

УДК 541.136.5

## ОБОБЩЁННАЯ МОДЕЛЬ ЗАВИСИМОСТИ ЁМКОСТИ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ОТ ТОКА РАЗРЯДА

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

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

E-mail: galushkinne@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.13 г.

Показано, что для никель-кадмиевых аккумуляторов существует глобальное эмпирическое соотношение  $C(i)$ , описывающее зависимость ёмкости, отдаваемой данными аккумуляторами при различных токах разряда, справедливое для аккумуляторов любой ёмкости и любого режима разряда (Н, М, L). Данное глобальное соотношение  $C(i)$  может быть описано — обобщёнными уравнениями Пейкerta, уравнением Коровина–Скундина, интегралом вероятности, уравнением пористого электрода с достаточной для практики точностью. Наиболее простой вид из этих соотношений имеет обобщённое уравнение Пейкerta  $C = C_m / (1 + (i/I_{C/2})^{3,6})$ .

*Ключевые слова:* аккумулятор, никель-кадмиевый, эмпирические уравнения, ёмкость, ток разряда.

For nickel-cadmium batteries of stationary application, a global empiric correlation  $C(i)$  describing the dependency of released capacitance by the batteries at different discharge currents was suggested, which is true for batteries of any capacitance and any mode of discharge (H, M, L). The global correlation  $C(i)$  can be described by generalized Peukert's equation, Korovin-Skundin's equation, probability integral, and porous electrode equation with accuracy sufficient for practical application. This correlation is most easily described by the generalized Peukert's equation  $C = C_m / (1 + (i/I_{C/2})^{3,6})$ .

*Key words:* battery, nickel-cadmium, empiric equations, capacitance, discharge current.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получено множество эмпирических соотношений, описывающих изменение ёмкости аккумуляторов при различных токах разряда. Однако, как правило, параметры, входящие в эти соотношения, зависят от множества факторов: ёмкости аккумулятора, режима его разряда, типа электродов и т. д. Поэтому для каждого конкретного аккумулятора надо находить все эти эмпирические параметры, что очень неудобно при их практическом использовании. Кроме того, данные соотношения очень сильно отличаются друг от друга. Поэтому целью этой работы является получение соотношений, в которые входили бы только параметры с ясным физическим смыслом или фундаментальные константы, не зависящие ни от ёмкости аккумуляторов, ни от режимов их разряда. Данное исследование продолжает исследования, начатые в работах [1–4].

Рассмотрим наиболее известные эмпирические соотношения для расчёта отдаваемой аккумулятором ёмкости при различных токах разряда, а именно соотношения:

— Пейкerta [5]

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

— Либенова [6]

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

— Агуфа [7]

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

— Коровина–Скундина [8]

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

где  $C$  — отдаваемая ёмкость,  $i$  — ток разряда. Уравнения (1)–(3) были получены применительно к кислотным аккумуляторам, но в настоящее время они используются для определения ёмкости и других аккумуляторов [9]. Существует много других формул и методов расчёта отдаваемой ёмкости [10, 11]. Однако, как правило, они являются или частными случаями соотношений (1)–(4) или их комбинациями.

Обобщим уравнение Пейкerta так, чтобы оно не приводило к противоречию при малых токах разряда. Получим соотношение

$$C = \frac{A}{1+B \cdot i^n}. \quad (5)$$

Эмпирическое уравнение (4) также является одним из обобщений уравнения Пейкerta, так как при больших токах разряда оно переходит в уравнение Пейкerta, а при малых токах стремится к константе.

Процесс разряда аккумуляторов является фазовым переходом, а фазовые переходы часто описываются интегралом вероятности [3, 4].

$$C(i) = \frac{A}{2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{i-i_0}{\sigma}\right). \quad (6)$$

Поэтому проанализируем и эту зависимость.

В работах [12–15] было показано, что одной из причин уменьшения отдаваемой аккумулятором ёмкости при увеличении тока разряда является уменьшение глубины проникновения электрохимического процесса в глубь пористого электрода. Причём, 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. При этом отдаваемая аккумулятором ёмкость уменьшается по закону:

$$C = \frac{C_m \cdot (1 - A i^n)}{1 + B \cdot H(i)}, \quad (7)$$

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

В уравнениях (1)–(7)  $A$ ,  $B$ ,  $D$ ,  $n$ ,  $i_0$ ,  $\sigma$ ,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2 \dots$  — эмпирические константы,  $C_m$  — максимальная ёмкость аккумулятора.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались аккумуляторы фирмы SAFT стационарного применения.

Разряд аккумуляторов выполнялся до напряжения 1 В, так как при более низких напряжениях, как правило, не работают внешние устройства, подключённые к данному аккумулятору, поэтому отдаваемая ёмкость при этих, более низких напряжениях, не имеет практического значения. Заряд аккумуляторов выполнялся в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

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 трёх 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 снова выполнялись контрольно-тренировочные циклы по методике, описанной выше, и эксперимент повторялся заново. Разряд выполнялся при постоянных токах разряда от  $0.1C_n$  ( $C_n$  — номинальная ёмкость аккумулятора) до токов разряда, при которых отдаваемая аккумулятором ёмкость была близка к нулю.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 1–3, где результаты нормированы на максимальную ёмкость аккумуляторов. Данная ёмкость находилась при токах разряда  $0.1C_n$ .

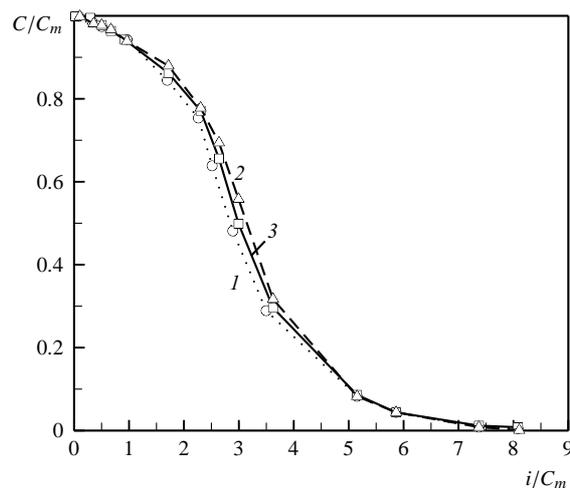


Рис. 1. Зависимости ёмкости аккумуляторов короткого режима разряда от токов разряда: 1 — аккумулятор SBH 8.3; 2 — аккумулятор SBH 49; 3 — аккумулятор SBH 118.  $C_m$  — максимальная ёмкость аккумуляторов

Опыт циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов различных типов показывает, что даже при циклировании партии аккумуляторов одного типа и одной номинальной ёмкости найденные экспериментальные ёмкости 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.

Таким образом, если нормировать экспериментальные данные на максимальную ёмкость исследуемого аккумулятора (найденную экспериментально), то тем самым исключаются из параметров соотношений (1)–(7) отмеченные выше случайные факторы.

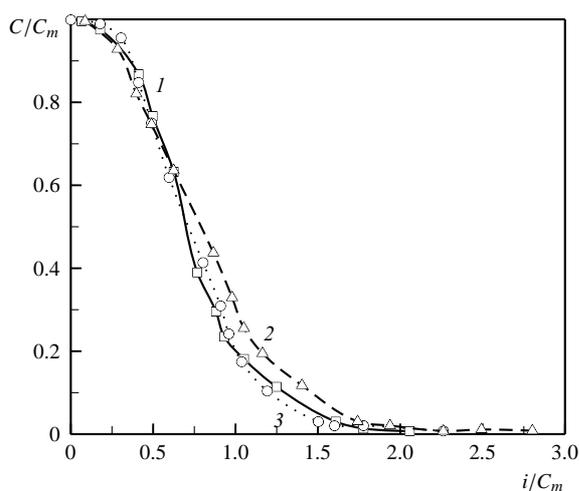


Рис. 2. Зависимости ёмкости аккумуляторов длинного режима разряда от токов разряда: 1 — аккумулятор SBLE 7.5; 2 — аккумулятор SBLE 47; 3 — аккумулятор SBLE 110.  $C_m$  — максимальная ёмкость аккумуляторов

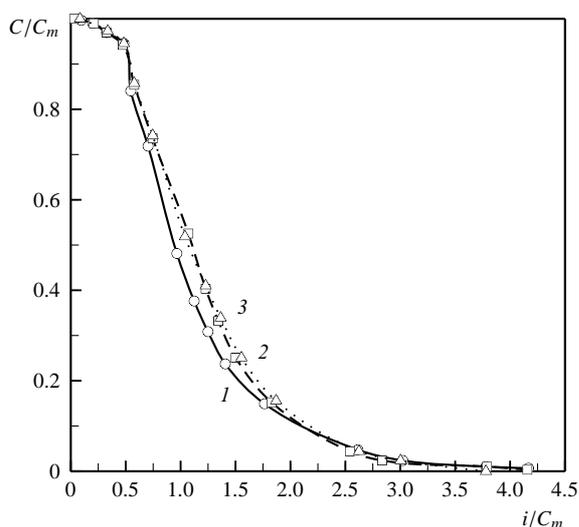


Рис. 3. Зависимости ёмкости аккумуляторов среднего режима разряда от токов разряда: 1 — аккумулятор SBM 11; 2 — аккумулятор SBM 43; 3 — аккумулятор SBM 112.  $C_m$  — максимальная ёмкость аккумуляторов

Для найденных экспериментальных данных (см. рис. 1–3) кривые совпадают в пределах статистической погрешности, так как их доверительные интервалы перекрываются, т. е. эти кривые тождественны.

Данный экспериментальный факт однозначно следует из того, что у всех исследуемых аккумуляторов (одного режима разряда) одни и те же электроды — одной толщины и ламельного типа. Различие в аккумуляторах различной ёмкости заключается только в площади электродов и в их числе. Таким образом, в нормированных координатах параметры любого аккумулятора должны быть эквивалентны параметрам аккумулятора единичной ёмкости с теми же электродами. Следовательно, все

кривые на рис. 1–3 должны совпадать в пределах статистической погрешности, что и наблюдается в экспериментах.

Причём, как было отмечено выше, в случае деления характеристик аккумуляторов на их максимальную ёмкость (найденную экспериментально) во многом сглаживается разброс экспериментальных данных, связанный с изготовлением аккумуляторов.

Соотношения (1)–(3) не могут описать экспериментальных кривых рис. 1–3 на всём интервале изменения токов разряда. Для этих соотношений при уменьшении тока разряда отдаваемая аккумулятором ёмкость стремится к бесконечности, что лишено физического смысла. Кроме того, экспериментальные кривые вблизи нуля выпуклые, а соотношения (1)–(3) дают только вогнутые кривые (при положительных значениях всех констант). Поэтому сначала исследуем применимость соотношений (4)–(7) для описания зависимости ёмкости аккумуляторов от тока разряда.

Так как экспериментальные кривые для аккумуляторов одного режима разряда (в нормированных координатах) совпадают (см. рис. 1–3) в пределах статистической погрешности, то найдём средние оптимальные параметры для каждого из соотношений (4)–(7), используя экспериментальные данные сразу для всех аккумуляторов одного режима разряда по методу наименьших квадратов с применением процедуры оптимизации Левенберга—Маркардта. Результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что уравнения (4)–(7) правильно отображают экспериментальные данные при любых токах разряда с относительной погрешностью как правило менее 7 %, что вполне достаточно для практических целей. То есть данные уравнения соответствуют природе электрохимических процессов разряда никель-кадмиевых аккумуляторов и, следовательно, являются наиболее фундаментальными из всех рассматриваемых (1)–(7).

Таким образом, для аккумуляторов фирмы SAFT стационарного применения и одного режима разряда эмпирические уравнения Коровина—Скундина, обобщённое уравнение Пейкерта, уравнение пористого электрода и интеграл вероятности описывают изменение ёмкости аккумуляторов при различных токах разряда при одних и тех же параметрах независимо от ёмкости исследуемых аккумуляторов.

Однако эмпирические константы в соотношениях (4)–(7) различаются для аккумуляторов различных режимов разряда (см. табл. 1). Электроды аккумуляторов различных режимов разряда SBLE, SBM, SBH различаются, прежде всего, их толщиной (активная масса, материал ламели и т. д.

Таблица 1

Оптимальные параметры эмпирических соотношений (4)–(7) для аккумуляторов фирмы SAFT стационарного применения

Параметры уравнений	SBH	SBM	SBLE
Уравнение Коровина–Скундина (4)			
<i>A</i>	11.76	0.53	0.23
<i>B</i>	12.10	0.54	0.24
<i>n</i>	2.90	1.98	2.28
<i>S</i>	0.03	0.03	0.04
$\delta$	4.57	5.67	7.94
Обобщённое уравнение Пейккера (5)			
<i>A</i>	0.98	1.00	0.99
<i>B</i>	8,4E-3	0.91	3.17
<i>n</i>	4.35	3.07	3.51
<i>S</i>	0.02	0.02	0.03
$\delta$	3.57	4.17	6.14
Интеграл вероятности (6)			
<i>A</i>	1.00	1.08	1.06
<i>i0</i>	1.75	0.86	0.54
$\sigma$	3.03	1.02	0.72
<i>S</i>	0.03	0.03	0.03
$\delta$	3.94	6.12	6.46
Уравнение пористого электрода (7)			
<i>A</i>	0.07	0.18	0.36
<i>B</i>	110.03	8.67	17.56
<i>D</i>	16.51	2.91	2.64
<i>n</i>	1.22	1.37	1.40
<i>S</i>	0.01	0.02	0.03
$\delta$	2.17	4.19	6.24

Примечание. *S* — среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек относительно оптимальной кривой,  $\delta$  — относительная погрешность в процентах.

у всех аккумуляторов SBLE, SBM, SBH одинаковые). У аккумуляторов SBLE электроды наиболее толстые, а у аккумуляторов SBH — наиболее тонкие. Следовательно, можно найти зависимость эмпирических констант уравнений (4)–(7) от толщины электродов.

Однако для практического использования полученных соотношения, как нам кажется, будут мало перспективными, так как при эксплуатации конкретного аккумулятора не всегда просто узнать толщину его электродов или площадь их поверхности. Гораздо перспективнее использовать подход, который был применён при первом обобщении эмпирических уравнений (4)–(7). То есть нормировать ток разряда на некоторое характерное для всех аккумуляторов SBLE, SBM, SBH значение. Можно нормировать ток разряда на ток, при котором эмпирические кривые рис. 1–3 имеют перегиб, но данные токи очень сложно найти практически. Поэтому будем нормировать ток разряда на ток, при котором ёмкость аккумуляторов в два раза меньше их максимальной ёмкости. Данный ток несложно найти практически для любых аккумуляторов.

Нормировка отдаваемой ёмкости и тока разряда аккумулятора на максимальную ёмкость сводит

исследование данного аккумулятора к исследованию аккумулятора с единичной ёмкостью. Следовательно, в нормированных координатах все аккумуляторы должны иметь одну и ту же функцию  $C(i)$  при условии, что электроды у них одинаковые. Если после этого нормировать ток разряда на ток, при котором отдаваемая ёмкость меньше максимальной в два раза, то мы сводим исследование данного аккумулятора к исследованию аккумулятора единичной ёмкости, который при токе разряда  $i/I_{C/2} = 1$  отдаёт ёмкость, равную  $C_m/2$ . В таком образе нормированных координатах для любых аккумуляторов SBLE, SBM, SBH экспериментальные кривые  $C(i)$  должны совпадать в пределах статистической погрешности эксперимента, по крайней мере, для электродов одного типа и одной технологии изготовления.

Проверим данные теоретические выводы экспериментально. На рис. 4 представлены экспериментальные данные из рис. 1–3 для аккумуляторов SBLE, SBM, SBH в дважды нормированных координатах. Кривые на рис. 4 совпадают в пределах статистической погрешности, так как их доверительные интервалы перекрываются, т. е. эти кривые тождественны.

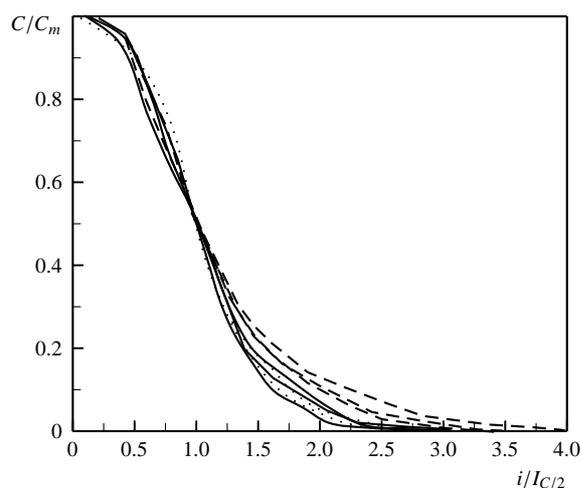


Рис. 4. Зависимости ёмкости аккумуляторов от токов разряда: сплошные линии — аккумуляторы SBLE (7.5, 47, 110); пунктирные линии — аккумуляторы SBM (11, 43, 112); точечные линии — аккумуляторы SBH (8.3, 49, 118).  $C_m$  — максимальная ёмкость аккумулятора;  $I_{C/2}$  — ток разряда при котором аккумулятор отдаёт ёмкость в два раза меньше максимальной ёмкости аккумулятора

Наибольшее отличие в экспериментальных данных на рис. 4 при относительных токах  $i/I_{C/2}$  больше единицы. При этом данные для аккумуляторов с наиболее тонкими электродами SBH и данные

для аккумуляторов с наиболее толстыми электродами SBLE очень хорошо совпадают, а данные для аккумуляторов с электродами промежуточной толщины наиболее сильно отличаются. Это не может быть закономерной тенденцией, так как нет никаких ни электрохимических, ни физических причин для экстремальной зависимости. Такое расхождение экспериментальных данных можно объяснить только статистическим разбросом.

Опыт циклирования аккумуляторов различных типов показывает, что даже при циклировании партии аккумуляторов одного типа (например, SBM 43) такой разброс данных, как на рис. 4, является обычным явлением.

Найдём оптимальные параметры (по методу наименьших квадратов) для соотношений (4)–(7) по экспериментальным данным рис. 4, отдельно для аккумуляторов различных режимов разряда (Н, М, L). Результаты представлены в табл. 2. В последнем столбце табл. 2 найдены оптимальные параметры соотношений (4)–(7) с использованием одновременно всех экспериментальных кривых из рис. 4 для аккумуляторов различных режимов разряда (Н, М, L).

Таблица 2

Оптимальные параметры эмпирических соотношений (4)–(7) для аккумуляторов фирмы SAFT стационарного применения (экспериментальные данные нормированы на максимальную ёмкость аккумуляторов  $C_m$  и ток разряда  $I_{C/2}$ )

Параметры уравнений	SBLE	SBM	SBH	Средние значения
Уравнение Коровина–Скундина (4)				
$A$	0.46	0.50	0.50	0.50
$B$	0.48	0.51	0.52	0.51
$n$	2.34	2.03	2.94	2.38
$S$	0.04	0.03	0.03	0.04
$\delta$	8.05	5.05	4.31	6.77
Обобщённое уравнение Пейкерта (5)				
$A$	0.99	0.99	0.97	0.98
$B$	1.09	0.99	0.96	0.99
$n$	3.58	3.13	4.41	3.64
$S$	0.03	0.02	0.02	0.03
$\delta$	5.51	2.85	3.18	5.08
Интеграл вероятности (6)				
$A$	1.07	1.10	0.10	1.04
$i_0$	0.72	0.84	0.58	0.72
$\sigma$	0.96	0.98	1.02	1.00
$S$	0.02	0.03	0.02	0.03
$\delta$	4.88	5.23	3.83	5.40
Уравнение пористого электрода (7)				
$A$	0.26	0.19	0.24	0.25
$B$	20.43	10.41	117.29	27.17
$D$	3.80	3.05	5.59	4.17
$n$	1.36	1.31	1.21	1.28
$S$	0.03	0.02	8.2E-3	0.03
$\delta$	5.51	3.21	1.37	4.96

Примечание. Усл. обозначения см. табл. 1.

Соотношения (4)–(7), найденные по экспериментальным данным для аккумуляторов любого режима разряда (Н, М, L) и любой ёмкости (последний столбец табл. 2), имеют относительную погрешность 5–7 %. Это типичная относительная погрешность для любых эмпирических кривых аккумуляторов, полученных по экспериментальным данным.

Таким образом, данный факт экспериментально доказывает, что для никель-кадмиевых аккумуляторов существует глобальная эмпирическая зависимость  $C(i)$ , справедливая для аккумуляторов любой ёмкости и любого режима разряда. Наиболее просто данная зависимость выражается в виде обобщённого уравнения Пейкерта

$$C = \frac{C_m}{1 + \left(\frac{i}{I_{C/2}}\right)^{3.6}},$$

так как  $A \approx B \approx 1$  (см. табл. 2),  $C_m$  — максимальная ёмкость аккумуляторов,  $I_{C/2}$  — ток разряда, при котором аккумулятор отдаёт ёмкость в два раза меньшую его максимальной ёмкости  $C_m$ .

Теперь рассмотрим применимость уравнений Пейкерта (1), Агуфа (3), Либенова (2) для данных аккумуляторов. Соотношения (1)–(3) дают вогнутые кривые (при положительных значениях всех констант). Экспериментальные кривые вогнуты, только начиная от точки перегиба функции  $C(i)$  и до бесконечности рис. 4. Проверим применимость соотношений (1)–(3) в данной области. Точка перегиба кривой  $C(i)$  находится примерно при токе разряда

$i = I_{C/2}$  (см. рис. 4). В интервале токов разряда от  $i = I_{C/2}$  и до наибольших токов, используемых в наших экспериментальных исследованиях, уравнения Агуфа и Пейкерта хорошо соответствуют экспериментальным данным, относительная погрешность менее 7 % и 9 % соответственно (табл. 3). Поэтому только данную область можно считать областью применимости соотношений (1), (3).

Уравнение Либенова (2) было предложено для расчёта отдаваемой ёмкости при малых токах разряда [6], однако в этой области оно даже качественно не соответствует экспериментальным данным. В области малых токов разряда экспериментальные кривые выпуклые (см. рис. 4), а соотношение (2) создаёт вогнутые кривые. Уравнение Либенова имеет относительную погрешность предсказания 20 % (см. табл. 3). Таким образом, уравнение Либенова не может быть использовано для оценки ёмкости щелочных аккумуляторов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для оценки ёмкости, отдаваемой никель-кадмиевыми аккумуляторами фирмы SAFT стационарного применения при всех возможных токах разряда, могут быть использованы следующие эмпирические соотношения:

— уравнение Коровина–Скундина

$$C(i) = C_m \frac{A}{(i/I_{C/2})^n} \operatorname{th} \left( \frac{(i/I_{C/2})^n}{B} \right), \quad (8)$$

$$A = 0.464, \quad B = 0.477, \quad n = 2.336;$$

Таблица 3

Оптимальные параметры эмпирических соотношений (1)–(3) для токов разряда от  $i = I_{C/2}$  до наибольших токов, используемых в экспериментах

Параметры уравнений	SBLE	SBM	SBH	Средние значения
Уравнение Пейкерта (1)				
$A$	0.71	0.60	0.49	0.53
$n$	3.28	2.61	3.18	2.77
$S$	0.02	0.02	0.02	0.02
$\delta$	6.64	7.03	6.38	9.07
Уравнение Либенова (2)				
$A$	-0.06	-0.15	-0.12	-0.17
$B$	-0.97	-1.17	-1.24	-1.32
$S$	0.03	0.04	0.04	0.05
$\delta$	12.17	14.00	16.42	20.05
Уравнение Агуфа (3)				
$a_0$	0.07	0.01	0.02	0.01
$a_1$	-0.56	-0.20	-0.37	-0.27
$a_2$	1.07	0.78	0.84	0.78
$S$	0.01	0.01	0.01	0.02
$\delta$	5.56	4.97	2.03	7.02

Примечание. Усл. обозначения см. табл. 1.

– интеграл вероятностей

$$C(i) = C_m \frac{A}{2} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{(i/I_{C/2} - i_0)}{\sigma} \right), \quad (9)$$

$$A \approx 1, \quad \sigma = 1, i_0 = 0.715;$$

– уравнение пористого электрода

$$C(i) = \frac{C_m \cdot (1 - A(i/I_{C/2})^n)}{1 + H(i/I_{C/2})}, \quad (10)$$

$$A = 0.246, \quad B = 27.166, \quad D = 4.172, \quad n = 1.28,$$

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

– обобщённое уравнение Пейкерта

$$C(i) = \frac{C_m \cdot A}{1 + (i/I_{C/2})^n}, \quad (11)$$

$$A \approx 1, \quad B \approx 1, \quad n = 3.636.$$

Данные уравнения применимы для аккумуляторов любой ёмкости и любого режима разряда. Для практического использования этих уравнений достаточно знать о конкретном аккумуляторе только два параметра –  $C_m$  и  $I_{C/2}$ . Максимальную ёмкость аккумулятора  $C_m$  можно найти, разряжая аккумулятор малыми токами, обычно  $i = 0.1C_n$ . Ток  $I_{C/2}$  можно найти по результатам ещё одного разряда (при достаточно больших токах разряда), так как в соотношениях (8)–(11) неизвестным остаётся только один параметр –  $I_{C/2}$ . Относительная ошибка при оценке ёмкости с помощью соотношений (8)–(11) составляет 5–7%, что вполне достаточно для практических целей.

Уравнение (10) было получено из анализа распределения тока по глубине пористого электрода при разряде аккумуляторов [12–14]. 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.

Наиболее предпочтительным из соотношений (8)–(11), для практического использования, является обобщённое уравнение Пейкерта (11). С одной стороны это самое простое соотношение, как по виду, так и по числу используемых параметров. С другой стороны при сравнении соотношения (11) с экспериментальными данными оно даёт, как правило, самую меньшую относительную погрешность среди всех соотношений (8–11). Поэтому данное соотношение наилучшим образом отражает электрохимические процессы, происходящие при разряде никель-кадмиевых аккумуляторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галушкин Н. Е., Язвинская Н. Н. // Электрохим. энергетика. 2012. Т. 12, № 3. С. 147–154.
2. Галушкин Н. Е., Галушкина Н. Н. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 1. С. 43–49.
3. Галушкин Н. Е., Язвинская Н. Н., Галушкина И. А. // Фундаментальные исследования. 2012. № 11(5). С. 1180–1185.
4. Галушкин Н. Е., Язвинская Н. Н., Галушкин Д. Н. // Изв. вузов Сев.-Кавказ. региона. Техн. науки. 2012. № 6. С. 123–126.
5. Peukert W. // Elektrotechnische Zeitschrift. 1897. Vol. 18. P. 289.
6. Liebenow C. // Z. Electrochem. 1897. Vol. 4. P. 58.
7. Азуп И. А. // Сб. работ по ХИТ. Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние, 1968. С. 87–100.
8. Коровин Н. В., Скундин А. М. Химические источники тока: справочник. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003.
9. Варыпаев В. Н., Дасоян М. А., Никольский В. А. Химические источники тока. М.: Высш. шк., 1990.
10. Kaushik R., Mauston I. G. // J. Power Sources. 1989. Vol. 28. P. 161.
11. Doerffel D., Sharkh S. A. // J. Power Sources. 2006. Vol. 155. P. 395.
12. Galushkin N. E., Kudryavtsev Y. D. // Russian Journal of Electrochemistry. 1994. Vol. 30, № 3. P. 344.
13. Галушкин Н. Е. Моделирование процессов распределения в пористом электроде при поляризации асимметричным переменным током: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 1989. 199 с.
14. Кудрявцев Ю. Д., Галушкин Н. Е. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 5. С. 605–606.
15. Галушкин Н. Е., Фесенко Л. Н. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 8. С. 924–929.