментальными данными, приведёнными на рис. 2, на всем интервале токов разряда (относительная ошибка 50–70 %). Поэтому они имеют частный характер и, следовательно, не отражают полностью электрохимические процессы, происходящие при разряде никель-кадмиевых аккумуляторов. Уравнения (4), (6)–(8) правильно отображают экспериментальные данные при любых токах разряда с относительной погрешностью менее 6 %, что вполне достаточно для практических целей. Особенно хотелось бы отметить обобщенное уравнение Пейкерта (6) и уравнение пористого электрода (8), которые соответствуют экспериментальным данным с относительной погрешностью менее 2.5 %. Эти соотношения бесспорно имеют глобальный характер, так как они применимы на всем исследованном интервале токов разряда от нуля до  $i = 4C_n$ , а теоретически до бесконечности. То есть данные уравнения соответствуют природе электрохимических процессов разряда никель-

кадмиевых аккумуляторов и, следовательно, являются наиболее фундаментальными из всех рассмотренных в данной части. Уравнение (8) было получено из анализа распределения тока по глубине пористого электрода при разряде аккумуляторов [10]. Уменьшение отдаваемой ёмкости аккумулятором в данном уравнении связано с уменьшением глубины проникновения электрохимического процесса в глубь пористого электрода при возрастании тока разряда и, следовательно, с уменьшением активной массы электрода, участвующей в процессе разряда. Так как данное уравнение экспериментально очень хорошо подтверждается, то это можно считать одним из доказательств того, что именно уменьшение глубины проникновения электрохимического процесса в глубь пористого электрода с ростом тока разряда является основной причиной падения ёмкости аккумуляторов.

Уравнения (1)–(3) выражают обратно пропорциональную зависимость ёмкости аккумуляторов от тока разряда. Данный характер зависимости  $C(i)$  на экспериментальных кривых (см. рис. 2) появляется, начиная от точки перегиба кривой и до бесконечности. Для аккумуляторов SBM точка

перегиба кривой  $C(i)$  находится примерно при токе  $i = 1C_n$ . В связи с этим проверим применимость уравнений Пейкерта, Агуфа и Либенова для рассматриваемых аккумуляторов в интервале токов разряда от  $i = 1C_n$  и до  $i = 4C_n$  ( $4C_n$  – наибольшие токи в наших экспериментальных исследованиях). С этой целью найдем оптимальные параметры для этих уравнений по экспериментальным данным (см. рис. 2). Результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в данном интервале изменения токов разряда уравнения Пейкерта и

Агуфа хорошо соответствуют экспериментальным данным, относительная погрешность менее 5 и 2 % соответственно, что вполне достаточно для практических целей. Таким образом, уравнения Пейкерта и Агуфа могут быть использованы для практических расчетов ёмкости, отдаваемой щелочными аккумуляторами в интервале токов разряда от  $i = 1C_n$  до бесконечности. Уравнение Либенова в данном интервале изменения токов разряда плохо соответствует экспериментальным данным, относительная погрешность 8–11 % (см. табл. 2).

Таблица 2

Оптимальные параметры эмпирических соотношений Пейкерта, Агуфа и Либенова для токов разряда от  $i = 1C_n$  и до  $i = 4C_n$

Уравнения	Параметры уравнений	SBM 11	SBM 43	SBM 112	Средние значения
Пейкерта (1)	$A$	0.469	0.619	0.612	0.544
	$n$	2.102	2.26	2.383	2.137
	$S$	0.02	0.025	0.026	0.038
	$\delta$	3.828	4.645	4.829	7.11
Агуфа (3)	$a_0$	-0.074	-0.104	-0.127	-0.097
	$a_1$	0.208	0.264	0.302	0.222
	$a_2$	0.33	0.432	0.402	0.463
	$S$	$8.921 \cdot 10^{-3}$	$9.919 \cdot 10^{-3}$	0.01	0.01
Либенова (2)	$A$	-0.277	-0.262	-0.236	-0.305
	$B$	-1.601	-1.4	-1.366	-1.566
	$S$	0.04	0.048	0.05	0.056
	$\delta$	7.5	8.9	9.2	10.4

Примечание. Усл. обозначения см. табл. 1.

Таким образом, уравнение Либенова имеет еще более частный характер, чем уравнения Пейкерта и Агуфа.

Рассмотрим более подробно место уравнения Либенова (2) в ряду других эмпирических уравнений (1)–(8). Уравнение Либенова было предложено для расчёта отдаваемой ёмкости при малых токах разряда [2, 11]. Однако при малых токах разряда кривая, соответствующая уравнению Либенова, вогнутая, в то время как экспериментальная кривая  $C(i)$  – выпуклая (см. рис. 2). Таким образом, при малых токах разряда уравнение Либенова даже качественно не правильно передает вид изменения отдаваемой аккумулятором ёмкости в зависимости от тока разряда. Уравнение Либенова (2) по виду

близко к уравнению (8), которое наиболее фундаментально и правильно описывает экспериментальную кривую  $C(i)$ . При малых относительных токах разряда слагаемым  $Ai^n$  в числителе уравнения (8) можно пренебречь по сравнению с единицей, так как параметр  $A$  мал (см. табл. 1). В этом случае отличие уравнения (2) от уравнения (8) состоит в функции  $H(i)$ . Данная функция имеет вид, представленный на рис. 3. Из рисунка видно, что вблизи точки перегиба функция  $H(i)$  на значительном участке изменения токов разряда изменяется примерно линейно, т.е. имеет вид аналогичной функции Либенова. Поэтому только этот участок можно считать областью применения уравнения Либенова (2), а не малые токи разряда, как счи-

талось ранее. Для аккумуляторов SBM функция  $H(i)$  примерно линейна в интервале от  $i = 1C_n$  и до  $i = 2.5C_n$ . В связи с этим найдем оптимальные параметры уравнения Либенова (2) в данном интервале (табл. 3).

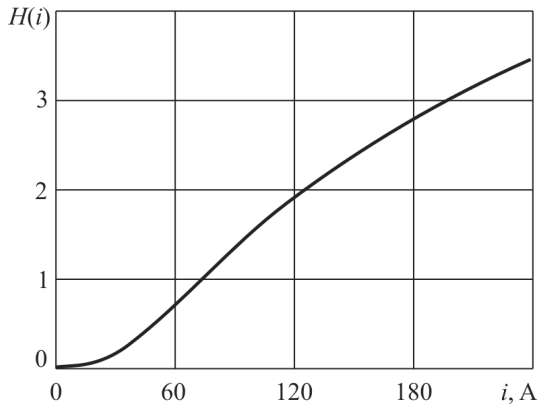


Рис. 3. Зависимость функции  $H(i)$  от тока разряда

Из табл. 3 видно, что в данном интервале изменения токов разряда уравнение Либенова соответствует экспериментальным данным с относительной погрешностью 6–7 %, что иногда достаточно для практических целей. Рассмотрим уравнение Хаскиной–Даниленко (5). Согласно теоретическим исследованиям в начале данной части уравнение Хаскиной–Даниленко справедливо только в интервале от нуля до токов разряда, начиная с которых ёмкость аккумулятора начинает резко падать. Для аккумуляторов SBM это примерно токи  $i = 0.5C_n$ . Найдем оптимальный параметр уравнения Хаскиной–Даниленко (5) в данном интервале (см. табл. 3). Таким образом, уравнение Хаскиной–Даниленко может быть использовано в данном интервале токов разряда, так как относительная погрешность аппроксимации 4–5 %.

Таблица 3

Оптимальные параметры эмпирических соотношений Либенова и Хаскиной–Даниленко

Уравнения	Параметры уравнений	SBM 11	SBM 43	SBM 112	Средние значения
Либенова (2) ( $i = 1C_n$ до $2.5C_n$ )	$A$	-0.348	-0.333	-0.3	-0.397
	$B$	-1.757	-1.532	-1.487	-1.751
	$S$	0.031	0.037	0.039	0.051
	$\delta$	5.801	6.879	7.24	9.412
Хаскиной–Даниленко(5) ( $i = 0$ до $0.5C_n$ )	$A$	0.979	0.983	0.979	0.980
	$S$	0.025	0.022	0.024	0.024
	$\delta$	4.695	3.968	4.481	5.08

Примечание. Усл. обозначения см. табл. 1.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peukert W. // Elektrotechn. Z. 1987. № 20. P. 56.
2. Дасоян М. А. Основы расчета конструирования и технологии производства свинцовых аккумуляторов. Л. : Энергия. Ленингр. отд-ние, 1978.
3. Агуф И. А. // Сб. работ по ХИТ. Л. : Энергия, 1968. С. 87–100.
4. Коровин Н. В. Химические источники тока : справочник. М. : МЭИ, 2003.
5. Варыпаев В. Н. Химические источники тока. М. : Высш. шк., 1990.
6. Хаскина С. М. // Сб. работ по ХИТ. Л. : Энергия. Ленингр. отд-ние, 1981. С. 34–38.
7. Беляев Б. В. // Электротехника. 1968. № 3. С. 35.
8. Селицкий И. А. Производство свинцовых аккумуляторов. М. : Госэнергоиздат, 1947.
9. Маделунг Э. Математический аппарат физики. М. : Мир, 1961.
10. Галушкин Н. Е. Моделирование работы химических источников тока. Шахты : ДГАС, 1998.
11. Долецалек Ф. Теория свинцового аккумулятора. Л. : М. : ОНТИ, 1934.