УДК 544.643

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ТЕПЛОВОГО РАЗГОНА В ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Язвинская Н.Н.

Институт сферы обслуживания и предпринимательства (филиал) Донского государственного технического университета, Шахты, e-mail: dmitri_gl@mail.ru

В данном исследовании выполнено циклирование никель-кадмиевых аккумуляторов KSX-25 со сроком эксплуатации семь лет. Циклирование аккумуляторов выполнялось в термокамере при температуре 45 °C. Заряд выполнялся при напряжении 1,87 В, в течение 10 часов. Разряд осуществлялся в соответствии с руководством по эксплуатации батарей KSX-25. Получены экспериментальные факты, которые противоречат классическому механизму теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах. В частности, анализ теплового баланса теплового разгона показал, что в процессе теплового разгона из аккумуляторов выделяется значительно больше энергии в виде тепла, чем в это же время аккумуляторы получают от зарядного устройства. Все полученные экспериментальные факты подтверждают новый механизм теплового разгона в щелочных аккумуляторах, который предложен автором ранее. В этом механизме тепловой разгон связан с возникновением мощной экзотермической реакции рекомбинации атомарного водорода, накопленного в электродах в процессе циклирования аккумуляторов.

Ключевые слова: тепловой разгон, аккумулятор, никель-кадмиевый

INVESTIGATING THE EFFECTS OF THERMAL RUNAWAY IN ALKALINE BATTERIES

Yazvinskaya N.N.

Institute of sphere of service and business (branch) of Don State Technical University, Laboratory of electrochemical and hydrogen energy, Shakhty, e-mail: dmitri_gl@mail.ru

In this study, carried out the cycling of nickel-cadmium batteries KSX-25 in operation for seven years. The cycling of the batteries was carried out in a heat chamber at a temperature of 45 °C. The charge was performed at a voltage of 1,87 V, for 10 hours. Discharge was carried out in accordance with the KSX-25 guide to battery operation. We obtained experimental facts which contradict the classical mechanism of thermal runaway in nickel-cadmium batteries. In particular the analysis of the heat balance of thermal runaway showed that during the thermal runaway of the battery is released much more energy in the form of heat, than at the same time receives from battery charger. All the experimental evidence supports a new mechanism of thermal runaway in alkaline batteries, which is offered by us earlier. In this mechanism, thermal runaway is associated with the emergence of a powerful exothermic reaction of recombination of atomic hydrogen accumulated in the electrodes during cycling of the batteries.

Keywords: thermal runaway, accumulator, nickel-cadmium

Тепловой разгон является одним из самых необычных и плохо изученных явлений в электрохимических аккумуляторах. Данное явление возникает спонтанно, вне зависимости от персонала обслуживающего аккумуляторы. При возникновении теплового разгона батарея разогревается, может загореться и взорваться, что приведет к выходу из строя системы, содержащей эти аккумуляторы. Несмотря на важность проблемы теплового разгона для безопасной работы щелочных аккумуляторов, исследований по этой проблеме крайне мало. Однако исследований данного процесса в литий-ионных аккумуляторах довольно много [15].

Согласно классическому объяснению механизма теплового разгона, он наступает в результате длительного перезаряда, который может привести к разогреву аккумулятора и, как следствие, к снижению его внутреннего сопротивления и увеличению тока перезаряда, что в свою очередь увеличивает разогрев и т.д. [14].

Таким образом, согласно классическому механизму теплового разгона, он происходит за счет ускорения реакций заряда аккумуляторов

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e,^- \quad (1)$$

$$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^- \quad (2)$$

и реакций разложения электролита

$$2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^- \text{ (катод)}, \quad (3)$$

$$2OH^- \rightarrow 1/2O_2 + H_2O + 2e^- \text{ (анод)}, \quad (4)$$

так как тепловой разгон происходит при длительном перезаряде аккумуляторов [11].

Однако в работах [1, 7] показано, что в результате теплового разгона из аккумуляторов выделяется большое количество газа, который на 95 % состоит из водорода. Например, при тепловом разгоне ак-

кумулятора KSX-25 из него выделяется примерно 280 литров водорода. Данный факт нельзя объяснить отмеченными выше электрохимическими реакциями, так как при разложении электролита соотношение водорода и кислорода должно быть 2:1. Кроме того существует и множество других экспериментальных фактов противоречащих классическому механизму теплового разгона [2, 6, 10].

В работах [5, 6, 10, 11] показано, что в результате длительной эксплуатации аккумуляторов в их электродах накапливается большое количество водорода. В работах [12, 13] экспериментально доказано, что тепловой разгон связан с возникновением интенсивной экзотермической реакции рекомбинации атомарного водорода, накопленного в электродах

$$H_{ads\,Cd} + H_{ads\,Ni} \rightarrow H_2 \uparrow, \qquad (5)$$

которая проходит по электрохимическому механизму

$$H_2O + H_{ads} + e^- \rightarrow H_2 \uparrow + OH^- \text{ (катод)}, \quad (6)$$

$$H_{ads} + OH^- \rightarrow H_2O + e^- \text{ (анод)}. \quad (7)$$

Согласно механизму теплового разгона, предложенному в работах [12, 13], существуют два процесса накопления, которые постепенно подводят аккумулятор к его появлению. Во-первых, процесс накопления водорода в электродах аккумуляторов в процессе их эксплуатации [6]. Во-вторых, накопление дендритов на кадмиевом электроде. Проросший через сепаратор дендрит резко сокращает расстояние между электродами и, следовательно, в этом месте пропорционально возрастают плотность тока заряда и температура электрода. Это приводит к возрастанию в этом месте мощности электрохимических реакций теплового разгона, так как лимитирующей стадией для этих реакций является скорость разложения металло-гидридов, которая возрастает пропорционально температуре электрода [12]. Реакции (6, 7) являются мощными экзотермическими реакциями с выделением 436 кДж/моль (водорода) [8]. Поэтому они еще сильней разогревают электрод в месте теплового разгона и соседних местах. Образовавшийся в результате теплового разгона водород и пар образуют газовую пробку между электродами, которая в какой-то момент физически прерывает электрохимические реакции (6, 7). В данной работе выполним исследование последствий теплового разгона с точки зрения классического механизма теплового разгона [14] и механизма предложенного в работах [12, 13].

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовались никель-кадмиевые аккумуляторы KSX-25 с металлокерамическими электродами емкостью 25 А×ч. В работе [4] экспериментально доказано, что вероятность теплового разгона возрастает с увеличением температуры окружающей среды, напряжения заряда и срока эксплуатации аккумуляторов. Поэтому в эксперименте использовались аккумуляторы со сроком эксплуатации 7 лет. Циклирование аккумуляторов выполнялось в термокамере при температуре 45 °С. Заряд выполнялся при напряжении 1,87 В, в течение 10 часов. Разряд осуществлялся в соответствии с руководством по эксплуатации аккумуляторов KSX-25 током 10 А до напряжения 1 В.

Для того чтобы получить больший объем данных, циклирование производилось группой из 10 параллельно соединенных аккумуляторов. Между аккумуляторами вставлялись теплоизолирующие деревянные бруски толщиной 2 см для уменьшения теплообмена.

В процессе теплового разгона напряжение измерялось на клеммах аккумуляторов. Зарядный ток измерялся с помощью шунтов сопротивлением 0,001 Ом и максимальным допустимым током 500 А. Шунты включались в цепь отдельно для каждого аккумулятора между отрицательной клеммой и общей шиной (при параллельном соединении аккумуляторов). Температура измерялась на положительных клеммах аккумуляторов. Для группы аккумуляторов выполнено 80 зарядно-разрядных циклов. Таким образом, всего для исследуемых аккумуляторов было выполнено 80×10 = 800 зарядно-разрядных циклов. В процессе циклирования тепловой разгон наблюдался два раза. Изменение параметров аккумуляторов в процессе теплового разгона представлено на рис. 1, 2. Электроды после теплового разгона представлены на рис. 3, 4. Газ, выделяющийся при тепловом разгоне, собирался в эластичную емкость объемом 1000 литров.

Результаты исследования и их обсуждение

Прежде всего, проанализируем новые экспериментальные факты, которые не соответствуют классическому механизму теплового разгона [14].

В результате теплового разгона (рис. 1) из аккумулятора выделилось 486 литров паро-газовой смеси. После охлаждения смеси в измерительной емкости оказалось 297 литров газа и 152 миллилитра воды, что соответствует примерно 189 литрам пара. Анализ выделившегося газа, выполненный с помощью газоанализатора ООГ-2М, показал, что он состоит на 95,6 % из водорода и на 4,4 % из кислорода. Абсолютная ошибка процентной концентрации равна 0,3–0,5. Таким образом, из аккумулятора выделилось 284 литра водорода и 13 литров кислорода. Следовательно, за весь процесс перезаряда аккумулятора и теплового разгона (рис. 1) в аккумуляторе, согласно реакциям (3, 4), разложилось примерно 20,1 миллилитра электролита. Остальной электролит

вышел из аккумулятора в виде пара. В аккумуляторе KSX-25 содержится в среднем примерно 180 миллилитра электролита. После теплового разгона в порах электродов оставалось еще некоторое количество электролита, несмотря на очень высокую температуру электродов аккумулятора (рис. 1) и то, что пластмассовый корпус аккумулятора расплавился только в местах теплового разгона (рис. 3). Кроме того, надо отметить, что количество выделившегося водорода значительно больше, чем его содержится во всем электролите, если его разложить на водород и кислород. Таким образом, данный факт нельзя объяснить на основании ускорения электрохимических реакций (1–4). Данный анализ однозначно показывает, что тепловой разгон связан с некоторым новым электрохимическим процессом, активным участником которого является водород, что полностью соответствует новому механизму теплового разгона [12, 13].

Водород накапливается в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе их эксплуатации в больших количествах [5, 6, 10]. Аккумуляторы KSX-25 при заряде (согласно инструкции по их эксплуатации) перезаряжаются в 1,6 раза по сравнению с их номинальной ёмкостью. Перезаряд требуется для полного заряда аккумуляторов. Следовательно, в результате одного заряда аккумулятора KSX-25 выделяется примерно 6 л водорода и 3 л кислорода. Водород обладает высокой диффузионной проницаемостью. Коэффициент диффузии атомов водорода во много раз выше, чем у всех других атомов, в том числе атомов кислорода. Например, при температуре 20 °C коэффициент диффузии водорода в никеле приблизительно в 10^{10} раз выше, чем коэффициент диффузии атомов азота или кислорода [9]. Поэтому кислород выходит из аккумулятора полностью, водород частично выходит, а оставшийся накапливается в электродах. В электродах аккумулятора KSX-25 за 5 лет эксплуатации в среднем накапливается 800 литров водорода [5–7]. Это количество водорода намного больше, чем его содержится во всем электролите. В процессе эксплуатации аккумулятора KSX-25 электролит доливается по мере необходимости, так как это обычный вентилируемый аккумулятор. Поэтому обнаруженное количество водорода аккумулятор может накопить за 800/6 = 134 зарядно-разрядных цикла. К концу срока службы данный аккумулятор проходит в 10 раз больше зарядно-разрядных циклов. Следовательно, он действительно может накопить отмеченный выше объем водорода.

Теперь рассмотрим визуальные последствия теплового разгона. После теплового разгона на электродах прогорает сепаратор в виде правильных кругов (рис. 3, 4). В месте прогорания сепаратора на электродах видны следы интенсивного температурного воздействия. Чтобы оценить температуру электрода в месте прогорания сепаратора, мы нагревали куски электрода до различных температур и держали электрод при этой температуре в течение 4 минут в соответствии с временем теплового разгона (рис. 1). Затем полученные термические ожоги визуально сравнивали с электродами после теплового разгона (рис. 3). Данные эксперименты показали, что в месте теплового разгона температура электрода была более 900 °C.

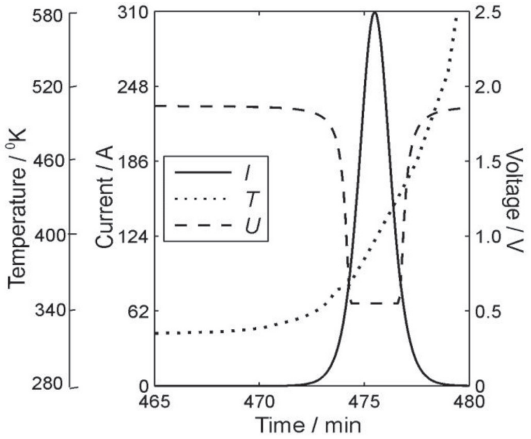

Рис. 1. Изменение параметров аккумулятора KSX-25 (№ 1) во время теплового разгона: I – ток заряда аккумулятора, U – напряжение на клеммах аккумулятора, T – температура положительной клеммы аккумулятора

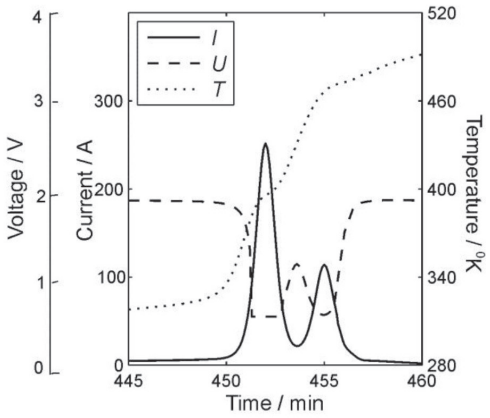

Рис. 2. Изменение параметров аккумулятора KSX-25 (№ 2) во время теплового разгона: I – ток заряда аккумулятора, U – напряжение на клеммах аккумулятора, T – температура положительной клеммы аккумулятора

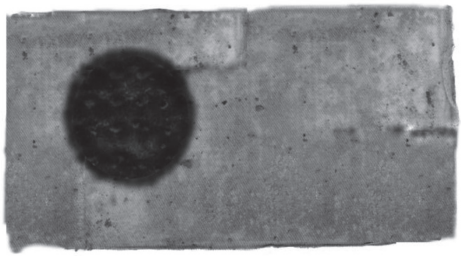

Рис. 3. Оксидно-никелевый электрод аккумулятора KSX-25 (№ 1) после теплового разгона

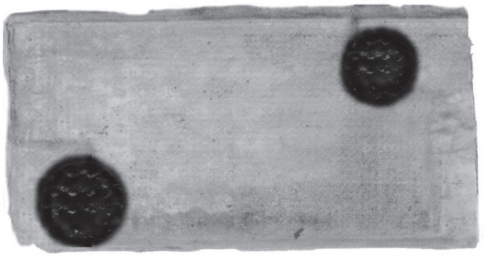

Рис. 4. Кадмиевый электрод аккумулятора KSX-25 (№ 2) после теплового разгона

Согласно классическому механизму теплового разгона [14], при саморазогреве аккумулятора уменьшается его внутреннее сопротивление в целом для всего аккумулятора. Поэтому воздействие теплового разгона на электроды должно быть равномерным. Однако наш эксперимент показывает, что тепловой разгон – это локальный процесс (рис. 3, 4). Можно предположить, что из-за неравномерности распределения дендритов на кадмиевом электроде плотность тока так же неравномерно распределена по поверхности электрода (в процессе теплового разгона), а следовательно, неравномерно и воздействие на электрод. Однако почему всегда в результате теплового разгона сепаратор прогорает в виде правильных кругов, с помощью классического механизма теплового разгона объяснить невозможно. Согласно механизму теплового разгона, предложенному в работах [12, 13], экзотермическая реакция теплового разгона начинается в месте прорастания дендрита через сепаратор. Затем она распространяется по радиусу от точки расположения дендрита, прожигая сепаратор в виде кругов правильной формы, что и наблюдается в экспериментах (рис. 3, 4).

Во время теплового разгона выделяется много водорода и пара, который образует газовые пробки между электродами (в месте теплового разгона) и физически прерывает электрохимические реакции теплового разгона (6, 7). Так как этот процесс зависит от многих случайных факторов, то и круги прогорания сепаратора будут иметь различный радиус (рис. 3, 4). Кроме того, дендриты образуются на кадмиевом электроде в случайных местах. Этот факт объясняет появление в различных экспериментах (по тепловому разгону) кругов прогорания сепаратора в различных местах электродов (рис. 3, 4). Существуют и другие экспериментальные факты, противоречащие классическому механизму теплового разгона, отмеченные нами в более ранних работах [4, 13].

Выводы

Проведенный анализ показал, что предложенный в работах [12, 13] механизм теплового разгона соответствует всем известным экспериментальным фактам. В то время как в рамках классического механизма теплового разгона [14] эти экспериментальные факты объяснить невозможно. Тем не менее, такое необычное и уникальное явление как тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Список литературы

1. Галушкин Д.Н. Анализ газа полученного в результате теплового разгона // Исследовано в России. – 2001. – Т. 3. – С. 10–12.

2. Галушкин Д.Н. Возможность теплового разгона в никель- железных аккумуляторах // Химическая промышленность сегодня. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 25–28.

3. Галушкин Д.Н. Возможность теплового разгона в ламельных никель-кадмиевых аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т. 7, № 3. – С. 128–131.

4. Галушкин Д.Н. Исследование содержания водорода в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в зависимости от срока их эксплуатации // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т.8, № 2. – С. 115–117.

5. Галушкин Д.Н. Исследование нестационарных процессов в щелочных аккумуляторах / Д.Н. Галушкин, К.Е. Румянцев, Н.Е. Галушкин. – Шахты: ЮРГУЭС, 2001. – 128 с.

6. Галушкин Д.Н. Нестационарные процессы в щелочных аккумуляторах: закономерности и технологические рекомендации: дис.… канд. тех. наук. – Новочеркасск, 2001. – 171 с.

7. Галушкин Д.Н. Нестационарные процессы деградации в щелочных аккумуляторах, закономерности и технологические рекомендации: дис.… д-ра тех. наук. – Новочеркасск, 2010. – 466 с.

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

9. Broom D.P. Hydrogen storage materials the characterization of their storage properties. – London: Springer-Verlag, 2011. – P. 121–126.

10. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Oxide-nickel electrodes as hydrogen storage units of high-capacity // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – Is. 33. – P. 18962–18965.

11. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Thermal runaway as a new high-performance method of desorption of hydrogen from hydrides // Int. J. of hydrogen energy. – 2016. – Vol.41. – Is. 33. – P. 14813–14819.

12. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Study of thermal runaway electrochemical reactions in alkaline batteries // J. Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162. – Is. 10. – P. A2044–A2050.

13. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. The mechanism of thermal runaway in alkaline batteries // J. Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162. – Is.4. – P. A749–A753.

14. Guo Y. SAFETY | Thermal Runaway, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – P. 241–253.

15. Lee S.J., Lee C.Y., Chung M.Y., Chen Y.H., Han K.C., Liu C.K., Yu W.C., Chang Y.M. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – Vol. 8. – P. 4131–4137.