

На правах рукописи

УДК 621.355.8.001.891.573

**Галушкина Наталья Николаевна**

**ТЕПЛОВОЙ РАЗГОН В ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ:  
ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**

05.17.03 – "Технология электрохимических процессов и защита от коррозии"

**А в т о р е ф е р а т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Новочеркасск - 2006

Работа выполнена в Южно-Российском государственном техническом университете (Новочеркасском политехническом институте) на кафедре "Технология электрохимических производств" и в Южно-Российском государственном университете экономики и сервиса на кафедре "Радиоэлектронные системы" г. Шахты.

Научные руководители: доктор технических наук, профессор  
Кукоз Федор Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Гутерман Наум Ефимович

кандидат химических наук, доцент  
Демьян Василий Васильевич

Ведущая организация: Всероссийский Электровозостроительный проектно-конструкторский и технологический научно-исследовательский институт («ВЭЛНИИ»), г. Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Машиностроителей, 3.

Защита состоится "27" июня 2006 года в 11 часов в ауд. 107 на заседании диссертационного совета Д 212.304.05 при Южно-Российском государственном техническом университете (Новочеркасском политехническом институте) по адресу: 346428, г. Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, 132.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института).

Автореферат разослан " 26 " мая 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

И.Ю. Жукова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Химические источники тока (ХИТ) являются основными источниками питания в автономных, переносных, резервных и т.д. электротехнических и радиоэлектронных устройствах как бытового, так и специального назначения. Однако до сих пор многие явления в ХИТ и вопросы их оптимальной эксплуатации изучены недостаточно. К ним, в первую очередь, можно отнести процесс теплового разгона. Явление теплового разгона довольно часто встречается в никель-кадмиевых батареях, стоящих в буферном режиме в современных самолетах, тем не менее, его природа до сих пор изучена недостаточно. Особенно высока вероятность появления теплового разгона в батареях с длительным сроком эксплуатации. В случае теплового разгона батарея может разогреться, закортить систему электропитания, что, в свою очередь, часто приводит к выходу из строя различных блоков самолета. В связи с этим, тепловой разгон аккумуляторов в авиации создает аварийные ситуации различной степени сложности, а, по мнению многих специалистов, обслуживающих самолеты, является причиной ряда катастроф. Данное явление исследовалось в лаборатории "Нестационарного электролиза" под руководством профессоров Кукоза Ф.И. и Кудрявцева Ю.Д., а также упоминалось и обсуждалось в работах профессора Теньковцева В. В. Однако до сих пор не ясны причины и источники такого мощного выделения энергии в результате теплового разгона, которое сопровождается резким повышением температуры внутри ХИТ до больших значений, что, в свою очередь, приводит к прогоранию сепаратора между пластинами и вскипанию электролита. Также нет детальных исследований состава газовой смеси, выделяющейся при тепловом разгоне. Не очень ясны причины и условия, приводящие к тепловому разгону, за исключением только того, что он происходит, как правило, в аккумуляторах с большим сроком эксплуатации в условиях длительного перезаряда. Практически отсутствуют попытки математического моделирования этого процесса. Недостаточная изученность теплового разгона не позволяет надежно предсказать его возникновение, или, по крайней мере, оценить предрасположенность различных аккумуляторов к этому явлению, а, следовательно, в настоящее время невозможно эффективно предотвращать его опасные последствия. Кардинальное решение обозначенной проблемы возможно только при детальном изучении этого явления и построении надежной практической модели процесса теплового разгона.

Изучение явления теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах является актуальным для обеспечения безопасной и надежной работы ХИТ в различных электротехнических и радиоэлектронных устройствах.

### **Цель работы:**

- исследовать явление теплового разгона в никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторах при различных режимах заряда;
- вскрыть механизм накопления водорода в электродах щелочных аккумуляторов;

- установить форму существования водорода в электродах щелочных аккумуляторов;
- выявить механизм теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах;
- построить надежную, с практической точки зрения, математическую модель теплового разгона;
- дать практические рекомендации по предотвращению теплового разгона в щелочных аккумуляторах.

Для достижения поставленной цели требовалось:

- произвести статистические исследования возникновения тепловых разгонов в щелочных аккумуляторах различных типов;
- изучить причины и условия, при которых никель-кадмиевые аккумуляторы идут на тепловой разгон;
- выполнить анализ состава газовой смеси, накапливаемой в кадмиевом, оксидно-никелевом и железном электродах;
- изучить динамику выделения газов из электродов щелочных аккумуляторов при различных температурах;
- изучить изменение количества водорода в электродах щелочных аккумуляторов в зависимости от срока эксплуатации;
- изучить изменения в активной массе и металлической матрице в процессе эксплуатации аккумулятора;
- произвести визуальный анализ и оценку последствий теплового разгона;
- произвести анализ полученных экспериментальных результатов с целью вскрытия: механизма запуска теплового разгона, механизма процесса теплового разгона, источников выделения энергии при тепловом разгоне;
- разработать математическую модель теплового разгона.

**Научная новизна работы.** Экспериментально доказано, что в процессе теплового разгона из различных типов никель-кадмиевых аккумуляторов выделяется парогазовая смесь: количество пара в ней определяется количеством электролита в аккумуляторе; оставшийся газ на 85-95% состоит из водорода, на 5-14% из кислорода и менее 1% прочих газов. Причем количество выделившегося водорода из негерметичных аккумуляторов больше, чем его содержится во всем электролите, если его разложить на водород и кислород.

Термическим разложением электродов никель-кадмиевых аккумуляторов с длительным сроком эксплуатации показано, что выделившийся из них газ в среднем на 99% состоит из водорода, 0,7% кислорода и 0,3% прочих газов. Таким образом, в никель-кадмиевых аккумуляторах с длительным сроком эксплуатации содержится большое количество водорода. Например, в аккумуляторах НКБН-25-У3, используемых в авиации со сроком эксплуатации более 5 лет, содержится примерно 805 л водорода.

Термическим разложением электродов никель-кадмиевых аккумуляторов с различными сроками эксплуатации показано, что водород накапливается в электродах в процессе их эксплуатации. Причем в электродах новых аккумуляторов водород отсутствует.

Экспериментально доказано, что водород накапливается внутри металлической никелевой матрицы оксидно-никелевого электрода в виде металлгидридов.

С помощью анализа энергетического баланса теплового разгона доказано, что основным источником энергии, выделяемой в результате теплового разгона, является мощная экзотермическая реакция, а не внешнее зарядное устройство или электрическая энергия, накопленная в аккумуляторе.

Предложен возможный механизм теплового разгона, соответствующий полученным экспериментальным данным.

**Практическая ценность работы.** Экспериментальные исследования показали, что тепловой разгон приводит к двум опасным последствиям для любых устройств, содержащих аккумуляторы, а именно: к короткому замыканию электропроводки вследствие прогорания сепаратора и к выделению большого количества водорода, который может привести к образованию гремучей смеси и к взрыву. Это особенно опасно для самолетов и устройств, в которых аккумуляторные батареи находятся в замкнутых помещениях.

Предложены возможные конструктивные изменения в аккумуляторах, исключающие возможность возникновения теплового разгона, а также режимы заряда переменным асимметричным током, препятствующие накоплению водорода в пластинах никель-кадмиевых аккумуляторов и процессу дендритообразования на кадмиевом электроде и тем самым исключающие причины возникновения теплового разгона.

Производственные испытания данных режимов в ЗАО "Гуковуголь" и ООО ЦОФ "Шолоховская" для аккумуляторов ЗШКНП-10М показали, что газовыделение сокращается в среднем в 45-50 раз, срок службы увеличивается в 1,5-2 раза. Экономический эффект от внедрения: 4,5 млн. руб. и 2 млн. руб. в год.

Предложен способ анализа никель-кадмиевых аккумуляторов на предрасположенность к тепловому разгону. Результаты помещены в заключительный отчет научно-исследовательской работы "Разработка и исследование элементов радиотехнических систем и средств сервиса", № ГР 01.200.116399, Инв. № 02.20.0504403.

**На защиту выносятся:**

- результаты измерений параметров для различных типов никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе их теплового разгона;
- результаты качественного и количественного анализа парогазовой смеси, выделившейся при тепловом разгоне;
- механизм накопления водорода в оксидно-никелевых, кадмиевых и железных электродах щелочных аккумуляторов в процессе их эксплуатации;
- экспериментальные доказательства формы существования водорода в электродах щелочных аккумуляторов;
- результаты анализа энергетического баланса теплового разгона;
- практические рекомендации по предотвращению теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах.

**Апробация работы.** Материалы, содержащиеся в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на следующих конференциях, совещаниях, симпозиумах и семинарах: I Всероссийской научно-технической конференции "Современные промышленные технологии", 2004 г., Нижний Новгород; VI Международной научно-практической конференции "Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики", 2005 г., Новочеркасск; XIII Всероссийской научно-технической конференции "Методы и средства измерений физических величин", 2005 г., Нижний Новгород; XIII Всероссийской научно-технической конференции "Современные проблемы математики и естествознания", 2005 г., Нижний Новгород; IV Всероссийской научно-технической конференции "Современные промышленные технологии", 2005 г., Нижний Новгород; XVI Всероссийской научно-технической конференции "Информационные технологии в науке, проектировании и производстве", 2005 г., Нижний Новгород; Всероссийской научной конференции молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации", 2005 г., Новосибирск; XII Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов "Радиоэлектроника, электротехника и энергетика", 2006 г., Москва; IV Общероссийской конференции с международным участием "Новейшие технологические решения и оборудование", 2006 г., Москва.

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в монографии и 43 научных статьях и докладах, включая 12 статей в центральной печати. Список основных 15 публикаций приведен в конце автореферата.

**Объем работы.** Диссертация состоит из четырех глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 152 стр. текста (без приложений); содержит 25 рисунков, 24 таблицы. Список литературы содержит 221 наименование. Приложены акты внедрения.

## **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

**Литературный обзор** состоит из восьми разделов, в которых рассматривается современное состояние вопроса по исследованию теплового разгона в аккумуляторах разных типов и дан обзор материалов – возможных накопителей водорода в этих аккумуляторах. Несмотря на всю важность данной проблемы в отечественной литературе крайне мало работ по изучению явления теплового разгона. По данным ВИНТИ за последние 20 лет было опубликовано только пять работ по этой теме. В зарубежной литературе значительно больше работ по изучению теплового разгона. Однако и там основная масса работ выполнена менеджерами по продажам аккумуляторов и имеет статистический или описательный характер, а не научно-исследовательский. Такое незначительное внимание к явлению теплового разгона малооправдано, так как данный процесс является причиной многих аварийных ситуаций в авиации, на транспорте и в связи.

В первом разделе дана общая характеристика теплового разгона в аккумуляторах разных типов. Отмечено, что по современным представлениям механизм теплового разгона в аккумуляторах любых электрохимических систем в

общем подобен. Даже в случае различия механизмов теплового разгона в различных аккумуляторах между ними бесспорно много общего, это видно хотя бы по внешним признакам. Поэтому в работе дан обзор всех исследований по тепловому разгону, независимо от типа аккумуляторов.

В разделах два - пять дан обзор работ по исследованию теплового разгона в никель-кадмиевых, никель-металлогидридных, никель-водородных, свинцово-кислотных, литиевых, литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторах. Отмечено, что в целом тепловой разгон является малоизученным процессом, хотя это явление в литиевых аккумуляторах изучено значительно лучше, чем в аккумуляторах других систем.

В данной работе показывается, что в процессе эксплуатации никель-кадмиевых аккумуляторов в их электродах накапливается очень большое количество водорода. Поэтому сделан обзор веществ, способных поглощать водород. В разделах шесть - восемь дан обзор работ по исследованию таких веществ. В частности дана классификация и общая характеристика накопителей водорода, рассмотрены исследования процесса накопления водорода в металлгидридах, в углеродных материалах (графит, сажа), которые являются наполнителями в ламельных, намазных и прессованных электродах щелочных аккумуляторов.

**Вторая глава** состоит из шести разделов и посвящена исследованию процесса теплового разгона в щелочных аккумуляторах.

В первом разделе на основании анализа литературных источников намечен план экспериментальных исследований. Во втором разделе описана методика циклирования щелочных аккумуляторов с целью обнаружения теплового разгона. Все аккумуляторы заряжались последовательно при постоянных напряжениях: 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 В. Нижнее значение исследуемого диапазона зарядных напряжений соответствует буферному напряжению работы аккумуляторов. В третьем разделе описана установка для циклирования аккумуляторов и сбора выделившегося в результате теплового разгона газа и пара.

В четвертом разделе описаны результаты циклирования аккумуляторов НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, НКГ-8К, НКГ-50СА (по 20 штук каждого типа). Заряд производился при постоянных напряжениях, отмеченных выше, а разряд и контрольно-тренировочные циклы (для исключения эффектов памяти при смене режима заряда) - в соответствии с инструкцией по эксплуатации конкретных батарей. На основании результатов эксперимента сделаны следующие выводы.

Во-первых, из 640 выполненных зарядно-разрядных циклов для каждого типа аккумуляторов тепловой разгон наблюдался только в четырех случаях для аккумуляторов НКБН-25-У3, в двух случаях для аккумуляторов НКБН-40-У3 и по одному случаю для аккумуляторов НКГ-8К и НКГ-50СА. Таким образом, можно утверждать, что тепловой разгон - редкое явление.

Во-вторых, во всех случаях теплового разгона аккумуляторы имели сроки эксплуатации, как правило, больше пяти лет при гарантийном сроке службы в три года. Данные экспериментальные результаты непосредственно подтвер-

ждают предварительные выводы о том, что вероятность появления теплового разгона увеличивается с ростом срока эксплуатации батарей.

В-третьих, во всех случаях наблюдения теплового разгона заряд аккумуляторов выполнялся при напряжениях 1,87 В и 2,2 В, что значительно превышает среднее напряжение эксплуатации данных аккумуляторов на объекте в буферном режиме (1,35-1,5 В). Таким образом, сделан вывод, что вероятность возникновения теплового разгона повышается с ростом напряжения заряда аккумуляторов.

Выполнены также экспериментальные исследования по измерению параметров аккумуляторов НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, НКГ-8К, НКГ-50СА в процессе теплового разгона. Определяли изменение следующих параметров: зарядного тока, напряжения на клеммах аккумулятора, температуры электродов аккумулятора, динамики газовыделения. Исследования показали:

1. В процессе теплового разгона ток заряда резко возрастает до очень больших значений  $6Q-14Q$  ( $Q$  – номинальная емкость аккумулятора), а затем, вследствие выкипания электролита и, следовательно, возрастания внутреннего сопротивления аккумулятора, резко падает. При этом температура электродов возрастает до очень больших значений (больше  $250^{\circ}\text{C}$ ).

2. Процесс теплового разгона может возникать неоднократно и спонтанно в течение одного заряда, при этом ток заряда то возрастает, то убывает. Предполагается, что возникновение и затухание процесса теплового разгона в каком-либо месте электрода приводит сначала к резкому росту тока заряда, а затем к такому же резкому падению тока вследствие испарения электролита и образования газовой пробки в прогоревшем участке сепаратора. Это, в свою очередь, приводит к увеличению плотности тока в других местах электродов, что является причиной запуска теплового разгона в другом месте, возможно, между другой парой электродов и т.д.

3. Напряжение на клеммах аккумулятора в процессе теплового разгона резко падает. Это нельзя объяснить только уменьшением внутреннего сопротивления аккумулятора. Можно предположить, что в результате теплового разгона существенно изменяются потенциалы электродов как следствие восстановления гидроксидов никеля водородом на оксидно-никелевом электроде или окисления кадмия кислородом на кадмиевом электроде. То есть полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в результате теплового разгона происходит саморазряд оксидно-никелевого или кадмиевого электродов, или их обоих с существенным изменением потенциалов.

4. В результате теплового разгона из аккумулятора в течении 2-4 минут выделяется большое количество парогазовой смеси. Состав, которой представлен в таблице 1.



Таблица 1

Состав парогазовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Общее количество газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона, л	Количество выделившегося пара, л	Оставшийся газ, л
НКБН-25-УЗ	1	325	70	255
	2	348	62	286
	3	305	75	230
	4	360	67	293
НКБН-40-УЗ	1	490	107	383
	2	506	112	394
НКГ-8К	1	26	6	20
НКГ-50СА	1	165	36	129

Пар отделялся путем охлаждения накопительной емкости, а оставшийся газ анализировался с помощью объемно-оптического газоанализатора ООГ-2М. Результаты анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2

Состав газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона

Тип аккумуляторов	Номер аккумулятора	Концентрация водорода, %	Концентрация кислорода, %	Концентрация прочих газов, %
НКБН-25-УЗ	1	85	14	1
	2	89	10,2	0,8
	3	87,2	12,1	0,7
	4	87	12,4	0,6
НКБН-40-УЗ	1	92	7,3	0,7
	2	94	5,2	0,8
НКГ-8К	1	95	4,5	0,5
НКГ-50СА	1	91	8,4	0,6

Если предположить, что в результате теплового разгона происходит разложение воды, то в газовой смеси должно быть 33,3 % кислорода и 66,7 % водорода. Экспериментальные результаты показали, что водорода намного больше. Это можно объяснить, только предположив, что водород уже присутствовал в электродах в какой-то форме еще до теплового разгона, а в результате теплового разгона, возможно из-за высокой температуры, он выделился в больших количествах. Причем количество выделившегося водорода из негерметичных аккумуляторов больше, чем его содержится во всем электролите, если его разложить на водород и кислород.

В пятом разделе описаны результаты циклирования аккумуляторов двух типов: с ламельными электродами ЗШНК-10-05 и КН-10 и с прессованными электродами в толстом сепараторе, а именно ЗШКНП-10М-05 и 2КНБ-2 (по 20 штук каждого типа). Заряд производился при постоянных напряжениях, отмеченных выше, а разряд и контрольно-тренировочные циклы - в соответствии с инструкцией по эксплуатации конкретных батарей. У всех аккумуляторов срок службы превышал гарантийный в полтора раза. Несмотря на это, из 640 зарядно-разрядных циклов, выполненных для каждого типа аккумуляторов, тепловой разгон не наблюдался ни в одном случае. Результаты проведенных экспериментальных исследований свидетельствуют о маловероятности или невозможности теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах данных конструкций.

В шестом разделе выполнен визуальный анализ последствий теплового разгона. Сделаны следующие выводы:

1. Тепловой разгон является локальным явлением, так как в результате этого процесса сепаратор прогорает только в определенных местах, а не на всей поверхности электрода.

2. Круги прогорания сепаратора расположены на различных электродах в совершенно различных местах. Следовательно, можно сделать вывод, что тепловой разгон имеет случайный характер и возникает в случайных местах.

3. Места прогорания сепаратора имеют форму правильных кругов, причем совершенно различного радиуса. Следовательно, можно предположить, что тепловой разгон начинается из точки и, подобно процессу горения, равномерно распространяется по радиусу от данной точки.

**Третья глава** состоит из восьми разделов и посвящена исследованию накопления газов в электродах щелочных аккумуляторов.

В первом разделе описана методика эксперимента и экспериментальная установка для исследования процесса выделения газов из электродов аккумуляторов путем их термического разложения. Во втором разделе описана методика анализа состава газовой смеси (водород, кислород) взрывным методом.

В третьем разделе описаны результаты определения количества газа, выделившегося при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов, взятых по одному из трех различных аккумуляторов НКБН-25-У3, НК-125, ЗШКНП-10-05. Термическое разложение электродов производилось при температуре 800 °С. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

Согласно полученным результатам в электродах аккумуляторов, действительно, еще до теплового разгона присутствует большое количество водорода. Указанные в таблице значения относятся к одному электроду аккумулятора. В целом в аккумуляторе НКБН-25-У3 содержится, примерно, 805 л водорода, в аккумуляторе НК-125 - 4810 л водорода; в батарее ЗШКНП-10-05 - 310 л в одном аккумуляторе. В авиационной батарее 20НКБН-25-У3, таким образом, содержится около  $805 \cdot 20 = 16100$  л водорода. Выход столь значительного объема водорода во время теплового разгона из аккумуляторов в салон самолета может привести к взрыву большой мощности. Последствия такого взрыва могут быть катастрофическими.

Содержание водорода в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах  
никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного электрода, л
НКБН-25-У3	1	5,3	Ni	35,8
			Cd	19,6
	2	6,1	Ni	36
			Cd	20
	3	7	Ni	35,7
			Cd	20
НК-125	1	7	Ni	510
			Cd	350
	2	9,3	Ni	520
			Cd	360
	3	10	Ni	505
			Cd	355
ЗШКНП-10-05	1	2	Ni	35
			Cd	20
	2	2,5	Ni	34
			Cd	22
	3	3	Ni	36
			Cd	22,6

В четвертом разделе описаны результаты анализа выделившегося из обоих электродов газа, выполненного с помощью газоанализатора ООГ-2М. Данный анализ показал, что газовая смесь, выделяющаяся в результате термического разложения как кадмиевого, так и оксидно-никелевого электродов, состоит, в среднем, на 99 % из водорода, на 0,7 % из кислорода и на 0,3 % из прочих газов.

В разделе пять обсуждаются зависимости скорости газовой выделенности из электродов аккумуляторов НКБН-25-У3 и НК-125 от температуры разложения. Оксидно-никелевые электроды разлагались при температурах: 700; 900; 1000; 1100 °С, а кадмиевые - при температурах: 500; 700; 900; 1100 °С. Скорость газовой выделенности определяли по объему выделившегося газа в течение пяти минут. Было установлено:

1. Скорость газовой выделенности уменьшается экспоненциально во времени.
2. С ростом температуры разложения скорость газовой выделенности и количество выделившегося газа возрастают.
3. Процесс газовой выделенности при термическом разложении электродов происходил, в среднем, на оксидно-никелевом металлокерамическом электроде за 140 часов, а на кадмиевом намазном электроде - за 78 часов (аккумулятор НКБН-25-У3), для аккумуляторов с ламельными электродами НК-125 и прессованными электродами ЗШКНП-10-05 - за 90 часов на обоих электродах.

В шестом разделе описаны результаты экспериментальных исследований процесса релаксации газовой выделения. При исследовании динамики газовой выделения процесс термического разложения электродов производился по 12-16 часов. Затем процесс прерывался на 8-12 часов и повторно на следующий день возобновлялся. При этом в первые полчаса, после запуска установки, скорость газовой выделения всегда была значительно выше скорости газовой выделения в момент предыдущего отключения установки. Данный релаксационный характер газовой выделения свидетельствует о том, что в электродах водород находится внутри некоторого вещества или объемных зерен некоторого вещества. В этом случае, по мере терморазложения, концентрация водорода в поверхностных слоях электродов уменьшается, и скорость газовой выделения падает. Во время паузы за счет диффузионных процессов концентрации выравниваются по всему объему. Поэтому к моменту последующего включения установки концентрация водорода в поверхностных слоях электродов становится больше, чем в момент ее отключения и, следовательно, скорость газовой выделения после включения повышается.

В седьмом разделе описаны результаты терморазложения электродов аккумуляторов с различным сроком эксплуатации. Показано, что чем больше срок эксплуатации аккумуляторов, тем больше водорода содержится в его электродах. Причем в электродах новых аккумуляторов водород полностью отсутствует. Полученные результаты свидетельствуют о том, что водород накапливается в электродах щелочных аккумуляторов по мере их эксплуатации.

В восьмом разделе описаны результаты терморазложения оксидно-никелевых и железных электродов аккумулятора ТЖН-250-У2. Терморазложение производилось при температуре 800 °С. При этом из оксидно-никелевых электродов, в среднем, выделилось в два раза больше газовой смеси (850-1000л), чем из железных (350-450 л). Таким образом, оксидно-никелевые и железные электроды никель-железных аккумуляторов также содержат большое количество водорода. С помощью газоанализатора ООГ-2М установлено, что в результате термического разложения оксидно-никелевых и железных электродов аккумуляторов ТЖН-250-У2 выделяется газ, который, в среднем, на 98% состоит из водорода, на 1,2 % - из кислорода и на 0,8 % - из прочих газов.

**Четвертая глава** состоит из девяти разделов и посвящена установлению формы существования водорода в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов, а также анализу механизма и моделированию теплового разгона.

В первом разделе на основании экспериментальных данных установлен источник появления водорода в электродах аккумуляторов - это разложение электролита на кислород и водород во время буферного режима работы аккумуляторов или во время их заряда.

Во втором разделе рассмотрены наиболее вероятные формы существования водорода в электродах. Чисто теоретически можно предположить, что водород накапливается или в активном веществе электродов, или в металлокерамической матрице, или в наполнителе (графит, сажа) для ламельных, намазных и прессованных электродов. Если водород накапливается в металлокерамиче-

ской матрице, то здесь также возможны различные формы накопления. Во-первых, водород, возможно, просто интеркалирован в металл ( $\alpha$ -фаза металлогидрида). Во-вторых, он, возможно, образует связанное соединение ( $\beta$ -фаза металлогидрида). В-третьих, водород, возможно, накапливается в мельчайших микродефектах кристаллической решетки (различных дислокациях и другие дефектах структуры металла) под действием очень большого капиллярного давления.

В третьем разделе выполнена серия экспериментов с целью проверки гипотезы о возможном накоплении водорода в гидроксидах никеля. Если водород просто интеркалирован в гидроксиды никеля, то при взаимодействии гидроксидов с вводимыми кислотами внедренный водород должен будет выйти, так как гидроксиды никеля преобразуются в соль, которая перейдет в раствор. Для этого можно использовать любую кислоту, которая образовывала бы с гидроксидами никеля растворимые соли, но не взаимодействовала или плохо взаимодействовала с металлической матрицей. В эксперименте использовался 22,6 % раствор серной кислоты, так как данная кислота удовлетворяет отмеченным выше требованиям. Травление оксидно-никелевых электродов выполнялось в течение 30 минут, за это время никаких изменений в никелевой матрице не происходило. Было установлено:

1. При травлении оксидно-никелевого электрода в серной кислоте водород вообще не выделяется. Из этого следует, что интеркалированного в гидроксид никеля водорода нет.

2. Потеря веса оксидно-никелевыми электродами в результате их травления в серной кислоте составила 32-36 %. Данные электроды были изготовлены на УЭХК г. Луганск. По нашему запросу с завода было сообщено, что положительный электрод содержит 30-36 % гидроксидов никеля и 1-2 % гидроксидов кобальта. Полученные в опытах значения потери веса электродами, находятся в данном диапазоне. Поэтому можно утверждать, что в активном веществе оксидно-никелевого электрода нет нерастворимых в серной кислоте соединений водорода.

Таким образом, в активном веществе оксидно-никелевого электрода аккумулятора НКБН-25-У3 водород не содержится ни в виде интеркаляции, ни в виде каких-либо других соединений.

В четвертом разделе выполнена серия экспериментов с целью проверки гипотезы о накоплении водорода в металлокерамической никелевой матрице. С этой целью из оксидно-никелевого электрода предварительно был удален гидроксид никеля растворением в серной кислоте. Затем никелевую матрицу электрохимически растворяли в стандартном сульфатном растворе никелирования (рафинирования). Если водород интеркалирован в никелевую матрицу или находится в микродефектах кристаллической решетки, то он должен был бы выйти при электрохимическом растворении матрицы. В эксперименте установлено:

1. В результате электрохимического растворения никелевой металлокерамической матрицы оксидно-никелевого электрода водород не выделяется. При

любом способе накопления водорода в металле первой стадией должна быть стадия интеркаляции водорода в металл. Однако эксперимент показал, что внедренного в кристаллическую решетку водорода нет. Это можно объяснить дегазацией оксидно-никелевого электрода в процессе хранения аккумулятора после снятия его с эксплуатации. Все исследованные в данном эксперименте аккумуляторы хранились на складе после снятия с эксплуатации не менее года.

2. В результате растворения металлокерамической никелевой матрицы часть электрода, погруженного в раствор, отделилась и упала на дно колбы. При этом упавшая часть имела вид исходного электрода без каких-либо изменений. Однако при извлечении из раствора и прикосновении к упавшей части, она рассыпалась на порошок в виде мелких кристаллов серого цвета с металлическим блеском. Как известно, все металлогидриды переходных элементов имеют вид светлых и темных кристаллов с металлическим блеском. Таким образом, можно предположить, что упавшая часть исследуемого электрода представляла собой агломераты кристаллов металлогидрида никеля. То, что это металлогидрид в дальнейшем было доказано термическим разложением полученного порошка.

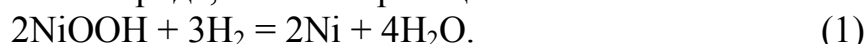
3. Результат взвешивания порошка металлогидрида никеля показал, что он составляет, примерно, половину веса металлокерамической матрицы. Таким образом, доказано, что именно металлогидрид никеля является главной формой накопления водорода в оксидно-никелевом электроде.

Результаты исследований позволили заключить, что оксидно-никелевый электрод никель-кадмиевого аккумулятора, снятого с эксплуатации состоит из трех фаз: активного вещества (гидроксида никеля), металлогидрида и чистого никеля, причем примерно, в равных весовых долях.

В пятом разделе выполнена серия экспериментов с целью проверки выше описанных результатов. С этой целью никелевую матрицу химически растворяли в концентрированной соляной кислоте. В результате растворения выделилось не 6 литров водорода, как этого надо было бы ожидать в случае полного растворения никеля весом около 16 грамм, а, примерно, в два раза меньше. То есть растворилось, в среднем, около восьми грамм никеля. Остальная часть матрицы представляла не чистый никель, а его соединения, нерастворимые в соляной кислоте и выпавшие в виде осадка. Термическим разложением осадка было доказано, что это металлогидрид никеля.

В шестом разделе был выполнен расчет энергетического баланса теплового разгона. Расчет показал, что за время теплового разгона исследуемый аккумулятор получил от зарядного устройства 18,7 кДж, накопленная им электрическая энергия составляла 13 кДж, а выделилось более 300 кДж. Таким образом, ни энергия, затраченная зарядным устройством, ни накопленная в аккумуляторе электрическая энергия не являются основными источниками энергии, выделяемой в результате теплового разгона, хотя они, бесспорно, способствуют тепловому разгону, особенно на начальном этапе. Полученные результаты свидетельствуют о том, что тепловой разгон сопровождается мощной экзотермической реакцией с большим выделением тепла.

В седьмом разделе предложен возможный механизм теплового разгона. Случайному расположению пятен прогорания сепаратора на электродах отвечает явление случайного возникновения и роста дендритов на кадмиевом электроде в процессе циклирования аккумуляторов. Данные дендриты могут прорасти через сепаратор и, тем самым, сильно уменьшать расстояние между электродами в этих местах. Это приводит к тому, что при заряде аккумуляторов в таких местах плотность тока заряда многократно повышается по сравнению с другими участками электродов, а это, в свою очередь, приводит к сильному разогреву локальных мест на обоих электродах аккумулятора и к интенсивному выделению водорода. Выделяющийся активный, по всей вероятности, атомарный водород начнет восстанавливать гидроксиды никеля, то есть как бы "гореть" на оксидно-никелевом электроде, согласно реакции:



Процесс "холодного горения" будет распространяться от точки расположения дендрита по радиусу. Реакция (1) выделяет большое количество тепла, сравнимое с теплом, выделяемым при горении водорода в кислороде, то есть порядка 242 кДж/моль.

В восьмом разделе на базе метода структурного моделирования процессов в щелочных аккумуляторах предложено полуэмпирическое уравнение, описывающее изменение тока заряда в процессе теплового разгона.

В девятом разделе на базе полученных теоретических и экспериментальных результатов даются рекомендации по предотвращению или блокированию процесса теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах. Рекомендации относятся как к возможным конструктивным изменениям в аккумуляторах, так и к режимам их эксплуатации. Основными из них являются:

1. Конструктивные изменения, связанные с имитацией ламельных электродов, неподверженных тепловому разгону, используя для этого дополнительную перфорированную металлическую фольгу на электродах или их металлизацию, как предлагал Теньковцев В. В.

2. Заряд аккумуляторов переменным асимметричным током, что позволяет уменьшить или полностью исключить процесс дендритообразования на кадмиевом электроде и выделение водорода при заряде.

3. При работе в буферном режиме или в случае заряда при постоянном напряжении необходимо контролировать температуру аккумулятора (не выше 45 °С), ток заряда, не допуская увеличения и т.д.

## **ОБЩИЕ ВЫВОДЫ**

1. В результате циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов НКБН-25-УЗ, НКБН-40-УЗ, НКГ-8К, НКГ-50СА установлено:

- тепловой разгон в щелочных аккумуляторах - явление редкое, так как из 2560 выполненных зарядно-разрядных циклов тепловой разгон наблюдался только в 8 случаях;

- во всех случаях теплового разгона аккумуляторы имели сроки эксплуатации больше пяти лет при гарантийном сроке службы в три года, следовательно, вероятность появления теплового разгона увеличивается с ростом срока эксплуатации батарей;

- во всех случаях наблюдения теплового разгона заряд аккумуляторов выполнялся при напряжениях (1,87 В, и 2,2 В), что значительно превышает среднее напряжение эксплуатации данных аккумуляторов на объекте (1,35-1,5 В), следовательно, вероятность возникновения теплового разгона повышается с ростом напряжения заряда аккумуляторов;

- в процессе теплового разгона ток заряда резко возрастает до очень больших значений  $6Q-14Q$  ( $Q$  - номинальная емкость аккумулятора), а затем резко падает, вследствие выкипания электролита и возрастания внутреннего сопротивления аккумулятора;

- процесс теплового разгона может возникать неоднократно и спонтанно в течение одного заряда, при этом ток заряда то возрастает, то убывает, причем всплеск тока, соответствующий первому тепловому разгону, значительно больше всплесков, соответствующих последующим тепловым разгонам, так как при первом запуске теплового разгона электролит из-за большой температуры практически полностью испаряется из аккумулятора, оставаясь, только в порах сепаратора и электродов.

2. В случае циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов с ламельными электродами ЗШНК-10-05, КН-10 и с электродами в толстых сепараторах ЗШКНП-10М-05 и 2КНБ-2 тепловой разгон не наблюдался, хотя было выполнено 2500 зарядно-разрядных циклов, что указывает на маловероятность или невозможность возникновения теплового разгона в аккумуляторах данных конструкций.

3. Результаты теплового разгона никель-кадмиевых аккумуляторов НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, НКГ-8К, НКГ-50СА следующие:

- из аккумуляторов выделяется большое количество газовой смеси, состоящей на 70-77 % из газа, на 23-30 % из водяного пара;

- состав газа: водорода 85-95 %, кислорода 4,5-14 %, прочих газов менее одного процента;

- в результате теплового разгона сепаратор прогорает в отдельных местах, которые имеют вид правильных кругов различного диаметра, расположенных по поверхности электродов случайным образом, следовательно, тепловой разгон - локальное явление.

4. Термическим разложением электродов показано, что в электродах аккумуляторов еще до теплового разгона присутствует очень большое количество водорода. В аккумуляторе НКБН-25-У3 - примерно, 805 л водорода. В аккумуляторе НК-125 - 4810 л водорода. В батарее ЗШКНП-10-05 - 310 л в одном аккумуляторе. В аккумуляторе ТЖН-250-У2 - 10500 л водорода. Газовая смесь, выделяющаяся в результате термического разложения как кадмиевого, так и оксидно-никелевого электродов, состоит, в среднем, на 99 % из водорода, на



0,7% из кислорода и на 0,3 % из прочих газов. С ростом температуры разложения скорость газовыделения возрастает.

5. Термическим разложением электродов аккумуляторов с разным сроком эксплуатации показано, что водород накапливается в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах по мере эксплуатации аккумуляторов.

6. Растворением гидроксидов никеля оксидно-никелевого электрода в серной кислоте с образованием растворимой соли показано, что в активном веществе оксидно-никелевого электрода нет водорода ни в связанном, ни в интеркалированном виде.

7. Электрохимическим и химическим травлением никелевой матрицы оксидно-никелевого электрода аккумулятора НКБН-25-У3 показано, что он состоит из двух фаз - металлического никеля и металлотирида никеля, находящихся примерно в равных весовых долях. Таким образом, водород накапливается в матрице оксидно-никелевого электрода в виде металлотирида. Полученный металлотирида никеля - прочное соединение, не разлагающееся в соляной кислоте и не подверженное электрохимическому растворению. Он имеет вид мелких кристаллов серого цвета с металлическим блеском.

8. Проанализирован энергетический баланс теплового разгона и установлено, что тепловой разгон сопровождается мощной экзотермической реакцией с большим выделением тепла. Предложен возможный механизм теплового разгона, удовлетворяющий полученным экспериментальным данным.

9. Разработаны практические рекомендации, позволяющие элиминировать тепловой разгон во время эксплуатации аккумуляторов. Они касаются как конструктивных изменений в аккумуляторах (металлизация электродов, использование металлизированных промежуточных сепараторов и т.д.), так и режимов эксплуатации аккумуляторов (применение асимметричного тока в процессе эксплуатации аккумуляторов и т.д.).

10. На основании разработанных практических рекомендаций предложены режимы заряда щелочных аккумуляторов переменным асимметричным током. Производственные испытания данных режимов в ЗАО "Гуковуголь" и ООО ЦОФ "Шолоховская" для аккумуляторов ЗШКНП-10М показали, что газовыделение сокращается в среднем в 45-50 раз, срок службы увеличивается в 1,5-2 раза. Экономический эффект от внедрения: 4,5 млн. руб. и 2 млн. руб. в год.

## **ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Галушкина Н. Н., Галушкин Д. Н., Галушкин Н. Е. Нестационарные процессы в щелочных аккумуляторах: монография. – Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2005. – 107 с.

2. Галушкина 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.

3. Галушкин Н. Е., Галушкина Н. Н. Анализ эмпирических зависимостей, описывающих разряд щелочных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. – 2005. – Т. 5, № 1. – С. 43 – 50.
4. Галушкина Н. Н., Галушкин Д. Н. Накопление водорода в никель-кадмиевых аккумуляторах и процесс теплового разгона // *Электрохимическая энергетика*. – 2005. – Т. 5, № 3. – С. 206 – 208.
5. Галушкина Н. Н. Анализ теплового разгона в аккумуляторах НКБН-25-УЗ // *Успехи современного естествознания*. – 2005. – № 1. – С. 23 – 24.
6. Галушкин Д. Н., Галушкина И. А., Галушкина Н. Н. Компьютерное моделирование нестационарного процесса теплового разгона // *Фундаментальные исследования*. – 2005. – № 4. – С. 61 – 62.
7. Галушкина И. А., Галушкин Д. Н., Галушкина Н. Н. Компьютерное моделирование распределения тока по глубине пористого электрода для уменьшения дендритообразования // *Фундаментальные исследования*. – 2005. – № 4. – С. 62 – 63.
8. Галушкин Д. Н., Галушкина Н. Н. Структурное моделирование процесса саморазряда в щелочных аккумуляторах // *Электрохимическая энергетика*. – 2006. – Т. 6, № 1. – С. 33 – 35.
9. Галушкина Н. Н., Галушкин Д. Н. Структурная модель щелочного аккумулятора. Релаксационная поляризация // *Электрохимическая энергетика*. – 2006. – Т. 6, № 1. – С. 36 – 38.
10. Галушкин Д. Н., Галушкина Н. Н. Дискретная модель разряда щелочного аккумулятора // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион*. – 2006. – № 2. – С. 68 – 73.
11. Галушкина Н. Н., Галушкин Д. Н. Моделирование теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион*. – 2006. – № 2. – С. 73 – 76.
12. Galushkin D. N., Galushkina N. N. The Investigation of Thermal runaway in Nickel-Cadmium Accumulators // *Journal of European Academy of Natural History*. – 2006. – № 2. – P. 138 – 141.
13. Galushkina N. N., Galushkin D. N. Hydrogen accumulation in nickel-cadmium accumulators // *Journal of European Academy of Natural History*. – 2006. – № 2. – P. 141 – 143.
14. Кукоз Ф.И., Галушкина Н. Н., Галушкин Д. Н. Процесс релаксации напряжения после заряда щелочного аккумулятора // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион*. – 2006. – прил. к № 2. – С. 87 – 91.
15. Кукоз Ф.И., Галушкин Д. Н., Галушкина Н. Н. Процессы релаксации газовыделения при термическом разложении электродов никель-кадмиевого аккумулятора // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион*. – 2006. – прил. к № 2. – С. 91 – 95.