

УДК 541.136

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ВЕРОЯТНОСТЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЕПЛООВОГО РАЗГОНА В НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

¹Галушкин Н.Е., ¹Язвинская Н.Н., ^{1,2}Галушкин Д.Н., ³Попов В.П.

¹ФГБОУ ВПО «Институт сферы обслуживания и предпринимательства (филиал)
Донского государственного технического университета, Шахты, e-mail: galushkinne@mail.ru;

²ГКОУ ВПО «Ростовский филиал Российской таможенной академии»,
Ростов-на-Дону, e-mail: dmitrigall@yandex.ru;

³ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»,
Ростов-на-Дону, e-mail: popovvp1949rostov@yandex.ru

Выполнено циклирование аккумуляторов НКБН-25-У3, НКГ-33СА, НКГК-3С с различным сроком эксплуатации в жестких условиях. Заряд производился при напряжении 2,2 В и температуре 40°C в течение десяти часов, а разряд – согласно руководству по технической эксплуатации данных батарей. Для каждого типа аккумуляторов и при каждом значении срока эксплуатации сделано 800 зарядно-разрядных циклов. Экспериментально установлено, что вероятность возникновения теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах возрастает с увеличением времени эксплуатации аккумуляторов. Таким образом, процессы старения аккумуляторов оказывают существенное влияние на вероятность возникновения теплового разгона. Показано, что общепринятый механизм теплового разгона не соответствует многим экспериментальным данным. Предложен возможный механизм теплового разгона, соответствующий всем полученным в настоящее время экспериментальным данным.

Ключевые слова: тепловой разгон, аккумулятор, никель-кадмиевый, накопление водорода

INVESTIGATION OF INFLUENCE OF THE SERVICE LIFE ON PROBABILITY OF OCCURRENCE OF THERMAL RUNAWAY IN NICKEL-CADMIUM ACCUMULATORS

¹Galushkin N.E., ¹Yazvinskaya N.N., ^{1,2}Galushkin D.N., ³Popov V.P.

¹Institute of sphere of service and business (branch) of Don State Technical University,
Shakhty, e-mail: galushkinne@mail.ru;

²Rostov Branch of Russian Customs Academy, Rostov-on-Don, e-mail: dmitrigall@yandex.ru;

³Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: popovvp1949rostov@yandex.ru

We have done the cycling of the accumulators: KSX-25, KCSM-33, KCSM-3 with different service life in harsh conditions. The charging was implemented at voltages 2,2 V and temperature 40°C for ten hours, and the discharging according to the operation manual for these batteries. For each type of batteries and for each value of the service life were made 800 charge-discharge cycles. It has been established experimentally that a probability of a thermal runaway in these nickel-cadmium accumulators grows with an increase of the service life. Thus, processes of aging accumulators have a significant impact on the probability of thermal runaway. It is shown that the conventional mechanism of thermal runaway does not meet many of the experimental data. A possible mechanism of thermal runaway is proposed, which corresponds to all experimental results received now.

Keywords: thermal runaway, accumulator, nickel-cadmium, hydrogen accumulation

Тепловой разгон встречается в никель-кадмиевых аккумуляторах, стоящих в буферном режиме в современных приборах и устройствах, тем не менее природа данного явления до сих пор недостаточно изучена. Тепловой разгон встречается в никель-кадмиевых, свинцово-кислотных, литиевых, металло-гидридных и др. аккумуляторах [13], то есть тепловой разгон – явление, свойственное аккумуляторам практически всех электрохимических систем.

Аккумуляторы, в которых наблюдается тепловой разгон, в настоящее время устанавливаются во многие приборы как быто-

вого, так и специального назначения: мобильные телефоны, компьютеры, самолеты, резервные источники коммуникационных сетей и т.д. В случае теплового разгона батарея может разогреться, гореть, взрываться (в зависимости от конструкции аккумулятора и корпуса), а также закортить систему электропитания, что, в свою очередь, может привести к выходу из строя различных блоков устройства, в составе которого находится аккумулятор. В связи с этим тепловой разгон всегда приводит к аварийным ситуациям различной степени сложности. Несмотря на всю важность указанной про-

блемы, в мировой литературе крайне мало работ (кроме литиевых аккумуляторов) по изучению этого опасного и интересного явления, особенно в щелочных аккумуляторах, в то время как щелочные аккумуляторы являются неотъемлемой частью электрооборудования самолетов, электротранспорта, железнодорожного транспорта и т.д.

Данная работа продолжает исследование теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах, начатые в работах [1–9, 12]. Цель этой работы – изучить влияние срока эксплуатации аккумуляторов на вероятность возникновения теплового разгона.

Материалы и методы исследования

В исследовании использовались аккумуляторы НКБН-25-УЗ, НКГ-33СА, НКГК-3С, которые циклировались зарядным устройством, позволяющим устанавливать фиксированные напряжения заряда: 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 В и работать постоянно с токами до 300 А, а кратковременно – с токами до 1000 А.

Для получения обширных статистических данных за меньший промежуток времени зарядное устройство подключалось к блоку из десяти параллельно соединенных аккумуляторов в жесткой металлической стяжке, с помощью двух металлических шин, к которым отдельно прикручивались положительные и отрицательные клеммы аккумуляторов.

Для того чтобы исключить влияние процесса теплового разгона, возникшего в одном аккумуляторе на возможность возникновения в соседних (за счет их дополнительного разогрева) между аккумуляторами в стяжке вставлялись теплоизолирующие прокладки.

Для проведения экспериментальных исследований были сформированы группы по 10 аккумуляторов с различными сроками эксплуатации (для всех типов исследуемых аккумуляторов). Причем в каждой группе были аккумуляторы одного типа и одного срока эксплуатации. Надо отметить, что все аккумуляторы одного типа эксплуатировались в одинаковых условиях. Каждая группа аккумуляторов циклировалась восемьдесят раз. Таким образом, для каждого типа аккумуляторов и при каждом определенном сроке эксплуатации было выполнено $10 \cdot 80 = 800$ зарядно-разрядных циклов.

В работах [1, 4, 9, 12] было показано, что вероятность теплового разгона увеличивается при увеличении напряжения заряда и температуры окружающей среды. Поэтому все группы аккумуляторов заряжались при повышенном постоянном напряжении заряда 2,2 В и повышенной температуре окружающей среды 40°C. Заряд для каждой группы проводился в течение десяти часов. Разряд выполнялся согласно руководству по технической эксплуатации данных батарей (табл. 1). Результаты циклирования представлены в табл. 2.

Результаты циклирования из табл. 2 показывают, что вероятность теплового разгона увеличивается с увеличением срока эксплуатации аккумуляторов. Причем для новых аккумуляторов и аккумуляторов с небольшим сроком эксплуатации тепловой разгон или невозможен или крайне маловероятен.

В экспериментах не пошли на тепловой разгон аккумуляторы малой ёмкости НКГК-3С даже при данных жестких режимах заряда. По всей вероятности для начала теплового разгона важна общая мас-

са аккумуляторов и общий ток заряда. При большой массе аккумуляторов, внутренние электроды будут значительно сильнее разогреваться из-за худшего теплоотвода от них. Большой общий ток заряда позволит в случае короткого замыкания через дендрит сосредоточить в этом месте большой локальный ток и, следовательно, сильнее локально разогреть этот участок электрода, чем в аккумуляторах малой ёмкости. Оба этих фактора, несомненно, способствуют началу процесса теплового разгона.

Таблица 1
Режимы циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Заряд		Разряд	
	Напряжение, В	Время, ч	Ток, А	Конечное напряжение, В
НКБН-25-УЗ	2,2	10	10	1
НКГК-33СА			6	
НКГК-3С			0,5	

Данный эксперимент однозначно показывает, что за тепловой разгон ответственны некоторые процессы старения, которые повышают вероятность теплового разгона по мере эксплуатации аккумуляторов.

Таблица 2
Результаты циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов с различными сроками эксплуатации при температуре 40°C и постоянном напряжении заряда 2,2 В

Номер группы аккумуляторов	1	2	3	4
Аккумуляторы НКБН-25-УЗ				
Период эксплуатации (лет)	New	2	4	7
Число зарядно-разрядных циклов	800			
Количество тепловых разгонов	0	0	1	3
Аккумуляторы НКГК-33СА				
Период эксплуатации (лет)	New	2	4	8
Число зарядно-разрядных циклов	800			
Количество тепловых разгонов	0	0	1	3
Аккумуляторы НКГК-3С				
Период эксплуатации (лет)	New	2	4,5	6,5
Число зарядно-разрядных циклов	800			
Количество тепловых разгонов	0	0	0	0

Результаты исследования и их обсуждение

В работе [4] показано, что водород накапливается в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах по мере эксплуатации

аккумуляторов, так как количество газа в данных электродах увеличивается с увеличением срока их эксплуатации. Причем электроды новых аккумуляторов вообще не содержат водород. При небольших сроках эксплуатации содержание водорода в электродах сильно колеблется. Это связано, по-видимому, с различными условиями и интенсивностью эксплуатации различных аккумуляторов. При больших сроках эксплуатации (более пяти лет) содержание водорода в электродах примерно одинаковое.

Количество водорода, накапливаемое в электродах герметичных аккумуляторов, примерно в десять раз меньше количества водорода, накапливаемого в негерметичных аккумуляторах той же ёмкости [4]. Водород накапливается в электродах при разложении электролита на водород и кислород во время заряда аккумуляторов. Поэтому в герметичных аккумуляторах количество накопленного водорода не может быть больше количества водорода во всём электролите. Для аккумулятора НКГК-33СА это примерно 100 литров водорода. В негерметичных аккумуляторах электролит доливают после заряда аккумуляторов, поэтому такого ограничения в этих аккумуляторах нет. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [3].

Рассмотрим общепринятый механизм теплового разгона с точки зрения экспериментальных данных, полученных в данной работе и работах [1–9, 12].

Согласно общепринятой точке зрения [13] тепловой разгон в аккумуляторах происходит следующим образом. В случае длительного перезаряда аккумуляторов при постоянном напряжении (или при их работе в буферном режиме) происходит их разогрев, что приводит к снижению внутреннего сопротивления аккумуляторов и увеличению тока перезаряда, что, в свою очередь, увеличивает разогрев и т.д. Таким образом, тепловой разгон является результатом положительной обратной связи между током и температурой аккумуляторов в течение их заряда при постоянном напряжении. Кроме того, считается, что в герметичных аккумуляторах существенный первоначальный вклад в разогрев аккумуляторов вносят экзотермические реакции кислородного цикла.

Исследуемые аккумуляторы НКБН-25-У3 не являются герметичными. Это обычные негерметичные аккумуляторы с плотной упаковкой электродов. Поэтому у данных аккумуляторов кислородный цикл отсутствует. Однако аккумуляторы НКГ-33СА, НКГК-3С герметичные.

В работах [1, 4, 9, 12] отмечалось, что вероятность теплового разгона увеличивается с увеличением напряжения заряда ак-

кумуляторов и температуры окружающей среды. Действительно, как увеличение постоянного напряжения заряда, приводящее к увеличению тока перезаряда, так и увеличение температуры окружающей среды должны существенно увеличить первоначальную температуру аккумуляторов, а следовательно, должны увеличить вероятность теплового разгона. Эти экспериментальные данные полностью соответствуют общепринятому механизму теплового разгона, изложенному выше. Однако другие результаты не совсем соответствуют данному механизму теплового разгона.

Во-первых, согласно общепринятому механизму теплового разгона [13] при одних и тех же условиях он должен возникать с равной вероятностью как в новых аккумуляторах, так и аккумуляторах с длительным сроком эксплуатации. Это следует из того, что в общепринятом механизме теплового разгона никак не учитываются процессы старения аккумуляторов. Прямые же экспериментальные данные (табл. 2) показывают, что вероятность теплового разгона сильно зависит от срока эксплуатации аккумуляторов. Данную зависимость в частных беседах подтверждают и техники, обслуживающие щелочные аккумуляторы в аэропортах. По крайней мере, нам за тридцать лет исследований теплового разгона в щелочных аккумуляторах ни разу не удалось наблюдать последствия теплового разгона в новых аккумуляторах НКБН-25-У3 в реальных условиях эксплуатации. В то время как последствия теплового разгона данных аккумуляторов с длительным сроком эксплуатации на реальных объектах мы неоднократно исследовали и описывали. Таким образом, установленная зависимость вероятности теплового разгона от срока эксплуатации аккумуляторов (табл. 2) явно указывает, что процессы старения должны быть неотъемлемой частью механизма теплового разгона.

Во-вторых, согласно общепринятому механизму тепловой разгон происходит за счет энергии, которую аккумулятор получает от зарядного устройства [13]. Однако в работе [9] из анализа энергетического баланса теплового разгона было показано, что в процессе теплового разгона аккумулятор выделяет по крайней мере в шесть раз больше энергии, чем получает от зарядного устройства.

В-третьих, общепринятый механизм теплового разгона предполагает, что тепловой разгон связан только с интенсификацией (за счет уменьшения внутреннего сопротивления) реакции разложения электролита (так как тепловой разгон происходит

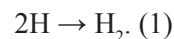
при длительном перезаряде аккумуляторов) и, возможно, реакции заряда аккумулятора. В этом случае в выделившемся газе соотношение водорода к кислороду должно быть 2:1. Однако эксперимент показывает [2], что выделившаяся в результате теплового разгона газовая смесь состоит на 89% из водорода.

На основании всех полученных экспериментальных данных можно предложить следующий механизм теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах.

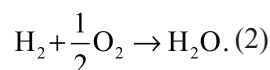
В результате теплового разгона из аккумуляторов выделяется большое количество водорода [1, 4, 9, 12], поэтому можно предположить, что водород является активным участником процесса теплового разгона и мощной экзотермической реакции, сопровождающей данный процесс. Но водород в электродах аккумуляторов накапливается только по мере их эксплуатации [3, 4]. Следовательно, если водород является активным участником теплового разгона, то вероятность теплового разгона должна увеличиваться по мере его накопления, или то же самое по мере эксплуатации аккумуляторов, что как раз и соответствует экспериментальным данным (табл. 2). Другим процессом старения, постепенно подводящим аккумулятор к тепловому разгону, является процесс накопления дендритов в сепараторах.

В месте нахождения дендрита сильно сокращено расстояние между электродами. Это приводит к тому, что в этом месте плотность тока заряда будет намного больше, чем в других местах электродов. Следовательно, данное место будет разогреваться намного сильнее, чем другие участки электродов. При нагревании кадмиевого электрода до 340°C из него начинается заметное выделение водорода [9], а незначительное выделение водорода начинается, по крайней мере, при температурах в два раза меньших. Это может быть причиной начала экзотермической реакции теплового разгона. Данная реакция будет еще сильнее разогревать электроды в месте расположения дендрита и в соседних областях, что приведет к еще большему выделению водорода и т.д. Таким образом, экзотермическая реакция будет распространяться от места расположения дендрита по радиусу, прожигая в сепараторе правильные круги [4]. Препятствовать распространению данной экзотермической реакции на весь электрод могут два фактора. Во-первых, газовая пробка, которая образуется в дырке прогретого сепаратора и между электродами после испарения электролита. Во-вторых, истощение водорода в электродах в месте теплового разгона.

Водород находится внутри электродов аккумуляторов с металлокерамическими электродами в виде металлгидридов т.е. в атомарном виде [11]. При выходе атомарного водорода из электродов происходит его рекомбинация



Реакция (1) является мощной экзотермической реакцией с тепловыделением 436 кДж/моль (водорода) [10]. Данное тепловыделение больше, чем при реакции горения водорода в кислороде 285,8 кДж/моль (водорода) [14].



На базе реакции рекомбинации атомарного водорода (1) основана водородная сварка, способная создавать пламя до 3700°C, в то время как кислородно-водородная сварка на базе реакции (2) способна создавать пламя с температурой только около 2500°C [15]. Таким образом, по всей вероятности, именно реакция рекомбинации атомарного водорода и есть экзотермическая реакция теплового разгона.

Бесспорно, предложенный механизм теплового разгона надо рассматривать только как возможную гипотезу, требующую отдельных как экспериментальных, так и теоретических исследований. Тем не менее он позволяет объяснить все имеющиеся на данный момент экспериментальные данные.

Список литературы

1. Галушкин Д.Н., Румянцев К.Е., Галушкин Н.Е. Исследование нестационарных процессов в щелочных аккумуляторах: монография. – Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2001. – 112 с.
2. Галушкин Д.Н., Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н. Тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11(1). – С. 116–119.
3. Галушкин Д.Н., Язвинская Н.Н. Особенности теплового разгона в герметичных НК аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8. – № 4. – С. 241–246.
4. Галушкин Н.Е., Кукоз В.Ф., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Тепловой разгон в химических источниках тока. – Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2010. – 210 с.
5. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкина И.А. Возможность теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах большой емкости с ламельными электродами // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2012. – № 3. – С. 89–92.
6. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкина И.А. Возможность теплового разгона в цилиндрических и дисковых никель-кадмиевых аккумуляторах // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 7. – С. 54–56.
7. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими и прессованными электродами // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12. – № 1. – С. 42–45.

8. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Исследование причин теплового разгона в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12. – № 4. – С. 208–211.

9. Галушкин Н.Н., Галушкин Н.Е., Галушкин Д.Н. Исследование процесса теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5, – № 1. – С. 40–42.

10. Blanksby S.J., Ellison G.B. // Acc. Chem. Res. – 2003. – Vol. 36. – P. 255–263.

11. Broom D.P. Hydrogen storage materials the characterisation of their storage properties. – London: Springer-Verlag. – 2011. – 258 p.

12. Galushkin D.N., Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E. Investigation of the process of thermal runaway in nickel-cadmium accumulators // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 177. – № 2. – P. 610–616.

13. Guo Y. SAFETY | Thermal Runaway, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009. – P. 241–253.

14. The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs. – Washington: National Academies Press. – 2004. – 240 p.

15. Suban M., Tusek J., Uran M. // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – Vol. 119. – P. 193–198.

References

1. Galushkin D.N., Rumjancev K.E., Galushkin N.E. Issledovanie nestacionarnykh processov v shhelochnykh akkumuljatorah: monografija. Shahty: Izd-vo JuRGUJeS, 2001. 112 p.

2. Galushkin D.N., Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N. Teplovoj razgon v nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah // Fundamental'nye issledovanija. 2012. no. 11(1). pp. 116–119.

3. Galushkin D.N., Jazvinskaja N.N. Osobennosti teplovo-go razgona v germetichnykh NK akkumuljatorah // Jelektrohimi-cheskaja jenergetika. 2008. T. 8. no. 4. pp. 241–246.

4. Galushkin N.E., Kukoz V.F., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Teplovoj razgon v himiche-skih istochnikah toka. Shahty: Izd-vo JuRGUJeS, 2010. 210 p.

5. Galushkin N.E., Jazvinskaja N. N., Galushkina I.A. Vozmozhnost' teplovo-go razgona v nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah bol'shoj emkosti s lamel'nymi jelektrodami // Izvestija vysshih uchebnykh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Serija: Tehnicheskie nauki. 2012. no. 3. pp. 89–92.

6. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkina I.A. Vozmozhnost' teplovo-go razgona v ci-lindricheskih i diskovykh nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah // Himicheskaja promyshlennost' segodnja. 2012. no. 7. pp. 54–56.

7. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Teplovoj razgon v nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah s metallokeramicheskimi i pressovannymi jelektrodami // Jelektrohimi-cheskaja jenergetika. 2012. T. 12. no. 1. pp. 42–45.

8. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Issledovanie prichin teplovo-go razgona v germetichnykh nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah // Jelektrohimi-cheskaja jenergetika. 2012. T. 12. no. 4. pp. 208–211.

9. Galushkina N.N., Galushkin N.E., Galushkin D.N. Issledovanie processa teplovo-go razgona v nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah // Jelektrohimi-cheskaja jenergetika. 2005. T. 5. no. 1. pp. 40–42.

10. Blanksby S.J., Ellison G. B. // Acc. Chem. Res. 2003. Vol. 36. pp. 255–263.

11. Broom D.P. Hydrogen storage materials the characterisation of their storage properties. London: Springer-Verlag. 2011. 258 p.

12. Galushkin D.N., Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E. // Journal of Power Sources. 2008. Vol. 177. no. 2. pp. 610–616.

13. Guo Y. SAFETY | Thermal Runaway, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009. pp. 241–253.

14. The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs. Washington: National Academies Press. 2004. 240 p.

15. Suban M., Tusek J., Uran M. // Journal of Materials Processing Technology. 2001. Vol. 119. pp. 193–198.

Рецензенты:

Евстратов В.А., д.т.н., профессор, ФГБОУ ВПО ШИ (Ф) ЮРГПУ (НПИ) Минобрнауки России, г. Шахты;

Колесниченко И.В., д.т.н., профессор, зам. директора по образовательной деятельности, ФГБОУ ВПО ШИ (Ф) ЮРГПУ (НПИ) Минобрнауки России, г. Шахты.

Работа поступила в редакцию 06.03.2015.