

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса»
(ГОУ ВПО ЮРГУЭС)

Галушкин Н.Е., Кукоз В.Ф., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н.

**ТЕПЛОВОЙ РАЗГОН
В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА**
Монография
Часть 1

ШАХТЫ
ГОУ ВПО ЮРГУЭС
2010

УДК 621.355.8
ББК 31.251
Г 168

Рецензенты:

д. т. н., профессор, декан ФГНИУ ШФ ЮРГТУ (НПИ)

А.А.Привалов

д. т. н., профессор зав. каф. РЭС, ЮРГУЭС

В.И.Марчук

д. т. н., профессор зав. кафедрой МОПС,
декан ФСМиО ШФ ЮРГТУ (НПИ)

В.А.Евстратов

Галушкин Н.Е.

Г 168 Теплового разгон в химических источниках тока: монография.
В 2 ч. Ч.1 / Н.Е. Галушкин, В.Ф. Кукоз, Н.Н. Язвинская, Д.Н. Га-
лушкин.–

Шахты: ГОУ ВПО ЮРГУЭС, 2010.-212 с.

ISBN 978-5-93834-624-6(ч.1)

ISBN 978-5-93834-623-9

В монографии впервые в научной литературе, систематически описано крайне мало изученное явление в химических источниках тока – тепловой разгон. Подробно рассмотрены причины, приводящие к тепловому разгону и явления его сопровождающие. Данные явления ранее не были описаны в учебной и научной литературе. Они являются классическими примерами, взятыми из научных статей и докладов авторов монографии. Книга рассчитана, прежде всего, на специалистов в области ХИТ, а также на студентов и аспирантов, изучающих ХИТ.

УДК 621.355.8

ББК 31.251

режим доступа к электронному аналогу печатного издания:
<http://www.libdb.sssu.ru>

ISBN 978-5-93834-624-6(ч.1)
ISBN 978-5-93834-623-9

© Галушкин Н.Е., Кукоз Ф.И.,
Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н.

© ГОУ ВПО "Южно-Российский государственный
университет экономики и сервиса", 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1.	7
ТЕПЛОВОЙ РАЗГОН В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА...	
1.1. Описание процесса теплового разгон.....	7
1.2. Тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах.....	9
1.3. Тепловой разгон в никель-металлогидридных и никель-водородных аккумуляторах.....	13
1.4. Тепловой разгон в свинцово-кислотных аккумуляторах.....	14
1.5. Тепловой разгон в литиевых, литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторах.....	23
1.6. Накопители водорода и тепловой разгон.....	32
1.7. Гидриды.....	33
1.8. Углеродные накопители водорода.....	39
1.9 Дендриты в аккумуляторах и тепловой разгон.....	47
1.10. Методы борьбы с дендритами в щелочных аккумуляторах.....	51
1.11. Модификация состава или конструкции электродов.....	51
1.12. Покрытие электродов пленкой.....	53
1.13. Введение в электролит различных добавок.....	54
1.14. Создание новых сепараторов.....	56
1.15. Методы борьбы с дендритами и газовыделением в щелочных аккумуляторах с использованием переменноточных режимов заряда..	58
1.16. Моделирование процессов в пористых электродах и тепловой разгон ..	60
1.17. Статистические модели.....	60
1.18. Эмпирические модели зарядно-разрядных кривых аккумуляторов.....	61
1.19. Динамические модели.....	63
1.20. Электротехнические модели пористого электрода.....	64
1.21. Модель отдельной поры.....	65
1.22. Макрооднородная модель.....	66
1.23. Работ по динамическому моделированию процессов в пористом электроде.....	69
1.24. Конструктивные модели.....	71
1.25. Структурные модели.....	73
ГЛАВА 2. ТЕПЛОВОЙ РАЗГОН В НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ	74
2.1. Введение.....	74
2.2. Методика эксперимента.....	75
2.3. Экспериментальная установка.....	76
2.4. Экспериментальное исследование процесса теплового разгона в никель- кадмиевых аккумуляторах.....	80
2.5. Не герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы с металлокерамическими, прессованными и намазными оксидно-никелевыми электродами.....	81

2.6. Изменение параметров аккумуляторов в процессе теплового разгона..	86
2.7. Газовыделение в процессе теплового разгона.....	90
2.8. Анализ газа, полученного в результате теплового разгона.....	91
2.9. Методика эксперимента.....	93
2.10. Анализ выделившихся газов.....	95
2.11. Никель-кадмиевые аккумуляторы с ламельными электродами.....	96
2.12. Герметичные призматические никель-кадмиевые аккумуляторы.....	99
2.13. Изменение параметров герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе теплового разгона.....	101
2.14. Газовыделение из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе теплового разгона.....	104
2.15. Анализ выделившихся газов из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе теплового разгона.....	105
2.16. Герметичные цилиндрические и дисковые никель-кадмиевые аккумуляторы.....	105
2.17. Никель-железные аккумуляторы.....	107
2.18. Визуальные последствия теплового разгона.....	109
ГЛАВА 3.	
НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОДАХ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.....	111
3.1. Экспериментальная установка.....	111
3.2. Методика анализа выделившегося газа.....	113
3.3. Исследование наличия водорода в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов.....	115
3.4. Исследование наличия водорода в не герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими, прессованными и намазными оксидно-никелевыми электродами.....	115
3.5. Анализ газа, полученного в результате термического разложения электродов.....	118
3.6 Исследование скорости газовыделения из электродов никель-кадмиевых аккумуляторов при различных температурах.....	120
3.7 Процессы релаксации при газовыделении из электродов никель-кадмиевых аккумуляторов.....	123
3.8. Исследование содержания водорода в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в зависимости от срока их эксплуатации.....	126
3.9. Исследование наличия водорода в никель-кадмиевых аккумуляторах с ламельными электродами.....	129
3.10. Анализ газа, полученного в результате термического разложения ламельных электродов.....	130
3.11. Исследование скорости газовыделения из ламельных электродов никель-кадмиевых аккумуляторов при различных температурах.....	132
3.12. Процессы релаксации при газовыделении из ламельных электродов никель-кадмиевых аккумуляторов.....	133

3.13. Исследование содержания водорода в ламельных электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в зависимости от срока их эксплуатации.....	134
3.14. Исследование наличия водорода в электродах герметичных призматических никель-кадмиевых аккумуляторов.....	136
3.15. Исследование скорости газовыделения из электродов герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов при различных температурах.....	139
3.16. Процессы релаксации при газовыделении из электродов герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов.....	141
3.17. Исследование содержания водорода в электродах герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в зависимости от срока их эксплуатации.....	142
3.18. Исследование наличия водорода в электродах герметичных цилиндрических и дисковых никель-кадмиевых аккумуляторов.....	143
3.19. Исследование накопления газа в никель-железных аккумуляторах....	144
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	148
Приложение 1 Изменение параметров никель-кадмиевых аккумуляторов при тепловом разгоне.....	182
Приложение 2 Визуальные последствия теплового разгона.....	188
Приложение 3 Результаты термического разложения электродов никель-кадмиевых аккумуляторов.....	190

ВВЕДЕНИЕ

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, закоротить 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 описано в ряде работ, прежде всего статистического и описательного характера, выполненных ведущими менеджерами фирм, ответственными за продажи определенных аккумуляторов, и крайне мало работ научно - исследовательского характера. Поэтому 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.

Такое невнимание к этому бурному и опасному явлению, как нам кажется, можно объяснить только двумя причинами. Во-первых, данное явление очень редкое и, следовательно, не представляет ежедневной угрозы для работы приборов и систем, поэтому производители аккумуляторов не вкладывают значительных средств в изучение этой проблемы. Во-вторых, многим кажется очевидным механизм теплового разгона, в то время как до сих пор нет прямых экспериментальных подтверждений общепринятого механизма и его искусственного воспроизведения. Так же нет детального анализа продуктов, получаемых в результате теплового разгона (кроме литиевых аккумуляторов).

ГЛАВА 1

ТЕПЛОВОЙ РАЗГОН В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

1.1. Описание процесса теплового разгона

Тепловой разгон – явление свойственное аккумуляторам различных электрохимических систем. Анализ литературных источников показывает, что тепловой разгон встречается в аккумуляторах следующих типов:

- никель-кадмиевых (НК);
- свинцово-кислотных (СК);
- литиевых (литий-ионных, литий-полимерных);
- метало-гидридных (метало-водородных).

Внешне тепловой разгон (ТР) в аккумуляторах всех этих систем протекает одинаково. При перезаряде данных аккумуляторов при постоянном напряжении или при их работе в буферном режиме они внезапно сильно могут разогреваться, плавиться, гореть, дымиться или взрываться в зависимости от их конструкции, материала корпуса и т.д.

Тем не менее, природа данного явления до сих пор недостаточно изучена. Особенно высока вероятность появления теплового разгона в батареях с длительным сроком эксплуатации. Так, например, явление теплового разгона довольно часто встречается в НК батареях, стоящих в буферном режиме в современных самолетах. В случае теплового разгона батарея может разогреться, закортить систему электропитания, что, в свою очередь, может привести к выходу из строя различных блоков самолета. В связи с этим, тепловой разгон в авиации всегда приводит к аварийным ситуациям различной степени сложности, а, по мнению многих специалистов, обслуживающих самолеты, он является причиной ряда катастроф.

Однако, до сих пор далеко не ясны причины и источники такого мощного выделения энергии в результате теплового разгона, которое вызывает резкое повышение температуры внутри аккумулятора до высоких значений, что, в свою очередь, приводит к прогоранию сепаратора между пластинами и вскипанию электролита. Также отсутствуют точные сведения о составе газовой смеси, выделяющейся при тепловом разгоне. В силу того, что это явление происходит случайно, не очень ясны причины и условия, приводящие к тепловому разгону, за исключением только того, что оно происходит, как правило, в аккумуляторах с большим сроком эксплуатации в условиях длительного перезаряда. Практически отсутствуют попытки математического моделирования этого процесса. Недостаточная изученность этого явления не позволяет надежно предсказать его возникновение, или, по крайней мере,

оценить предрасположенность различных аккумуляторов к тепловому разгону, а, следовательно, в настоящее время невозможно эффективно бороться с этим опасным явлением. Кардинальное решение данной проблемы возможно только при детальном изучении данного явления и построении надежной практической модели процесса теплового разгона.

Аккумуляторы, в которых наблюдается тепловой разгон, в настоящее время устанавливаются во многих приборах как бытового, так и специального назначения: мобильные телефоны, компьютеры, самолеты, резервные источники коммуникационных сетей и т.д. Тепловой разгон в данных приборах и системах неминуемо приведет или к выходу системы из строя или к трудностям в их работе. Таким образом, тепловой разгон является в данное время серьезным препятствием в работе очень большого числа современных приборов и систем.

Несмотря на всю важность данной проблемы в отечественной литературе крайне мало работ по изучению этого явления. По данным ВИНТИ за последние 20 лет было опубликовано только пять работ по тепловому разгону. Две по тепловому разгону в свинцово-кислотных аккумуляторах, две в литий-ионных аккумуляторах и одна в никель-водородном аккумуляторе. В зарубежной литературе значительно больше работ по изучению данного явления. Однако и там основная масса работ имеет статистический и описательный характер, выполненный ведущими менеджерами фирм ответственными за продажи определенных аккумуляторов, и крайне мало работ научно-исследовательского характера.

Такое невнимание к этому бурному явлению как мне кажется можно объяснить только двумя причинами. Во-первых, данное явление очень редкое и, следовательно, не представляет ежедневную угрозу для работы приборов и систем, поэтому производители аккумуляторов не вкладывают значительных средств на изучение данной проблемы. Во-вторых, многим кажется очевидным механизм теплового разгона, в то время как до сих пор нет прямых экспериментальных подтверждений данного механизма и его искусственного воспроизведения. Так же нет детального анализа продуктов получаемых в результате теплового разгона (кроме литиевых аккумуляторов).

Совершенно, не ясно является ли механизм теплового разгона одним и тем же в аккумуляторах различных систем. Из обзора, по крайней мере, очевидно, что в литий-ионных аккумуляторах механизм теплового разгона во многом отличается.

Тем не менее, по современным представлениям механизм теплового разгона в аккумуляторах любых систем, в общем подобен. Даже в случае общего различия механизмов теплового разгона в аккумуляторах различных систем бесспорно между ними много общего, это видно хотя бы по внешним признакам.

В данной монографии будет исследоваться тепловой разгон в щелочных аккумуляторах. Но в силу подобия механизмов теплового разгона, любые исследования в данном направлении являются ценными для понимания этого явления. Поэтому здесь будет дан обзор всех работ по тепловому разгону, не зависимо от типа аккумуляторов, к тому же таких работ, как было отмечено выше, весьма немного.

1.2. Тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах

Тепловой разгон в НК аккумуляторах в отечественной литературе обсуждался в работах [1-6]. Практически все, что указывалось о ТР в этих работах, можно свести к нескольким утверждениям:

-это явление наблюдается в аккумуляторах с длительным сроком эксплуатации;

-тепловой разгон крайне редкое явление в НК аккумуляторах;

-очень сложно создать условия, при которых процесс теплового разгона наступит однозначно, т.е. это спонтанное явление.

В работе [4] ТР объясняется длительным перезарядом НК аккумуляторов при постоянном напряжении, который приводит к их разогреву, снижению внутреннего сопротивления и увеличению тока перезаряда, что, в свою очередь, увеличивает разогрев и т.д. Однако в новых НК аккумуляторах процесс теплового разгона никогда не наблюдается при любом перезаряде, что трудно согласуется с данным объяснением.

В работах [5, 6] тепловой разгон объясняется проращением дендритов через сепаратор и в соответствие с этим, уменьшением сопротивления в этих местах. Проращение дендритов, в свою очередь, приводит к резкому увеличению тока в местах расположения дендритов и далее по механизму, описанному в работе [4]. Этим объясняется прогорание сепаратора в результате теплового разгона в виде круглых пятен.

Аналогичные механизмы теплового разгона предлагаются и рассматриваются в работах [7-12]

К сожалению, не удалось найти ни одной работы, в которой анализировался бы состав газа при тепловом разгоне, энергетический баланс этого мощного взрывного явления, моделировался бы этот процесс на физических или математических моделях.

В работах [13-16] тепловой разгон в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах объясняется следующим образом. При заряде аккумуляторов при постоянном напряжении, когда аккумуляторы полностью заряжены, весь ток расходуется на выделение на положительном электроде кислорода, большая часть кислорода, в свою очередь, поглощается на кадмиевом электроде, в результате чего практически всё проходящее электричество превращается в тепло, и аккумулятор начинает быстро разогреваться. С повышением тем-

пературы напряжение аккумуляторов снижается, что приводит к повышению тока заряда и дальнейшему лавинообразному разогреву. Если при комнатной температуре ТР открытых аккумуляторов начинается при напряжениях, близких к 1,7 В, то после длительного перезаряда, сопровождающегося перегревом, тепловой разгон может начинаться и при напряжении 1,3 В. Обычно это происходит в процессе длительного заряда при постоянном напряжении, когда в результате разогрева аккумулятора ток ионизации кислорода на отрицательном электроде возрастает настолько, что скорость прохода кислорода через сепаратор и скорость выхода кислорода из блока электродов становятся соизмеримыми. После нескольких циклов в таких условиях кадмиевый электрод пассивируется до такой степени, что при заряде на нём выделяется водород. Для герметичных аккумуляторов ТР может начаться при напряжениях ниже 1,7 В, поскольку в них весь выделяющийся при заряде кислород должен поглотиться внутри аккумулятора. Для того чтобы избежать ТР следует размещать батарею вдали от источников тепла (двигатели, мощные приборы и т.п.), тщательно выбирать режим заряда, а сам заряд проводить на автоматизированных стендах, имеющих несколько уровней защиты (по времени заряда, напряжению, току, по ёмкости и т.д.). Необходимо, чтобы погрешность стабилизации напряжения была не более $\pm 1\%$. При выборе напряжения заряда необходимо, чтобы после сообщения аккумулятору 110-150 % номинальной ёмкости значение зарядного тока не превышало $0,02-0,003C_n$ А. Заряд при повышенных напряжениях можно использовать только при одновременном ограничении его длительности. В работе [13] для исключения теплового разгона советуется производить заряд НК герметичных аккумуляторов только при постоянном токе, а в работе [17] комбинированным режимом заряда: постоянным током до напряжения 1,54-1,55 В затем при постоянном напряжении до тока равного $0,2C_{ном}$ затем пульсирующим током. Применение различных вариантов комбинированных режимов заряда для исключения ТР широко используется при эксплуатации свинцово-кислотных аккумуляторов в телекоммуникационных сетях.

В инструкции по организации эксплуатации авиационных аккумуляторных батарей авиакомпании «Аэрофлот» [18] наиболее подробно с практической точки зрения освещаются проблемы связанные с тепловым разгоном и методы борьбы с этим явлением. Там указано, что характерной особенностью никель-кадмиевых аккумуляторных батарей является возможность возникновения в них режима теплового разгона.

Тепловой разгон определяется как явление самоускоряющегося возрастания тока при заряде аккумуляторных батарей от источника постоянного напряжения, сопровождающееся повышением температуры батареи. Следствием продолжения заряда может явиться разрушение батареи с внутренними замыканиями в аккумуляторах, оплавлением сосудов, обильным дымообразованием. Явление ТР обусловлено протеканием побочных электрохимических процессов при заряде аккумулятора: выделением кислорода на положи-

тельном электроде и водорода – на отрицательном электроде. Выделяющиеся газы удаляются из аккумулятора в атмосферу, не достигая противоположных электродов, так как пропитанный электролитом микропористый сепаратор является газовым барьером между разнополярными электродами. При нарушении газового барьера за счет разрушения сепаратора или недостатка электролита в аккумуляторе образующиеся в процессе заряда газы получают возможность диффузии к противоположным электродам. В этом случае на отрицательном электроде протекают реакции электрохимического восстановления кислорода и химического окисления кадмия с выделением значительного количества тепла. При условии взаимодействия достаточного количества кадмия с кислородом, происходит снижение потенциала кадмиевого электрода, что ведет к уменьшению ЭДС аккумулятора и, следовательно, к увеличению тока заряда.

Процесс увеличения зарядного тока и разогрева батареи протекает как самоускоряющийся процесс. Разогрев батареи приводит к интенсивному удалению (выкипанию, разложению) электролита из аккумуляторов, при этом повышается внутреннее сопротивление батареи. По этой причине скорость спада зарядного тока может быть намного больше, чем скорость нарастания тока за счет снижения ЭДС, поэтому процесс теплового разгона может переходить в самозатухающий.

Однако на начальном этапе процесса теплового разгона могут произойти внутренние короткие замыкания в аккумуляторах вследствие разрушения сепаратора от перегрева или каких-либо других причин. Это приведет к снижению общего напряжения батареи и резкому увеличению зарядного тока. В результате возможно возгорание батареи.

Факторами, способствующими возникновению процесса теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторных батареях, являются:

- недостаток электролита в аккумуляторах;
- повышенное напряжение бортовой сети самолета;
- повышенная температура окружающей среды;
- ухудшение состояния сепараторов и активных масс;
- значительное отличие по емкости аккумуляторов, входящих в состав батареи.

Наиболее склонны к тепловому разгону аккумуляторные батареи с длительным сроком службы, так как структура их сепараторов претерпевает значительные изменения, что приводит к улучшению условий проникновения кислорода к отрицательному электроду.

Эксплуатация таких батарей требует особенно тщательного контроля их параметров. При заряде батарей на зарядной станции можно обнаружить характерные признаки возможного возникновения в аккумуляторах процесса теплового разгона, а именно:

- снижение напряжения на аккумуляторах в процессе заряда после начала газовой выделения;

- повышенный (до температуры более +40 °С) разогрев аккумуляторов. Признаки теплового разгона батарей можно обнаружить и в полете, периодически (через 30-40 мин.) контролируя ток заряда по бортовому амперметру. Если ток заряда одной батареи больше 30 А, то батарею с повышенным током заряда следует отключить от бортовой сети. После окончания полета ее необходимо отправить на проведение внеочередного регламента.

Во всех руководствах по эксплуатации самолетов и техническому обслуживанию батарей [19-24] обязательно говорится о возможности ТР аккумуляторных батарей и отмеченных выше мерах профилактики и предупреждения ТР, так как ТР являлся причиной ряда катастроф в авиации [25-27].

В статье [28] исследуется работа НК аккумуляторов в интервале температур -30 - +55 °С. Отмечено, что для батарей находящихся в резерве, особенно при высоких температурах, необходимо принимать меры для предотвращения ТР. В работе [29] предлагается использовать интеллектуальный блок питания, электроника которого контролирует температуру и силу тока, что полностью исключает возможность ТР.

Несмотря на то, что процесс ТР изучен недостаточно, предложено довольно много патентов на устройства и способы по предотвращению ТР в различных аккумуляторах [30-40]. Устройство [30] содержит внутри аккумулятора слой из электропроводящего материала с термозависимым сопротивлением. При работе ХИТ контролируется температура с целью исключения режима ТР.

В устройстве [31] при увеличении температуры электродов аккумулятора выше 70-80 °С сигнализатор выдает сигнал об аварийном состоянии. Для предотвращения ТР, температура контролируется также и в устройствах [32-40]. В устройствах [41-43] контролируется ток заряда. В случае начала ТР ток начинает резко возрастать. Устройства фиксируют это возрастание и отключают процесс заряда. В устройстве [44] контролируется внутреннее сопротивление (импеданс). В случае начала ТР внутреннее сопротивление резко падает. Устройство фиксирует это уменьшение сопротивления, и отключают процесс заряда. В патенте [45] предлагается новый электролит, предотвращающий ТР. В патентах [46, 47] предлагается использовать новые микропористые мембраны, препятствующие пробою и предотвращающие ТР. Предлагаются также всевозможные системы охлаждения для борьбы с ТР, менее плотная упаковка аккумуляторов [48] и системы отвода тепла [49]. Чтобы исключить большие импульсы токов, способствующих началу теплового разгона, предлагается параллельно с аккумулятором подключать суперконденсатор [50]. При эксплуатации батареи степень заряда различных аккумуляторов в батарее может быть различна, это может привести к сильному перезаряду отдельных аккумуляторов и возникновению теплового разгона. Для балансировки аккумуляторов в батарее с целью борьбы с тепловым

разгоном предлагается ряд устройств [51-53]. В устройствах [54, 55] контролируется напряжение на клеммах аккумулятора. В случае начала теплового разгона напряжение резко падает. Для герметичных аккумуляторов предложено ряд устройств [56, 57] контролирующего давление с целью борьбы с ТР. При значительном увеличении давления интенсифицируется процесс рекомбинации кислорода и увеличивается вероятность наступления ТР.

В работах [58-65] рассматривался тепловой разгон в аккумуляторе НКБН-25-УЗ. Показано, что в результате теплового разгона из аккумулятора выходит большое количество водорода.

1.3. Тепловой разгон в никель-металлогидридных и никель-водородных аккумуляторах

Совсем немного работ по исследованию теплового разгона в никель-металлогидридных и никель-водородных аккумуляторах, хотя, несомненно, такая возможность упоминается в целой серии работ [21, 66]. В работе [8] возможность теплового разгона в никель-металлогидридных аккумуляторах объясняется следующим образом. В конце заряда (в случае заряда при постоянном напряжении) происходит увеличение тока заряда, который пропорционален разности между напряжением электропитания и напряжением аккумулятора, а напряжение аккумулятора в конце заряда уменьшается из-за повышения температуры. Кроме того, если один или более аккумуляторов в батарее закорачиваются, зарядный ток может стать избыточным. Поэтому никель-металлогидридные аккумуляторы не рекомендуется заряжать при постоянном напряжении, так как в этом случае может произойти тепловой разгон.

Причина теплового разгона в никель-водородных аккумуляторах там же объясняется следующим образом. Перезаряд током ($1,5-2,0C_{\text{ном}}$) большим, чем указано в сопровождающей технической документации приводит к интенсивному тепловыделению, деформации и разрушению сепаратора, возникновению коротких замыканий, что в свою очередь, ускоряет разогрев аккумулятора и приводит к тепловому разгону. Интенсивное выделение кислорода может привести к затоплению электролитом гидрофильного водородного электрода, ухудшению поглощения на нем кислорода и накоплению в аккумуляторе опасной кислородно-водородной смеси, которая при инициировании может привести к взрыву. Для предотвращения этой ситуации нормированный ток заряда не должен превышать $0,5C_{\text{ном}}$, а система теплоотвода должна обеспечивать температуру аккумулятора не выше $60-70^{\circ}\text{C}$. Для аккумуляторов с гидрофобными электродами такая ситуация маловероятна из-за большой скорости поглощения кислорода и устойчивости таких электродов к затоплению.

Если водородный цикл при перезаряде не реализуется, то на водородном элементе возможно выделение кислорода. При последующем заряде этот кислород будет ионизироваться с выделением тепла, что может инициировать тепловой разгон и взрыв кислородно-водородной смеси. Для исключения такой ситуации водородный электрод должен иметь запас по емкости, по сравнению с емкостью ОНЭ, что осуществляется введением дополнительного количества водорода перед герметизацией аккумулятора. Кроме того, аккумулятор должен быть снабжен средством контроля напряжения.

В работе [67] проведены расчеты орбитального температурного режима работы металл-гидридной аккумуляторной батареи 28НВ-10, представляющей основу космической энергетической установки. Для заданного профиля токовой нагрузки батареи найдены допустимые значения радиационной поверхности радиатора. Теоретически показано, что при найденных значениях параметров системы охлаждения обеспечивается устойчивый (без «теплового разгона» и без образования льда) температурный режим функционирования батареи 28НВ-10.

В работе [68] представлен никель-водородный аккумулятор корпорации Rayovac и контролируемый режим заряда батареи, использующий концепцию интегрального выключателя давления, что полностью исключает тепловой разгон. Обоснована возможность заряда батареи за несколько минут. Причем предложенный режим заряда продлевает срок службы аккумулятора.

В работах [69, 70] проведены температурные исследования работы никель-металлогидридных батарей. Найдены предельно допустимые температуры и плотности токов заряда. Выполнены импедансные измерения тепловых эффектов.

1.4. Тепловой разгон в свинцово-кислотных аккумуляторах

В течение больше чем столетия, свинцово-кислотные аккумуляторы, с затопленными электродами были стандартными источниками для резервного питания в телекоммуникационной промышленности. Однако, в течение последних десятилетий, разработана вентильно-стабилизированная свинцово-кислотная батарея (VRLA), так как пользователи требуют большей удельной энергетической мощности в виду того, что устройства становятся все более малыми и, следовательно, надо иметь большие мощности в более малых объемах устройств. Техника VRLA явилась также результатом требований пользователей на техническое обслуживание батарей – минимальное внимание к ней и безопасность в использовании во включенных телекамерах и других приборах офиса.

В настоящее время существуют, два типа VRLA батарей с низкими эксплуатационными расходами: батарея с поглощающим сепаратором из

стекловаты (AGM) и батарея с гелиевым электролитом (GEL).

В стандартных свинцово-кислотных батареях с затопленными электродами, согласно литературным данным, теплового разгона не бывает. Так как при перезаряде водород и кислород, выделяемый на пластинах, свободно выходит из аккумулятора, кроме того, из-за большого объема электролита и больших расстояний между пластинами они не сильно разогреваются в процессе перезаряда.

Совсем другое дело батареи VRLA с плотной упаковкой электродов. Обзор работ по тепловому разгону в батареях VRLA дан в статье [71]. Причина теплового разгона в данной статье описывается следующим образом.

Тепловой разгон происходит в результате "порочного круга" создаваемого выделяемой теплотой, когда батарея и зарядное устройство реагируют друг на друга. В типичной зарядной установке, когда температура повышается, напряжение на батарее понижается. Когда напряжение понижается, зарядное устройство естественно увеличивает ток заряда, что в свою очередь приводит к повышению температуры и т.д. Таким образом, зарядное устройство продолжает качать все более высокий ток в батарею, заставляя ее еще сильнее нагреваться.

Тем не менее, сегодняшние блоки питания энергообъектов все более и более оборудуются VRLA батареями. Хотя конструкции современных батарей VRLA значительно усовершенствованы по сравнению с их предшественниками, тем не менее, и современные VRLA батареи склонны к тепловому разгону. В случае теплового разгона увеличивается температура батареи и ток перезаряда. Таким образом, батарея генерирует теплоту быстрее, чем она может рассеять ее. Это может вызвать оплавление или разрыв корпуса, и даже взрыв аккумулятора. Кроме аппаратных повреждений, тепловой разгон может также произвести к выделению ядовитых веществ в опасных количествах, таких как сульфид водорода и диоксид серы.

По мнению автора в беспроводной коммуникационной среде, короткие замыкания аккумуляторов в батарее – главная причина порождения теплового разгона, так как при замыкании одной ячейки в батарее напряжение заряда на оставшихся сильно возрастает. Короткие замыкания аккумуляторов происходят главным образом из-за неполадок в зарядных устройствах. Однако они могут быть следствием неправильной установки батареи или, менее часто, за счет дефектов аккумулятора. В связи с этим у батареи обязательно должна быть температурная компенсация. Как только температура батареи станет критической, компенсатор не будет позволять току в дальнейшем возрастать.

С возрастом батареи, ее электроды увеличиваются в размере, изменяя расстояние между ними. В случае недостаточного интервала между электродами, батарея имеет тенденцию к нагреванию. Процесс старения ускоряется с возрастанием температуры эксплуатации. Все это способствует тепловому разгону.

В работе отмечены следующие основные причины теплового разгона:

1. Высоко зарядное напряжение.
2. Неограниченный или очень высокий предел тока заряда.
3. Высокий ток эксплуатации батареи.
4. Высокая температура среды.
5. Непроветриваемый корпус батареи.
6. Батарейные или системные отказы, приводящие к вышеупомянутым условиям.
7. Превышение срока службы.

В результате предлагаются следующие меры для предотвращения теплового разгона:

1. Использовать при заряде только рекомендованное изготовителем аккумулятора напряжение заряда, связанное с текущей температурой аккумулятора, которое обязательно должно включать температурную компенсацию зарядного напряжения.

2. Ограничение начального зарядного тока, совместимое с требуемым временем разряда и ожидаемой глубиной разряда.

3. Разумная температура среды для батареи. Интервалы между аккумуляторами в батарее минимум в 0,5-дюймов и адекватная вентиляция.

4. Наличие системы контроля температуры батареи во время заряда и отсоединение батареи, в случае недопустимого поднятия температуры.

5. Наличие схемы обнаружения неисправностей заземления и обязательной установки аккумуляторов на изолированную поверхность.

6. Наличие системы газового контроля и сигнализации (чувствительной к водороду и к сульфиду водорода) которые могут получаться в процессе теплового разгона.

В работе также отмечается, что слухи о тепловом разгоне, сильно преувеличены. Статистические исследования среди продавцов, реализующих данные аккумуляторы, показали, что большинство из них вообще никогда не встречалось с этим явлением. По мнению Боба Виттеманна, из компании C&D Technologies эта проблема больше комплектации батарей, а не их конструкции. Он говорит, что большинство энергообъектов имеет хороший конструкторский дизайн и вполне достаточную вентиляцию. Однако новые энергообъекты иногда размещаются в корпусах, в которых они находятся при температурах от 140 до 160 градусов без вентиляции, что способствует тепловому разгону.

В работе [72] дается подробный анализ конструктивных особенностей батарей VRLA и их сравнение с традиционными свинцово-кислотными батареями. Основное отличие батарей VRLA в плотной упаковке электродов, что позволяет выделившемуся на плюсе кислороду диффундировать через сепаратор к отрицательному электроду и восстанавливаться на нем до воды. В аккумуляторах первого типа (AGM) это происходит через поры стекловаты. В аккумуляторах второго типа, гель создается добавлением кремнезема.

При высыхании геля формируются трещины, через которые и проникает кислород. Рекомбинация кислорода приводит к уменьшению потери воды (обычно рекомбинация на 95-99 %), но с другой стороны при этом выделяется дополнительная теплота, что способствует тепловому разгону.

В работе предлагается снабдить батарею VRLA катализатором. Использование катализаторов весьма обычно в Европе. Катализатор повторно рекомбинирует кислород и водород, и регенерирует воду, потерянную при электролизе. Одним из положительных следствий введения катализатора является уменьшение вероятности теплового разгона. Так как при этом ток, текущий через батарею меньше, следовательно, меньше внутренний обогрев и меньше вероятность теплового разгона. Там же отмечено, что температурная компенсация и четкая обратная связь уменьшают эффекты: высоких температур, избыточного газовыделения и ТР.

В работе [73] отмечено, что предприняты многолетние усилия, чтобы увеличить срок службы свинцово-кислотных батарей с регулируемым клапаном. Там же указано, что одна из основных причин сокращения срока службы данных батарей является их перезаряд, который приводит к чрезмерно высокой температуре в батарее и возможно к тепловому разгону. Когда батарея достигает конца заряда, энергия, подаваемая на батарею, больше не используется в реакции заряда, и эта дополнительная энергия выделяется как тепло внутри батареи. Современная технология контроля обязана управлять зарядом батареи и предотвращать выход батареи на тепловой разгон. В этой статье обсуждается стратегия заряда VRLA батарей для резервного применения. Прерывистый заряд уменьшает перезаряд. Режим заряда, используемый в прерывистом заряде должен гарантировать полное исключение перезаряда батареи. Эта статья описывает новый эффективный метод заряда батарей с использованием метода прерывистого заряда. Результаты лабораторных испытаний подтверждают эффективность предложенного режима заряда.

В работе [74] отмечено, что тепловой разгон обычно определяется как увеличение тока заряда, вследствие увеличения температуры аккумулятора при постоянном напряжении заряда. Если оставить этот процесс без контроля, то токи могут достигнуть очень больших значений и, в конечном счете, привести к разрушению аккумулятора. Но это определение не объясняет, почему все аккумуляторы батареи, заряжаемые при постоянном напряжении, не идут на тепловой разгон. Цель отмеченной статьи, по мнению авторов, состоит в том, чтобы исследовать и объяснить причину перехода от нормального устойчивого поведения к тепловому разгону.

В работе исследовалась серия батарей свинцово-кислотных аккумуляторов с регулируемым клапаном имеющая параметры 6 В, 100 А*ч. Данные батареи заряжались при постоянном напряжении до 2,65 В на аккумулятор при этом в течении теплового разгона измерялись токи, температура и величина газовыделения. Из этих результатов, было сделано заключение, что

разрушение сепаратора, является основной причиной, которая приводит к тепловому разгону. Это заключение было подтверждено другими данными, а именно эффектом насыщения сопротивления, при нормально текущем режиме и исследованием переноса газа в сепараторах VRLA. В результате была разработана модель частично насыщенного сепаратора, чтобы объяснить наблюдаемый режим теплового разгона. Данная модель использовалась, чтобы найти возможные усовершенствования в строении сепаратора, которые уменьшали бы вероятность теплового разгона.

В работе [75] критикуется использование термина сульфатация для объяснения причин отказа в свинцово-кислотных батареях. По мнению авторов, термин сульфатация – остаточный, он родился на ранних стадиях изучения данных батарей. В настоящее время установлено много причин отказа батарей, включая и тепловой разгон. В работе предложены, механистические модели необходимые для понимания этих процессов. Очевидно, что чем лучше модель, тем лучше уровень понимания явлений в свинцово-кислотных аккумуляторах.

В работе [76] отмечено, что обычно используемое гелеобразующее средство, коллоидальная двуокись кремния, имеет много недостатков, типа, загрязнение производственных условий, особенно в течение перемешивания пасты, а также оно имеет довольно длительное время гелеобразования, если не используется при очень высоких концентрациях. Поэтому, есть потребность в новом гелеобразующем средстве для сернокислого электролита в батареях (GEL) VRLA. Кремнистые золи могут обеспечить решение всех этих задач и, кроме того, по более низкой стоимости. Модернизированные батареи, по мнению авторов, имеют ряд преимуществ. А именно: высокую текущую производительность; хорошую надежность при циклировании глубоким разрядом; хорошую удельная мощность; невосприимчивость к перезаряду; сопротивление к тепловому разгону; отсутствие дозаправки водой в течение всего срока службы; длинный срок службы; широкую рабочую область температур; жесткий дизайн корпуса; низкую цену в ватт-часа; высокую объемную энергетическую плотность; низкий саморазряд; высокую весовую энергетическую плотность; экологическую безопасность.

В работе [77] анализируется работа батареи VRLA в необслуживаемых точках коммуникационных сетей, и предлагаются меры для предотвращения теплового разгона. Для этого VRLA батарея должна быть оборудована системой температурной коррекции. Она может быть встроена в выпрямитель или на отдельной панели. Система должна иметь множество чувствительных элементов, соединенных, по крайней мере, с одним аккумулятором в батарее. Когда внутренняя температура батареи достигает $+30^{\circ}\text{C}$, выходное напряжение выпрямителя должно понижаться. Как правило, в 48 вольтовых блоках питания (24 аккумулятора), напряжение заряда на выпрямителе должно понижаться на 100 милливольт при возрастании температуры на один градус Цельсия. Если установка заряжает напряжением 2,25 В на аккумуля

мулятор то на всю батарею нужно 54 вольта, когда температура батареи достигает $+40^{\circ}\text{C}$, напряжение заряда должно быть 53 В ($100\text{ мВ} \cdot 10^{\circ}\text{C} = 1,0\text{ В}$). Этот расчет применяется, пока внутренняя температура не достигнет $+57^{\circ}\text{C}$. В этой точке, если внутренняя температура батареи продолжает увеличиваться, батарея должна быть отключена от устройства заряда, в противном случае возможен тепловой разгон. Температурная компенсация, продлевает срок службы батареи и препятствует тепловому разгону.

В работе [78] отмечено, что основной причиной выхода батареи на тепловой разгон является выход из строя одного аккумулятора батареи или высокая температура рабочей среды. В первом случае на оставшиеся рабочие аккумуляторы батареи подается напряжение больше обычного, что и приводит к тепловому разгону и разрушению батареи. В высокотемпературных условиях работы, применение регулятора напряжения предохраняет батарею от теплового разгона. Силовые установки, оборудованные регулятором напряжения используют температурную компенсацию, то есть уменьшают напряжение на заряжаемой VRLA батарее, в случае перегрева батареи выше экспериментально установленного уровня. Используемая интеллектуальная энергосистема дистанционного мониторинга предоставляет технику информацию, которая позволяет решить, выключить ли выпрямитель или принять другое корректирующее воздействие. Тем временем, регулирующее устройство ограничивает текущий ток и уменьшает напряжение, чтобы исключить угрозу теплового разгона.

В тяжелых условиях особенно в пустынях или в горячих окружающих средах, например в неветилируемых шкафах или в случае резкого пропадающего сетевого напряжения, когда VRLAs батарея подвергается разряду большим током, внутренняя температура, может увеличиться до критических значений и батарея может пойти на тепловой разгон [79]. При этом происходит выделение водорода и других газов, расплавление корпуса и взрыв.

"Я вызываюсь четыре или пять раз в год из-за взрыва VRLA батарей"-говорит Франк Ваккаро, президент консультирующей фирмы по силовым и телекоммуникационным батареям (Parsippany, N.J.-based Frank Vaccaro & Associates). В одном случае, передняя часть шкафа содержащего батареи была отброшена на 250 футов из-за взрыва. Самая большая проблема, связанная с этими батареями есть их нестабильность при высоких температурах, говорит Ваккаро. Выше 50°C , батарея не безопасна. При увеличении температуры окружающей среды на 9°C , срок службы батареи сокращается на половину, то есть реальный срок службы будет не 10 лет, как обычно, а в два раза меньше. Длительные промежутки резервного питания, накладывают большие требования на VRLAs батареи и могут увеличить вероятность теплового разгона, дегидратации и сокращения срока службы.

Решение многих проблем эксплуатации VRLA батарей автором видится в разработке новых систем интеллектуального управления, блокирующих тепловой разгон.

В работе [80] приводится сравнительный анализ батарей VRLA различных фирм многие, из которых оборудованы различными устройствами для предотвращения теплового разгона. Там же отмечено, что потребности эксплуатации накладывают все более жесткие условия на энергетическое оборудование, и тепловое управление батареями, становится ключевым моментом этого оборудования. Ряд компаний предлагают различные системы раннего обнаружения теплового разгона, а также дополнительные модули для работы при 60 °С, 70 °С и 80 °С.

В работе [81] рассматривается компенсирующее устройство для предотвращения теплового разгона основанное на понижении напряжения заряда в случае разогрева батареи, и прерывании процесса заряда при переходе критических значений температур.

Довольно подробно вопросы теплового разгона VRLA батарей рассмотрены в работе [82]. Расширение телекоммуникационных сетей требует, создания цепей с распределенными параметрами, которые требуют наличия батарей в жестких условиях окружающей среды, а это может вызвать тепловой разгон, который может привести к взрыву водорода и расплавлению батареи, что является очевидной угрозой неразрывности телекоммуникационного обслуживания. Однако, жесткого температурного управления обычно достаточно, чтобы предотвратить тепловой разгон.

При высоких температурах или напряжениях заряда, количество выделенной теплоты увеличивается. Это еще не означает что батарея в беде. Если батарея может рассеять всю внутренне сгенерированную теплоту, то устройство находится в тепловом равновесии с окружающей средой.

К сожалению, возможны условия, в которых батарея больше не может рассеять всю теплоту. Когда это произойдет, внутренняя температура батареи повысится, что приведет еще к более высокому току заряда. Это продолжится, до тех пор, пока выпрямитель дает ток или пока батарея не выйдет из строя. Тепловой разгон не ограничен VRLA батареями. Он может также произойти в других батареях. Рекомбинационная особенность VRLA батарей по внутреннему кислородному циклу, также вносит свой вклад в ее чувствительность к тепловому разгону. Неправильно думать, что тепловой разгон может произойти только при высоких температурах окружающей среды. Он также может произойти при низких температурах, если напряжение заряда достаточно высоко.

Тепловой разгон в батареях с водным электролитом, обычно сопровождается выделением водорода, что может привести к гремучей смеси водорода/кислорода и взрыву. Высокие температуры в батарее в течение теплового разгона также могут генерировать ядовитые и коррозионные газы (типа сероводорода и двуокиси серы). Эти газы, выпущенные в окружающую среду, не только разрушают оборудование, но также и создают опасность для здоровья обслуживающего персонала.

Чувствительность батареи к ТР является функцией двух параметров:

напряжения приложенного к ячейке и температуры батареи. Чем выше эти параметры, тем более вероятно, что батарея подвергнется ТР. Увеличенное напряжение на ячейке может быть следствием дефекта или неправильной работы выпрямителя или короткого замыкания одного аккумулятора в батарее.

Высокая температура батареи обычно вызывается окружающей средой. То есть внешней температурой, солнечной нагрузкой, внутренними источниками теплоты, типа выпрямителей, системой теплового управления. Отказ в системе теплового управления может привести к значительному увеличению температуры.

Тепловой разгон может быть обнаружен на ранних стадиях. Разность между температурой батареи и температурой окружающей среды, является достаточным параметром, чтобы обнаружить начало теплового разгона. При этом экспериментально надо установить порог разности температур для начала теплового разгона. Когда разность температур пересекает заданный порог (например, 15°C), система блокирования должна срабатывать.

Поскольку тепловой разгон может иметь много различных причин, реакция контролирующей системы основанной на анализе причин, может быть различной, при этом желательно, чтобы коррекция была без потери управляемости объекта. Однако, часто, единственным безопасным способом блокирования теплового разгона является отсоединение батареи от всех источников электропитания: выпрямителя и других батарей и переход на запасную батарею. Отключение батареи не решение проблемы. Фактические причины каждого теплового разгона должны быть исследованы отдельно. Методики, моделирования работы сети и батарей в ее составе являются одними из условий тепловой безопасности системы в целом. В настоящее время основным критерием блокирования батарей от теплового разгона является контроль параметров температура/напряжение.

Однако данный критерий дает ограниченную информацию. Он не говорит, сколько теплоты и какое напряжение нужно, чтобы батарея пошла на ТР. Точно так же, если тепловой разгон произошел, единственная информация, которую можно получить это то, что данная батарея не была термически безопасной при данных условиях. Это эмпирический подход. В данном подходе для установки критических условий теплового разгона необходимо длительное время для сбора информации, с большого количества батарей. Автор проводил лабораторные испытания, изменяя напряжение заряда в различных экспериментах до тех пор, пока батарея не пошла на тепловой разгон, при определенной температуре окружающей среды. Причем эксперименты повторялись при различных температурах внешней среды, от самой низкой до самой высокой, которая возможна. В результате получилась таблица критериев (в плане напряжение-температура), приводящих к тепловому разгону. Полученные критерии более надежны, чем просто эмпирические данные.

В работе [83] указывается, что в свинцово-кислотных батареях с затопленными электродами электролит выступает как хладагент, и препятствует перегреву батареи. В батареях VRLA электроды не находятся в жидком электролите, поэтому если ток превышает некоторое значение, температура батареи увеличивается. Увеличение температуры приводит к увеличению тока, что опять увеличивает температуру и т.д. это и есть тепловой разгон. Согласно приведенным данным между увеличением тока заряда и началом теплового разгона батареи в телекоммуникационной сети проходит – от одного до четырех месяцев. Поэтому, текущий ток – важный параметр, контроля состояния VRLA батарей.

Другим параметром, влияющим на разогрев батареи, является слабопульсирующий ток, который является побочным продуктом преобразования переменного тока в системе цифрового управления выпрямительной схемой зарядного устройства. Как и с текущим током, увеличение слабопульсирующего тока, больше чем на 5 А для аккумуляторной батареи емкости 100 ампер-часов (5 %) приводит к критическому увеличению температуры и сокращению срока службы аккумулятора. Таким образом, контроль слабопульсирующего тока гарантирует нормальную работу зарядного устройства, и отсутствие теплового разгона батареи.

В работе [84] исследовано поведение герметизированных свинцовых аккумуляторов в экстремальных условиях эксплуатации: аварийное разрушение бака и связанная с этим разгерметизация; перезаряд аккумулятора и выход его в тепловой разгон; переплюсовка аккумулятора. Показано, что при значительном разрушении бака работоспособность аккумулятора сохраняется на уровне 80 % от емкости в течение первых 25 циклов. В случае перезаряда реализуются механизмы блокировки, которые исключают аварийные ситуации. Переплюсовка так же не создает аварийных условий. Полученные результаты говорят о высокой степени безопасности герметизированных свинцовых аккумуляторов в процессе их эксплуатации.

В работе [85] обсуждаются вопросы повышения ресурса работы батареи с вентиляционным клапаном. Отмечается, что введение внутрь батареи катализатора рекомбинации выделяющихся газов позволяет улучшить ее эксплуатационные и ресурсные характеристики. Это связано с тем, что использование катализатора в батарее снижает вторичное выделение водорода на отрицательных пластинах, уменьшает поляризацию и коррозию положительных пластин, снижает газовыделение, а также уменьшает внутреннее тепловыделение и вероятность теплового разгона.

В целой серии работ [86-92] подробно исследуется кислородный цикл как одна из причин разогрева аккумуляторов. Показано, что пробой сепаратора может привести к сильному местному разогреву и тепловому разгону.

В работе [93] исследованы различные тепловые эффекты в аккумуляторах и их влияние на возникновения теплового разгона. В работах [94-96] исследуется состав активных масс в электродах и его влияние на тепловой

разгон. Показано необходимость использовать чистый (рафинированный) свинец, что уменьшает саморазряд и вероятность теплового разгона. В работах [97, 98] анализируется применение VRLA батарей в телекоммуникации. Показано необходимость применения средств контроля от перегрева аккумуляторов для предотвращения теплового разгона. В работах [99, 100] показано, что применение пульсирующего тока при заряде уменьшает вероятность теплового разгона.

В целом ряде технических описаний и инструкций по эксплуатации свинцово-кислотных батарей [101-106] рассматривается тепловой разгон, и даются стандартные рекомендации как его избежать, в частности везде указывается о необходимости температурной компенсации при заряде.

Предложено множество патентов [107-119] на устройства контроля за возможностью возникновения теплового разгона в процессе заряда VRLA батарей. В данных устройствах контролируется температура, ток заряда иногда напряжение на клеммах аккумулятора. Одной из причин возникновения теплового разгона считается пробой сепаратора и интенсивное восстановление кислорода в данном месте. Поэтому предложено ряд патентов [120, 121] улучшающих характеристики сепараторов. Для аккумуляторов VRLA также предложено устройство [122] балансировки аккумуляторов в батарее, и устройство для параллельного подключения суперконденсатора, который сглаживает импульсы тока в аккумуляторе [123], что уменьшает вероятность теплового разгона.

1.5. Тепловой разгон в литиевых, литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторах

Тепловой разгон в литиевых аккумуляторах изучен значительно лучше, чем в аккумуляторах других систем. По-видимому, по тому, что данные аккумуляторы в настоящее время являются наиболее перспективными для массового как бытового, так и специального применения в силу их хороших удельных характеристик. Внешне в литиевых аккумуляторах тепловой разгон протекает, так же как и в аккумуляторах других систем, то есть при перезаряде аккумулятора при постоянном напряжении и его разогреве до определенной температуры начинается неуправляемый самоускоряющийся разогрев, сопровождающийся горением, взрывом, дымом и т.д. Однако основным источником энергии в данном случае, по мнению многих авторов, является не внешнее зарядное устройство, а экзотермическая реакция взаимодействия материала электродов с электролитом. Внешнее устройство только разогревает аккумулятор до критической температуры. В связи с этим, для борьбы с тепловым разгоном в данных аккумуляторах используются следующие методы:

1. Применение интеллектуальных систем контроля за процессом заряда и разряда, чтобы исключить возможность перезаряда или переразряда.

2. Использование новых не пожароопасных электролитов или добавок в электролиты.

3. Использование новых материалов для электродов, особенно отрицательного электрода.

В работе [124] отмечено, что большое внимание к проблеме теплового разгона и вообще безопасности литиевых аккумуляторов было обращено после пожаров в 1995 и 1998 годах на заводах компаний Sony и Matsushita, а также ряда взрывов аккумуляторов у потребителей. Авторы отмечают, что использование электронных контролирующих устройств не решает проблему в корне, а только блокирует ее. Поэтому они предлагают свой новый пожаробезопасный электролит без ухудшения других его свойств. Электролит состоит из пяти компонент, включающий фосфористый пирокарбонат и литиевую соль. Именно фосфористое изолирующее основание обеспечивает невоспламеняемость. Кроме того, аккумулятор с данным электролитом был подвергнут испытанию в калориметре, чтобы проверить воспламеняемость и возможность теплового разгона. Калориметрические испытания показали, что новый электролит, показывает максимальный саморазогревающийся коэффициент только $0,38 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при $178 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Напротив, коммерческий электролит, проверенный как часть программы имеет намного большую экзотерму, с максимальным саморазогревающимся коэффициентом $1,76 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при $191 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

В работе [125] была подробно изучена реакция перезаряда, используя $650 \text{ mA}\cdot\text{ч}$ призматическую герметичную литий-ионную батарею с LiCoO_2 катодом, углерод графитным анодом и этилен-карбонатным/этил метил карбонатным/(EC/ EMC) электролитом. Установлено, что в реакции перезаряда выделяется серия различных газов (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4). Количество газа, в особенности CO_2 , увеличивалось с увеличением температуры батареи и особенно быстро в конце перезаряда. Экзотермическая реакция окисления электролита начиналась при температуре выше $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего температура батареи начинала возрастать очень быстро. Отдельные испытания по перезаряду анодов, из данного аккумулятора привели к тепловому разгону. Напротив, перезаряд катодов, проведенный тем же самым способом, показал отсутствие теплового разгона. Реакция теплового разгона в течение перезаряда была вызвана сильной экзотермической реакцией между перезаряженным анодом (осажденный литий) и растворителем электролита при высокой температуре. То есть быстрой экзотермической реакцией дегидратации катода и электролита.

В работе [126] предложена модель литиевой батареи для того, чтобы проанализировать зарядно-разрядные характеристики и увеличение температуры батареи в случае внутреннего короткого замыкания. Там же дается объяснение экспериментальным результатам испытаний прокола иглой, а

также обсуждается зависимость структурных свойств батареи с точки зрения оптимального баланса между плотностью энергии и безопасностью. В частности показано, что тепловой разгон в испытаниях прокола иглой определяется общей суммой Джоулевой теплоты, произведенной батареей из-за внутреннего короткого замыкания.

В работе [127] использовалась система (MRSST), чтобы изучить тепловую стабильность электролитов для литий-ионных батарей. Получены важные данные для понимания теплового поведения литий-ионных батарей (данные о равновесии жидкость-пар, теплоемкости, испарении, параметров реакции, теплоты реакции). Используя MRSST, была проанализирована тепловая стабильность электролитов EMC и EC. Результаты показали, что электролит EMC теплоустойчив до 320 °C, в то время как электролит EC разлагается при 263 °C генерируя газы типа CO₂, O₂, и H₂. Кроме того, исследовалось влияние кислорода на тепловую стабильность EMC. Найдено, что EMC термически разлагается в присутствии O₂ в интервале между 220 и 235 °C генерируя неконденсируемые газы типа CO₂.

В работе [128], представлен набор тепловых экспериментальных характеристик заряженной призматической литий-ион-полимерной батареи (PLB) в сравнении с таковыми характеристиками для литий-ионной батареи (LIB). Эти батареи в различном состоянии заряда были проверены в скоростном калориметре (ARC), чтобы определить температуру начала теплового разгона. При этом контролировался импеданс (в 1 кГц) и напряжение разомкнутой цепи как функции температуры. Увеличение импеданса было в пределах от 133 °C, до разрушения полиэтиленового сепаратора. Выше 140 °C, напряжение разомкнутой цепи опускалось до нуля, указывая на внутреннее короткое замыкание вследствие расплавления сепаратора.

В работе [129], приведены результаты экспериментальных исследований по неправильному обращению с литий-ионным аккумулятором, и дано моделирование его работы. В результате выбран возможный набор экзотермических реакций и получены оценки, тепловыделения для каждой реакции. Использование этого набора реакций, наряду с оценками кинетических параметров и конструкции батареи, позволило построить модель для анализа поведения батареи в случае нагревания, короткого замыкания, перезаряда, прокалывания гвоздем, давления. Модель также показала, что фторирующее связующее вещество, играет относительно незначительную роль в тепловом разгоне.

В работе [130], исследовались макеты элементов ER14S изготовленные на АО «Элиак». Измерение давления осуществлялось с помощью датчика давления МД-40КС. Температура измерялась термодатчиками ТМ 006А-03, прижатыми к наружной стороне корпуса макета. Испытания проводили через 3 ч после заливки электролитом. Разряд велся до конечного напряжения 2,6 В. Эксперименты показали, что макеты работоспособны при комнатной температуре до токов разряда в 10 А. Напряжение элементов при токах раз-

ряда до 8 А выше 3 В. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в исследованном интервале токов и температур окружающей среды не происходит теплового разгона и обеспечивается безопасная эксплуатация элементов.

При исследовании и разработке литиевых аккумуляторов одной из основных проблем является обеспечение безопасности эксплуатации. Для предотвращения теплового разгона аккумуляторов при внутреннем коротком замыкании в работе [131] используется сепаратор из пористой полимерной пленки. Указанный сепаратор предотвращает прямой контакт электродов, а также обеспечивает отключение тока, когда температура аккумулятора превышает точку его плавления. Выключающее поведение сепаратора исследовалось методами импедансных измерений и термического анализа. Установлено, что отключение тока зависит от электролита, находящегося в порах сепаратора.

Системный подход к пониманию основных принципов безопасной работы литий-ионных батарей был предпринят в работе [132]. Во-первых, в работе представлены экспериментальные тепловые характеристики заряженных призматических литий-ион-полимерных (PLBs) батарей. Эти батареи, в различных состояниях нагрузки, были испытаны внутри калориметра с ускоренной оценкой (ARC), чтобы определить температуру начала теплового разгона. Кроме того, электроды этих батарей исследовались при различных температурах, контролируя одновременно импеданс (в 1 кГц) и напряжение разомкнутой цепи (OCV) как функции температуры. Увеличение импеданса наблюдалось около 133 °С, соответствующего разрушению полиэтиленового сепаратора. Во-вторых, измерение импеданса было выполнено по широкому диапазону частот (вместо 1 кГц), когда батарея нагревалась от температуры окружающей среды в 130 °С. Конечные спектры импеданса были смоделированы, используя соответствующую эквивалентную схему. В результате было сделано заключение, что спектры импеданса, наблюдаемые при высокой частоте и низкой частоте, происходят из-за процессов, встречающихся в слоях анод/электролит и катод/электролит, соответственно. Энергия активации E была найдена в диапазонах 0,4-0,6 и 0,36-0,53 eV, для катодных и анодных процессов, соответственно. Кроме того, сделано предположение, что изменение в составе электролита – основной фактор, ответственный за повышение импеданса ячейки при высоких температурах.

В статье [133] сообщается о влиянии состава смешанного электролита и его компонент на емкость, отдаваемую при циклировании литий-метал-аморфной ячейки $V_2O_5-P_2O_5$ (95:5 в молярном отношении). Используемые растворители были этил карбонатом (EC), пропилен карбонатом (PC), 2-methyltetrahydrofuran (2MeTHF) и THF. $LiAsF_6$ использовался как раствор. Электролиты, исследованные в экспериментах, содержали троичные и четверичные смешанные системы. Цель работы состояла в том, чтобы получить электролит, который реализует более высокую емкость и/или более высо-

кую циклируемость, чем предварительно изученная троичная система ЕС:РС:2МеТНФ (15:70:15). Из всех электролитов, исследованных здесь, ЕС:РС:2МеТНФ (30:40:30 в объеме) троичная система показала лучшую работу батареи. Кроме того, температурные испытания были выполнены на АА-размере с ЕС:РС:2МеТНФ (30:40:30) электролитом с целью получить гарантии от теплового разгона.

Электрохимическая работа $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ катодов в ячейках литий-ион была исследована при статических и динамических условиях нагрузки в работе [134]. Данные нагрузки преобладают в электрических и гибридных транспортных средствах. Тепловые свойства этого катода были исследованы, используя дифференциально-сканирующую и ускоренную калориметрию. Ячейка, изготовленная с $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ катодом показала превосходную отдаваемую мощность и устойчивость к тепловому разгону.

Влияние состава электролита на циклируемость и безопасность работы ячейки с литиевым металлическим анодом, и аморфным катодом (а-) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ было исследовано в работе [135]. Ток разряда был 1000 мА а ток заряда 200 мА. Электролиты были этилен карбонат (ЕС)/ 2-methyltetrahydrofuran (2МеТНФ) и ЕС/пропилен (ПК)/2МеТНФ. Трехкомпонентный электролит, содержал 40-70 объемных процентов 2МеТНФ, чтобы обеспечить более высокую удельную проводимость. Растворенное вещество было $1,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ LiAsF_6 . Ячейки с ЕС/2МеТНФ (50:50) показали самый большой срок службы по циклируемости среди всех электролитов, исследованных в работе. Ячейки с ЕС/РС/2МеТНФ (15:45:40) имели самый большой срок службы среди трехкомпонентных смешанных растворителей. Ни свежие, ни циклированные ячейки с ЕС/РС/2МеТНФ (15:45:40) не дымились, и не загорались при 150 °С, и при коротком замыкании. Однако, свежая ячейка с ЕС/2МеТНФ (50:50) загорелась при 150 °С. Подводя итог циклирования и результатов критических испытаний можно сказать, что троичная система ЕС/РС/2МеТНФ (15:45:40), устойчива и имеет лучшие рабочие характеристики. Однако, для практического использования данных аккумуляторов, все еще требуются дополнительные исследования по безопасности и дальнейшее усовершенствование их конструкции.

В работе [136] исследован эффект умеренного окисления естественного графита (NG7), в реакции между полностью пропитанным литием графитовым анодом (Li_xC_6 , $x = 1,0\text{-}1,1$) и 1 м шестифтористым литием в этилен карбонате и диэтилен карбонате (1:2, v/v) с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (DSC). Найдено, что умеренное окисление графита подавило экзотермическую реакцию полностью литинированного анода с электролитом, наиболее вероятно в результате формирования более устойчивых и химически более стойких соединений в пленке. Разделение и удаление маленьких частиц графита с анода также способствовало подавлению этой реакции. Как показано с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии следующие параметры имеют существенное

влияние на развитие теплового разгона: медный коллектор, количество электролита, связующее вещество и другие параметры.

Использование невоспламеняющихся фторированных эфиров как электролитов для литиевых батарей было изучено в работе [137] на цилиндрической ячейки графит/LiCoO₂ в плане: воспламеняемости, ионной проводимости, циклируемости, срока службы и жесткого обращения. Смешивались соответствующие количества, метил nonafluorobutyl эфира (MFE) с соразвителем (например, этил метил карбонатом (EMC) и диэтил карбонатом (DEC)). Методом температурной вспышки в открытом тигле Cleaveland (JIS 2265) было показано, что смешанный раствор не имеет никакой точки вспышки, как было предварительно оценено. Ионная проводимость была исследована для различных электролитов, содержащих MFE с небольшим количеством литиевых солей, включая LiN[SO₂C₂F₅]₂ (LiBETI) и LiN[SO₂CF₃]₂ (LiTFSI). Свойства растворов электролитов содержащих MFE были исследованы методом ЯМР. Тепловой разгон не был обнаружен, а температура поверхности ячейки в испытаниях увеличилась незначительно, что означало, что нет необходимости в каких-либо защитах.

Ксилол был отобран и проверен как присадка в электролит для предотвращения перегрузки литий-ионных батарей [138]. Из кривых перегрузки, CV режима и SEM наблюдений ячейки в присутствии ксилола, было найдено, что присадка может полимеризоваться при высоком напряжении и сформировать плотный слой из полимерной пленки на катодной поверхности, который препятствует дальнейшему окислению материала катода и электролита и поэтому препятствует тепловому разгону.

Литий-ионные ячейки работают при напряжениях 3,5-4,5 В, которое находится далеко от термодинамической области устойчивости электролита. Поэтому надо ожидать понижение устойчивости электролита и анодную коррозию, что приводит к необратимой потере электроактивности электрода и электролита и таким образом сильно ухудшает рабочие характеристики ячейки. Чтобы минимизировать эти реакции, анод и компоненты электролита должны быть комбинированными, так чтобы побуждать продукты осаждения электролита формировать эффективную защитную пленку на поверхности раздела анода/электролит, которая бы препятствовала дальнейшим реакциям разложения электролита, но действовала бы как мембрана для литиевых катионов, то есть вела себя как поверхность раздела фаз (SEI).

В работе [139] исследуются важнейшие аспекты SEI. В частности исследуются различные формовочные присадки к электролиту и изменение активного анодного материала от углерода до литиевых сплавов. Особое внимание уделяется безопасности работы ячейки и возможности TP.

В работе [140] исследован сплав литий бор в некоторых неводных электролитах импедансным и гальваностатическим методами. Результаты сравнены с чистым литием в смысле устойчивости передачи заряда, обменной плотности тока и теплового разгона. Проанализирована возможность

замены лития сплавом литий бор.

В работе [141] роль винилкарбоната (VC) как тепловой присадки к электролиту в литий-ионных батареях изучена в двух аспектах: предохранение жидкого электролита и термической устойчивости поверхности раздела фаз (SEI) сформированной из VC на графитовых электродах при повышенных температурах. Спектры ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), указывают, что VC не может предохранить соль LiPF_6 от теплового распада. Однако, VC пленка достаточно устойчива, чтобы противостоять тепловому разгону. Было так же подтверждено, что VC может подавить образование резистивного LiF , и таким образом понизить граничное сопротивление.

В работе [142] сообщается о новом типе пленок для литиевых и литий-ионных батарей. Пленки изготовлены главным образом из щелочного углекислого кальция (CaCO_3) и малого количества полимерного соединения. Вследствие пористости и капиллярности, сложные пленки показывают превосходную смачиваемость с неводными жидкими электролитами. Как правило, сложные пленки, составленные из CaCO_3 и тефлона и увлажненные LiPF_6 растворенном в (EC) и (ЭМС) (30:70 % веса) показывают высокую ионную проводимость такую же, как в коммерческой мембране Celgard. Показано, что ячейки со сложной пленкой имеет лучшую циклируемость и менее склонна к тепловому разгону.

Литий ионная батарея стабилизирована ультратонкой защитной пленкой, толщиной 10-50 нанометра покрывающей оба электрода. В работе [143], искусственно моделируется состояние теплового разгона, которое возникает, если защитная пленка разрушена, что может случиться в батареях, достаточно большой величины, чтобы самостоятельно разогреться при работе, выше $80\text{ }^\circ\text{C}$. Найдено, что при этих условиях реакция электролита батареи с материалом незащищенного положительного электрода приводит к формированию ядовитых фторозамещенных органических веществ. Для маленьких элементов, используемых в сегодняшних переносных устройствах нет никакой опасности. Однако для больших литий-ионных батарей разрабатываемых в настоящее время эта химическая опасность должна быть принята во внимание. Отрицательный электрод данных батарей состоит из лития в графите, а положительный электрод содержит литий и переходной металл типа кобальта, никеля или марганца. Однако, при рабочем напряжении приблизительно 4 В, никакой электролит термодинамически не устойчив к любому электроду. Работа этих батарей, осуществляется благодаря образованию защитной пленки на электродах, которая гарантирует достаточную ионную проводимость и обеспечивает, изоляционную защиту электродов. Пленку производит комбинированный электролит этилен карбонат и LiPF_6 (LiBF_4). При температуре более чем $80\text{ }^\circ\text{C}$, ТР происходит спонтанно как результат разрыва этой защитной пленки.

Сегодняшние коммерческие батареи проверяются электронным контролем для каждой индивидуальной ячейки, кроме того, они снабжены само-

закупоривающимся разделителем из полиолефина, который предотвращает перегрев, и интенсивность отказов для данных батарей упала приблизительно до 0,3 на миллион. В настоящее время исследование ТР в основном сосредоточено на анализе возможности горения батареи и выделения фтористого водорода. 2-fluoroethanol является высоко токсической смесью (50 %-смертельная доза, LD50, для "мышей" – 0,1 мг*кг⁻¹). Хотя примера электрофильного фторирования, используя анионы, типа LiPF₆ не известно, в работе исследована эта возможность.

Этилен карбонат и LiPF₆ не формируют фторозамещенной органики, но она производится в избытке, когда присутствуют какой-либо из положительных электродных материалов (Li_xMO₂, где M – Co, Ni or Mn). Газовая хроматография и масс-спектрометрия указывают, что при этих условиях формируются вещества (FCH₂CH₂)₂O, LiF, летучий POF₃ (точка кипения, -39,7°C) и CO₂.

Условия, вызывающие фторирование легко могли бы произойти в больших батареях (весащий больше чем 500 г), типа тех, что предложены для использования в электрических транспортных средствах, где короткое замыкание могло бы повысить температуру в электролите мгновенно до 250 °C.

В обзорных статьях [144-146] рассматриваются различные конструкции литий-ионных батарей, а также использование присадок в электролит и конструкции электродов с целью обеспечения безопасного использования данных батарей и в частности блокирования возможности теплового разгона.

В работе [147] отмечено, что поли (фтористый винилиден) (PVDF) был выбран как компонент электролита в современных литий-ионных батареях. Однако в настоящее время необходимо, заменить PVDF нефторированным соединением, так как при повышенных температурах, фторированные полимеры взаимодействуют с литинированным графитом (Li_xC₆) и металлическим литием. В частности реакция PVDF и металлического лития дает энтальпию 7180 дж*(г PVDF)⁻¹ [148]. В работах [148, 149] показано, что в присутствии электролита PVDF и литинированного графита происходит ряд экзотермических реакций, включая: (i) разложение поверхностной пленки (SEI) при 120-140 °C, (ii) реакции литинированного графита и электролита при 210-230 °C и (iii) отщепление фтористого водорода от PVDF, с помощью Li_xC₆ при температурах больше 260 °C. Среди этих реакций, последняя, как известно, является сильно экзотермической и как полагают, она является источником для теплового разгона литий-ионных батарей. Поэтому, проблемы безопасности использования литий-ионных батарей являются результатом использования PVDF с графитовым анодом. Чтобы заменить довольно реактивный электролит PVDF, в работе [147] сделана оценка полимера (метиловый эфир метакриловой кислоты акрилонитрила) (AMMA) как нефторированной компоненты электролита для графитового анода литий-ионных батарей. Дифференциально-сканирующая калориметрия (DSC) показала, что те-

плоту реакции литинированного графит и электролита можно значительно понизить при использовании АММА вместо PVDF [150]. Таким образом, полную энтальпию для всех реакций в температурном интервале 280-340 °С можно понизить от 2699 дж*(г PVDF)⁻¹ до 1211 дж*(г АММА)⁻¹.

Таким образом (АММА) – хороший электролит для графитового анода литий-ионных батарей. Он имеет более низкую растворимость в жидких электролитах. АММА может хорошо выдержать атаку сильно реактивного литинированного графита. Кроме того, присутствие АММА облегчает образование устойчивой поверхностной пленки и затрудняет тепловой разгон.

В серии работ [151-159] рассмотрены различные добавки в электролит уменьшающие вероятность теплового разгона. В работах [160-163] исследуется качество сепаратора и его влияние на тепловой разгон. Много работ посвящено перезаряду и температурным испытаниям литиевых аккумуляторов [164-174] основная цель данных работ – определить предельные температуры и токи, до которых безопасна эксплуатация данных батарей. В ряде работ [175-177] принимаются попытки моделировать тепловой разгон в литиевых аккумуляторах с целью детального выявления механизма данного явления. Большое число работ [178-182] посвящено анализу и перспективам использования литиевых аккумуляторов и анализу ограничений на данные аккумуляторы связанных с тепловым разгоном.

В работе [183] исследованы импедансные характеристики литиевых аккумуляторов и их предрасположенность к тепловому разгону.

В работе [184] предложен аварийный выключатель разработанный, для предохранения батарей от теплового разгона, который может произойти при использовании высокоэнергетической литий-ионной батареи.

В настоящее время предложено множество патентов [185-192] на жаростойкие электролиты и добавки в активные вещества, существенно уменьшающие вероятность теплового разгона. Существует множество устройств [193-197] контроля аккумуляторов на возможность теплового разгона во время заряда. Как и ранее контроль осуществляется по следующим параметрам: температуре аккумулятора, току заряда, напряжению на клеммах аккумулятора и т.д. Предлагаются и конструктивные изменения [198, 199] для уменьшения вероятности теплового разгона, такие как использование новых сепараторов, улучшение циркуляции электролита.

1.6. Накопители водорода и тепловой разгон

В данной работе показывается, что в процессе эксплуатации НК аккумуляторов в их электродах накапливается очень большое количество водорода. Поэтому целесообразно сделать обзор веществ, способных накапливать водород в больших количествах. Одной из основных задач этой работы как раз и является выявление формы, в которой водород существует в электродах щелочных аккумуляторов. В отечественной литературе нет общепринятой классификации накопителей водорода.

Согласно классификации Департамента энергетики США (DOE) [200], методы хранения водорода делятся на две группы: физические и химические. На сегодня реализованы следующие физические методы хранения водорода: сжатый газ и жидкий водород. Водород, хранимый с помощью физических методов, состоит из молекул H_2 слабо взаимодействующих со средой хранения. В нашем случае нельзя полностью исключать возможность реализации физического метода хранения водорода в электродах щелочных аккумуляторов, так как некоторые авторы, в работах ниже, утверждают о возможности накопления водорода в микротрещинах и микродефектах многих материалов, где он находится под большим давлением, деформируя или даже разрушая кристаллическую структуру материала.

Химические или физико-химические методы хранения водорода характеризуются сильным взаимодействием молекулярного либо атомарного водорода с материалом среды хранения. Согласно классификации данной в работе [201], эта группа включает следующие методы: адсорбционный (цеолиты, активированный уголь, углеродные наноматериалы); адсорбция в объеме материала (металлогидриды); химическое взаимодействие (аланаты, фуллерены, органические гидриды, аммиак, губчатое железо, водореагирующие сплавы на основе Al и Si).

Не со всем в данной классификации можно согласиться, например, металлогидриды не всегда являются просто объемными абсорбентами, в некоторых случаях они образуют прочные химические соединения [202]. Тем не менее, в целом данная классификация, несомненно, правильно отражает современные накопители водорода.

В электродах щелочных аккумуляторов в качестве накопителей водорода могут быть или металлы электродов (никель, железо, кадмий), или углеродные наполнители (графит, сажа), которые используются в ламельных, намазных и прессованных электродах, или активное вещество электродов (гидроксиды никеля, кадмия, железа). Поэтому ниже будет дан обзор работ по накоплению водорода в данных материалах.

1.7. Гидриды

В настоящее время существует множество работ [203-211] и обзоров [212-216] по гидридам. Однако в целом, свойства гидридов далеко не изучены, это связано, по-видимому, и с не очень большой историей их изучения, и с тем, что свойства гидридов сильно зависят от методов их получения.

Гидриды обычно делятся на простые (бинарные), комплексные (алюмогидриды, борогидриды металлов) и гидриды интерметаллических соединений.

Простые гидриды, в зависимости от природы связи элемента с водородом, подразделяются на ковалентные, ионные (солеобразные) и металлоподобные. Однако эта классификация условна, так как между разными типами простых гидридов резкой границы нет [202].

К ковалентным гидридам относят гидриды неметаллов. Они здесь рассматриваться не будут, так как таких веществ нет в щелочных аккумуляторах.

К ионным гидридам относят гидриды щелочных и щелочноземельных металлов. Используемые в электродах щелочных аккумуляторов металлы (никель, кадмий, железо) относятся к переходным металлам, однако полностью исключить возможность образования солевых гидридов данными металлами нельзя. В частности в работе [207] говорится о возможности образования нестойких солевых гидридов никеля на границах зерен при электролитическом осаждении никеля. Поэтому данная группа гидридов также будет рассмотрена.

К металлоподобным относят гидриды переходных металлов и редкоземельных элементов. Их образованию всегда предшествует адсорбция водорода на поверхности металла. Адсорбированная молекула диссоциирует на атомы водорода, и атомы диффундируют в глубь металла, т.е. происходит образование так называемой α -фазы. При этом кристаллическая решетка металла не перестраивается. При достижении определенной концентрации водорода в α -растворе образуется собственно гидрид металла (β -фаза). В этом случае происходит перестройка кристаллической решетки металла. Металлоподобные гидриды – светло и темно-серые кристаллы с металлическим блеском, устойчивые на воздухе при комнатной температуре [202].

Интерметаллические гидриды получают на основе сплавов, содержащих атомы редкоземельных элементов, а также Mg, Ca, Ti, Al, Fe, Co, Ni, Cu. На основе данных сплавов гидриды образуются при взаимодействии даже с техническим водородом.

Гидриды металлов образуются при внедрении атомов водорода в решетку металла и занятии тетраэдрических и октаэдрических пор. Гидриды переходных металлов обычно представляют фазы внедрения на базе типичных металлических структур: кубической гранцентрированной (ГЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ). Структурные исследования MeH

[217, 218] показали увеличение объема рассчитываемого на атом металла в гидриде по отношению к чистому металлу.

Исследование металлгидридов в качестве накопителей водорода, которое началось в 1970-е годы, выдвинуло резонный вопрос о структурной обусловленности уникальных свойств этих материалов. Десятилетия активных структурных исследований привели к нескольким эмпирическим правилам, описывающим структуры металлгидридов $R_nT_mX_kH_y$ (R – активный к гидрированию металл, T – другие переходные металлы; X – р-элемент), которые рассматриваются как производные внедрения водорода в интерметаллические системы [219].

1. Размер пустоты, способной поместить атомы водорода превышает 0,4 А.

2. Наиболее предпочтительно заполнение пустот, образованных атомами активных к гидрированию металлов, таких как РЗМ, Zr, и др. В общем случае, пустоты, в огранке которых присутствуют атомы X , не заполняются вообще.

3. Атомы водорода в структурах металлгидридов не могут располагаться ближе, чем 2 А друг от друга («правило 2А»).

Исследования ряда гидридов на основе системы Zr-Fe четко показали, что в насыщенных гидридах с упорядоченной водородной подрешеткой размеры таких пустот лежат в достаточно узком интервале величин – 0,48-0,52 А [220], тогда как меньшие и большие по размеру пустоты остаются незанятыми.

При исследовании проницаемости атомарного водорода через металлические мембраны было обнаружено явление «сверхпроницаемости», суть которого заключается в том, что проницаемость атомарного водорода на несколько порядков выше проницаемости молекулярного. Это явление было обнаружено на различных металлических мембранах (Fe, Ni, Nb, V) [221].

Взаимодействие фаз Лавеса редкоземельных элементов RNi_2 с водородом исследовалось в работах [222-224]. При нагревании всех исследованных RNi_2 -гидридов до 400-470 К наблюдается обратимая частичная десорбция водорода. При 650-670 К гидриды с $R = La, Pr$ и Sm необратимо распадаются на RH_2 и RNi_5 . При более высоких температурах протекает ступенчатая регенерация исходных интерметаллических систем (через образование промежуточных соединений R_2Ni_7 и RNi_3).

Водород в гидридах магния накапливается примерно в таких же объемах, как в наших экспериментах с оксидно-никелевыми электродами никель-кадмиевых аккумуляторов. Поэтому исследование данных гидридов представляет особый интерес для этой работы.

Из всех металлических накопителей водорода выделяется магний. Массовое содержание водорода в нем примерно равно 7,6 %, что во много раз превышает аналогичный показатель для других металлов. Из-за окисления поверхности магния, а также из-за процессов диссоциации водорода на

поверхности магния, скорость взаимодействия магния и водорода невысока, причем она реализуется только при повышенных температурах. Однако и равновесное давление водорода и магния невысокое (~ 1 bar при температуре 280°C), что указывает на возможность получения гидрида магния при комнатной температуре. Значительно улучшить сорбционные свойства магниевых систем возможно, вводя активирующие добавки, изменяя структуру насыщаемого сплава, используя электрохимические источники атомарного водорода. Авторы работы [225] показали активирующее влияние Cu и Ni на процессы гидрирования магния.

Основным недостатком известных обратимых металлоподобных гидридов (LaNi_5H_6 , TiFeH_2 и т.д.), применяемых в качестве накопителей водорода, является их высокая стоимость в сочетании с низкой водородной емкостью (1,5...1,8 вес.% H) по сравнению с металлическим гидридом магния MgH_2 (7,6 вес.% H). Вместе с тем, этот, относительно недорогой гидрид, накапливающий такое большое количество водорода, отличается медленной кинетикой наводороживания и слишком стабилен для многих практических применений [226]. Присутствие биметаллических магниевых кластеров (Mg_n), легированных барием (Ba_m), усиливает каталитические свойства сегрегированных границ магния. В литых сплавах, на стадии предвыделений, легирующие элементы создают (по кластерному механизму) центры захвата водорода с избыточной плотностью валентных элементов на поверхности Ферми.

Улучшение кинетических и сорбционных характеристик магния и его сплавов по отношению к процессам аккумуляции водорода может быть достигнуто путем уменьшения размеров металлических частиц и модификации их поверхности каталитическими добавками. В работе [227] исследовано влияние добавок неорганических солей, таких как NaF, NaCl, MgF_2 и CrCl_3 , на процессы гидрирования и дегидрирования механических сплавов магний-соль магния (МС). Показано, что механическое сплавление магния с рядом неорганических солей не только способствует измельчению металла, но и модифицирует его поверхность, что приводит к ускорению реакций гидрирования и дегидрирования и довольно высокому содержанию водорода в образцах (до 5,5-6 вес.% H). Обнаружено, что соли различным образом, модифицируют поверхность металла, и это находит отражение в ходе кинетических кривых, особенно в первом цикле гидрирования.

Альтернативным методом получения новых металлгидридных сорбентов водорода является механохимическая обработка в высокоэнергетических шаровых мельницах, позволяющая синтезировать метастабильные фазы с различной микроструктурой и составом, обладающие необычными физико-химическими свойствами и повышенной реакционной способностью. Эффективность такого подхода экспериментально подтверждена для ряда гидридообразующих полиметаллических композиций [228, 229]. Для систем на основе магния механохимическая активация, особенно при добавке ката-

литически активных компонентов (Ni, PЗМ, V и др.), приводит к резкому повышению скорости взаимодействия с водородом и более полному протеканию реакции в сравнительно мягких условиях. Однако термическая стабильность продуктов гидрирования таких модифицированных материалов практически не отличается от обычного гидрида магния. Многообещающие результаты получены в работе [230], где механохимической обработке подвергались смеси магния с графитом. Гидрирование таких композитов проходило при температурах менее 200 °С, что позволило сделать вывод об изменении термической стабильности материала по сравнению с чистым MgH₂.

В работе [231] исследованы предельные возможности интерметаллических соединений по обратимому накоплению атомов водорода. Показано, что они сопоставимы с бинарными гидридами и определяются деформационным взаимодействием атомов водорода. Максимальное обратимое накопление атомов водорода в металлах и интерметаллидных соединениях не превышает двух атомов водорода на один атом металла.

Исследование потенциальной ямы, в которой находится атом водорода внутри металла, выполнено в работе [232]. Форма потенциальной ямы для атомов водорода, занимающих октаэдрические междоузлия в ГЦК решетке металла у гидрида палладия, близка к изотропной и гармонической при энергиях до 90 мэВ, считая от дна ямы, и становится сильно анизотропной при энергиях выше 140 мэВ. Анизотропия обусловлена возрастанием крутизны ямы вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, являющихся направлениями колебаний водорода в сторону самых близких из соседних атомов металла.

В серии работ [233-236] моделируется процесс сорбции и десорбции водорода в металл. Построена математическая модель выделения водорода из порошков гидридов металлов в форме дифференциальных краевых задач с подвижной границей, а также в форме системы обычных дифференциальных уравнений (быстрая диффузия). Показано, что влияние параметров десорбции, диффузии, растворения на поверхности на вид десорбционных кривых для модели дегазации из порошков гидридов металлов методом термодесорбционной спектроскопии находится в соответствии с современными физическими представлениями.

В работах [237-240] исследуется влияние дислокаций на накопление водорода в металлах. Показано, что структура, состав, диаметр (до нескольких нм) гидридоподобных сегрегаций на дислокациях (и границах зерен) могут существенно изменяться в зависимости от концентрации и термодинамической активности водорода, растворенного в нормальной (бездефектной) решетке и сильно влиять на процесс накопления водорода.

В работах [241, 242] рассмотрено электрохимическое поведение гидрида никеля Ni₂H (β -фаза), в растворе 0,01-1н NaOH при использовании обычной (VA) и циклической (CVA) вольтамперометрии, хроноколориметрии, амперометрии и потенциометрии. Лимитирующие анодные и катодные токи в VA и кривых CVA вызваны разложением гидрида через следующую

схему $Ni_2H \rightarrow \alpha' \text{-фаза} \rightarrow Ni + H_{abs}$, где промежуточное звено α' -фаза содержит 0,003 ат.% H, то есть, одна десятая того, что есть в насыщенной α -фазе (0,03 ат. % H). В разомкнутой цепи гидрид поддерживает потенциал водородного равновесия. В первые 30 минут водородная ионизация от гидрида лимитируется диффузией в твердом теле, а позже – разложением гидрида. Анодный процесс вовлекает в ионизацию адсорбированный водород, в то время как катодный процесс представляет его электрохимическую десорбцию: $H_2O + H_{ads} + e \rightarrow H_2 + OH^-$. Гистерезис, наблюдаемый в катодном цикле CVA и на хронограммах разомкнутой цепи потенциала гидрида в начале анодного цикла отражает изменения в поверхностном покрытии гидрида адсорбируемым водородом.

Широкое использование водородсорбционных сплавов типа AB_2 со структурой фаз Лавеса в качестве электродных материалов в Ni-MH аккумуляторах сдерживается такими их недостатками, как необходимость дополнительной активации поверхности и неудовлетворительной циклической стойкостью сплавов. Процессы химической активации поверхности, как способ повышения начальной разрядной емкости, основаны на селективном взаимодействии отдельных компонентов сплава со средой с целью удаления поверхностных слоев, непроницаемых для водорода. В работе [243] показано, что эффективность горячей щелочной активации зависит от состава сплавов типа AB_2 , который определяет состав и структурную морфологию поверхностных оксидных пленок и их химическую стойкость при обработке. Покрытие электродов металлами Cu и Ni облегчает активацию поверхности.

В работах [244, 245] показано, что применение теории возмущений к описанию неидеального решеточного газа (H-атомов) позволяет моделировать фазовые равновесия в металлогидридах в области неупорядоченных фаз. Рассчитанные энтальпия и энтропия разложения гидридных фаз и давление на плато изотерм растворимости хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Однако отмеченные возможности металлогидридов как накопителей водорода еще далеко не исчерпаны [246]. В работах [247-251] показано, что как твердофазный синтез в условиях высоких квазигидростатических давлений (ВКГД), так и синтез с использованием высоких газовых давлений (ВГД) водорода, это наиболее эффективные способы получения новых гидридов с высоким содержанием водорода. Исследования с применением ВКГД позволили значительно расширить семейство гидридов, в образовании которых принимают участие металлы, которые не только не образуют друг с другом ИМС, но даже и не смешиваются в жидком состоянии. Иногда гидрид, синтезированный в условиях ВГД оказывается более устойчивым, чем гидрид, синтезированный при низком давлении водорода и выделяет водород с высокой скоростью при нормальном давлении лишь при нагревании.

В работах [252, 253] анализируются параметры различных металлогидридных накопителей водорода. Отмечено, что гидриды на основе магния

по массовому и объемному содержанию водорода являются на данный момент рекордсменами (рекорд по гравиметрическому содержанию водорода принадлежит LiBH_4 и BeH_2 – около 18 мас.%, а по объемному содержанию Mg_2FeH_6 – 150 кг/м³ [254]).

Сплавы-накопители водорода на основе циркония и титана (ZrMn_2 , ZrV_2 , ZrFe_2 , ZrCo_2 , TiFe , TiMn , TiV) анализировались в работах как возможные кандидаты на использование в никель-металлогидридных аккумуляторах [255, 256]. Однако гидриды этих фаз отличаются высокой стабильностью, так что давления их диссоциации слишком малы для практического использования. Легируя эти фазы железом, титаном, хромом, никелем, медью, удастся повысить давление диссоциации до приемлемых величин. В последние годы появилось значительное число публикаций, в которых изучается связь специфической микроструктуры (аморфной, микро- и нанокристаллической, нанокompозитной и др.) со свойствами сплавов-накопителей водорода [257]. Данные исследования как нам кажется, позволят понять причины накопления водорода в таких больших количествах, а щелочных аккумуляторах.

В работе [258] исследуется содержание водорода в железе. Как известно, объемные фазы металлического железа поглощают молекулярный H_2 с образованием твердых растворов внедрения [259], причем содержание водорода в таких системах не превышает 0,1 масс. %. С другой стороны, объемные гидридные соединения FeH_x , где $x < 1$, образуются в системах железо-водород лишь в области высоких давлений [260, 261], где они термодинамически устойчивы. Между тем, для нанокластеров металлического железа, содержащих до несколько десятков атомов Fe, с использованием техники молекулярных пучков было показано [262, 263], что такие ультрадисперсные частицы при 110 К в условиях глубокого вакуума могут удерживать до двух атомов H на атом Fe. Полученные в работе [258] данные показывают, что эффект связывания молекулярного водорода нанокластерами металлического железа обнаруживается не только в условиях вакуума, но и в обычных условиях, причем образующиеся гидридоподобные соединения содержат значительно большие количества водорода, чем объемные фазы. Из полученных нами данных следует, что при минимальном содержании металлического железа в цеолитной матрице его нанофаза может удерживать до 6-8 масс.% водорода. Причем нанокластеры металлического железа получались из додекакарбонил железа $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, что напоминает технологию получения металлокерамических матриц щелочных аккумуляторов.

В работе [264] рассматривалось проникновение молекулярного и атомарного водорода через палладиевую мембрану. Было обнаружено, что проницаемость атомарного водорода на несколько порядков выше, чем в случае, когда на мембрану воздействуют молекулярным водородом.

Наиболее интересные результаты по повышению водородоемкости сплавов-накопителей водорода на основе интерметаллических соединений

(ИМС) были достигнуты путем модификации структуры за счет [265, 266]:

- создания дисперсных выделений (оксидов РЗМ: La, Y, Ce), приводящих к повышению водородоемкости на 10 % и скорости процесса сорбции;

- формирования компактных мелкозернистых сплавов с повышенной объемной долей межзеренных границ (Mg_2NiH_4 -межзеренная граница, $Mg_2NiH_{2,5}$ -матрица), обеспечивающих повышение водородоемкости на 50-100 %;

- создания компактных материалов с ультрадисперсной структурой.

По оценкам зарубежных специалистов наибольшей перспективой обладают направления повышения обратимой водородоемкости за счет создания ИМС структуры с наноразмерными кластерными элементами и синтеза сплавов-композитов с ультрадисперсными выделениями [266]. Однако подобные технологии уже давно использовались при создании металлокерамических матриц щелочных аккумуляторов, и их исследование несомненно поможет понять механизм накопления водорода в аккумуляторах.

1.8. Углеродные накопители водорода

Углеродные материалы (графит, сажа) являются наполнителями в ламельных, намазных и прессованных электродах щелочных аккумуляторов, поэтому они могут быть накопителями водорода в электродах.

В работе [267] исследована кинетика сорбции водорода из атомной фазы тремя типами графитов: пиролитическим, квазимонокристаллическим и техническим графитом РГТ. Показано, что процессы сорбции водорода из атомарной фазы и последующей термодезадсорбции для всех типов графитов имеют одинаковый характер. Термодесорбционные спектры, получаемые в процессе линейного нагрева насыщенного образца, имеют вид кривых с двумя максимумами. С учетом ряда особенностей кинетики термосорбции, наблюдающихся при остановке линейного нагрева образца, предложена математическая модель, в соответствии с которой в толще графита присутствуют два типа ловушек с энергиями связи 2,4 и 4,1 eV. Рассмотрена физическая интерпретация данной модели.

В работе [268] обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований сорбции водорода различными углеродными наноструктурами – фуллеренами, одно- и многостенными нанотрубками, нановолокнами, нанографитом и композитами на его основе, и др. Проведен термодинамический анализ наиболее значимых экспериментальных данных. Особое внимание уделено работам, в которых получены экстремальные значения сорбционных параметров. Уточнены термодинамические и кинетические (диффузионные) характеристики и уравнения сорбционных процессов. Рассмотрены перспективы применения новых углеродных наноматериалов для хранения водорода.

В работе [269] взаимодействие атомарного водорода с пиролитическим графитом исследовано методами термодесорбционной спектроскопии, атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии. Первоначально гладкая поверхность графита после экспозиции в атомарном водороде превращается в бугристую с перепадом высот до нескольких нанометров. После прогрева образцов, приводящего к удалению из них водорода, поверхность сглаживается, и на ней выявляются ямки травления глубиной в монослой. При многократном повторении цикла сорбция-десорбция происходят рост линейных размеров и увеличение глубины ямок травления.

В работе [270] исследовалась проницаемость водорода через плотный мелкозернистый графит типа МПГ-8 (плотность 1850 кг/м^3 , размер гранул 2-8 мкм). В экспериментах использовались образцы графита толщиной 3,43 и 1,26 мм, соответственно, и диаметром 48 мм. Исследования проводились в зависимости от давления газа (в диапазоне 10^{-2} -1 Па), типа газа, толщины и температуры образца. Было показано, что поток проходящего газа растет с увеличением давления линейно, т.е. в каналах графитовой перегородки наблюдается молекулярное течение газа. Удельная проводимость (проводимость, отнесенная к единице площади образца) графита по водороду составила $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с} \cdot \text{м}^{-2}$ для образца толщиной 3,43 мм и $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с} \cdot \text{м}^{-2}$ – для образца 1,26 мм, соответственно.

В работе [271] измерены и проанализированы спектры термодесорбции водорода из пиролитического графита и мелкозернистого графита МПГ-8 после их экспозиции в водородном разряде. Показано, что объемная сорбция в графитах обеспечивается захватом, как ионов, так и нейтральных атомов. Получены значения кинетической энергии ионов, а также потенциальной энергии взаимодействия ионов и атомов водорода со структурой графита.

Для использования в качестве водородоаккумулирующих матриц в настоящее время наиболее перспективными представляются углеродные материалы, особенно в связи с открытием фуллеренов, которые после гидрирования всех двойных связей могли бы содержать до 7,7 мас.% водорода ($0,92 \text{ м}^3$ на $1 \text{ кг C}_{60}\text{H}_{60}$) [272]. Однако получить такое соединение пока никому не удалось, хотя есть отдельные непроверенные сообщения. Производимые гидриды фуллеренов C_{60}H_x (максимальный состав $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$) содержат до 6 мас.% водорода. Характеристики сорбции водорода углеродными нанотрубками и нановолокнами еще более высокие табл. 1.1.

Таблица 1.1

Характеристики сорбции водорода углеродными наноматериалами

Материал	Максимальная емкость, масс. %	Температура, К	Давление водорода, МПа	Литературный источник
Односторонние нанотрубки	8,25	80	7,18	[274]
	5-10	133	0,04	[275]
	4,2	300	10-12	[276]
	3,5	77-300	5-10	[277]
	6,5-7	300	0,1	[277]
Графитовое нановолокно	11-66	300	11	[278]
	10-12	373	11	[279]
Графитовое нановолокно+К	14	473-673	0,1	[280]
Графитовое нановолокно+Li	20	473-673	0,1	[280]

При изучении взаимодействия водорода под давлением >100 атм. и температуре выше 400 °С с аморфными фуллеренами было установлено [273] образование кристаллической гидридной фазы, содержащей около 4 вес % водорода (примерного состава C_2H). Структура этой фазы по данным рентгеновской и нейтронной дифракции оказалась графитоподобной. Фаза обладает ферромагнитными свойствами. При этом в отличие от недавно обнаруженных ферромагнитных фаз высокого давления чистых и наводороженных фуллеренов ее структура и свойства остаются стабильными в течение, по крайней мере, 10 месяцев.

Фуллерены являются уникальными молекулами, их реакционной способности посвящены многочисленные работы [281, 282]. Они были впервые получены путем испарения графита с помощью лазера [281]. В настоящее время они в основном получают сжиганием графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при давлении, ниже атмосферного [282]. По литературным данным [283, 284] содержание фуллеренов в полученной саже колеблется от 3 до 44 %. Фуллерены обнаружены также в саже, получающейся при сгорании бензола и других углеводородов [285], причем их содержание, а также соотношение различных кластеров зависит от режима горения. Например, доля C_{70} может возрастать вплоть до 85 %.

В связи с этим фуллерены, по всей вероятности, присутствуют и в других сажах, в частности в сажах используемых в качестве электропроводящей добавки к активным массам электродов щелочных аккумуляторов.

В настоящее время фуллерены рассматриваются в качестве эффективной среды для хранения водорода [286]. Теория предсказывает, что атомы водорода могут располагаться как внутри (эндоэдрально), так и снаружи (эк-

зоэдрально) сферы фуллерена, причем устойчивый изомер $C_{60}H_{60}$ может быть получен только в том случае, если 10 атомов H будут связаны в молекуле эндоэдрально.

В данном разделе дан обзор по гидридам фуллеренов, как возможным накопителям водорода в намазных и ламельных электродах щелочных аккумуляторов.

В химии фуллеренов для получения разнообразных соединений, в том числе и гидрированных производных, используются традиционные методы органической химии. Это методы: восстановления фуллеренов по Берчу, восстановление фуллеренов гидридами, восстановление фуллеренов углеводородами, восстановление фуллеренов в системе металл – кислота. Однако данные методы, очевидно, не реализуются в электродах щелочных аккумуляторов при их эксплуатации, поэтому здесь они рассматриваться не будут.

Интерес может представлять только прямое гидрирование фуллеренов водородом, так как водород постоянно выделяется на электродах при их перезаряде.

В работе [287] прямое гидрирование C_{60} и C_{70} проведено в твердой фазе при давлении водорода 50-80 МПа и температуре 573-623 К без использования катализаторов. При этом образуются гидриды фуллеренов состава $C_{60}H_x$ ($x = 2-18$) и $C_{70}H_y$ ($y = 4-30$), идентифицированные с использованием масс-спектрометрии. Авторы попытались также ответить на вопрос, можно ли при высоком давлении и повышенной температуре присоединить атомы или молекулы водорода в эндоэдральное положение молекулы фуллерена. Для избежания потерь фуллерена реакцию проводили в запаянной капсуле. Материал капсулы (сплав 25 % Ag – 75 % Pd, Au, стекло), в которой проходило гидрирование, на выход продуктов и скорость гидрирования не влияет. Это дало основание считать, что гидрирование идет только под действием водорода и инициируется небольшими количествами атомарного водорода, который генерируется в реакционной среде при этих температурах и давлении.

Нагревание фуллерена C_{60} в запаянной AgPd капсуле в атмосфере H_2 при температуре больше 950 К привело к полному исчезновению образца. Поскольку ни C_{60} , ни его гидриды не могут диффундировать из капсулы, то в данных экспериментальных условиях фуллерен, по-видимому, разлагается до низкомолекулярных фрагментов, реагирующих с материалом капсулы, при этом присутствие водорода играет важную роль.

Исследование продуктов реакции прямого гидрирования фуллерена показало, что водород чаще всего, если не всегда, присоединяется экзоэдрально к остову фуллерена. Гидрид $C_{60}H_x$, полученный по методу прямого твердофазного гидрирования, отличается большей стабильностью по сравнению с образцами, полученными по другим методикам [288, 289].

Существуют и другие прямые методы гидрирования фуллеренов: прямое гидрирование с использованием иодистого этила в качестве промотора

образования в системе атомарного водорода [290], реакция C_{60} (до 90 % в смеси) со сверхзвуковым молекулярным пучком H_2 или D_2 при температуре 540-750 °С и давлении 100-500 Торр [291], методика плазменного гидрирования атомарным водородом тонких пленок [292], имплантирование атомов водорода внутрь молекулы C_{60} (плазма, 10-25эВ, 550-600 °С, $(5-10)10^{-4}$ Торр) [293], гидрирование молекул фуллеренов и других нейтральных кластеров углерода C_n в газовой фазе при высокой температуре [294] и т.д.

Очень перспективным является прямое каталитическое гидрирование фуллеренов. В работах [295-298] исследована возможность каталитического гидрирования C_{60} в присутствии переходных металлов. Найдено, что в присутствии Ru/C, Pt/C, Pd/C фуллерен гидрируется (давление H_2 100 атм, 180 °С), образуя с низким выходом $C_{60}H_{36}$ (в зависимости от давления водорода может быть получена смесь $C_{60}H_{36}$ и $C_{60}H_{18}$). Активность катализаторов изменяется в ряду Pt < Ni < Pd < Ru. Низкий выход гидрированных продуктов обусловлен рядом причин, в том числе высокой адсорбционной способностью активированного угля, что приводит к потерям фуллерена и его гидридов, а также гидрированием растворителей (толуол) на некоторых катализаторах (Ru/C, Ni/диатомит). В работе [299] сообщалось об образовании комплексов C_{60} с палладием, которые устойчивы до 120 °С (выше этой температуры начинается их диссоциация). Именно эта температура является температурой начала гидрирования C_{60} в присутствии Pd/C [295, 296]. Образовавшиеся гидриды фуллеренов нестабильны даже в инертной атмосфере.

Реакционная способность координационно-связанного фуллерена C_{60} продемонстрирована на примере гидрирования в твердой фазе фуллерида палладия состава $C_{60}Pd_{4.9}$ молекулярным дейтерием (473-673 К, давление D_2 20 атм) [300]. В ходе реакции в относительно мягких условиях образуется набор дейтерофуллеренов – $C_{60}D_x$ ($x = 2-26$), причем основными являются продукты с $x = 2, 4, 18$ и 26. В реакционной смеси с помощью масс-спектрометрии с полевой десорбцией обнаружены также дейтерофуллерены, содержащие нечетное число атомов дейтерия.

Осуществлен также прямой твердофазный синтез $C_{60}H_2$ исходя из C_{60} и стехиометрически контролируемого количества водорода (температура реакции – 400-500°С, продолжительность – 12 ч) [301]. В качестве источника активированного водорода использовали гидрид палладия. Основным продуктом является 1,2- $C_{60}H_2$ (~15 %). В небольшом количестве (3-5 %) образуется также $C_{60}H_4$ (в виде термодинамически наиболее стабильного 1, 2, 3, 4- $C_{60}H_4$). Ранее уже наблюдалась изомеризация гидридов фуллеренов $C_{70}H_2$ и $C_{60}H_4$ в наиболее устойчивые 1, 2- и 1, 2, 3, 4-изомеры [302, 303]. С увеличением давления водорода выход $C_{60}H_4$ растет, при этом количество дигидрофуллерена остается неизменным.

Каталитическое гидрирование C_{60} в кипящем толуоле в присутствии Ru/C приводит к высокогидрированным соединениям (вплоть до $C_{60}H_{50}$) [297]. Степень гидрирования увеличивается с повышением давления водорода

да и температуры реакции. В масс-спектре (ПД-МС) продуктов гидрирования C_{60} , полученных при температуре 280 °С и давлении $H_2 \sim 130$ атм, обнаружен сигнал, отвечающий иону $s^*m/z = 780$, который, по мнению авторов работы [297], принадлежит гидриду $C_{60}H_{60}$. Гидрирование C_{70} в аналогичных условиях (катализатор Ru/C) приводит к $C_{70}H_{36}$ [298].

Изучение процессов гидрирования и дегидрирования фуллеренов представляет интерес как с точки зрения разработки систем накопления и хранения водорода, так и с точки зрения других практических приложений [286, 304, 305]. Такие системы в настоящее время конструируются на основе интерметаллических соединений или металлов, способных избирательно и обратимо поглощать значительные количества водорода [306]. В этом отношении особый интерес представляют гидриды фуллеренов, которые обладают малой плотностью и способны содержать до 8 мас.% водорода (как в гидриде $C_{60}H_{60}$). Однако прямое некаталитическое гидрирование фуллерена C_{60} эффективно протекает лишь при высоких давлениях (50-85 МПа) и температурах (573-623 К) [287]. Другие перечисленные выше методы синтеза гидридов фуллеренов как систем обратимого хранения водорода также представляются малопривлекательными из-за трудности осуществления многократного повторения цикла «гидрирование-дегидрирование» и присутствия растворителей в системе. Преодолеть это можно путем разработки процессов твердофазного каталитического гидрирования фуллеренов. Выбор водородсорбирующих интерметаллидов и металлов в качестве потенциальных катализаторов таких процессов представляется естественным, поскольку водород в момент выделения из металлогидридов обладает высокой химической активностью [307].

Изучение свойств смесей фуллеренов и металлогидридов особенно интересно в связи с тем, что такие смеси присутствуют в активных массах электродов многих щелочных аккумуляторов.

Процессы гидрирования фуллеренов молекулярным водородом в твердой фазе в присутствии эффективно сорбирующих водород интерметаллидов и металлов впервые были реализованы на примере соединений $LaNi_5$, $LaNi_{4.65}Mn_{0.35}$, $CeCo_3$, металлических палладия и ванадия, а также гидридов перечисленных соединений [308, 309]. Использование гидридов в качестве исходных компонентов механических смесей с фуллеренами предпочтительнее, поскольку из-за высокой хрупкости гидридов обеспечивается получение более мелких частиц при обработке смесей на вибромельнице по сравнению с порошками металлов и интерметаллидов. Кроме того, при применении гидридов удастся избежать нежелательного окисления поверхности частиц в ходе механического размолла их смеси с порошком фуллерита (такой размол необходим для обеспечения однородности смеси и увеличения поверхности контакта двух исходных компонентов) [308, 309].

С помощью дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии гидрированных механических смесей найдено, что во всех слу-

чаях при 800 К происходит эндотермическая реакция распада гидрида фуллерена с выделением газообразного водорода в количестве 1-3 мас.%. Постоянство значения температуры разложения (800 К) означает, что присутствие металлов и интерметаллидов не влияет на процесс дегидрирования гидридов фуллеренов, в отличие от процесса гидрирования, который заметно облегчается в присутствии этих механических смесей (снижение давления водорода от 50-80 МПа до 1-2,5 МПа).

Одним из наиболее существенных препятствий на пути технической реализации аккумуляторов водорода на основе фуллеренов является выделение большого количества тепла при адсорбции водорода компактированным фуллеритом [286], которое в сочетании с низкой теплопроводностью последнего приводит к его механическому разрушению, а также замедлению и неполноте насыщения водородом. Использование компактированных смесевых композиций водород-сорбирующих металлов или интерметаллидов с фуллеритом позволяет справиться с этой задачей. Другими достоинствами смесевых композиций является существенное смягчение условий гидрирования двойных связей молекул фуллеренов, возможность многократного повторения цикла «гидрирование-дегидрирование» и способность катализатора гидрирования поглощать водород.

С самого начала исследований фуллеренов химики стремились получить полностью прогидрированную молекулу $C_{60}H_{60}$, однако до сих пор этого не удалось достичь [288, 295-298, 310]. Как правило, во всех экспериментах получаются смеси гидридов фуллеренов, причем главными продуктами обычно оказываются $C_{36}H_{36}$ и $C_{70}H_{36}$. Эти полигидрофуллерены являются наиболее стабильными согласно теоретическим расчетам [311-314]. Однако даже они медленно разлагаются в растворе, что затрудняет их детальное исследование с помощью спектроскопических методов [310, 315]. Твердые образцы гидридов фуллеренов даже при одинаковой брутто-формуле, но синтезированные различными методами, сильно отличаются по растворимости, устойчивости по отношению к действию света и воздуха, способности к продолжительному хранению и другим свойствам [287, 288, 290, 310, 295-298], что вызвано, по-видимому, как структурными отличиями самих полигидрофуллеренов, так и присутствием в составе твердых образцов гидридов фуллеренов различного количества кристаллизационных растворителей, примесей компонентов каталитических систем гидрирования, а также наличием неоднородностей и дефектов в молекулярной структуре. Например, эмиссионная ИК-спектроскопия показала, что полученные в условиях радикального гидрирования гидриды фуллеренов начинают разлагаться при 350 °С, [290] а образец $C_{60}H_{36}$, полученный при восстановлении по Берну [288], начинал темнеть уже при 170 °С.

Нестабильность $C_{60}H_{60}$ должна быть связана, главным образом, с отклонением конфигурации связей атомов углерода от правильной тетраэдрической. В этой молекуле на поверхности сферы находятся 20 стерически на-

пряженных циклогексановых фрагментов. По данным молекулярно механических расчетов напряжение может быть уменьшено, если по крайней мере 10 атомов водорода в молекуле $C_{60}H_{60}$ будут присоединены эндоэдрально – это наиболее устойчивая конформация для $C_{60}H_{60}$ [318]. Различие энергий между этим конформером и соединением, в котором все атомы водорода присоединены экзоэдрально, составляет $400 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

При прямом синтезе твердых гидридов фуллеренов в атмосфере водорода при высоком давлении в отсутствие растворителей и катализаторов обеспечивается получение наиболее стабильных образцов [287, 319]. Такие образцы являются наиболее пригодными для изучения природы связывания водорода фуллеренами в твердой фазе. Интерес к этому вопросу стимулируется принципиальной возможностью капсулирования молекул водорода или в межмолекулярных полостях кристаллической структуры гидридов фуллеренов, или внутри полигидридного углеродного каркаса. Подтверждением этих гипотез служат экспериментальные наблюдения, сделанные исследователями компании «MER Corporation» (США). При электрохимическом катодном насыщении водородом фуллерита C_{60} образуются соединения, содержащие от 24 до 56 атомов водорода на одну молекулу C_{60} , причем часть этого водорода не связана ковалентно и относительно легко удаляется, при этом сопряжение двойных связей в молекуле фуллерена сохраняется даже для брутто-состава $C_{60}H_{56}$ [286]. Сообщается (без экспериментальных подробностей) о получении соединений сверхстехиометрического состава $C_{60}H_{60+x}$ (x достигает значения 24) путем гидрирования фуллерита в области умеренно высоких температур и давлений водорода, причем в этих соединениях целостность углеродного каркаса молекулы фуллерена сохраняется [320]. Этот интригующий результат может означать, что в условиях реакции, молекулы водорода могут проникать через циклогексановые фрагменты оболочки пергидрированного фуллерена $C_{60}H_{60}$ в его внутреннюю полость и накапливаться в ней. Несомненно, что эта возможность заслуживает детального изучения. Обработка фуллерита C_{60} водородом ($P_{H_2} = 14 \text{ МПа}$) при комнатной температуре приводит лишь к образованию твердого раствора внедрения молекулярного водорода, т.е. соединения, в котором тип упаковки молекул фуллерена в кристалле остается неизменным при незначительном изменении параметров решетки [321]. Образование связей С-Н или новых фаз внедрения с измененным по сравнению с исходным фуллеритом типом упаковки молекул C_{60} в этих условиях не наблюдается.

В аналогичном прямом некаталитическом твердофазном синтезе при 600 К водород активно взаимодействует с C_{60} , давая гидриды состава $C_{60}H_x$ с $x = 2-18$ (при $P_{H_2} = 50-80 \text{ МПа}$) [287] и $x = 23$ (при $P_{H_2} = 0,6 \text{ ГПа}$) [319]. Полученные таким образом гидриды длительное время хранятся без существенного изменения состава и свойств. Применяемые в работах [287, 319] давления не превышали порогового значения 0,7 ГПа, при котором при температуре 600 К начинается объемная полимеризация фуллерена C_{60} с образо-

ванием С-С-связей между соседними молекулами фуллеренов [322]. Температура синтеза также была ниже начального уровня 950-1000 К температурного диапазона необратимой деградации гидридов фуллеренов, полученных разными методами [287, 319]. Этим достигалась целостность молекул фуллеренов в гидрированных образцах [313]. Содержание водорода в таких образцах относительно невысоко, но возможности его увеличения при сохранении целостности углеродного каркаса С₆₀ до конца не исчерпаны.

1.9. Дендриты в аккумуляторах и тепловой разгон

Как будет показано далее в этой работе, одним из процессов накопления постепенно приводящим к тепловому разгону является процесс накопления дендритов в сепараторе аккумуляторов. С проблемой возникновения дендритов приходится сталкиваться при исследовании аккумуляторов практически всех электрохимических систем. Особенно много исследований по проблеме возникновения и роста дендритов в следующих аккумуляторах:

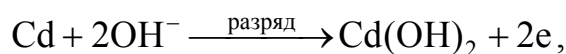
- свинцово-кислотных;
- литиевых и литий-ионных;
- никель-кадмиевых;
- никель-цинковых.

Крайне мало исследований по дендритам в никель-железных аккумуляторах, так как данные аккумуляторы не имеют плотной упаковки электродов и поэтому для них проблемы образования дендритов не актуальны.

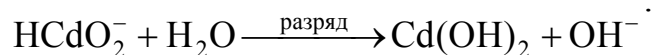
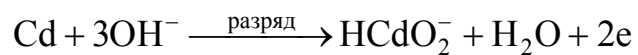
Так как данная работа посвящена исследованию нестационарных процессов в щелочных аккумуляторах то в этом разделе будут рассмотрены исследования по проблеме дендритов именно в этих аккумуляторах в первую очередь в никель-кадмиевых и никель-железных. Однако так как кадмий и цинк принадлежат одной и той же группе элементов и следовательно химически подобны, но в то же время процессы дендритообразования на цинке идут значительно более интенсивней, то как правило исследования по образованию и росту дендритов производят на цинковом электроде, считая что на кадмиевом электроде они подобны но менее интенсивны. В связи с этим большой интерес для данной работы представляют и исследования по цинковому электроду.

Образование дендритов связано с электрохимическими процессами, происходящими на кадмиевом электроде. В настоящее время считается, что на кадмиевом электроде электрохимическая реакция протекает по двум механизмам [323], а именно:

- твердофазном



- жидкофазном



Образование дендритов возможно только при жидкофазном механизме электрохимической реакции [324]. При разряде аккумулятора в растворе образуются растворимые соединения кадмия. При обратном процессе кадмий из раствора осаждается на других, более активных участках поверхности электрода образуя тем самым дендриты различной формы. Образовавшиеся дендриты постепенно «прошивают» сепарационную ткань, приводя к короткому замыканию электродов.

В литературе [325, 326] также высказывается версия фронтального загрязнения сепарационного материала, которая состоит в следующем. Протекание реакции в приэлектродном слое, непосредственно контактирующем с тканевым сепаратором, неизбежно приводит к постепенному загрязнению сепарационного материала соединениями кадмия за счет диффузии и миграции растворимых соединений кадмия в толщину сепарации с последующим осаждением в ней гидроокиси кадмия. Постоянный контакт загрязненного кадмием сепарационного материала с кадмиевым электродом ведет к постепенному включению в электрохимический процесс гидроокиси кадмия, выделяющейся в сепарационном материале, начиная с поверхности, непосредственно прилегающей к кадмиевому электроду. По мере циклирования фронт границы электрохимической реакции постепенно смещается в глубь сепарационного материала, приводя, в конечном счете, к возникновению межэлектродных утечек тока между разноименными электродами аккумулятора.

В обоих случаях речь идет, в конечном счете, все-таки об образовании дендритов, но различными методами. В наших исследованиях важен сам факт образования коротких замыканий между электродами приводящий к резкому локальному разогреву электродов, поэтому мы не будем различать эти два возможных механизма. Большинство же авторов больше склонно к первому механизму образования и роста дендритов. Образование и рост дендритом на цинковом и железном электроде происходит аналогично в силу того, что электрохимические процессы на этих электродах аналогичны.

В работе [326] показано, что в реальных условиях эксплуатации межэлектродные замыкания происходит в среднем через 10000-20000 циклов.

В работе [327] изучалась причина и механизм образования дендритов в промышленных КН-аккумуляторах. Установлено, что в процессе циклирования КН-аккумулятора происходит окисление графита в активной массе положительного электрода; особенно эффективно процесс идет при повышенной температуре. Это приводит к повышению концентрации ионов CO_3^{2-} как в электролите, так и в активном материале. Высокое содержание ионов CO_3^{2-} в сочетании с высокой концентрацией ионов Li^+ в электролите создают благоприятные условия для образования кристаллических зародышей и превращения их в дендриты из Li_2CO_3 . Образование таких дендритов в сочета-

нии с соединением с графитом и β -Cd(OH)₂ легко может привести к КЗ в аккумуляторах в процессе их работы.

В обзорах [328, 329] рассмотрены основы электрохимии Ni-Zn аккумуляторов. Проанализированы процессы, приводящие к деградации аккумуляторов (образование дендритов Zn, перераспределение Zn по поверхности электрода, коррозия Zn).

В работе [330] исследован процесс движения частиц Zn в концентрированных цинкзатных растворах, обычно используемых в щелочных ХИТ с Zn-анодом. Установлено, что изолированные частицы Zn, находящиеся в растворе, под действием электрического поля могут двигаться за счет протекания реакций растворения и осаждения. В системе Zn/Zn(OH)₄²⁻ ⊕ KOH такое движение дисперсных частиц часто приводит к проникновению Zn через материал сепаратора. Природа последнего оказывает влияние на скорость прорастания Zn. Наиболее стойкими в этом отношении оказались беспористые материалы – целлофан и регенерированная целлюлоза. Электронно-микроскопическое изучение пористого Zn, образующегося при электрохимическом восстановлении, показало, что его структура зависит от локальной плотности тока и подвержена изменению по мере протекания процесса. При низких плотностях тока (до 350 мА/см²) частицы имеют губчатую форму, при высоких (350-1200 мА/см²) преобладают кристаллические частицы. По мере увеличения размера частиц наблюдается рост дендритов с переходом в шишковидные образования. Такое изменение формы свидетельствует о неравномерном распределении плотности тока по поверхности частиц.

Структура дендритов исследовалась в работах [331, 332]. Рассмотрены различные способы создания дендримерных молекул. Описаны способы, основанные на способности функциональных групп ветвиться, формировать блоки, оказывать экранирующее действие, а также изменять природу внутреннего микроокружения. Подробно рассмотрены межфазные процессы.

В работе [333] на основе модельных представлений о динамике роста дендритного осадка предложен способ расчета распределения его по структурным параметрам – радиусам вершин дендритов и плотности размещения растущих вершин на фронте роста осадка. Распределение по радиусам вершин дендритов коррелирует с распределением сухого порошка по размерам частиц, а величина, обратная средней плотности размещения вершин, – с насыпной плотностью сухого порошка. Модельное описание основано на формулировании системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени высоты слоя дендритного осадка, радиуса вершин растущих дендритов, кинетической плотности тока восстановления металла на вершинах и плотности тока разряда водорода. Приведены результаты расчета динамики роста и структурных характеристик растущего осадка в зависимости от концентрации ионов металла в растворе и от величины тока обмена водорода.

В работе [334] изучено влияние напряжения, концентрации электроли-

та и температуры на двухмерный рост дендритов при электроосаждении цинка. Образование продуктов показало тенденцию от открытого роста к уплотненному росту при увеличении напряжения. При росте концентрации сульфата цинка происходит образование продукта с тонкой веревочной структурой и открытыми структурами с относительно измененным фрактальным размером. Когда увеличивалась температура, дендритные кристаллы становились однородными и уплотненными, а фрактальный размер увеличивался. Показано также, что электролит фона, ПАВ и импульс потенциала заметно изменяют морфологию роста цинка за счет изменения распределения концентрации Zn^{2+} и электрического поля вокруг катода.

В работе [335] исследовано дендритообразование в никель-цинковых аккумуляторах на постоянном и асимметричном переменном токе на моделях и реальных аккумуляторных пластинах. Приведены фотографии кристаллов цинка, вырастающих в щелочном цинкатоном растворе на никелевых и цинковых катодах; дендритов, прорастающих через сепарацию при восстановлении оксидно-цинкового электрода в свободном объеме электролита; кристаллов цинка, непосредственно образующихся в пасте ZnO при восстановлении. Выявлен интервал соотношений плотностей прямого и обратного токов и длительности обратного импульса, в котором рост дендритов цинка значительно тормозится. Показано, что переменный ток влияет и на рост дендритов и (при достаточно большой плотности тока) на величину зерен цинка в самом оксидно-цинковом электроде. Выделены 3 области плотности тока: меньше 10 mA/cm^2 – дендритов нет ни на постоянном, ни на асимметричном переменном токе; при токе $10\text{-}100 \text{ mA/cm}^2$ – на постоянном токе сильное дендритообразование, на асимметричном переменном дендритов нет; при 100 mA/cm^2 – дендриты есть на всех режимах. Следовательно, форсированные режимы заряда на постоянном токе никель-цинковым аккумуляторам противопоказаны. Полученные результаты дают основание считать, что заряд переменным током должен способствовать увеличению срока службы никель-цинковых аккумуляторов, т. к. дендритообразование – одна из причин ее снижения.

В работе [336] рассмотрены некоторые аспекты образования деревоподобных структур с разветвлениями и отростками в системах электроосаждения Zn. Измерения проведены в специальной ячейке [336], где дендриты росли между двумя параллельными электродами при фиксированном напряжении (9,5 В). Изменение концентрации при этом фиксированном потенциале сопровождается антикорреляцией фрактального размера с плотностью образца. При относительно высокой концентрации получена хорошая корреляция между тупым углом бокового разветвления и размером. Плотность осадка уменьшалась с ростом межэлектродного расстояния.

1.10. Методы борьбы с дендритами в щелочных аккумуляторах

Так как накопление дендритов в щелочных аккумуляторах является одной из причин ТР, то методы борьбы с образованием дендритов будут одновременно и методами борьбы с ТР. Обычно для борьбы с образованием дендритов используют следующие методы:

- модификация состава или конструкции электродов;
- покрытие электродов пленкой;
- введение в электролит различных добавок включая поверхностноактивные;
- создание новых сепараторов, включая комбинированные;
- использование новых переменноточных режимов заряда.

1.11. Модификация состава или конструкции электродов

В работах [337-347] предлагается бороться с образованием дендритов в щелочных аккумуляторах за счет модификации состава или конструкции электродов.

В работе [337] показано, что при использовании пленок коллоидного строения и при введении Pb в Zn-электрод можно эффективно предотвратить образование дендритов Zn.

В [338] патентуется аккумуляторная батарея в которой отрицательный электрод выполнен из Li или Zn. На поверхность этого электрода наносится слой атомов азота или атомов галогена, концентрация которых уменьшается от поверхности к внутренней части электрода. Благодаря этим поверхностным слоям значительно уменьшается рост дендритов Li или Zn во время заряда и поэтому практически предотвращается короткое замыкание между электродами.

В работе [339] испытан ряд добавок с целью улучшения использования Zn при глубоком циклировании. Расчет кумулятивной емкости Zn-электрода показал возможность улучшения продолжительности его глубокого циклирования введением Bi_2O_3 и ацетиленовой сажи. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что главная причина снижения емкости Zn-пластин состоит в уменьшении пористости активного материала Zn-электродов.

В активный материал предлагаемого Zn-электрода щелочного аккумулятора в заявке [340] вводится 1-5 % (по массе) металла или оксида металла, выбираемого из ряда In, Te, Sn, Pb, Ga, и 0,1-5 % (по массе) металла или оксида металла, выбираемого из ряда V, Nb или Ta. Металлы In, Te, Sn, Pb, Ga играют роль зародышей для осаждения чистого Zn, тем самым, ограничивая

проращение дендритов Zn. Металлы V, Nb, Ta и их оксиды увеличивают число активных точек для реакции растворения во время разряда. В результате улучшаются характеристики при циклировании и реализуется достаточная разрядная емкость даже при разряде большими токами.

В состав активной массы Zn-анода вводят ZnO с размером частиц меньше 1 мкм и металлический Zn с размером частиц меньше 10 мкм и электропроводные и другие добавки такого же размера [341]. Это обеспечивает большие значения удельной площади поверхности активной массы, что обуславливает увеличение зарядно-разрядных характеристик аккумулятора, и предотвращает образование дендритов. Этому также способствует присутствие на поверхности Zn-электрода In или Ta [341], что обуславливает возрастание перенапряжения реакции электроосаждения металлического Zn.

В работе [342] рассмотрены результаты разработки аккумулятора большой емкости, в качестве подложки положительного Ni-электрода используются графитовые волокна с Ni-покрытием. Пористость подложки составляет 85 %. Аккумуляторы с новыми электродами выдержали 1000 циклов без единого короткого замыкания из-за проращения дендритов.

В качестве отрицательного электрода в щелочном аккумуляторе предложено [343] использовать сплав цинка с магнием, содержащий Mg от 1 до 10 %. При содержании Mg менее 1 % электрод ведет себя подобно чистому цинковому, интенсивно образуя дендриты; при содержании Mg около 15 % слишком мал коэффициент использования для практического применения. Во время приготовления сплава для снижения перенапряжения выделения водорода могут быть введены добавки до 1 % Pb, In, Tl, Hg, Cd. Для увеличения пористости вводят около 22 % Al, который выщелачивается из Zn-Al-Mg-сплава после приготовления электрода. Сплав используют в виде частиц размером 37-150 мкм, напессованных на сетку из Cu или Ag, Tl, Mg и стали. Электрод имеет значительно больший срок службы в щелочном аккумуляторе по сравнению с обычным цинковым электродом, изготовленным на основе ZnO, и практически не образует или образует мало дендритов.

В обзоре [344] анализируются добавки в электрод и электролит, рассматриваемые в данном разделе, приводящие к уменьшению дендритообразования в щелочных аккумуляторах.

Предложено [345] в активное пастообразное вещество цинкового электрода (в основном состоящее из цинка и наносимое на стержень – электродную основу) добавлять 10-20 мас.% глюконата кальция. В этом случае образование гидроксида кальция, обусловленное взаимодействием электродного вещества цинкового электрода с щелочным электролитом, способствует связыванию ионов цинката в цинкаты кальция, и образование дендритов цинка или изменение формы цинкового электрода не происходит даже при большой наработке аккумулятора в режиме заряд – разряд.

В заявке [346] при изготовлении Zn-гранул металлический Zn расплавляют и в атмосфере O₂ коагулируют для получения равномерной поверхно-

сти оксида на гранулах. К гранулам добавляют примерно 5 мас.% гидроксида кальция и связующее. Наличие оксидной пленки предотвращает формирование дендритов Zn на поверхности электрода, в процессе заряда получают более равномерный слой осажденного Zn.

В заявке [347] для повышения стабильности и срока службы щелочного аккумулятора с Zn-электродом, его изготавливают так, что внутренний слой электрода содержит больше металлического Zn-порошка по сравнению с наружным слоем. Снижение на части поверхности электрода содержания металлического Zn-порошка, частицы которого являются зародышами роста дендритов, препятствует возникновению внутреннего короткого замыкания. В результате стабилизируется срок службы аккумулятора.

1.12. Покрытие электродов пленкой

В работе [348] предлагается бороться с образованием дендритов в щелочных аккумуляторах за счет покрытия электродов пленкой.

В работе [348] изучено влияние никелевых пленок различной толщины нанесенных на поверхность кадмиевых электродов, на процесс шунтирования, а также выяснен механизм их действия. Исследования проводились на прессованных кадмиевых электродах с никелевыми покрытиями толщиной 5-10 мкм. Эффективность торможения процессов миграции соединений кадмия в межэлектродный зазор, оценивалась по содержанию кадмия в сепарационном материале. В качестве сепаратора использовался материал ФПП. Исследования проводились в специальной ячейке, имитирующей плотную сборку электродов. Вспомогательными электродами служили реальные ОН электроды. После циклирования электродов (40 циклов, $i_a = i_k = 30 \text{ мА/см}^2$; разряд до 0,3 В, заряд – 120 % от разрядного времени) количество кадмия в сепараторе со стороны кадмиевого электрода без никелевого покрытия составляет 1,31 мг на 10 мг сепаратора. В случае никелированного электрода эта величина составляет 0,40 мг на 10 мг сепаратора. При изменении условий циклирования (30 циклов, $i_a = i_k = 30 \text{ мА/см}^2$; заряд 4 ч, разряд 0,2 % от зарядного времени) количество кадмия в сепараторе со стороны кадмиевого электрода без никелевого покрытия увеличилось до 3,5 мг на 10 мг сепаратора, а вблизи никелированного электрода осталось практически на прежнем уровне (0,36 мг на 10 мг сепаратора). Таким образом, никелевые покрытия на поверхности кадмиевых электродов эффективно препятствуют миграции кадмия в межэлектродный зазор. Методом хроновольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде было установлено, что восстановление гидроксокадматных комплексов из щелочного электролита на никелированном электроде происходит с кинетическими затруднениями по сравнению с кадмиевым электродом. Показано, что никелевые покрытия на поверхности кадмиевого электрода обладают эффективными барьерными свойствами, препятствуя переносу активного материала в межэлектродный зазор, являясь

дополнительным сепаратором. Кроме того, никелевые покрытия приводят к кинетическим и термодинамическим затруднениям процесса восстановления гидроксокомплексов кадмия на их поверхности.

Для подавления образования дендритов и изменения формы цинкового электрода, в работе [349] данный электрод покрывают слоем полимера, выбранного из группы полидиметилсилоксанов и т. п. соединений с относительной молекулярной массой от 1000 до 2000000 и с определенной константой проницаемости кислорода.

В работе [350] активный материал на аноде покрывают нерастворимым и электрохимически инертным слоем гидроксидов Y, La, Ce, Nd. Наличие этого слоя снижает вероятность изменения формы анода и подавляет образование дендритов.

В работе [351] цинковый электрод никель-цинкового щелочного аккумулятора покрывают слоем полимера, в состав которого входит полимер с поперечными структурными связями. Такой полимерный слой препятствует образованию дендритов цинка и изменению формы электрода.

В качестве основного компонента электрода в заявке [352] используют ZnO, покрытый металлическим цинком. Это позволяет избежать снижения емкости аккумулятора в период длительного циклирования и позволяет проводить разряд большими токами, не опасаясь возникновения внутренних коротких замыканий, т.к. предотвращается образование дендритов цинка.

1.13. Введение в электролит различных добавок

В работах [353-363] предлагается бороться с образованием дендритов в щелочных аккумуляторах за счет введения в электролит различных добавок, включая поверхностноактивные.

Методами циклической вольтамперометрии, потенциостатической и линейной поляризации в работе [353] исследовано влияние тартрата К (добавленного в раствор, содержащий 6 мол/л КОН и насыщенный ZnO) на электрохимические свойства Zn электрода. Установлено, что тартрат К повышает перенапряжение выделения H_2 , снижает плотность тока коррозии Zn электрода и заметно предотвращает образование дендритов на поверхности Zn электрода. Оптимальное количество 2 % тартрата К при катодном перенапряжении 0,1 В уменьшает ток поляризации с 927,7 до 72,2 мА.

В работе [354] подобраны поверхностно-активные вещества (ПАВ) на основе блескообразующих добавок для электролитов цинкования, увеличивающие в 1,5-1,6 раза скорость растворения оксида цинка в щелочи. Прямые опыты по скорости прорастания дендритов цинка через 2 слоя ГЦС при перезаряде отрицательного электрода щелочно-цинковых аккумуляторов при плотности тока 10 мА/см^2 показали увеличение в 1,35 раза времени до возникновения межэлектронных замыканий в растворах с ПАВ. Электрохими-

ческие испытания цинковых электродов с комплексными добавками показали более равномерное распределение активной массы, как по толщине, так и по поверхности электрода.

В работе [355] исследовано влияние добавки триэтанолamina в электролит на электрохимические свойства Zn-электрода. Используя методы циклической вольтамперометрии, сбора H_2 и короткого замыкания установлено, что добавление в электролит 0,1% триэтанолamina существенно улучшает перезаряжаемость щелочных цинк-марганцевых аккумуляторов и уменьшил рост дендритов.

В работе [356] изучали влияние разных факторов на осаждение цинка в гальванических ваннах с целью применения цинковых электродов в ХИТ. Образование дендритов цинка подавляли, вводя в электролит виннокислый калий и натрий, а также используя для осаждения цинка циклическую вольтамперометрию. Результаты сканирующей электронной микроскопии и хронопотенциометрии показывают, что цинк, осажденный методом циклической вольтамперометрии, показывает наибольшую разрядную эффективность, дает характерные кубические гранулы с очень четкими границами, которые легко отходят от электрода при анодной поляризации.

В работе [357] показано, что органические добавки снижают скорость саморазряда в 2-4 раза в солевых и щелочных электролитах. При сочетании этих соединений с катионами некоторых металлов (Cd, Sn, Pb и т. д.) обнаружено ингибирующее влияние. Эти тяжелые металлы, контактно осаждаясь на поверхность цинка, увеличивают перенапряжение водорода. Были получены комплексные соединения с большей поверхностной активностью и ингибирующим действием по сравнению с обычными добавками. В режиме катодно-анодного циклирования ингибирующие добавки предотвращают образование дендритов, которые приводят к короткому замыканию. Подобные ингибирующие добавки исследовались и в работе [358].

В заявке [360] предложена щелочная аккумуляторная батарея с цинковым анодом, в электролит которой введена добавка фторида бария в концентрации 10^{-4} - 10^{-3} М, уменьшающая рост дендритов цинка и повышающая тем самым ресурс работы аккумулятора, который составил 370 циклов по сравнению с 270 циклами без этой добавки.

В заявке [361] предложен никель-цинковый аккумулятор с двумя разными по объему и составу электролитами, разделенными анионопроводящей мембраной и находящимися только в порах электродов и сепараторов. Электролит для отрицательного электрода представлял собой 6-8 М водный раствор гидроксида калия, в котором растворено 70-100 г алюминия, либо 3-4 М раствор гидроксида калия с добавкой хелатного соединения цинка, например лигносульфоната. Объем электролита составлял 2-3 см³ на 1 дм² фронтальной поверхности. Электролитом для положительного электрода являлся 6-8 М раствор гидроксида калия с добавкой 1 М раствора гидроксида лития. Объем его составлял 3-8 см³ на 1 дм² кажущейся поверхности. В аккумуля-

торе уменьшалось образование дендритов цинка, что повышало срок его службы.

В электролит никель-цинкового аккумулятора, содержащий гидроксид калия и оксид цинка, вводилась добавка алкилполипропиленгликолевых эфиров общей формулы C_nH_{2n} , $(OC_3H_6)_mOH$, где $n = 7-12$, $m = 10-20$, в количестве 1,0-3,0 г/л [362]. Эта добавка связывает образующиеся дендриты цинка, препятствуя их росту, и тем самым исключает короткое замыкание в аккумуляторе.

С целью сохранения формы цинкового электрода в период эксплуатации никель-цинкового аккумулятора в работе [363] добавляли в калиевый электролит аккумулятора фтористый и углекислый калий, каждой соли в кол-ве 1,8 молей. Указанные добавки предотвращают образование дендритов цинка.

1.14. Создание новых сепараторов

В работах [364-373] предлагается бороться с образованием дендритов в щелочных аккумуляторах за счет создания новых сепараторов, включая комбинированные.

Идеальный сепаратор для химических источников тока любого типа должен обладать минимальным сопротивлением ионному транспорту и максимальным электрическим сопротивлением. Его материал должен быть химически инертным в условиях эксплуатации химических источников, а пористая структура должна препятствовать образованию и росту дендритов. В обзоре [364] рассмотрены примеры конкретных сепараторов, использующихся в первичных и вторичных химических источниках тока розничных систем. Авторы приходят к выводу, что разработка новых сепараторов с улучшенными характеристиками очень важна для создания химических источников тока высокой емкости.

В работе [365] изучен процесс химического никелирования сепарационных материалов для серебряно-цинковых и никель-кадмиевых аккумуляторов, в том числе лавсана, гидратцеллюлозной пленки, хлориновых тканей. Оптимизированы режимы никелирования. Определено время прорастания дендритов Zn и Cd через металлизированные и неметаллизированные сепараторы. Показано, что металлизация сепаратора препятствует прорастанию дендритов.

Для предотвращения образования дендритов приводящих к закорачиванию электродов аккумулятора, в работе [366] предлагается делать сепаратор щелочного аккумулятора многослойным. Сепаратор содержит два или более слоев, каждый из которых содержит два тканых слоя. Первый из указанных слоев содержит волокна, расположенные произвольным образом, второй – расположенные параллельно пакетированию слоев. Слои объединяются посредством теплового плавления. Наличие в сепараторе нескольких

слоев с различным расположением волокон по его толщине сдерживает образование дендритов.

В работе [367] предлагается сепаратор изготавливать из нетканого волокнистого материала, состоящего из гидрофильных и, частично, гидрофобных волокон и содержащий дополнительный адгезионный слой из пленки, способной препятствовать миграции ионов металлов между полюсами ХИТ. Применение данного сепаратора уменьшает образование дендритов.

Методами фотоэлектронной и ИК-спектроскопии в работе [368] исследованы различные типы сепараторов для щелочных аккумуляторов. Показано, что в сепараторах на основе гидроцеллюлозы, ПВА и ПВА+Н₃ВО₃ в щелочной среде образуются отрицательно заряженные группы RO⁻. Благодаря наличию таких групп тормозится миграция Zn(OH)₄²⁻ и, как следствие этого, тормозится образование дендритов Zn.

В работе [369] предложен сепаратор для щелочной батареи с цинковым анодом представляющий собой микропористую щелочестойкую мембрану, часть которой обладает свойством гидрофильности, а другая часть характеризуется водоотталкивающими свойствами. На гидрофильном участке мембраны контролируется осаждение оксида цинка, что предотвращает короткое замыкание, обусловленные ростом цинковых дендритов, а на водоотталкивающем участке происходит проникновение O₂, препятствующее снижению емкости батареи.

В [370] патентуется сепаратор для щелочных аккумуляторов на основе поливинилового спирта (ПВС), устойчивый к электролиту, прорастанию дендритов и хорошо удерживающий электролит. Нетканую ткань из полипропиленовых волокон пропитывают водным раствором (3 мас.%) ПВС, содержащего 1 мол.% стирилпиридиновых групп по отношению к мономерным звеньям ПВС и 99 мол.% оксигрупп, способных образовывать хелаты. Сшивка осуществляется путем ультрафиолетового облучения. Ионы отрицательного электрода, попадая в сепаратор, образуют хелаты, а не дендриты, способные разрушать сепаратор. Увеличивается срок службы щелочных аккумуляторов Ni-Cd, Ag-Zn, Ag-Cd, Ni-Zn или Ni-H₂.

В заявке [371] предлагается сепаратор из двух или более слоев, изготовленный в виде кармана, в который вставляется катод. В одном из слоев сепаратора делают вырез в виде окна. Оставшаяся часть из слоев сепаратора охватывает края электрода и имеет ширину 5-10 мм. Этот слой изготавливают из нетканого волокнистого материала, содержащего волокна нейлона, и никеля; либо нейлона и нержавеющей стали. На 2 г нейлона вводят 78 г Ni. Сепаратор предварительно формуют в виде листа, который зажимают между металлическими сетками и в течение 1 мин нагревают при 300 °С. Толщина полученного материала составляет 50 мкм. При этом волокна сплавляются. Сепаратор предотвращает образование дендритов Zn и возникновение короткого замыкания, что увеличивает срок службы аккумулятора.

Для увеличения срока службы никель-цинковых аккумуляторов пред-

ложено использовать щелочестойкий сепаратор [372], обладающий малым удельным электрическим сопротивлением, предотвращающий образование цинковых дендритов и снижающий саморазряд аккумулятора. В качестве такого сепаратора предложено использовать пропитанную щелочью пленку, изготовленную из щелочестойкой пластмассы, смешанной с металлическим порошком из металла, более устойчивого к ионизации, чем цинк (Ni, Co, Fe, Cu, Mg, (наиболее предпочтительным является никелевый порошок)).

Разработаны сепараторные материалы [373], препятствующие прорастанию дендритов цинка, в частности микропористые пленки из полипропилена или смешанных сополимеров, тонкие керамические сепараторы и нетканые материалы, используя которые, в Японии конструируют большие герметичные аккумуляторы. В данной работе широко исследовалось влияние добавок: графита различной степени дисперсности, политетрафторэтилена и оксидов Pb, Cd, Sn на свойства цинкового электрода. Изучалась структура и особенности поведения цинкового электрода с добавками графита. Установлено, что оксидно-никелевый электрод с полимерным связующим в значительно большей степени отравляется цинком, чем применяемый металлокерамических электродов.

В заявке [374] предложено цинковый электрод обернуть 4-слойным сепаратором, состоящим из двух слоев микропористой пленки и двух слоев электролитаносителя из нетканого материала. Такая конструкция сепаратора позволяет ограничить количество электролита и, соответственно, интенсивность электрохимических реакций на периферийной части цинкового отрицательного электрода, и тем самым смягчить так называемый "краевой эффект", связанный с повышенной плотностью тока у краев электрода. В результате, уменьшается степень деформации краев электрода и образование дендритов цинка.

1.15. Методы борьбы с дендритами и газовыделением в щелочных аккумуляторах с использованием переменноточных режимов заряда

Как будет показано в данной работе, вторым процессом накопления, постепенно подводящим аккумуляторы к тепловому разгону, является процесс накопления водорода в электродах аккумуляторов по мере их эксплуатации. При заряде любых аккумуляторов, как при постоянном токе, так и при постоянном напряжении предполагается перезаряд аккумуляторов, как правило, в полтора раза по сравнению с их номинальной емкостью. Это необходимо в связи с тем, что зарядный ток экспоненциально спадает по глубине пористых электродов [375-380]. Таким образом, сначала полностью заряжаются поверхностные слои электродов, в то время как глубинные слои

остаются незаряженными. Для полного заряда электродов в целом, их необходимо продолжать заряжать после полного заряда поверхностных слоев. При этом на поверхности будет разлагаться электролит с выделением водорода и кислорода, а глубинные слои будут продолжать заряжаться. Следовательно, при применении стационарных режимов заряда принципиально невозможно избавиться от газовыделения.

Как было показано в работах [381-383] при использовании переменного асимметричного тока можно получить любое распределение среднего тока по глубине пористого электрода. Дело в том, что при зарядном импульсе ток распределяется экспоненциально по глубине пористого электрода, при разрядном импульсе он также распределяется экспоненциально. Причем скорость изменения распределения зависит как от характеристик электрода (пористости, эффективного удельного сопротивления электролита в электроде и т. д.) так и от величины импульса [381, 382]. Причем, чем больше импульс, тем меньше глубина проникновения электрохимического процесса в глубь электрода. Таким образом, выбирая величину разрядного импульса больше, чем величина зарядного импульса можно получить любое распределение среднего тока, по глубине пористого электрода включая и равномерное распределение или распределение с максимумом в любой точке внутри электрода, в том числе и в середине электрода, что принципиально невозможно при заряде постоянным током. Следовательно, при заряде аккумуляторов переменным ассиметричным током теоретически можно зарядить пористый электрод равномерно по всей его глубине. И тем самым если, правильно выбрав окончание заряда, то теоретически можно полностью исключить газовыделение при заряде, то есть полностью исключить одну из причин теплового разгона. В любом случае при заряде аккумуляторов переменным асимметричным током отмечается резкое сокращение газовыделения в 3-20 раз [384, 385].

Применение при заряде импульсного тока без разрядного импульса также приводит к сокращению газовыделения, однако не так эффективно, как применение переменного асимметричного тока. Эффективность импульсного тока при заряде аккумуляторов связана с тем, что в период паузы распадаются неустойчивые наиболее окисленные гидроксиды на поверхности оксидно-никелевого электрода и тем самым уменьшается поверхностная поляризация, и следующий зарядный импульс тока глубже проходит внутрь пористого электрода [381]. Однако в этом случае полностью исключить газовыделение при заряде невозможно.

Используя переменный асимметричный ток при заряде аккумуляторов, можно полностью избавиться от роста дендритов на отрицательных электродах щелочных аккумуляторов. Действительно если выбрать режим заряда так чтобы средний ток заряда аккумуляторов на поверхности электродов был бы равным нулю, что всегда возможно [381, 382], то ионы металла не будут осаждаться на поверхности электродов, а только в их глубинных слоях. Тем

самым теоретически можно полностью исключить рост дендритов на поверхности электродов и их короткое замыкание на противоположный электрод. В любом случае применение переменного асимметричного тока при заряде аккумуляторов должно приводить к резкому сокращению роста дендритов (в силу улучшения распределения среднего тока заряда по глубине пористого электрода) [386, 387].

В работе [386] было показано, что применение перемешиваемого электролита и специального 3-ступенчатого импульсного режима заряда позволяет Ni/Zn-аккумулятору емкостью 3,5 А*ч, выдерживать в ходе испытаний 1440 зарядно-разрядных циклов с глубиной разряда 100 %. Наличие в схеме заряда анодного импульса подавляет образование дендритов Zn и позволяет отказаться от применения сепараторных материалов высшего качества и специальных добавок к электролиту.

В работе [387] использовались следующие усовершенствования для никель-цинкового аккумулятора: никелированная нетканая углеродистая основа для катода, импульсный заряд с чередованием катодных и анодных импульсов, препятствующих образованию дендритов цинка, введение нижнего вспомогательного электрода с низким перенапряжением выделения водорода и перемешивание электролита.

1.16. Моделирование процессов в пористых электродах и тепловой разгон

При описании процессов в аккумуляторах обычно используют следующие модели:

1. Статистические.
2. Динамические.
3. Конструктивные.
4. Структурные.

Импедансные модели здесь рассматриваться не будут, так как они описывают процессы в аккумуляторах при воздействии на них малых синусоидальных токов или напряжений что встречается при экспериментальных исследованиях аккумуляторов. Нам же будет интересно поведение аккумуляторов при реальных рабочих токах заряда и разряда.

Наиболее полными обзорами по моделированию щелочным и кислотным аккумуляторов являются: [377, 378, 388, 389].

Рассмотрим последовательно каждую из отмеченных классов моделей.

1.17. Статистические модели

Статистические методы построения математических моделей используются в тех случаях, когда информации о механизме моделируемого про-

цесса недостаточно. Такая ситуация обычно возникает на начальных стадиях изучения новых явлений или процессов, когда единственным способом получения надежных данных может быть проведение эксперимента. В данном подходе исследуемый объект рассматривается как “черный” ящик, и происходящие в нем процессы недоступны для непосредственного изучения.

При использовании статистических методов математические модели (уравнения регрессии) обычно выбираются:

1. На классе степенных многочленов. При описании процессов в узкой области факторного пространства адекватность модели может обеспечить уже линейное приближение.

2. Иногда используются не многочлены, а другие функциональные зависимости, которые выбираются:

- а) по виду расположения экспериментальных точек;
- б) на основании модельных или интуитивных соображений.

3. Компьютерным перебором известных зависимостей в результате в качестве модели выбирается зависимость наилучшим образом соответствующая экспериментальным точкам. Сравнение функций регрессии с экспериментальными точками, как правило, происходит с использованием метода наименьших квадратов.

В работе [390] построена статистическая модель процесса форсированного заряда никель-цинкового аккумулятора переменным асимметричным током на базе линейного уравнения регрессии.

Рассмотрим модели, построенные на базе других функций регрессии.

1.18. Эмпирические модели зарядно-разрядных кривых аккумуляторов

Модели, построенные на базе функций регрессии отличных от полиномов, чаще называются эмпирическими или феноменологическими, а не статистическими, так как основой для получения этих моделей являются экспериментальные данные.

По всей вероятности к наиболее проверенным эмпирическим соотношениям, описывающим изменение напряжения на клеммах аккумуляторов при их разряде постоянным током, можно отнести соотношения:

- Шеферда [391]

$$u = E - Ri - K \left(\frac{q}{Q - q} \right) i + A \left[\exp \left(-B \frac{q}{Q} \right) - 1 \right], \quad (1.1)$$

- Хаскиной-Даниленко [392],

$$u = E - Ri - K \left(\frac{q}{Q - q} \right) + A \left[\exp \left(-B \frac{q}{Q} \right) - 1 \right], \quad (1.2)$$

- Романова [393]

$$u = E_p + \frac{\Psi_0}{Q}(Q - it) + \varphi_0 \exp\left(-\frac{3it}{Q_\varphi}\right) - u_r \left\{ 1 + \beta \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha I_c}{Q - it}\right) \right] \right\}$$

- Романова (модифицированный вид) [392]

$$u = E - Ri - K \left(1 - \exp\left(-\frac{qi}{Q - q}\right) \right) + A \left[\exp\left(-B \frac{q}{Q}\right) - 1 \right], \quad (1.3)$$

где E – ЭДС аккумулятора; E_p – ЭДС разряженного аккумулятора; R – внутреннее сопротивление аккумулятора; Q – емкость аккумулятора, которую он способен отдать при разряде (полная емкость аккумулятора); i – ток разряда; K , A , B , α , β , Ψ_0 , φ_0 , Q_φ , u_r – экспериментальные константы; q – количество электричества, отданное аккумулятором на момент измерения напряжения u ; I_c – коэффициент, показывающий какую часть номинальной емкости аккумулятора составляет величина разрядного тока, т.е. (i/Q_n);

Как отмечено в монографии [394], результаты, рассчитанные по уравнению (1.1), показывают заметное расхождение с экспериментальными данными, если концентрация электролита в процессе разряда существенно изменяется. Для этого случая в работе [394] предлагается формула:

$$u = E_0 - Ri - K \left(\frac{Q}{Q - it} \right) i + A \left[\exp\left(-B \frac{it}{Q}\right) - 1 \right] - Cit, \quad (1.4)$$

где C – эмпирическая константа. В данной работе считается, что падение напряжения прямопропорционально изменению концентрации электролита.

В работах [395, 396] для описания кривых разряда и заряда НК аккумуляторов и источников тока с окисно-серебряным электродом, предлагаются уравнения:

- для разряда

$$u = u_0 - \left(\frac{Q}{Q - q} \right) ir, \quad (1.5)$$

- для заряда

$$u = u_0 + \left(\frac{Q}{Q - q} \right) ir. \quad (1.6)$$

где r – омическое сопротивление аккумулятора в момент включения тока; u_0 – значение напряжения в точке пересечения линейного участка зарядной или разрядной кривой с осью ординат.

Анализ разрядных кривых, выполненных в работе [397] показал, что для постоянных внешних условий и определенной конструкции ХИТ напряжение во времени в общем случае следует закону

$$u = f(i, q) \quad (1.7)$$

где $i = i(t)$ – текущее значение тока; $q = \int_0^t i(\tau) d\tau$ – емкость снятая к мо-

менту времени t от начала разряда.

Кроме того, для разрядных характеристик ХИТ, уравнение (1.7) надо брать в виде

$$u = E_0 + Ri + Kf_2(i, q) + Af_3(q) \quad (1.8)$$

где E_0 – ЭДС аккумулятора; R – постоянная составляющая омического сопротивления аккумулятора; K, A – параметры разрядной кривой.

1.19. Динамические модели

Наиболее фундаментальное описание работы аккумуляторов можно получить только в рамках динамических моделей (ДМ). Одним из характерных признаков ДМ является их структурность. То есть, вся ДМ аккумулятора строится на основании подмоделей процессов для каждой из фаз и подмоделей процессов на границе фаз. В общем случае ДМ аккумулятора может быть разбита на следующие подмодели, описывающие процессы:

- в жидкой фазе межэлектродного пространства;
- в жидкой фазе внутри пористого электрода (ПЭ);
- на границе жидкой фазы и твердой фазы активного вещества в ПЭ;
- в активном веществе ПЭ;
- на границе активное вещество ПЭ - металлическая матрица;
- в металлической матрице ПЭ и в подводящих борногах.

Вторым характерным признаком ДМ является использование динамических уравнений для описания транспорта компонент в каждой из фаз, то есть уравнений, связывающих пространственно-временные координаты для всех характеристик процесса (например, плотности тока, потенциала, концентрации и т.д.) в данной фазе. Обычно это система дифференциальных или дифференциально-интегральных уравнений по трем пространственным (x, y, z) и временной координатам. В настоящее время не все из отмеченных выше подмоделей в равной степени хорошо проработаны. Рассмотрим каждую подмодель.

Процессы транспорта компонент в межэлектродном пространстве в настоящее время описываются системой дифференциальных уравнений полученных из уравнения материального баланса. Данная система уравнений учитывает транспорт компонент за счёт диффузии, миграции и конвекции. С современной точки зрения данная система уравнений хорошо описывает транспорт компонент и продуктов реакции в жидкой фазе.

Процессы транспорта компонент в жидкой фазе пористого электрода в настоящее время описываются в рамках трех моделей: электротехнической, отдельной поры, макрооднородной.

Поскольку моделирование процессов транспорта в ПЭ наиболее трудоёмкая задача при моделировании аккумулятора, то эти модели будут отдельно рассмотрены в следующих разделах.

Процессы на границе жидкой и твердой фаз активного вещества в настоящее время описываются одной из следующих функциональных зависимостей:

- линейной зависимостью

$$j_i = \alpha \eta; \quad (1.9)$$

- уравнением Тафеля

$$\eta = A + B \ln j_i; \quad (1.10)$$

- гиперболической зависимостью

$$j_i = A \operatorname{sh} \eta; \quad (1.11)$$

- уравнением замедленного разряда [377]

$$Fz_i j_i = i_o \left\{ \frac{c_0}{c_{op}} \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \frac{c_R}{c_{RP}} \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right\}, \quad (1.12)$$

где j_i - плотность потока i -ой компоненты; η - поляризация; c_0 , c_R - концентрации исходных компонент и продуктов реакции около электрода, а c_{op} и c_{RP} - соответствующие концентрации в глубине раствора.

Естественно, что все эти уравнения не могут описать все многообразие процессов на границе твердой и жидкой фаз. Во-первых, они не учитывают ресурс основной реакции во всех точках ПЭ. Во-вторых, они никак не моделируют релаксационные процессы и процессы перераспределения, которые очень существенны (что будет показано в данной работе). Кроме того, они никак не отражают множество локальных процессов, связанных с поверхностным транспортом, неоднородностью фазового состава активного вещества и т.д. Поэтому создание надежной модели процессов на границе фаз в настоящее время очень актуально. Особенно эта задача стоит остро, когда приходится моделировать работу электрода под действием переменного тока. В этом случае, как показывают эксперименты, зависимость j_i от η имеет вид “петли” и, следовательно, не может быть заменена ни одной из указанных выше зависимостей.

Процессы транспорта в активном веществе положительного и отрицательного электродов, а также на границе активного вещества и металлической матрицы в настоящее время, как правило, вообще не моделируются. Считается, что они учтены в коэффициентах функций (1.9-1.12). Этот прием характерен для этапов, когда модель какого-либо процесса еще не разработана. Процессы транспорта в металлической матрице описываются законом Ома, который не вызывает критики.

1.20. Электротехнические модели пористого электрода

Электротехнические модели ПЭ возникли одними из первых [400], однако они используются и до сих пор [401, 402]. В рамках данных моделей ПЭ представляется в виде какой-либо электротехнической схемы с сосредоточенными параметрами, например, рис. 1.1.

В работе [403] электротехническая модель ПЭ решалась разностными методами.

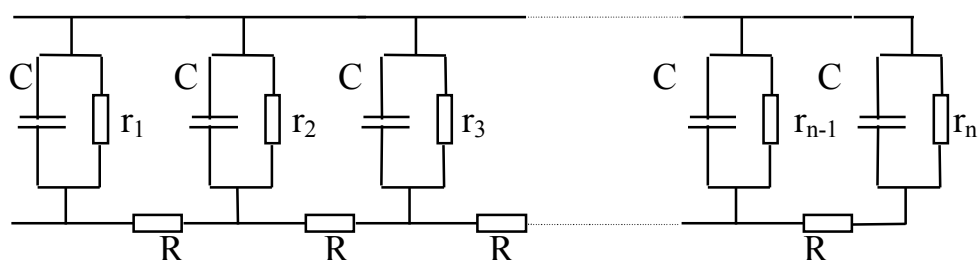


Рис. 1.1 Электротехническая модель пористого электрода:

R – дискретное сопротивление поры по жидкой фазе; r_k – нелинейные элементы на границе металл-раствор, определяемые поляризационной функцией; C – дискретная емкость двойного слоя.

Данное описание работы пористого электрода имеет ряд преимуществ по сравнению с другими подходами. Во-первых, оно очень наглядное. Во-вторых, его легко моделировать на физических или электротехнических моделях поры. Однако возможности данной группы моделей крайне ограничены. С их помощью нельзя строго описать такие процессы, как диффузионные, конвективные и др., не говоря уже о более тонких локальных процессах, а именно, процессах взаимодействия кристаллов активного вещества с металлической матрицей или процессах на границе металл-жидкость-газ и других. Поэтому в последнее время электротехнические модели используются все меньше и меньше.

1.21. Модель отдельной поры

В рамках данной модели процессы распределения и электрохимические процессы рассматриваются в отдельной поре. Чтобы получить затем результат в целом для всего электрода, производится суммирование результатов для каждой поры в соответствии с той или иной выбранной моделью структуры пористого электрода. Исторически данный подход был, пожалуй, самым первым подходом описания работы пористых электродов. Он начал развиваться З.А. Иоффе и В.В. Стендером [405], В.С. Даниель-Беком [375], А.Н. Фрумкиным [376]. Затем большой вклад в развитие данной модели был внесен А. Вензелем [406], О.С. Ксенжеком [407, 408], Ю.А. Чизмаджевым [377] и т.д. Данный подход является естественным продолжением подходов, использовавшихся для описания работы плоского электрода. Законы электрохимической кинетики, которые были получены для плоского электрода, полностью применимы в рамках данной модели. Основная система уравнений модели “одной поры” с математической точки зрения будет той же, что и для макрооднородной модели, и будет рассмотрена в следующей части.

В простейшем случае в данной модели пора представляется в виде

трубки небольшого радиуса, а пористый электрод в виде системы этих трубок (модель параллельных капилляров). Данная модель не изотропна, однако с помощью этой модели можно выяснить многие свойства пористого электрода. В первых работах [375, 376] как раз и использовался данный подход. Во многих работах он используется и до сих пор [409]. В более реалистичных структурных моделях пористого электрода, пора представляется в виде концентрических колец различного радиуса, со случайным распределением этих колец по радиусам и длинам (серийная модель) [410]. Переход к пористому электроду в данной структурной модели производится так же, как в модели параллельных капилляров. Еще более реалистичной моделью пористого электрода является модель ветвящихся пор переменного сечения [411, 412].

Модель единственной поры удобна для исследования локальных процессов, происходящих в пористом электроде. Например, для исследования взаимодействия кристаллов активного вещества с металлической матрицей, явления местной конвекции, роста кристаллов и т. д.

К недостаткам данной модели можно отнести очень сложный переход от единственной поры к электроду в целом, причем этот переход весьма неоднозначный.

1.22. Макрооднородная модель

Макрооднородная модель появилась значительно позже перечисленных выше моделей. Однако в настоящее время она является наиболее многообещающей. Впервые данная модель появилась, по-видимому, в работах Ж.С. Ньюмана, С.В. Тобиаса [413], О.С. Ксенжека [414], К. Мичка [415]. В данной модели пористый электрод с электролитом представляется в виде аддитивного сложения двух однородных (гомогенных) сред, одна из которых описывает процессы в металлической матрице, другая – в электролите с учетом структурных факторов матрицы. Электрохимические реакции, происходящие на стенках пористой матрицы в рамках данной модели, будут описываться как некоторые объемные, характеризующиеся эффективными параметрами. А процессы переноса будут описываться эффективными коэффициентами, которые определяются истинными коэффициентами переноса электролита и структурными факторами матрицы. Этим приемом удаётся избежать необходимости детального описания структуры электрода, что позволяет достичь математического упрощения. При этом уравнения, описывающие электрохимический процесс в целом для электрода, имеют тот же вид, что и для отдельной поры. Влияние сложной структуры пористого электрода в данной модели включено в эффективные коэффициенты, которые могут быть рассчитаны с помощью описанных выше структурных моделей пористого электрода. Однако надежней их находить экспериментально для

конкретного пористого электрода.

Сформулируем систему уравнений макрооднородной модели на основании статей, отмеченных выше. Основным динамическим уравнением, описывающим в данной модели движение i – компоненты вещества, является уравнение материального баланса с учетом объемных реакций, то есть уравнение вида:

$$\frac{\partial \varepsilon c_i}{\partial t} = -\varepsilon \operatorname{div} \bar{N}_i - a j_i^{\text{in}}, \quad (1.13)$$

где ε – пористость; c_i – концентрация i -ой компоненты вещества; \bar{N}_i – поток i -ой компоненты вещества; j_i^{in} – поток вещества, получившегося в результате объемной реакции; a – площадь поверхности стен пор в единице объема (межфазная площадь). Уравнение (1.13) отличается от обычного уравнения материального баланса с учетом объемных реакций коэффициентами ε , a .

Для компонент, не участвующих в химических реакциях, необходимо использовать уравнение (1.13) без последнего слагаемого. Плотность тока в растворе электролита при наличии n компонент задается формулой

$$i_2 = F \sum_{i=1}^n z_i N_i. \quad (1.14)$$

Для тока в матрице i_1 и тока в электролите пор i_2 справедливо уравнение непрерывности

$$\nabla i_1 + \nabla i_2 = 0. \quad (1.15)$$

Для компонент раствора справедливо уравнение электронейтральности

$$\sum_i z_i c_i = 0. \quad (1.16)$$

Поток i -ой компоненты задается уравнением

$$N_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i u_i \frac{z_i}{|z_i|} \frac{\partial \eta}{\partial x} + v c_i, \quad (1.17)$$

где D_i – эффективный коэффициент диффузии i -ой компоненты; u_i – эффективная подвижность i -ой компоненты; v – скорость i -ой компоненты.

Ток внутри матрицы задается законом Ома

$$i = \sigma \nabla \varphi, \quad (1.18)$$

где σ – проводимость вещества матрицы, φ – потенциал.

В качестве плотности тока объемных реакций (поляризационной характеристики гладкого электрода) чаще всего берётся линейная функция, уравнение Тафеля или функция замедленного разряда (1.9-1.12).

Окончательно, система уравнений для определения распределения поляризации по глубине пористого электрода будет иметь вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c_i}{\partial t} + \operatorname{div} \bar{N}_i = -\frac{a}{\varepsilon} j_i^{\text{in}}(\eta, c) \\ \frac{\partial c_m}{\partial t} + \operatorname{div} \bar{N}_m = 0 \\ \sum_j z_j c_j = 0 \end{array} \right. , \quad (1.19)$$

где i относится к компонентам, участвующим в электрохимических реакциях, а m – к компонентам не участвующим.

Система уравнений (1.19) является системой n дифференциальных уравнений второго порядка по координате и первого по времени. Для ее решения необходимо $2n$ граничных условий и n начальных. В случае двухстороннего подвода вещества к электроду, из условия симметрии задачи, получается $n + 1$ граничное условие ($x = 0$ на поверхности электрода)

$$\nabla c_i|_{x=l} = 0, \quad \nabla \eta|_{x=l} = 0, \quad (i = 1.. n), \quad (1.20)$$

где l – половина толщины электрода. В случае одностороннего подвода аналогичные условия будут на противоположной стороне электрода. На поверхности электрода обычно задаются условия

$$c_i|_{x=0} = c_{i0}, \quad (1.21)$$

где c_{i0} – концентрация компонент электролита в объеме раствора, а также условие

$$J = F \sum_i z_i N_i|_{x=0}$$

(1.22) в гальваностатическом и гальванодинамическом режимах, где J – поляризующий внешний ток. В общем случае надо использовать не граничные условия (1.21), а решить систему уравнений для распределения концентраций и поляризаций в межэлектродном пространстве (система уравнений аналогичная (1.19), но без плотностей токов объемных реакций) и “сшить” полученные решения на поверхности электрода. Система уравнений (1.14-1.19) с граничными условиями (1.20-1.22) представляет собой математическую формулировку макрооднородной модели.

Система уравнений (1.19) является системой основных уравнений макрооднородной модели. Однако не следует ожидать, что подробное решение этой системы позволит описать работу всех имеющихся типов “затопленных” электродов. Дело в том, что данная система уравнений никак не учитывает многих локальных явлений, отмеченных ранее, а также возможного изменения матрицы в процессе заряда - разряда, в частности, закупорку пор и т.д. Поэтому при описании конкретных типов электродов, необходимо систему уравнений (27) дополнить уравнениями, описывающими явления, характерные для этих типов электродов. Следовательно, система уравнений (1.19) является основой для построения различных моделей в рамках макрооднородной модели пористого электрода.

Описанная выше макрооднородная модель, строго говоря, может быть применена только в случае разбавленных растворов. Уравнения, используемые в настоящее время для описания концентрированных растворов, впервые появилось при описании движения других веществ. По всей вероятности, первым было уравнение Стефана-Максвелла [416] или аналогичное уравнение Онзагера [417], полученные применительно к диффузии разряженных газовых смесей. Большой вклад в разработку теории концентрированных растворов был сделан в работе [418].

Однако в целом уравнения для концентрированных растворов используются значительно реже при моделировании процессов в аккумуляторах, чем уравнения (1.19).

1.23. Работ по динамическому моделированию процессов в пористом электроде

В целой серии работ [419, 420] подробно развивается механизм взаимодействия плохо растворимых кристаллов активного вещества с активными центрами матрицы. Внутренний перенос вещества в этих моделях осуществляется за счет диффузии. В связи с этим модели предсказывают ограничение тока, вызванное внутренним массопереносом. Данные модели предсказывают существенное перераспределение вещества в процессе циклирования. Расчеты в этих моделях производятся в рамках макрооднородной модели. Они могут быть применены для описания работы кадмиевых электродов.

Подобные расчеты, но в рамках модели единичной поры, были сделаны в работах [421, 422]. Кроме отмеченных выше факторов, в этих работах учитываются конвекция, возникающая из-за разной плотности реагирующих веществ и продуктов реакции, а также изменение свойств раствора и возможность комплексообразования. Исследуются две модели. В первой модели полагается, что плохо растворимое активное вещество покрывает матрицу пленкой. Во второй модели полагается, что оно находится в виде кристаллов. Обе эти модели применимы при разных плотностях тока. В работе [422] учитывается также возможность закрытия или открытия пор. Подобная возможность содержится также в модели, предложенной в работе [423]. В данной работе учитывается также возможность превращения одной твердой фазы в другую, поэтому при циклировании возможны значительные изменения.

В работах [424, 425] разрабатывается модель оксидно-никелевого электрода на базе макрооднородной модели с использованием экспериментальных электрохимических характеристик этого электрода. В данных работах показано, что результаты расчета, в рамках данной модели, совпадают с экспериментом. В работе [425] моделируется кадмиевый электрод со строгим учетом явлений переноса, при этом избегается рассмотрение индивидуаль-

ных ионных активностей. Полученные теоретические распределения тока совпадают с экспериментальными распределениями.

В серии статей [426, 427] разрабатывается макрооднородная модель кадмиевого электрода. Она учитывает изменение состава электролита и активности реакционной поверхности для гальваностатических анодных переходных процессов. В рамках построенной модели описывается процесс восстановления потенциала после периода заряда. Это восстановление происходит благодаря диффузии раствора электролита в пористую матрицу. В этих работах анализируется влияние пористости на сохранение емкости и производится оптимизация выхода по току.

В работе [428] моделируется работа никель-кадмиевого аккумулятора в целом. В данной модели, в отличие от других, дополнительно учитываются процессы внедрения и их кинетика и термодинамика.

В работе [429] рассматривается распределение тока и потенциала в оксидно-никелевом металлокерамическом электроде (ОНЭ), с целью моделирования потери емкости ОНЭ при циклировании.

В работе [430] на основании макрооднородной модели рассчитываются постоянно-токовые разрядные кривые оксидно-никелевого электрода (ОНЭ). При этом учитывается сопротивление связанное с диффузией протонов и электронов через пленку $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а также сопротивление переноса заряда через поверхность раздела пленка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /электролит. Сравнение с экспериментом показало хорошее качественное совпадение разрядных кривых

В работах [431, 432] представлена модель, описывающая распределение тока и потенциала при разряде герметичного свинцового аккумулятора с горизонтальным расположением пластин. Найдено, что увеличение толщины пластины не приведет к росту разрядного тока. Омические потери будут снижаться более значительно, с уменьшением толщины у тонких сепараторов, по сравнению с уменьшением толщины толстых сепараторов. Кроме того, показано, что для электродов с высокой отдачей при больших плотностях тока становится важной кинетика реакции.

В работах [433, 434] разрабатывается макрооднородная модель трубчатого PbO_2 электрода. В модели плотность объемного тока связана с локальной концентрацией H_2SO_4 в электроде. Показано, что максимальная степень разряда имеет место около поверхности электрода. При высоких плотностях тока трубчатый электрод работает в условиях ограничения транспорта по H_2SO_4 .

В работах [435, 436] строится макрооднородная модель никель-цинкового аккумулятора, с учетом диффузионных, миграционных и конвективных потоков. На основании данной модели рассчитано распределение тока, концентрации щелочи и цинката по толщине оксидно-никелевого и цинкового электродов.

В работе [437] рассматривается модель разряда NiOOH/H_2 ячейки. Мо-

дель учитывает конструктивные особенности ХИТ, а также диффузию и миграцию ионов в электролите, диффузию протонов и омическую поляризацию в твердой фазе пористого никелевого электрода. Из анализа модели следует, что диффузия протонов в никелевом электроде является решающим фактором определяющим напряжение ХИТ. Модель также объясняет двухступенчатый разряд никелевого электрода.

В работе [438] на основании модели отдельной поры моделируется работа металлгидридного электрода, с учетом коэффициента диффузии водорода в гидриде, пористости фракции и размера электрода. В целом пористый электрод представляется в виде сферических частиц гидроксида металла. Сравнение с экспериментальными поляризационными кривыми дало хорошее совпадение.

Интересные математические модели рассматриваются в работах [439, 440]. В работе [439] строится математическая модель никель-металлгидридного аккумулятора с учетом как кинетических, так и термодинамических явлений. Показано, что расхождение между расчетными зарядно-разрядными кривыми и экспериментальными, не превышает 3-8 %.

В последнее время довольно интенсивно развивается моделирование литиевых ХИТ [441, 442].

Различные вопросы распределения тока, потенциала, концентрации по глубине пористого электрода рассмотрены в работах [443, 444].

Значительно меньше встречается работ, в которых наряду с распределением тока и потенциала, рассчитывались бы распределения температур и давлений. В этой связи надо отметить работу [445].

1.24. Конструктивные модели

Если об исследуемом объекте или процессе известно очень мало, что бывает на начальных этапах его изучения, то используется статистическое моделирование. Следовательно, статистическая модель – это первый шаг к аналитическому описанию объекта или процесса. Первоначальное построение всевозможных статистических моделей позволяет лучше понять исследуемое явление или объект.

После того как накопится достаточное число феноменологических моделей (экспериментальных зависимостей) делаются попытки их объяснения. Первые попытки объяснения, в силу недостаточной изученности процесса или объекта, делаются на основании каких-либо общих соотношений, “разумных” предположений и других экспериментальных зависимостей. Таким образом сконструированные модели не используют уравнения транспорта компонент в каждой из фаз исследуемого объекта или используют в крайне упрощенном виде. То есть данные модели не строятся с самого начала на базе последовательно-динамических уравнений связывающих пространствен-

но-временные координаты характеристик для каждой из фаз. Это бывает чаще всего потому, что уравнения транспорта для каждой из фаз исследуемого объекта ещё не известны. Кроме того, в конструктивных моделях, как правило, не используется разбивка общей модели на подмодели. Например, модель аккумулятора не разбивается на подмодель процессов в жидкой фазе межэлектродного пространства, подмодель процессов в пористом электроде, подмодель процессов на границе фаз и т.д. То есть конструктивные модели не структурированы или структурированы незначительно. Итак, конструктивные модели логически являются вторым шагом в процессе моделирования какого-либо объекта. С точки зрения системного подхода, данные модели строятся в рамках “полупрозрачного” ящика, когда те или иные стороны объекта могут быть исследованы, а другие нет. Естественно, что не существует четкой границы между рассматриваемыми здесь конструктивными моделями и динамическими моделями. А также между конструктивными моделями и статистическими моделями. Эта граница во многом субъективна.

Итак, конструктивные модели являются первыми попытками объяснения с электрохимических позиций экспериментальных зависимостей, и тем самым они являются основой для построения полных последовательно-динамических моделей объекта или процесса в дальнейшем. Полученные же следствия из конструктивных моделей могут служить критериями для проверки правильности динамических моделей.

В связи с этим интересны работы [446, 447], в которых моделируется процесс заряда оксидно-никелевого электрода (ОНЭ). В данных моделях не использовались ни транспортные уравнения, ни делалась структуризация модели на подмодели (в частности, не рассматривался электрод как пористый), тем не менее, были получены очень важные соотношения, которые подтверждаются экспериментом на основании данных из работы [448].

Рассмотрим еще один характерный пример, когда конструктивная модель близка к динамической модели. В работах [449, 450] строится модель свинцового аккумулятора. В данной работе проводится неполная и нечеткая структуризация всей модели аккумулятора. В ней выделяется подмодель, описывающая процессы в жидкой фазе (уравнение Фика), и подмодель поверхностных явлений, но не выделяются подмодели, описывающие процессы в пористом электроде. Кроме того, уравнение Фика не описывает весь транспорт в жидкой фазе, а в подмодели поверхностных явлений многие соотношения заменены эмпирическими, что является естественным следствием отсутствия подмодели пористого электрода. Тем не менее, данная модель близка к динамическим моделям, так как содержит частичную структуризацию и упрощенное уравнение транспорта.

Конструктивное моделирование является наиболее характерным для описания работы недавно созданных или еще разрабатываемых ХИТ, так как они менее всего изучены.

1.25. Структурные модели

В теории импеданса довольно широко используется структурное моделирование при исследовании различных электрохимических процессов и систем [451]. Структурное моделирование основывается на системном подходе, при котором исследуемый объект рассматривается как система, состоящая из подсистем или элементов [452]. Отдельные модельные компоненты находятся в непосредственной близости, не проникая при этом один в другой. Взаимодействие между ними осуществляется через разделяющие их поверхности и связи.

Тем самым структурная модель электрохимической системы представляет собой некоторую электротехническую схему. Структурные импедансные модели строятся из элементов, которые по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым процессам. При этом элементами структурной модели могут быть как стандартные электротехнические элементы, так и специфические электрохимические элементы. Структурные модели всегда очень наглядны и понятны как с электротехнической точки зрения, так и с электрохимической, что является их бесспорным преимуществом. Однако до недавнего времени структурное моделирование использовалось только в теории импеданса, то есть в моделях с малыми токами. В работах [453, 454] показано, что методы структурного моделирования могут быть с успехом применены и при моделировании процессов разряда в аккумуляторах при больших рабочих токах.

В работе [455] на базе наиболее известных эмпирических зависимостей, описывающих разряд аккумулятора, предложена структурная модель щелочного аккумулятора. Показано, что для правильного описания разрядных кривых наряду с основной токообразующей химической реакцией обязательно должна идти параллельная химическая реакция, приводящая к образованию неустойчивой фазы малой емкости.

В работе [456] структурная модель НК аккумулятора хорошо описывает процесс релаксации напряжения после заряда этого аккумулятора.

ГЛАВА 2

ТЕПЛОВОЙ РАЗГОН В НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

2.1. Введение

Во время заряда некоторых типов никель-кадмиевых аккумуляторов при постоянном напряжении или при их работе в буферном режиме может возникнуть явление, так называемого, теплового разгона. В этом случае ток заряда в аккумуляторах начинает резко возрастать, электролит мгновенно вскипает и превращается в пар. Возможен также разрыв и оплавление корпуса аккумулятора, вылетание пробок под действием пара, обильное дымообразование и даже возгорание.

Данное явление очень необычное и мало изученное. Как отмечалось в обзоре, анализ работ по исследованию аккумуляторов различных типов и процессов, происходящих в них, за последние примерно 20 лет показал практически полное отсутствие работ по исследованию теплового разгона в щелочных аккумуляторах.

Такое отсутствие внимания к данному явлению мало обоснованно, так как, например, аккумулятор марки НКБН-25-У3 при эксплуатации которого встречается явление теплового разгона, устанавливается в бортовую систему самолетов многих типов. Данный аккумулятор находится в бортовой системе самолета в составе батареи 20НКБН-25-У3, которая работает в буферном режиме. В виду того, что тепловой разгон происходит самопроизвольно, и в настоящее время по мало понятным причинам, то не исключено его возникновение во время полета. Самолет сам по себе является средством повышенной опасности, а возникновение такого бурного неуправляемого процесса во время полета, сопровождаемого парообразованием, задымлением, возможно, коротким замыканием в бортовой системе самолета и т.д., неминуемо приведет к кризисной ситуации с различными последствиями, что, в общем-то, и происходит в настоящее время на самолетах различных компаний. Более того, по мнению некоторых специалистов ОАО АК "Аэрофлот-Дон" (г. Ростов-на-Дону), занимающихся обслуживанием аккумуляторов для бортовых систем самолетов, некоторые малообъяснимые катастрофы связаны именно с тепловым разгоном.

В связи с тем, что аккумуляторы данного типа имеют такое широкое применение в средствах повышенной опасности во всем мире, не возникает сомнений в практической значимости исследований по тепловому разгону в щелочных аккумуляторах.

Данное явление имеет большой и чисто теоретический интерес. Пожалуй, тепловой разгон единственное самоускоряющееся явление в аккумуляторах, происходящее столь бурно и независимо от эксплуатирующего бата-

рею персонала, сопровождаемое множеством визуальных и тепловых эффектов, и, практически, не поддающееся управлению.

В связи с этим, в данном разделе представлены результаты исследований по следующим направлениям:

1. Анализ эксплуатации аккумуляторов различных типов с целью выявления аккумуляторов, наиболее подверженных тепловому разгону, а также исследование статистики этого явления.

2. Экспериментальные исследования причин, приводящих к увеличению вероятности теплового разгона.

3. Экспериментальные исследования по изучению изменения различных электрохимических параметров различных типов аккумуляторов в процессе теплового разгона. А именно:

- изменение зарядного тока и напряжения на клеммах аккумулятора;
- изменение температуры аккумулятора;
- изменение динамики выделения газа.

4. Анализ последствий теплового разгона. Это, прежде всего, визуальный анализ электродов, подвергшихся этому явлению, а также исследование выделившейся в результате теплового разгона газовой смеси.

2.2. Методика эксперимента

Одной из основных целей исследований в данном разделе состоит в том, чтобы экспериментально выявить причины, способствующие тепловому разгону, а также исследовать изменение различных параметров аккумулятора в процессе теплового разгона. А именно, исследовать следующие характеристики процесса теплового разгона [457-474]:

- изменение зарядного тока и напряжения на клеммах аккумулятора;
- изменение температуры аккумулятора;
- динамику выделения газа.

Анализ результатов эксплуатации аккумуляторов показал, что вероятность возникновения теплового разгона возрастает с увеличением срока эксплуатации [58]. Она особенно высока при очень длительных сроках эксплуатации. В связи с этим для экспериментальных исследований выбирались аккумуляторы с большими сроками эксплуатации.

Прежде всего, было исследовано влияние напряжения зарядного устройства на вероятность возникновения теплового разгона. С этой целью все аккумуляторы заряжались последовательно при постоянных напряжениях: 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 В. Нижнее значение исследуемого диапазона зарядных напряжений соответствует среднему буферному рабочему напряжению.

Заряд проводился в течение десяти часов. Разряд выполнялся согласно руководству по эксплуатации конкретной батареи.

Перед изменением зарядного напряжения, чтобы исключить взаимное влияние одного исследуемого зарядно-разрядного цикла на другой

(через всевозможные остаточные явления, эффект "памяти" и т.д.), проводилось от одного до трех контрольно-тренировочных циклов. Емкость аккумулятора, полученная после каждого контрольно-тренировочного цикла, сравнивалась с первоначальной емкостью. Если полученная емкость отличалась более, чем на 10 %, выполнялись дополнительные контрольно-тренировочные циклы. Тем самым обеспечивались одинаковые начальные условия для всех исследуемых зарядно-разрядных циклов.

Заряд и разряд на контрольно-тренировочных циклах производился согласно руководству по эксплуатации конкретной батареи.

Обработка экспериментальных данных в этом и последующих разделах производилась по следующим формулам [475]:

$$S(\hat{A}) = \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \hat{A})^2 \frac{n_i}{N-1} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.1)$$

где $S(\hat{A})$ – оценка средне-квадратичного отклонения результатов измерений; n – число результатов измерений; x_i – результаты измерений; \hat{A} – средне-арифметическое результатов измерений; n_i – число измерений результата x_i ; N – общее число измерений.

Абсолютная ошибка вычислялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{t(b, f) S(\hat{A})}{\sqrt{N}}, \quad (2.2)$$

где $t(b, f)$ – коэффициент Стьюдента, величина которого зависит от степени свободы $f = (N-1)$ и значимости $b = (1-P)$ (P – доверительная вероятность, которая обычно берется равной 0,95); ε – доверительные границы случайной погрешности результата измерений.

Относительная ошибка вычислялась по формуле:

$$\varepsilon^* = (\varepsilon / \hat{A}) 100\%, \quad (2.3)$$

где ε^* – относительные доверительные границы случайной погрешности результата измерений, выраженные в процентах.

2.3. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка для исследования процесса теплового разгона при заряде аккумуляторов состояла из трех основных блоков (рис. 2.1): зарядного устройства, измерительной и газонакопительной систем.

Зарядное устройство представляло собой понижающий трансформатор с диодным мостом 3, рис. 2.1. Трансформатор на выходе вторичной обмотки под нагрузкой мог обеспечивать одно из ряда фиксированных значений переменных напряжений: 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 В. Зарядное устройство позволяло работать постоянно с токами до 300 А и кратковременно с токами до 1000А.

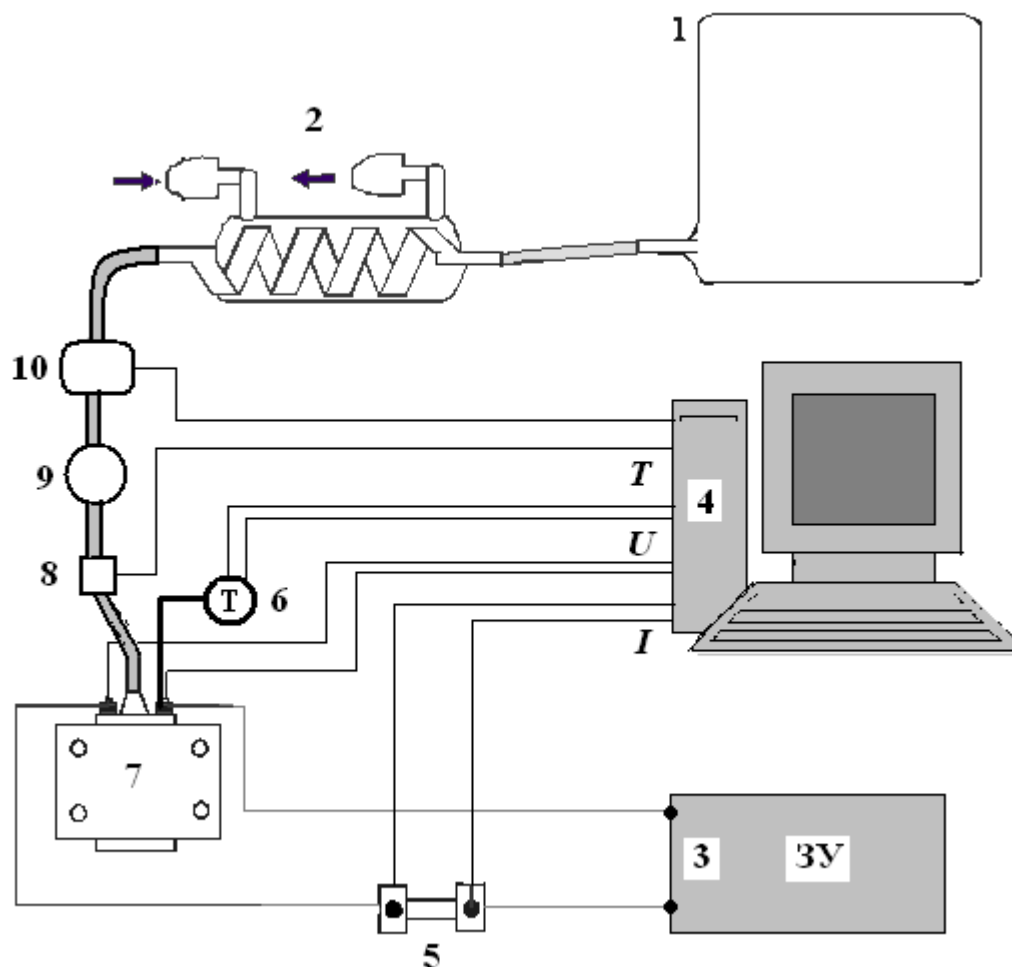


Рис. 2.1 Установка для исследования процесса теплового разгона в щелочных аккумуляторах

1 – калиброванный накопитель газовой смеси; 2 – змеевиковый охладитель;
 3 – зарядное устройство; 4 – компьютер со стандартным АЦП; 5 – калиброванный шунт; 6 – термопара; 7 – блок исследуемых аккумуляторов в металлической стяжке; 8 – индикатор потока газа; 9 – газовый смеситель; 10 – счетчик газа.

Зарядное устройство подключалось к блоку параллельно соединенных, как правило, десяти аккумуляторов в жесткой металлической стяжке 7 рис. 2.1. Параллельное соединение аккумуляторов осуществлялось с помощью двух мощных металлических шин, к которым отдельно прикручивались положительные и отрицательные клеммы аккумуляторов. Параллельное соединение аккумуляторов позволяло одновременно циклировать около десяти аккумуляторов, что резко сокращало время проведения необходимых экспериментов.

Для того чтобы тепловой разгон, возникший в одном аккумуляторе, не влиял на возможность возникновения теплового разгона в соседних аккумуляторах (за счет их дополнительного разогрева) между аккумуляторами в металлической стяжке вставлялись теплоизолирующие деревянные прокладки толщиной два сантиметра.

Измерительная система установки позволяла контролировать в процессе заряда: ток заряда каждого аккумулятора, напряжение на клеммах аккумуляторов, температуру положительной клеммы каждого аккумулятора, объем выделившегося газа.

Для измерения токов в зарядных цепях аккумуляторов использовались калиброванные шунты 5 (рис. 2.1) сопротивлением 0,001 Ом, способные работать при токах до 300 А. Шунты крепились одним концом к отрицательным клеммам аккумуляторов, а другим концом к общей шине.

Температура электродов измерялась с помощью двухканального портативного цифрового измерителя температуры АКТАКОМ АТТ-2000 с термопарой К-типа АКТАКОМ АТА-2103 (ТХА) хромель/алюмель, которая прикреплялась к положительным клеммам исследуемых аккумуляторов.

Кроме тока заряда и температуры в процессе заряда контролировалось также напряжение на клеммах каждого из аккумуляторов.

В герметичных аккумуляторах перед циклированием в крышке делалось отверстие, в которое вставлялась резиновая пробка с трубкой для отвода газа в эластичную емкость 1 рис. 2.1. В негерметичных аккумуляторах трубка одевалась на полый штуцер, вкрученный в стандартное отверстие для отвода газа.

Так как вероятность теплового разгона крайне мала, то вероятность теплового разгона сразу в двух или большем числе аккумуляторов (при отсутствии их взаимного теплового влияния) можно считать, практически равной нулю. Поэтому все трубки для отвода газа из аккумуляторов в установке рис. 2.1 подключались на общий смеситель 9.

Какой именно из аккумуляторов в блоке аккумуляторов 7 пошел на тепловой разгон, было видно как по визуальным и тепловым эффектам, так и по изменению параметров аккумулятора, а именно: току заряда, напряжению на клеммах аккумулятора и температуре положительной клеммы аккумулятора. Однако в экспериментах для этой же цели часто использовался индикатор потока газа 8.

Количество выделившегося газа в процессе теплового разгона измерялось с помощью газового счетчика 10 (массовый расходомер H+W Instruments серии В-6280).

На основании предварительных исследований установлено, что из аккумулятора, в случае теплового разгона, выходит газ и пар с температурой более 300 °С. В соответствии с этим, для предохранения эластичного накопителя газовой смеси от повреждения, весь газ пропускался через стандартный лабораторный змеевиковый охладитель 2 (рис. 2.1).

Калиброванный эластичный накопитель газа имел следующие характеристики:

- минимальный регистрируемый объем газовой смеси 5 л;
- максимальный регистрируемый объем газовой смеси 1060 л;
- шаг калибровки 10 л.

Показания напряжений с клемм аккумуляторов, с шунтов 6, и показания с термопар сохранялись и графически отображались на компьютере 4.

Для оцифровки данных использовалось АЦП NI 6033Е со следующими параметрами:

- используемая шина PCI;
- до 64 аналоговых входов с общим проводом (SE) или до 32 разделенных дифференциальных входов (DI);
- скорость оцифровки 100 кГц;
- входной диапазон до ± 10 В;
- входное разрешение 16 бит;
- два 24 битных счетчика/таймера;
- 8 цифровых линий ввода/вывода;
- программное обеспечение NI-DAQmx для Windows 2000/NT/XP.

В экспериментах использовался компьютер Pentium 4, объем оперативной памяти 512 Мб, объем винчестера 120 Гб. Обработка данных производилась с помощью программы LabVIEW.

Используя программу NI-DAQmx можно производить измерения, обработку данных и предоставлять результаты в LabVIEW. Полученные данные вместе с временными отсчетами как сигнальный тип данных (Waveform) передается в LabVIEW и обрабатывается встроенными инструментами анализа, число которых превышает 400. Результаты обработки можно вывести на график любого вида.

Установка для разряда аккумуляторов представлена на рис. 2.2.

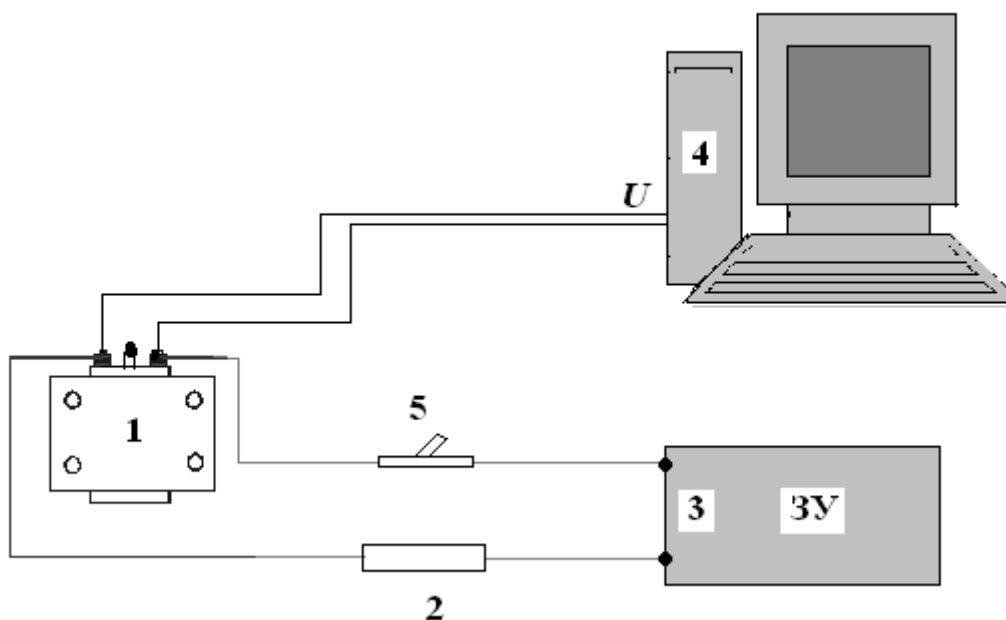


Рис. 2.2 Установка для разряда аккумуляторов

1 – блок исследуемых аккумуляторов в металлической стяжке; 2 – нагрузочное сопротивление; 3 – зарядное устройство; 4 – компьютер со стандартным АЦП; 5 – блок ключей.

В установке рис. 2.2 зарядное устройство включалось на разряд через нагрузочное сопротивление 2, величина которого выбиралась в зависимости от необходимого тока разряда для исследуемых аккумуляторов и параметров зарядного устройства 3. Зарядное устройство выбиралось в зависимости от емкости аккумуляторов. Чаще всего использовалось зарядное устройство UCSE-100М г. Новосибирск. Данное устройство позволяет регулировать ток в пределах 0-100 А, а напряжение в пределах 4-80 В и вести заряд и разряд при постоянном токе.

Отрицательные клеммы каждого аккумулятора батареи 1 подключались на блок ключей 5 (а затем на общую шину), что позволяло в любое время выключить из процесса разряда любой аккумулятор батареи 1. Положительные клеммы аккумуляторов батареи подключались, как и в случае заряда, на общую шину.

Во время разряда напряжение на клеммах аккумуляторов сохранялось и графически отображалось на компьютере 4. При достижении конечного разрядного напряжения на каком-либо из аккумуляторов батареи 1 он отключался с помощью ключей 5.

2.4. Экспериментальное исследование процесса теплового разгона в никель- кадмиевых аккумуляторах

Как было отмечено во введении, важнейшей задачей данных исследований является выявление типов аккумуляторов наиболее подверженных тепловому разгону, а также исследование статистики этого явления.

В настоящее время аккумуляторы обычно делят на герметичные и не герметичные [14]. Однако все выпускаемые не герметичные аккумуляторы снабжены вентильной пробкой, то есть тоже герметизированы.

В свою очередь по типу используемых электродов (прежде всего оксидно-никелевого) аккумуляторы можно разделить на аккумуляторы с электродами: ламельными, металлокерамическими, прессованными, вальцованными, войлочными и пеноникелевыми. Однако аккумуляторы с электродами последних двух типов в России практически не производятся. Кроме того, обзор номенклатуры аккумуляторов производимых ведущими Российскими заводами показал, что резко сокращено производство призматических аккумуляторов с прессованными и вальцованными оксидно-никелевыми электродами. Таким образом, подавляющую массу производимых в России призматических никель-кадмиевых аккумуляторов составляют аккумуляторы с ламельными и металлокерамическими электродами.

Кроме того, аккумуляторы делятся по плотности упаковки электродов на аккумуляторы с плотной упаковкой электродов и аккумуляторы со свободным расположением электродов. Однако свободное расположение электродов встречается только в ламельных аккумуляторах и может быть исследовано в этой группе аккумуляторов.

По скорости разряда, аккумуляторы согласно международным стандартам МЭК делятся на аккумуляторы со следующими режимами разряда: L – длительный, M – средний, H – короткий, X – сверхкороткий. Чем более короткий режим разряда у аккумулятора тем, как правило, тоньше у него электроды и больше их суммарная площадь поверхности при заданной емкости.

Чтобы при исследовании охватить все рассмотренные типы аккумуляторов разобьем их на следующие группы:

1. Не герметичные аккумуляторы с металлокерамическими оксидно-никелевыми электродами в этой же группе будем рассматривать, и аккумуляторы с прессованными и намазными оксидно-никелевыми электродами, так как их в настоящее время выпускается немного.

2. Не герметичные аккумуляторы с ламельными оксидно-никелевыми электродами, как с плотной упаковкой электродов, так и со свободным расположением.

3. Герметичные призматические аккумуляторы, которые в основном производятся с металлокерамическими оксидно-никелевыми электродами и металлокерамическими или прессованными кадмиевыми электродами.

4. Герметичные цилиндрические и дисковые аккумуляторы.

Согласно механизму теплового разгона, предлагаемому в этой работе, одной из причин начала теплового разгона является прораствание дендритов кадмия через сепаратор. Но процесс прораствания дендритов кадмия сильно зависит от толщины сепаратора, структуры и диаметра пор. С увеличением толщины сепаратора и уменьшением диаметра пор процесс существенно замедляется [14] стр. 460. В связи с этим, необходимо еще различать аккумуляторы по толщине виду и количеству используемых в нем сепараторов.

2.5. Не герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы с металлокерамическими, прессованными и намазными оксидно-никелевыми электродами

На основании литературных данных по тепловому разгону для щелочных и кислотных аккумуляторов [58], а также на основании анализа эксплуатации этих аккумуляторов на различных предприятиях России можно сделать вывод – тепловой разгон встречается в аккумуляторах данного типа.

Для экспериментальных исследований в данном разделе выбраны аккумуляторы: с металлокерамическими электродами (НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, 2НКБ-32, 2НКБ-15, НКБН-6, НКБН-3.5), с намазными электродами (НКБН-3.5), с прессованными электродами (2КНП-24, 2КНП-20, 3ШКНП-10М-05, 2КНБ-2). Аккумуляторные батареи 20НКБН-25-У3 в настоящее время наиболее широко используются в авиации. Их предоставила фирма ОАО АК «Аэрофлот-Дон» (г. Ростов-на-Дону) [457-461].

Аккумуляторы заряжались при постоянных напряжениях согласно табл. 2.1, режимы разряда и контрольно-тренировочных циклов приведены там же. Они выбраны в соответствии с инструкциями по уходу и эксплуатации данных батарей.

Каждый аккумулятор в батареях 2НКБ-32, 2НКБ-15, 2КНП-24, 2КНП-20, 3ШКНП-10М-05, 2КНБ-2 заряжался отдельно на установках рис.2.1 и рис. 2.2, чтобы исключить эффект разбалансировки аккумуляторов.

Таблица 2.1

Режимы циклирования аккумуляторов

Тип аккумулятора	Заряд		Разряд		Кон.-тр. заряд	
	Напряжение, В	Время, ч	Ток, А	Конеч. напряжение, В	Ток, А	Время, ч
НКБН-25-У3	1,45 1,67 1,87 2,2	10	10	1	5	8
НКБН-40-У3			15	1	8	8
НКБН-6			2	1	1	9
НКБН-3.5 (керамика)			4	1	1	5
НКБН-3.5 (намазные)			0,7	1	1(1ступ.) 0,5(2ступ.)	3,5(1ступ.) 3,5(2ступ.)
НКБ-32			4	1	8	6
НКБ-15			2	1	3.8	6
КНП-24			2	1	5(1ступ.) 2,5(2ступ.)	4(1ступ.) 6(2ступ.)
КНП-20			2	1	5(1ступ.) 2,5(2ступ.)	4(1ступ.) 6(2ступ.)
ШКНП-10М-05			1	1	1	15
КНБ-2			0,1	1	0,4	10

Результаты циклирования данных аккумуляторов представлены в сводной табл. 2.2.

В экспериментах использовались аккумуляторы, по крайней мере, со сроком эксплуатации в два раза большим, чем их гарантийный срок эксплуатации, что должно было бы способствовать тепловому разгону на основании анализа литературных данных.

Результаты циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Число используемых аккумуляторов	Число зарядно-разрядных циклов	Число тепловых разгонов	Гарантийный срок службы, лет (циклы)	Срок службы аккумуляторов с тепловым разгоном, лет	Напряжение заряда при тепловом разгоне, В
НКБН-25-УЗ	10	640	2	3 (500)	6,5; 7	1,87; 2,20
НКБН-40-УЗ	10	640	2	3 (250)	5,7; 6,3;	2,20
НКБН-6	10	640	0	3 (500)	-	-
НКБН-3,5 (керамика)	10	640	0	3 (200)	-	-
НКБН-3,5 (намазные)	10	640	0	3 (250)	-	-
НКБ-32	10	640	1	3 (400)	6,8	2,20
НКБ-15	10	640	1	3 (400)	6,6	2,20
КНП-24	10	640	0	3 (250)	-	-
КНП-20	10	640	0	3 (250)	-	-
ШКНП-10М-05	10	640	0	1,5 (500)	-	-
КНБ-2	10	640	0	3 (200)	-	-

Из анализа табл. 2.2 следует.

1. Из 640 выполненных зарядно-разрядных циклов для каждого типа аккумуляторов, тепловой разгон наблюдался только в двух случаях для аккумуляторов НКБН-25-УЗ, в двух случаях для аккумуляторов НКБН-40-УЗ и по одному случаю для аккумуляторов 2НКБ-32 и 2НКБ-15. Таким образом, можно утверждать, что тепловой разгон довольно редкое явление.

2. Во всех случаях теплового разгона аккумуляторы имели сроки эксплуатации, как правило, больше пяти лет при гарантийном сроке службы в три года, т.е. данные экспериментальные результаты непосредственно подтверждают предварительные выводы о том, что вероятность появления теплового разгона увеличивается с ростом срока эксплуатации батарей.

3. Во всех случаях наблюдения теплового разгона заряд аккумуляторов

выполнялся при напряжениях 1,87 и 2,2 В, что значительно превышает среднее напряжение эксплуатации данных аккумуляторов на объекте в буферном режиме (1,35-1,5 В). Таким образом, можно сделать вывод, что вероятность теплового разгона повышается с ростом напряжения заряда аккумуляторов.

4. Ни один из аккумуляторов с прессованными электродами (2КНП-24, 2КНП-20, 3ШКНП-10М-05, 2КНБ-2) не пошел на тепловой разгон. Это может быть связано как с типом электродов, так и с типом используемых сепараторов.

Ниже, в разделе 3 показано, что начало теплового разгона, связано с прорастанием дендритов через сепаратор. Они резко сокращают расстояние между электродами, и, следовательно, в местах расположения дендритов электроды будут сильно локально разогреваться из-за того, что сопротивление в этих местах будет значительно меньше, а средняя плотность тока значительно выше, чем на соседних участках электродов. Это и может быть причиной запуска теплового разгона по любому механизму, описанному в литературе или предлагаемому в данной работе.

В аккумуляторах с прессованными электродами используются сепараторы из толстых тканей. В аккумуляторах 3ШКНП-10М-05, 2КНБ-2 это толстая хлориновая ткань, в аккумуляторах 2КНП-24, 2КНП-20 положительная пластина обернута щелочестойкой бумагой и помещена в чехол из капроновой ткани.

Так как процесс прорастания дендритов кадмия сильно зависит от толщины сепаратора, структуры и диаметра пор, то с увеличением толщины сепаратора и уменьшением диаметра пор процесс существенно замедлится [14] стр. 460. Даже если дендрит прорастет в аккумуляторах с толстыми сепараторами, то из-за большой длины он не сможет выдержать большую плотность тока, необходимую для значительного локального разогрева электродов.

Однако однозначно утверждать на основании проделанных экспериментальных исследований, что в аккумуляторах с прессованными электродами невозможен тепловой разгон, конечно нельзя, так как исследование четырех типов аккумуляторов не дает достаточного статистического материала. Хотя анализ литературных данных по тепловому разгону, а также анализ эксплуатации этих аккумуляторов на различных предприятиях России говорит в пользу данного предположения.

В любом случае, данные экспериментальные исследования, однозначно показывают, тепловой разгон в аккумуляторах с прессованными электродами или не возможен или вероятность теплового разгона намного ниже, чем в аккумуляторах с металлокерамическими электродами.

Так же на основании проделанных экспериментальных исследований нельзя утверждать, что причина отсутствия теплового разгона в этих аккумуляторах – толщина сепаратора. Так как, необходимо тщательно исследовать механизм прорастания дендритов кадмия через различные материалы

сепараторов, а также исследовать влияние структуры и диаметра пор сепаратора на процессы дендритообразования. Подобные исследования позволили бы установить зависимость скорости роста дендритов от толщины сепаратора и диаметра пор. После этого, можно было бы установить какие сепараторы надо считать тонкими, а какие толстыми в смысле перспектив возникновения теплового разгона. Эти исследования выходят за пределы данной работы, но частично будут рассмотрены в четвертой главе

5. В экспериментах не пошли на тепловой разгон и аккумуляторы малой емкости как с металлокерамическими электродами НКБН-6, НКБН-3,5 (керамика) так и с намазными и прессованными электродами НКБН-3,5 (намазные), 2КНБ-2 (прессованные). По всей вероятности для начала теплового разгона важна общая масса аккумуляторов и общий ток заряда.

При большой массе аккумуляторов внутренние электроды будут 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 емкости. Оба этих фактора, несомненно, способствуют началу теплового разгона.

Однако опять-таки однозначно утверждать на основании проделанных экспериментальных исследований, что в аккумуляторах малой емкости невозможен тепловой разгон, конечно нельзя, так как исследование четырех типов аккумуляторов не дает достаточного статистического материала. Хотя опять-таки анализ литературных данных по тепловому разгону, а также анализ эксплуатации этих аккумуляторов на различных предприятиях России говорит в пользу данного предположения.

Тем не менее, данные экспериментальные исследования, однозначно показывают, что вероятность теплового разгона уменьшается с уменьшением емкости аккумулятора.

Из данных экспериментальных исследований следуют два важных практических вывода, которым следует придерживаться при эксплуатации аккумуляторов НКБН-25-У3 и НКБН-40-У3 на объекте с целью уменьшения вероятности появления теплового разгона:

1. Не следует повышать напряжение бортовой сети самолета с батареями 20НКБН-25-У3 и 20НКБН-40-У3, стоящими в буферном режиме, выше нормативного, т.е. 30 В (1,5 В на аккумулятор), так как это значительно повышает вероятность появления теплового разгона.

2. Надо следить за тем, чтобы характеристики всех аккумуляторов в батарее были примерно одинаковыми. Использование аккумуляторов с сильно различающимися параметрами может привести к тому, что напряжение на отдельной батарее, в период ее эксплуатации, может значительно превысить 1,5 В, что, соответственно, резко повысит вероятность появления теплового разгона в данном аккумуляторе.

2.6. Изменение параметров аккумуляторов в процессе теплового разгона

Изменения параметров аккумуляторов НКБН-25-У3 во время теплового разгона представлены на рис. 2.3-2.6 (для аккумуляторов с номерами 1 и 2).

Изменения параметров аккумуляторов 2НКБ-32, 2НКБ-15, во время теплового разгона представлены на рис. П1.1-П1.4 приложения 1, а аккумуляторов НКБН-40-У3 в табл. П1.1 приложения 1.

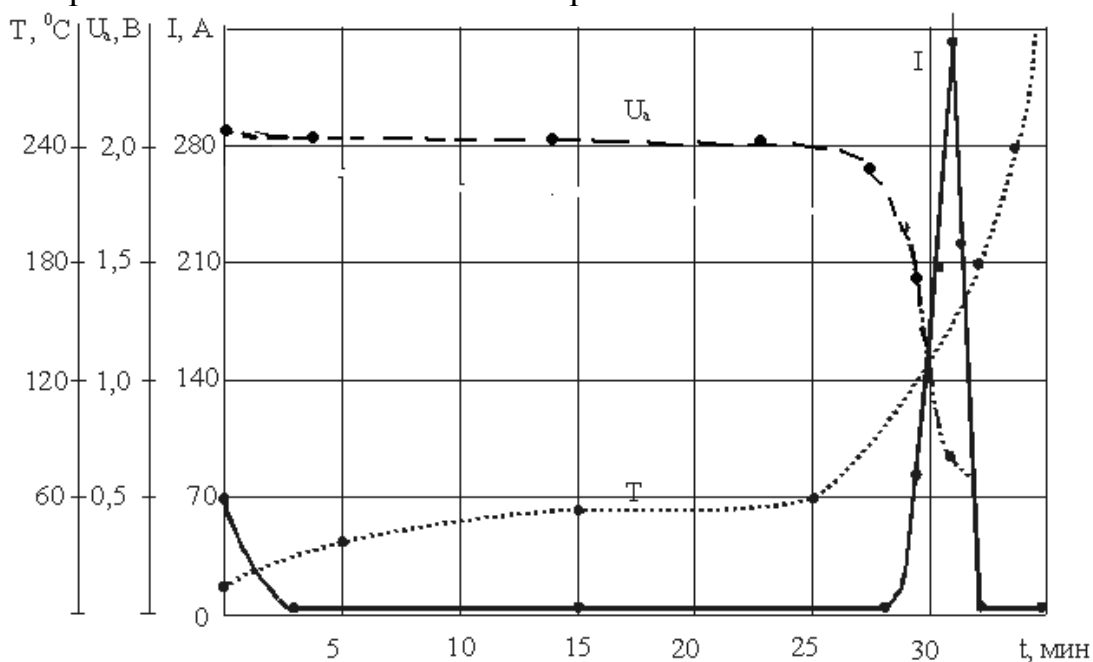


Рис. 2.3 Изменения параметров аккумулятора НКБН-25-У3 (номер 1) во время теплового разгона (напряжение заряда 2,2 В)

I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора;
 T – температура положительной клеммы аккумулятора.

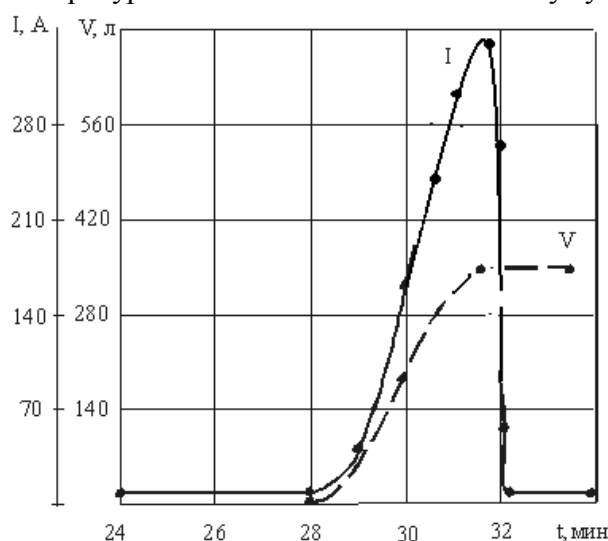


Рис. 2.4 Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора НКБН-25-У3 (номер 1)

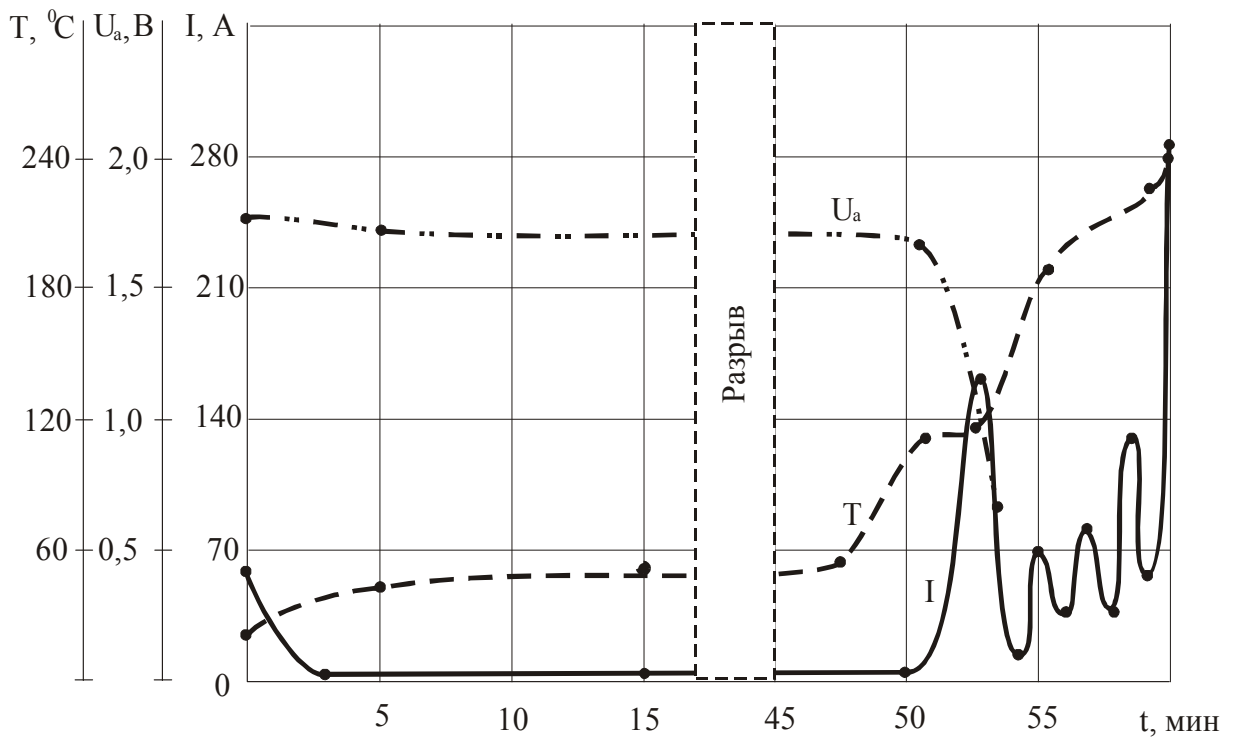


Рис. 2.5 Изменение параметров аккумулятора НКБН-25-У3 (номер 2) во время теплового разгона (напряжение заряда 1,87 В)
 I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора;
 T – температура положительной клеммы аккумулятора.

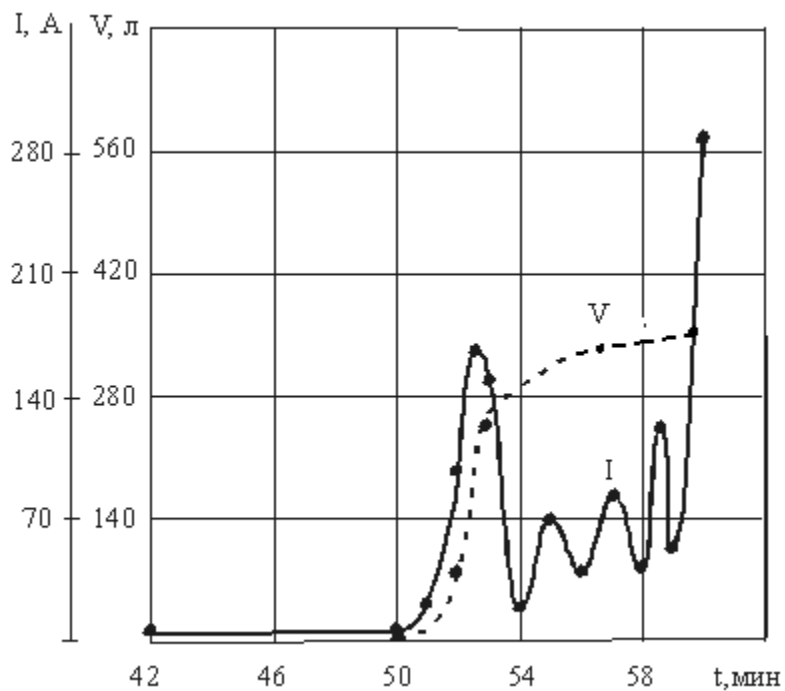


Рис. 2.6 Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора НКБН-25-У3 (номер 2)

Поведение зарядного тока I и температуры электродов T (рис. 2.3) хо-

рошо объяснимо. В начале заряда при постоянном напряжении ток I очень большой, затем, по мере заряда аккумулятора, он падает, при этом температура электродов за счет больших токов I возрастает.

В случае начала теплового разгона ток I резко возрастает, при этом, естественно, резко возрастает и температура электродов. Чтобы разобраться в причинах возрастания тока, рассмотрим изменение напряжения на клеммах аккумулятора U_a , рис. 2.3.

Зарядный ток и напряжение зарядного устройства связаны соотношением:

$$I_3 = \frac{U_{3y} - E}{r_{вн} + r_n}, \quad (2.4)$$

где I_3 – зарядный ток, U_{3y} – напряжение, поддерживаемое зарядным устройством; E – НРЦ аккумулятора; $r_{вн}$ – сопротивление подводящих проводов и шунта; r_n – полное внутреннее сопротивление аккумулятора.

Напряжение на клеммах аккумулятора можно представить в виде:

$$U_a = E + I_3 \cdot r_n. \quad (2.5)$$

В монографии [4] тепловой разгон объясняется длительным перезарядом НК аккумуляторов при постоянном напряжении, который приводит к их разогреву, снижению внутреннего сопротивления и увеличению тока перезаряда, что, в свою очередь, увеличивает разогрев и т.д. Следовательно, причина теплового разгона в данной трактовке заключается в уменьшении внутреннего сопротивления аккумуляторов вследствие их разогрева. С этой точки зрения рассмотрим кривые для изменения тока и напряжения в процессе теплового разгона рис. 2.3 и рис.2.5.

Рассмотрим начало процесса теплового разгона. Когда начинается тепловой разгон, напряжение на клеммах аккумулятора резко падает. Маловероятно, что такое резкое падение напряжения U_a можно объяснить только уменьшением полного внутреннего сопротивления аккумулятора за счет увеличения температуры (к тому же в слагаемом $I_3 \cdot r_n$ (2.5) ток резко возрастает), хотя с возрастанием температуры внутреннее сопротивление аккумулятора несомненно падает. Скорее всего, падение напряжения на клеммах аккумулятора U_a связано с резким уменьшением НРЦ (E) в процессе теплового разгона (2.5). Это возможно, если процесс теплового разгона связан с протеканием новой мощной электрохимической реакции параллельной реакции заряда аккумулятора, со значительно меньшим сопротивлением активации, чем основная электрохимическая реакция в аккумуляторе. В этом случае НРЦ аккумулятора, соответствующая основной электрохимической реакции заряда аккумулятора, заменится на компромиссную НРЦ, соответствующую протеканию мощной реакции теплового разгона и стандартной реакции заряда аккумулятора. Согласно экспериментальным данным компромиссная НРЦ значительно меньше по величине. В пятой главе будут приведен ряд доказательств существования электрохимической реакции теплового разгона, и будет проведено ее исследование.

Резкое уменьшение НРЦ (Е) и полного внутреннего сопротивления $r_{\text{п}}$ при тепловом разгоне, согласно (2.4), приведет к резкому возрастанию тока заряда, что и наблюдается в опыте.

В дальнейшем, из-за выкипания электролита внутреннее сопротивление аккумулятора резко возрастает, а ток заряда падает до очень малых значений.

Интересно изменение зарядного тока в аккумуляторах НКБН-25-У3, 2НКБ-32 на рис. 2.5 и рис. П1.1. Такое его скачкообразное изменение может свидетельствовать только о том, что тепловой разгон может возникать и затухать в аккумуляторах неоднократно и спонтанно.

В конечном счете, для аккумулятора НКБН-25-У3 рис. 2.5, электроды закоротились за счет прогорания сепаратора, о чем свидетельствует нулевое напряжение на клеммах аккумулятора в момент выключения установки и очень большое значение тока заряда рис. 2.5. Согласно формуле (2.4), при коротком замыкании ток заряда будет равен:

$$I_{\text{кз}} = \frac{U_{\text{зп}}}{r_{\text{вн}}} = \frac{2,2}{0,003} = 730 \text{ А}. \quad (2.6)$$

Сопротивление шунта и подводных проводов в установке были равны 0,003 Ом, а $U_{\text{зп}} = 2,2$ В. На такие токи установка не была рассчитана, поэтому в момент отключения произошло возгорание аккумулятора и выход из строя трансформатора.

В аккумуляторах НКБН-25-У3 (номер 1) 2НКБ-32, 2НКБ-15 рис. 2.3 и рис. П1.1 и рис. П1.3 электроды не закоротились, в связи с этим, ток упал до очень малых значений за счет увеличения внутреннего сопротивления вследствие выкипания электролита. Таким образом, из проведенных экспериментов следует.

1. В процессе теплового разгона ток заряда резко возрастает до очень больших значений 6Q-14Q (Q – емкость аккумулятора), а затем, вследствие выкипания электролита и, следовательно, возрастания внутреннего сопротивления аккумулятора, резко падает.

2. Процесс теплового разгона может возникать неоднократно и спонтанно в течение одного заряда, при этом ток заряда то возрастает, то убывает. Действительно, возникновение и затухание процесса теплового разгона в каком-либо месте электрода приведет сначала к резкому росту тока заряда, а затем к такому же резкому падению тока вследствие испарения электролита в этом месте и образования газовой пробки в прогоревшей дырке сепаратора. Это, в свою очередь, приведет к увеличению средней плотности тока в других местах электродов, что может привести к запуску теплового разгона в другом месте, возможно между другой парой электродов и т.д. Этим как раз и можно объяснить скачки тока на рис. 2.5, рис. П1.1.

3. Всплеск тока, соответствующий первому тепловому, разгону чаще значительно больше всплесков, соответствующих последующим тепловым разгонам рис. 2.5, рис. П1.1. Это можно объяснить тем, что при первом за-

пуске теплового разгона электролит из-за большой температуры практически полностью испаряется из аккумулятора, оставаясь, по всей вероятности, только в порах сепаратора. Поэтому второй и третий запуски теплового разгона в других местах должны быть менее интенсивны из-за большего внутреннего сопротивления между электродами, и, следовательно, всплески токов, соответствующие им, должны быть значительно меньше. На рис. 2.5 пики токов теплового разгона возрастают, начиная со второго, что говорит о том, что мощность тепловых разгонов не обязательно должна падать в последовательности их возникновения.

4. В результате теплового разгона ток в аккумуляторе может стать или очень маленьким, это можно объяснить резким возрастанием внутреннего сопротивления аккумулятора вследствие выкипания электролита и образования газовых пробок между электродами рис. 2.3, или очень большим, вследствие закорачивания электродов в местах сильного прогорания сепараторов рис. 2.5.

5. Напряжение на клеммах аккумулятора резко падает в процессе теплового разгона. Как обсуждалось выше, это нельзя объяснить только уменьшением внутреннего сопротивления аккумулятора. Единственным объяснением может быть, согласно (2.5), только предположение о том, что тепловой разгон связан с протеканием мощной электрохимической реакции.

6. Температура электродов в процессе теплового разгона резко возрастает до очень больших значений (больше 250 °С), о чем свидетельствует полное расплавление полиамидного корпуса аккумулятора НКБН-25-У3 (номер 1) и его возгорание. В других случаях теплового разгона корпус только оплавлялся.

7. В процессе теплового разгона в больших количествах выделяется газ и пар. Выделение паро-газовой смеси происходит по нарастающей до окончания теплового разгона.

2.7. Газовыделение в процессе теплового разгона

Состав газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона, представлен в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Состав газовой 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-У3	1	351	63	288
	2	342	60	282
НКБН-40-У3	1	490	107	383
	2	506	112	394
НКБ-32	1	410	70	340
НКБ-15	1	205	31	174

Точность измерения объемов не ниже 5 %.

Общее количество паро-газовой смеси определялось по первоначальному объему выделившегося газа. Затем накопитель газовой смеси охлаждался до комнатной температуры и пар переходил в воду. Далее производилось повторное определение объема выделившегося газа. Разность этих объемов давала объем выделившегося пара. Таким образом, из проведенных экспериментов следует.

1. В результате теплового разгона происходит очень интенсивное, в течение 2-4 минут, выделение из аккумуляторов газа и пара.

2. Температура выделившейся паро-газовой смеси не ниже 300 °С.

2.8. Анализ газа, полученного в результате теплового разгона

Чисто теоретически в результате теплового разгона могут выделиться следующие вещества: пары воды, водород и кислород (из-за разложения воды и оксидов в электродах), продукты горения сепаратора.

Пары воды отделялись при охлаждении газонакопителя, этот процесс был описан в предыдущем подразделе. В связи с этим, задача данного подраздела состоит в исследовании качественного и количественного состава оставшегося газа [457-461].

Анализ газа был выполнен с помощью объемно-оптического газоанализатора ООГ-2М в лаборатории ВГСЧ Министерства угольной промышленности города Шахты. Общий вид газоанализатора представлен на рис. 2.7.

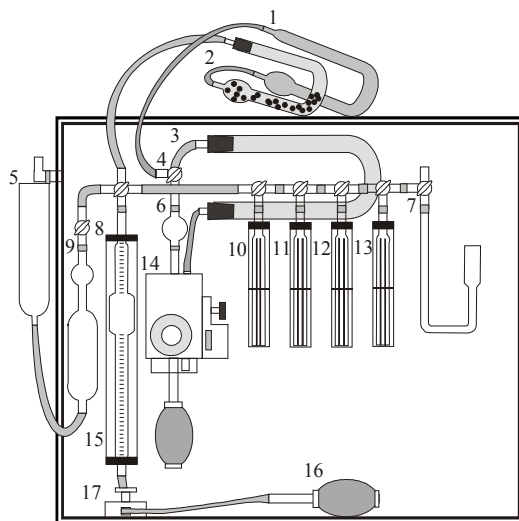


Рис. 2.7 Газоанализатор ООГ-2М

1 – трубка с гопкалитом; 2 – трубка с ХП-И и силикагелем; 3 – трубка с активированным углем; 4 – кран; 5 – сосуд напорный для воды; 6 – трубка хлоркальциевая; 7 – манометр; 8 – бюретка измерительная; 9 – пипетка; 10, 11, 12, 13 – поглотительные сосуды (с едким калием, щелочным раствором пирогаллола А, медно-аммиачным раствором закиси меди, водным раствором серной кислоты); 14 – интерферометр; 15 – мантия; 16 – резиновая груша; 17 – зажим винтовой.

Данный прибор способен определять процентный состав газовой смеси, состоящей из углекислого газа, кислорода, оксид углерода, водорода и метана. Причем углекислый газ, кислород и оксид углерода определяются газо-объемным методом, а метан и водород – оптическим с помощью встроенного интерферометра.

Для поглощения углекислого газа (CO_2) в поглотитель 10 (рис. 2.7) помещается 25 % раствор едкого калия, ГОСТ 4203-65.

Для поглощения кислорода в поглотитель 11 помещается щелочной раствор пирогаллола А, ГОСТ 6408-52.

Для поглощения оксид углерода в поглотитель 12 помещается медно-аммиачный раствор закиси меди.

Для того, чтобы убрать из газовой смеси пары аммиака, которые могут образовываться при поглощении CO в предыдущем поглотителе, в поглотительный сосуд 13 помещается 10 % водный раствор серной кислоты.

Для поглощения CO_2 и CO из исследуемой газовой смеси (при оптическом определении концентраций водорода и метана) ее пропускают через трубки 1, 2. В трубку 2 на половину объема помещается известковый химический поглотитель ХП-И, ГОСТ 6955-53 в зернах 1-3 мм, в другую половину – силикагель, гранулированный КСК, ГОСТ 3966-54 в зернах, диаметром 3-4 мм.

В трубку 1 помещается гопкалит МРТУ 6-01-474-62.

Для удаления из газовой смеси метана, ее пропускают через активированный уголь марки СКТ, ТУ.Д2ГУ-314-60, помещенный в трубку 3.

Концентрация водорода и метана определяется по показаниям интерферометра, оптическая схема которого представлена на рис. 2.8.

Для анализа концентрации водорода исследуемая газовая смесь помещается в полости 1, 3 рис. 2.8, которые соединены между собой, а контрольный газ (воздух) – в среднюю полость 2.

Анализ концентрации метана производится наоборот. Исследуемая газовая смесь помещается в полость 2, а контрольный газ (воздух) - в полости 1, 3.

Принцип действия интерферометра основан на изменении величины смещения интерференционной картины, которая произойдет, если на пути одного из двух интерферирующих лучей находится газовая смесь с показателем преломления, отличающимся от показателя преломления контрольной газовой смеси (воздуха). Смещение интерференционной картины относительно ее нулевого положения пропорционально концентрации водорода (метана) в газовой пробе.

Луч света от источника S рис. 2.8, отражаясь от лицевой и тыльной посеребренных сторон зеркала М, создает два пучка когерентных лучей. Затем один луч дважды проходит через исследуемый газ (полости 1, 3), отражаясь от призмы P_1 , а второй проходит дважды через контрольный газ (полость 2), также отражаясь от призмы P_1 . Затем оба луча, снова отразившись от зеркала

М, объединяются и попадают на призму P_2 . После этого на шкале Ш появляется интерференционная картина.

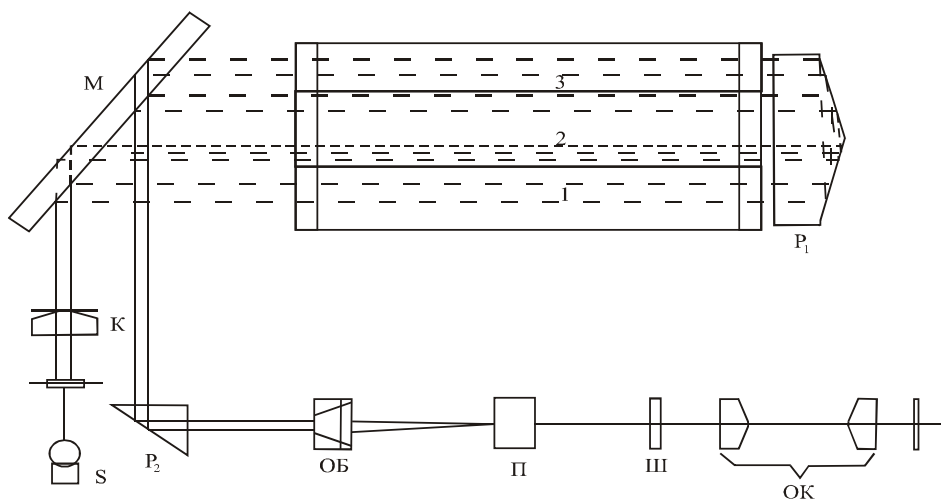


Рис. 2.8 Оптическая схема интерферометра ЛИ-4М

1, 3 – крайние газовые камеры; 2 – средняя газовая камера; S – лампочка; К – конденсорная линза; М – зеркало; P_1 – призма полного внутреннего отражения; P_2 – подвижная линза полного внутреннего отражения; ОБ, ОК – объектив и окуляр зрительной трубы, соответственно; Ш – отсчетная шкала; П – подвижная пластина для смещения интерференционной картины при точном отсчете с помощью верньера.

2.9. Методика эксперимента

В измерительную бюретку 8 из пипетки 9 рис. 2.7 набирается 100 мл исследуемой смеси. Затем, последовательно, в порядке CO_2 , O_2 , CO газы поглощаются в поглотителях 10, 11, 12, соответственно.

Например, для поглощения углекислого газа, его с помощью груши 16 вкачивают в поглотитель 10 и обратно. Этот процесс продолжается до тех пор, пока объем исследуемого газа перестанет уменьшаться. Тогда разность уровней запорной жидкости в бюретке 8 даст процентное содержание CO_2 в газовой смеси. Аналогично, с помощью поглотителей 11 и 12, определяются процентные содержания кислорода и оксида углерода в газовой смеси. В последнем случае, после поглощения CO необходимо поглотить пары аммиака в поглотителе 13 и только после этого выполнить измерение концентрации CO по уровням запорной жидкости в бюретке.

В начале измерения концентраций водорода и метана необходимо выставить ноль на интерферометре. Для этого все камеры интерферометра заполняются чистым воздухом, а нулевое значение шкалы совмещается с интерференционной полосой.

Для измерения концентрации водорода 180 мл исследуемой газовой смеси из пипетки 9 (рис. 2.7) пропускаются через трубки 1 и 2, при этом из смеси удаляются газы CO_2 и CO . Затем исследуемый газ пропускается через активированный уголь для удаления метана при его наличии в смеси. После этого оставшаяся газовая смесь поступает в крайние полости 1 и 3 (рис. 2.8) интерферометра. Далее определяется величина смещения интерференционной картины K_{H_2} . Так как интерферометр отградуирован на метан, то концентрация водорода определяется по смещению K_{H_2} , согласно формуле:

$$C_{\text{H}_2} = 0,98 K_{\text{H}_2} . \quad (2.7)$$

Если водорода в пробе окажется более 12 %, или сумма концентраций CO_2 и CO составит более 15 %, то необходимо разбавить исследуемую газовую смесь в пипетке 9 (рис. 2.7) воздухом в 10 раз и затем проанализировать концентрацию H_2 повторно. После определения концентрации водорода в разбавленной смеси C_{rH_2} , концентрация водорода в исходной газовой смеси находится по формуле:

$$C_{\text{H}_2} = 10 C_{\text{rH}_2} . \quad (2.8)$$

Перед каждым новым измерением необходимо все газовые камеры тщательно продувать воздухом, добиваясь возвращения интерференционной полосы на ноль.

При определении концентрации водорода очень важно соблюдать объем пропускаемой пробы и следить за тем, чтобы уголь был сухим, так как у сырого угля резко уменьшаются адсорбционные свойства.

В случае отклонения атмосферного давления более чем на 10 мм. рт. ст. от нормального (760 мм. рт. ст.), необходимо вычислять поправку по формуле

$$\Delta = K_{\text{H}_2} \frac{273 + t}{293} \frac{760}{p} - K_{\text{H}_2} . \quad (2.9)$$

где p – атмосферное давление; t – температура, $^{\circ}\text{C}$.

Если температура находится не в интервале 20 ± 5 $^{\circ}\text{C}$, то поправка находится по специальной таблице. Методика анализа метана здесь не рассматривается, так как она не использовалась в наших экспериментах.

2.10. Анализ выделившихся газов

Результаты анализа газовых смесей, полученных из различных аккумуляторов после теплового разгона, представлены в табл. 2.4.

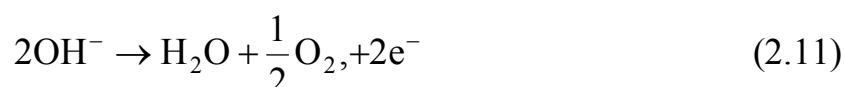
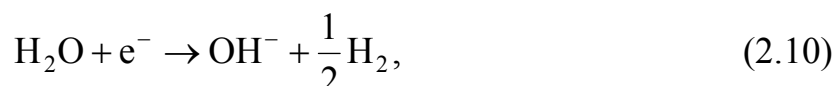
Таблица 2.4

Состав газовой смеси после теплового разгона

Тип аккумуляторов	Номер аккумулятора	Концентрация водорода, %	Концентрация кислорода, %	Концентрация прочих газов, %
НКБН-25-УЗ	1	94	5,2	0,8
	2	95	4,5	0,5
НКБН-40-УЗ	1	92	7,3	0,7
	2	94	5,2	0,8
НКБ-32	1	94,5	4,8	0,8
НКБ-15	1	93	6,3	0,7

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. 2.4 составляет 0,3-0,5 %.

Полученные результаты несколько неожиданные, так как если предположить, что в результате теплового разгона происходит только разложение воды электрохимическим путем на кадмиевом и никелевом электродах по уравнениям:

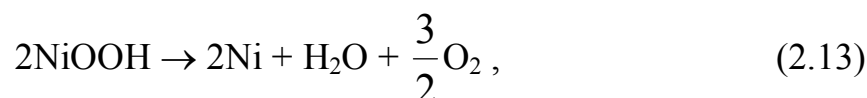


или, соответственно, термическим путем из-за высокой температуры по уравнению:



то процентное соотношение между водородом и кислородом должно быть следующим: кислорода 33,3 %, водорода 66,7 %, т.е. один к двум.

Если предположить, что в результате теплового разгона из-за высокой температуры распадаются гидроксиды, например, на оксидно-никелевом электроде по уравнению:



то при этом увеличилось бы процентное содержание кислорода в газовой смеси, но никак не водорода.

Полученные результаты можно объяснить, только предположив, что водород уже присутствовал в электродах в какой-то форме еще до теплового разгона, а в результате этого процесса, возможно из-за высокой температуры, он выделился в больших количествах.

Данное предположение во многом могло бы объяснить как тепловые эффекты, так и поведение напряжения на клеммах аккумулятора в результате теплового разгона рис. 2.3, однако, оно требует детальной проверки, что и составляет предмет исследований следующего раздела.

2.11. Никель-кадмиевые аккумуляторы с ламельными электродами

В данном подразделе будет исследована возможность теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с ламельными электродами. Причем будут исследованы аккумуляторы, как с плотной упаковкой электродов, так и со свободным расположением [463].

Аккумуляторы заряжались при постоянных напряжениях согласно табл. 2.5, режимы разряда и контрольно-тренировочных циклов приведены там же. Они выбраны в соответствии с инструкциями по уходу и эксплуатации данных батарей.

Таблица 2.5

Режимы циклирования ламельных никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Заряд		Разряд		Кон.-тр. заряд	
	Напряжение, В	Время, ч	Ток, А	Конеч. напряжение, В	Ток, А	Время, ч
ТНК-350-Т5	1,87 2,2	10	70	1	90	6
НКЛБ-70			14	1	20	6
КН-150Р			15	1	40	7
НК-125			12,5	1	32	6
НК-80			8	1	20	6
НК-55			5,5	1	13,7	6
НК-28			2,75	1	7	6
НК-13			1,25	1	3,3	6
КН-10			1,25	1	2,5	6
ЗШНК-10-05			1	1	1	15

Результаты циклирования данных аккумуляторов представлены в сводной табл. 2.6.

В экспериментах использовались аккумуляторы, по крайней мере, со сроком эксплуатации в два раза большим, чем их гарантийный срок эксплуатации, что должно было бы способствовать тепловому разгону на основании анализа литературных данных.

Таким образом, несмотря на длительный срок эксплуатации данных аккумуляторов и выполненные 320 зарядно-разрядных циклов для каждого типа, ни один из исследуемых аккумуляторов не пошел на тепловой разгон. В аналогичной серии экспериментов никель-кадмиевые аккумуляторы с металлокерамическими и намазными электродами, например аккумуляторы

НКБН-25-УЗ, НКБН-40-УЗ, всегда шли на тепловой разгон [457, 460].

Таблица 2.6

Результаты циклирования ламельных никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Число используемых аккумуляторов	Число зарядно-разрядных циклов	Число тепловых разгонов	Гарантийный срок службы, лет (циклы)	Срок службы используемых аккумуляторов, лет
ТНК-350-Т5	10	320	0	1 (500)	Больше 10
НКЛБ-70	10	320	0	2 (500)	Больше 10
КН-150Р	10	320	0	5 (1000)	Больше 10
НК-125	10	320	0	3 (1000)	Больше 10
НК-80	10	320	0	3 (1000)	Больше 10
НК-55	10	320	0	3 (1000)	Больше 10
НК-28	10	320	0	3 (1000)	Больше 7
НК-13	10	320	0	3 (1000)	Больше 7
КН-10	10	320	0	3 (1000)	Больше 7
ЗШНК-10-05	10	320	0	1,5 (500)	Больше 3

Следовательно, данная серия экспериментов, по крайней мере, показывает, что вероятность теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с ламельными электродами намного ниже вероятности теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими и намазными электродами. В пользу данного утверждения можно привести и такие аргументы.

Во-первых, в табл. 2.6 приведены результаты циклирования аккумуляторов ЗШНК-10-05, КН-10, НК-13 и НК-28 в последней серии экспериментов, когда исследовались аккумуляторы только с ламельными электродами. Вообще за десять лет исследований теплового разгона в нашей лаборатории аккумуляторы КН-10, НК-13 и НК-28 в различных сериях экспериментов в сочетании с другими типами аккумуляторов циклировались (заряжаясь при напряжении 1,87 В) более 2000 раз каждый и ни одного случая теплового разгона не наблюдалось.

Во-вторых, статистические исследования эксплуатации ламельных никель-кадмиевых аккумуляторов КН-10, НК-13, НК-28, НК-55, НК-80, НК-125, КН-150Р, НКЛБ-70, ТНК-350-Т5 и др. на различных предприятиях Рос-

товской области за 25-30 лет [58, 458, 459] показали, что ни одного случая теплового разгона в этих аккумуляторах не наблюдалось. Также нет никаких данных о возможности теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с ламельными электродами, как в отечественной, так и в зарубежной литературе [459].

В данной работе в главе 4 будет доказано, что начало теплового разгона, связано с прорастанием дендритов через сепаратор. Они резко сокращают расстояние между электродами, и, следовательно, в местах расположения дендритов электроды будут локально сильно разогреваться из-за того, что сопротивление в этих местах будет значительно меньше, а средняя плотность тока значительно выше, чем на соседних участках электродов. Это и может быть причиной запуска теплового разгона по любому механизму, описанному в литературе [1, 2, 71, 72] или развиваемому в данной работе.

С точки зрения предлагаемого механизма начала теплового разгона подобные экспериментальные результаты являются естественными.

Аккумуляторы с ламельными электродами бывают двух видов: со свободным расположением электродов, в этом случае в качестве сепараторов используются эбонитовые палочки, резиновые шнуры и т.д. и с плотной упаковкой электродов и микропористыми щелочестойкими сепараторами.

В первом случае между электродами большие расстояния, через которые дендриты прорасти, практически, не смогут. Прорастанию дендритов в данных аккумуляторах также не способствует свободная конвекция электролита между электродами и отсутствие механической поддержки для дендритов в виде сепараторного материала. Таким образом, в данных аккумуляторах не могут образоваться надежные дендриты способные к сильному локальному разогреву электродов, а, следовательно, не может быть и теплового разгона.

В случае аккумуляторов с плотной упаковкой электродов и тонкими сепараторами сильный локальный разогрев электродов так же невозможен. Действительно, если даже дендрит и прорастет между электродами данной конструкции, то он замкнет на металлическую ламель противоположного электрода и просто сгорит, не вызвав существенного локального разогрева в силу высокой проводимости металла ламели.

Таким образом, в ламельных аккумуляторах невозможен мощный локальный разогрев электродов связанный с прорастанием дендритов, а именно он является причиной начала теплового разгона [461]. Поэтому по всей вероятности в данных аккумуляторах тепловой разгон вообще невозможен. Однако данное утверждение требует дальнейших как экспериментальных, так и теоретических исследований. Тем не менее, проведенные экспериментальные исследования однозначно показывают, что вероятность теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с ламельными электродами во много раз меньше вероятности теплового разгона в аккумуляторах металло-керамическими и намазными электродами. Данный результат может иметь

большое практическое значение при разработке новых типов никель-кадмиевых аккумуляторов устойчивых к тепловому разгону.

Таким образом, никель-кадмиевых аккумуляторах с ламельными электродами тепловой разгон или вообще невозможен или вероятность его возникновения во много раз ниже, чем вероятность его возникновения в аккумуляторах с металлокерамическими электродами.

2.12. Герметичные призматические никель-кадмиевые аккумуляторы

На основании литературных данных по тепловому разгону для щелочных и кислотных аккумуляторов [58], а также на основании анализа эксплуатации герметичных аккумуляторов на различных предприятиях России можно сделать вывод – тепловой разгон встречается в аккумуляторах данного типа.

Для экспериментальных исследований в данном разделе были выбраны аккумуляторы НКГК-3С, НКГК-4СК, НКГ-8К, KCSL 11, KCSL 13, НКГ-10Д, НКГ-30СА, НКГК-33СА, НКГ-50СА, НКГ-100СА [464].

Аккумуляторы заряжались при постоянных напряжениях согласно табл. 2.7, режимы разряда и контрольно-тренировочных циклов приведены там же. Они выбраны в соответствии с инструкциями по уходу и эксплуатации данных батарей.

Таблица 2.7

Режимы циклирования герметичных призматических никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Заряд		Разряд		Кон.-тр. заряд	
	Напряжение, В	Время, ч	Ток, А	Конеч. напряжение, В	Ток, А	Время, ч
НКГ-100СА	1,87 2,2	10	30	1	30	7
НКГ-50СА			10	1	5	15
НКГК-33СА			6	1	3,3	15
НКГ-30СА			6	1	3	15
НКГ-10Д			1	1	1	15
KCSL 13			1,3	1	1,3	12
KCSL 11			1,1	1	1,1	12
НКГ-8К			1,25	1	0,8	12
НКГК-4СК			1	1	0,1	15
НКГК-3С			0,5	1	0,3	15

В герметичных аккумуляторах перед циклированием в крышке делалось отверстие, в которое вставлялась резиновая пробка с трубкой для отвода газа в эластичную емкость 1 рис. 2.1.

Результаты циклирования данных аккумуляторов представлены в сводной табл. 2.8.

В экспериментах использовались аккумуляторы, со сроком эксплуатации примерно в два раза большим, чем их гарантийный срок эксплуатации, что должно было бы способствовать тепловому разгону.

Тем не менее, из 320 выполненных зарядно-разрядных циклов для каждого типа аккумуляторов при очень больших напряжениях заряда, тепловой разгон наблюдался только в двух случаях для аккумуляторов НКГ-50СА, и по одному случаю для аккумуляторов НКГ-100СА, НКГК-33СА и НКГ-8К. Следовательно, тепловой разгон довольно редкое явление в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах.

Таблица 2.8

Результаты циклирования герметичных призматических никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Число используемых аккумуляторов	Число зарядно-разрядных циклов	Число тепловых разгонов	Гарантийный срок службы, лет (циклы)	Срок службы аккумуля. с тепловым разгоном, лет	Напряжение заряда при тепловом разгоне, В
НКГ-100СА	5	320	1	5 (1000)	9	2,20
НКГ-50СА	5	320	2	5 (1000)	8,5; 8,2	2,20; 1,87
НКГК-33СА	5	320	1	5 (800)	8	2,20
НКГ-30СА	5	320	0	5 (800)	-	-
НКГ-10Д	5	320	0	7 (1000)	-	-
КСЛ 13	10	320	0	1 (650)	-	-
КСЛ 11	10	320	0	1 (650)	-	-
НКГ-8К	10	320	1	5 (1000)	9,8	2,20
НКГК-4СК	10	320	0	5 (1000)	-	-
НКГК-3С	10	320	0	3 (500)	-	-

Во всех случаях теплового разгона аккумуляторы имели сроки эксплуатации, примерно в два раза, больше чем гарантийный срок, т.е. данные экспериментальные результаты, подтверждают предположение, что вероятность появления теплового разгона увеличивается с ростом срока эксплуатации аккумуляторов и напряжения заряда.

Тепловой разгон наблюдался в аккумуляторах НКГ-100СА, НКГК-33СА, НКГ-8К, хотя из литературных данных [14] и опыта эксплуатации аккумуляторов KCSL 11, KCSL 13, НКГ-10Д, НКГ-30СА известно, что тепловой разгон возможен и в этих аккумуляторах. То, что в наших опытах в данных аккумуляторах тепловой разгон не наблюдался можно объяснить только тем, что тепловой разгон довольно редкое явление. Причем это случайное явление нет никаких гарантий, что в повторной серии таких же экспериментов с аккумуляторами, пошедшими на тепловой разгон НКГ-100СА, НКГК-33СА, НКГ-8К он произойдет снова.

Наш опыт циклирования показывает, что в некоторых партиях аккумуляторов тепловой разгон не наблюдается при очень большом числе циклов (несколько тысяч). В другой же партии тех же самых аккумуляторов с тем же сроком эксплуатации тепловой разгон происходит довольно легко, если применять жесткие режимы заряда (то есть вести заряд при очень больших напряжениях заряда). По всей вероятности тепловой разгон как случайное явление очень сильно зависит от особенностей каждого аккумулятора и всей истории его эксплуатации.

В экспериментах не пошли на тепловой разгон аккумуляторы малой емкости НКГК-4СК, НКГК-3С. По всей вероятности это общее явления для всех никель-кадмиевых аккумуляторов малой емкости (см. подраздел 2.5). Для начала теплового разгона, по-видимому, важна общая масса аккумуляторов и общий ток заряда.

При большой массе аккумуляторов внутренние электроды сильнее разогреваются 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. Оба этих фактора, несомненно, способствуют началу теплового разгона.

В любом случае, данные экспериментальные исследования, однозначно показывают, что вероятность теплового разгона уменьшается с уменьшением емкости аккумулятора.

2.13. Изменение параметров герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе теплового разгона

Изменения параметров аккумуляторов НКГ-50СА во время теплового разгона представлены на рис. 2.9-2.12 (для аккумуляторов с номерами 1 и 2).

Изменения параметров аккумуляторов НКГ-100СА, НКГК-33СА и НКГ-8К во время теплового разгона представлены на рис. П1.5-П1.10 приложения 1.

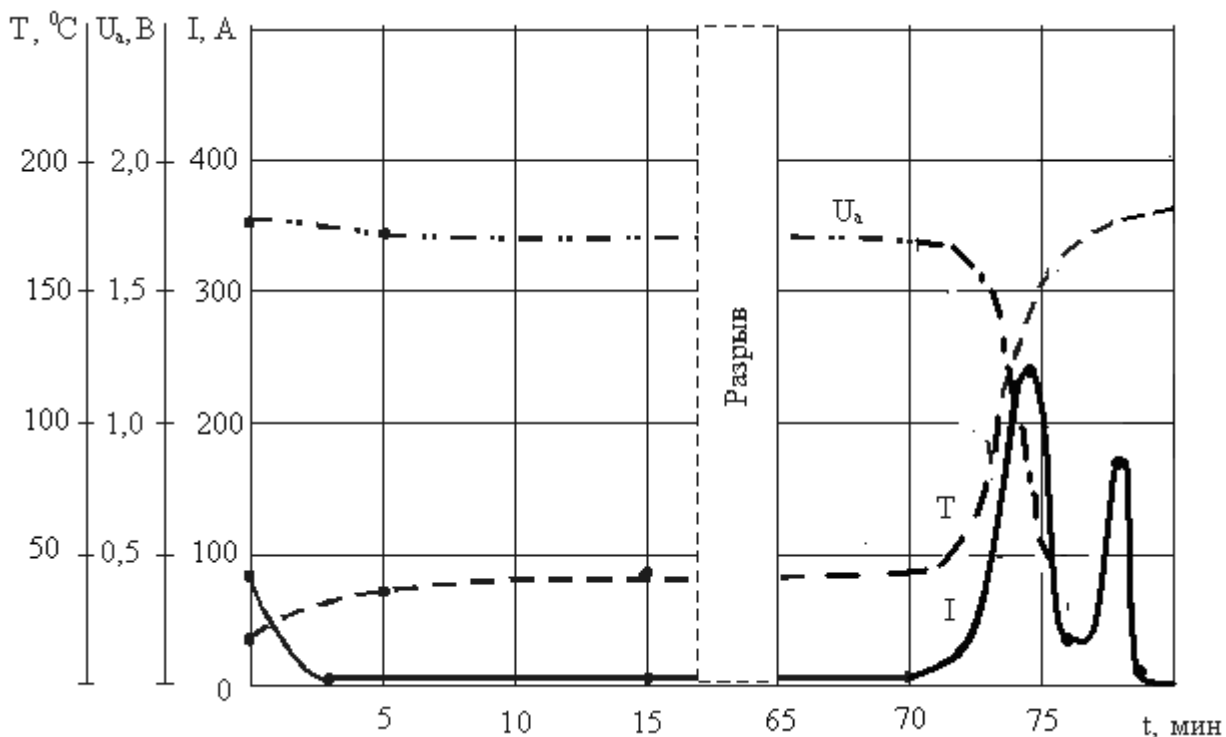


Рис. 2.9 Изменение параметров аккумулятора НКГ-50СА (номер 1) во время теплового разгона (напряжение заряда 1,87 В)

I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора; T – температура положительной клеммы аккумулятора

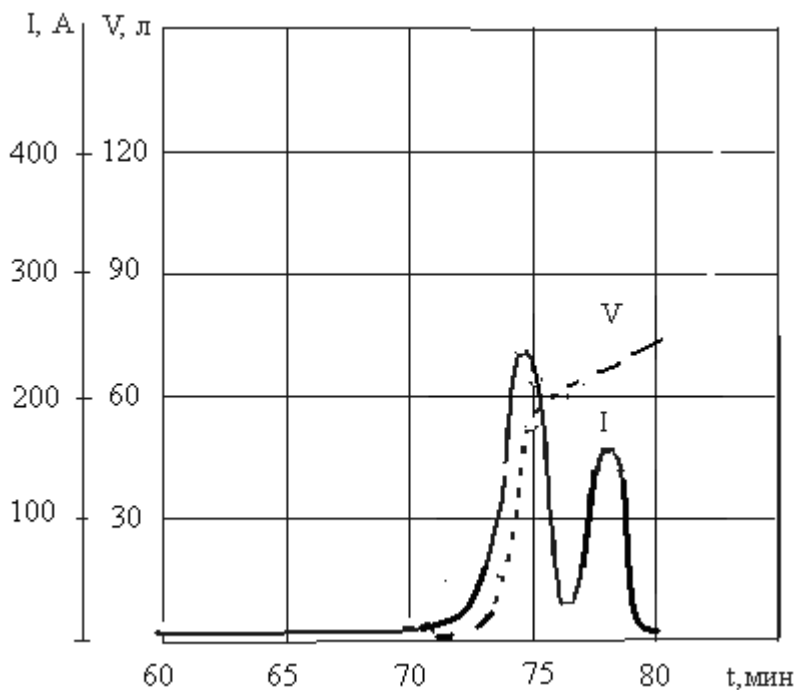


Рис. 2.10 Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора НКГ-50СА (номер 1)

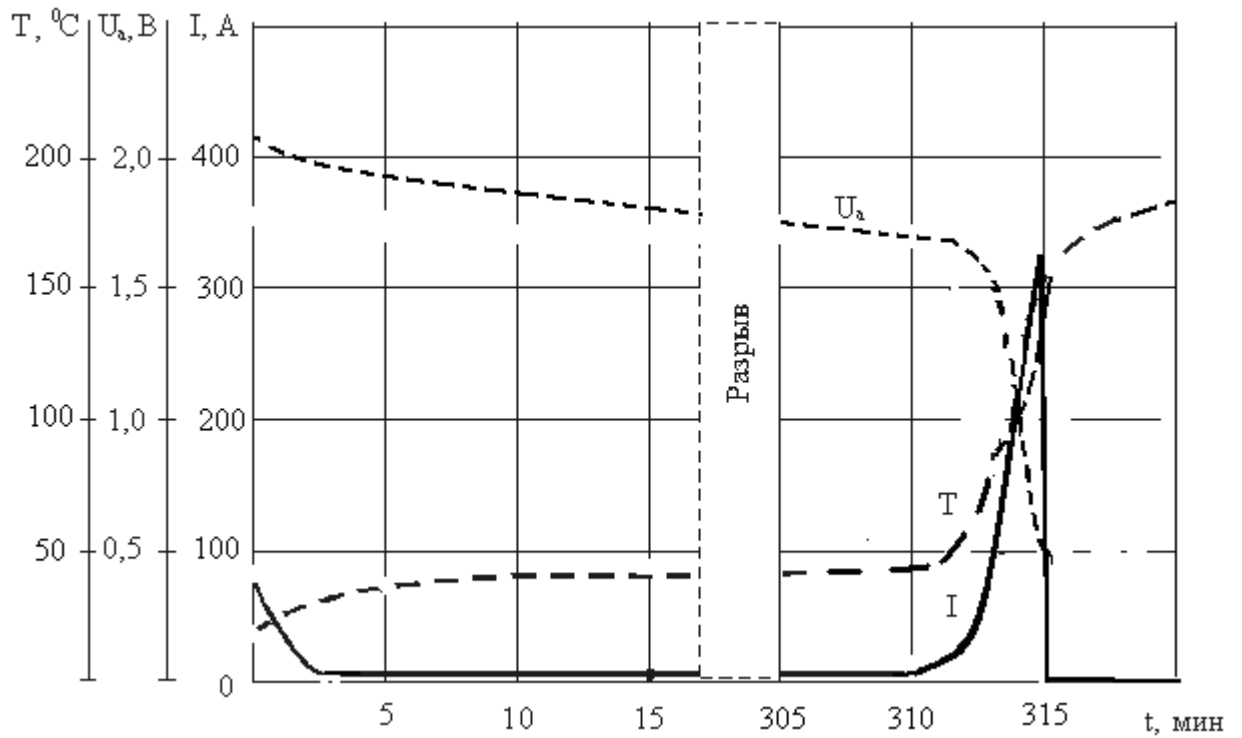


Рис. 2.11 Изменение параметров аккумулятора НКГ-50СА (номер 2) во время теплового разгона (напряжение заряда 2,2 В)

I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора; T – температура положительной клеммы аккумулятора

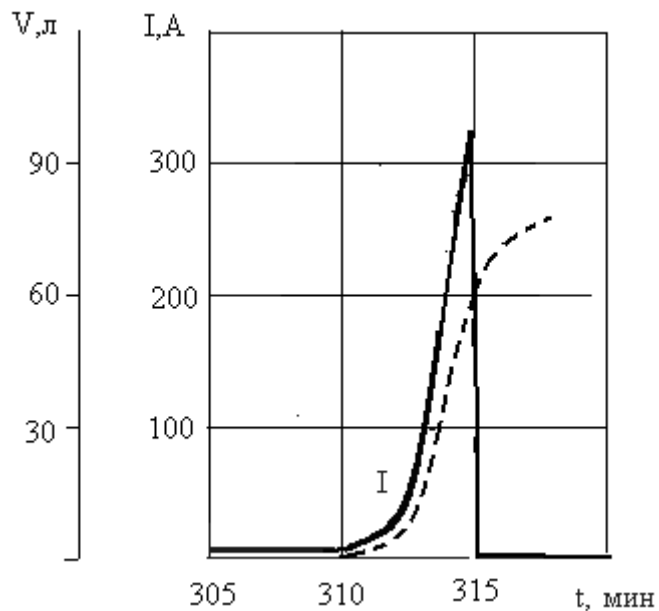


Рис. 2.12 Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора НКГ-50СА (номер 2)

Таким образом, качественно графики для изменения: тока, напряжения на клеммах аккумуляторов, температуры положительной клеммы аккумулятора и выделившегося газа при тепловом разгоне в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах такое же, как и в не герметичных аккумуляторах (см. подраздел 2.5). Поэтому все обсуждения сделанные в подразделе 2.5 применимы и для герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов.

В процессе теплового разгона из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов хотя и выделяется большое количество газа и пара, но все же значительно меньше, чем из негерметичных аккумуляторов той же емкости.

2.14. Газовыделение из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе теплового разгона

Состав газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона, представлен в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Состав газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Общее количество газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона, л	Количество выделившегося пара, л	Оставшийся газ, л
НКГ-100СА	1	140	35	105
НКГ-50СА	1	80	20	60
	2	84	21	63
НКГК-33СА	1	59	19	40
НКГ-8К	1	13,7	4,3	9,4

Точность измерения объемов не ниже 5 %.

Общее количество газовой смеси определялось по первоначальному объему выделившегося газа. Затем накопитель газовой смеси охлаждался до комнатной температуры, пар переходил в воду. Далее производилось повторное определение объема выделившегося газа. Разность этих объемов давала объем выделившегося пара. Таким образом, из таблицы 2.9 следует.

1. В результате теплового разгона происходит очень интенсивное, в течение 2-4 минут выделение газа и пара. Температура выделившейся парогазовой смеси не ниже 250 °С.

2. Объем выделившейся парогазовой смеси примерно в 8 раз меньше чем из не герметичных аккумуляторов той же емкости.

3. Процесс теплового разгона проходит менее интенсивно и с меньшим выделением тепла, чем в не герметичных аккумуляторах той же емкости.

2.15. Анализ выделившихся газов из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе теплового разгона

Анализ газов выделившихся из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе теплового разгона выполнен с помощью объемно-оптического газоанализатора ООГ-2М.

Результаты анализа газовых смесей, полученных из различных аккумуляторов после теплового разгона, представлены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Состав газовой смеси после теплового разгона

Тип аккумуляторов	Номер аккумулятора	Концентрация водорода, %	Концентрация кислорода, %	Концентрация прочих газов, %
НКГ-100СА	1	96	3,3	0,7
НКГ-50СА	1	97	2,6	0,4
	2	95	4,4	0,6
НКГК-33СА	1	96,5	3,1	0,4
НКГ-8К	1	95	4,5	0,5

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. 2.10 составляет 0,3-0,5 %.

В целом полученные результаты близки к результатам, полученным для негерметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в подразделе 2.10. Поэтому для герметичных аккумуляторов справедливы те же выводы.

2.16. Герметичные цилиндрические и дисковые никель-кадмиевые аккумуляторы

В данном подразделе будет исследована возможность теплового разгона в цилиндрических и дисковых никель-кадмиевых аккумуляторах.

Аккумуляторы заряжались при постоянных напряжениях согласно табл. 2.11, режимы разряда и контрольно-тренировочных циклов приведены там же. Они выбраны в соответствии с инструкциями по уходу и эксплуатации данных батарей.

Результаты циклирования данных аккумуляторов представлены в сводной табл. 2.12.

Таблица 2.11

**Режимы циклирования цилиндрических и дисковых
никель-кадмиевых аккумуляторов**

Тип аккумулятора	Заряд		Разряд		Кон.-тр. заряд	
	Напряжение, В	Время, ч	Ток, мА	Конеч. напряжение, В	Ток, мА	Время, ч
Д-0,02С	1,87 2,2	10	2	1	2	15
Д-0,06Д			12	1	6	15
Д-0,09С			9	1	9	15
Д-0,26С			52	1	26	15
Д-0,26Д			52	1	26	15
Д-0,4С			80	1	40	15
НКГЦ-0,9			180	1	90	16
НКГЦ-1,3-2			260	1	130	16
НКГЦ-1,8-2			360	1	180	16
НКГЦ-3,5-2			700	1	350	16

Таблица 2.12

**Результаты циклирования цилиндрических и дисковых
никель-кадмиевых аккумуляторов**

Тип аккумулятора	Число используемых аккумуляторов	Число зарядно-разрядных циклов	Число тепловых разгонов	Гарантийный срок службы, лет (циклы)	Срок службы используемых аккумуляторов, лет
Д-0,02С	10	320	0	3 (500)	Больше 4
Д-0,06Д	10	320	0	3 (500)	Больше 4
Д-0,09С	10	320	0	3 (500)	Больше 4
Д-0,26С	10	320	0	3 (1000)	Больше 4
Д-0,26Д	10	320	0	3 (800)	Больше 4
Д-0,4С	10	320	0	3 (1000)	Больше 4
НКГЦ-0,9	10	320	0	2 (500)	Больше 4
НКГЦ-1,3-2	10	320	0	2 (500)	Больше 4
НКГЦ-1,8-2	10	320	0	2 (500)	Больше 4
НКГЦ-3,5-2	10	320	0	2 (500)	Больше 4

В экспериментах использовались аккумуляторы, со сроком эксплуатации значительно превышающем их гарантийный срок эксплуатации, что должно было бы способствовать началу теплового разгона.

Таким образом, несмотря на длительный срок эксплуатации данных аккумуляторов и выполненные 320 зарядно-разрядных циклов для каждого типа, ни один из исследуемых аккумуляторов не пошел на тепловой разгон. Следовательно, данная серия экспериментов, по крайней мере, показывает, что вероятность теплового разгона в никель-кадмиевых цилиндрических и дисковых аккумуляторах намного ниже вероятности теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими и намазными электродами.

Анализ эксплуатации цилиндрических и дисковых никель-кадмиевых аккумуляторов, а также анализ литературных источников как отечественных, так и зарубежных показывает, что нет ни каких данных о возможности теплового разгона в этих аккумуляторах [459].

Все исследуемые аккумуляторы имели малую емкость. По всей вероятности отсутствие теплового разгона в аккумуляторах малой емкости это общее явление для всех никель-кадмиевых аккумуляторов малой емкости (см. подразделы 2.5, 2.6). По-видимому, для начала теплового разгона важна общая масса аккумуляторов и общий ток заряда.

2.17. Никель-железные аккумуляторы

В настоящее время в России выпускаются никель-железные аккумуляторы с ламельными оксидно-никелевыми электродами и с ламельными (очень редко с вальцованными) железными электродами. В отличие от никель-кадмиевых аккумуляторов, в которых в основном используется плотная упаковка электродов (кроме тяговых аккумуляторов) с микропористыми сепараторами, в никель-железных аккумуляторах плотная упаковка невозможна из-за проникновения железа через поры сепаратора во время циклирования. Поэтому никель-железные аккумуляторы выпускаются со свободным расположением электродов, а в качестве сепаратора используются традиционные материалы: эбонитовые палочки, резиновые шнуры, различные перфорированные и гофрированные пленки и т.д. В целом конструкция никель-железных аккумуляторов не способствует тепловому разгону. Свободное расположение электродов затрудняет прораствание мощных дендритов между электродами, так как отсутствует их механическая поддержка сепаратором, а свободная конвекция электролита затрудняет их рост в направлении противоположного электрода. Однако в аккумуляторах с длительным сроком эксплуатации ламели электродов часто так сильно раздуты, что гофрированная сепараторная пленка плотно зажата между электродами и в принципе может служить механической поддержкой для растущих дендритов или железа вымываемого из ламели.

В связи с этим в данном подразделе будет исследована возможность теплового разгона в никель-железных аккумуляторах с ламельными электродами [462].

Аккумуляторы заряжались при постоянных напряжениях согласно табл. 2.13, режимы разряда и контрольно-тренировочных циклов приведены там же. Они выбраны в соответствии с инструкциями по уходу и эксплуатации данных батарей.

Результаты циклирования данных аккумуляторов представлены в сводной табл. 2.14.

Таблица 2.13

Режимы циклирования ламельных никель-железных аккумуляторов

Тип аккумулятора	Заряд		Разряд		Кон.-тр. заряд	
	Напряжение, В	Время, ч	Ток, А	Конеч. напряжение, В	Ток, А	Время, ч
ТЖН-250-У2	1,87 2,2	10	50	1	65	6
ВНЖ-250П-У2			50	1	65	6
ТНЖ-350-У5			70	1	90	6
ТНЖШ-400-У5			80	1	100	6
ТНЖШ-500-У5			100	1	125	6

В экспериментах использовались аккумуляторы, со сроком эксплуатации во много раз большем, чем их гарантийный срок эксплуатации, что должно было бы способствовать тепловому разгону на основании анализа литературных данных.

Таблица 2.14

Результаты циклирования ламельных никель-железных аккумуляторов

Тип аккумулятора	Число используемых аккумуляторов	Число зарядно-разрядных циклов	Число тепловых разгонов	Гарантийный срок службы, лет (циклы)	Срок службы используемых аккумуляторов, лет
ТЖН-250-У2	5	160	0	1,5 (1200)	Больше 10
ВНЖ-250П-У2	5	160	0	3 (1200)	Больше 8
ТНЖ-350-У5	5	160	0	1,5 (1000)	Больше 10
ТНЖШ-400-У5	5	160	0	1,5 (1000)	Больше 10
ТНЖШ-500-У5	5	160	0	1,5 (1000)	Больше 10

Таким образом, несмотря на длительный срок эксплуатации данных аккумуляторов и выполненные 160 зарядно-разрядных циклов для каждого типа, ни один из исследуемых аккумуляторов не пошел на тепловой разгон. Это как нам кажется, связано как со свободным расположением электродов (большие расстояния между электродами и отсутствие механической поддержки для дендритов в виде микропористого сепаратора), так и с ламельной конструкцией электродов. Поверхность ламелей имеет высокую проводимость, поэтому закортивший дендрит просто сгорит, не вызвав существенного локального разогрева активного вещества, что (как будет показано в части 3) необходимо для начала теплового разгона.

Статистические исследования эксплуатации ламельных никель-железных аккумуляторов на различных предприятиях Ростовской области за 25-30 лет [58, 459] показали, что ни одного случая теплового разгона в этих аккумуляторах не наблюдалось. Также нет никаких данных о возможности теплового разгона в никель-железных аккумуляторах с ламельными электродами, как в отечественной, так и в зарубежной литературе [459].

Следовательно, в никель-железных аккумуляторах с ламельными электродами тепловой разгон или вообще невозможен или вероятность его возникновения во много раз ниже, чем вероятность его возникновения в никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими электродами.

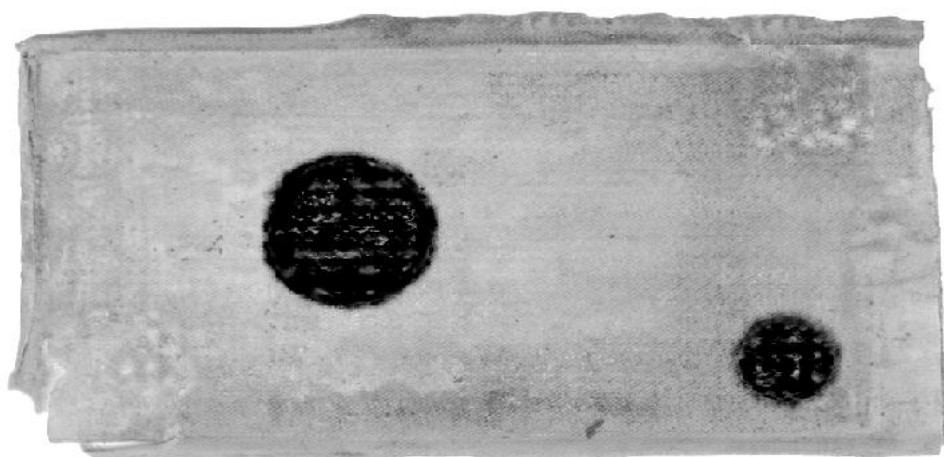
2.18. Визуальные последствия теплового разгона

На рис. 2.13 (а, б) и рис. П2.1(а, б, в)-П2.4 приложения 2 представлены электроды аккумуляторов, подвергшихся процессу теплового разгона [461]. Из визуального анализа можно сделать следующие заключения.

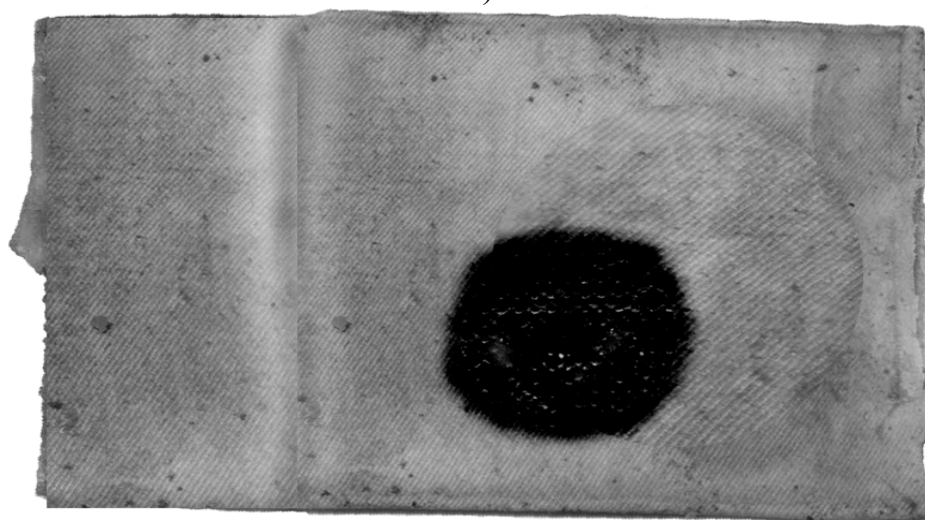
1. Так как в результате теплового разгона сепаратор прогорает только в определенных местах, а не на всем электроде, то можно сделать вывод, что тепловой разгон является локальным явлением.

2. Так как круги прогорания сепаратора расположены на различных электродах в совершенно различных местах, то можно сделать вывод, что процесс начала теплового разгона имеет случайный характер, и возникает в совершенно случайных местах.

3. Вследствие того, что места прогорания сепаратора имеют форму правильных кругов, причем совершенно различного радиуса, можно предположить, что тепловой разгон начинается из точки, а потом, подобно процессу горения, равномерно распространяется по радиусу от данной точки.



а)



б)

Рис. 2.13 Электроды аккумулятора НКБН-25-У3 после теплового разгона

Случайному расположению пятен теплового разгона на электродах может соответствовать случайное появление дендритов в различных местах. Именно они могут быть той «спичкой», запускающей тепловой разгон. Действительно, в месте прорастания дендрита сопротивление между электродами будет значительно меньше и, следовательно, плотность тока значительно больше, что приведет к местному разогреву электрода, а это может быть причиной теплового разгона. Дальнейшее распространение процесса от точки по радиусу уже нельзя объяснить наличием дендрита, оно может быть связано только с протеканием самостоятельной экзотермической реакции. Данное предположение требует детальной проверки, что и составляет предмет исследований следующих разделов.

4. Так как круги прогорания сепаратора не распространились на весь электрод, причем все они имеют разный случайный диаметр, то можно сделать вывод о том, что в ходе теплового разгона существуют некоторые процессы, препятствующие его распространению на весь электрод и способствующие затуханию.

ГЛАВА 3

НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОДАХ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

3.1. Экспериментальная установка

В предыдущем разделе было показано, что в результате теплового разгона из аккумуляторов выделяется аномально большое количество водорода. В связи с этим было выдвинуто предположение, что водород присутствует в электродах еще до теплового разгона, а в результате его наступления, возможно из-за большой температуры, он начинает интенсивно выделяться. Поэтому задача данного раздела состоит в следующем.

Во-первых, проверить, существует ли водород в электродах щелочных аккумуляторов до теплового разгона или нет.

Во-вторых, выявить возможные причины его появления или накопления в электродах.

Если в результате теплового разгона водород начинает выделяться из электродов аккумулятора вследствие высокой температуры, то можно создать данную температуру в лабораторной установке и исследовать динамику его выделения [476-485].

Экспериментальная установка для исследования процесса выделения газов из электродов аккумуляторов при их нагревании представлена на рис. 3.1. Термокамера 7 рис. 3.1 представляет собой металлическую трубу длиной 1,8 м, один конец которой был герметично закрыт заглушкой и "заварен", а другой закрывался резиновой пробкой с металлической трубкой внутри для отвода выделяющегося газа.

Так как под действием высокой температуры исследуемый электрод, как правило, частично расплавлялся и прилипал к стенкам термокамеры, то для удобства его извлечения, после проведения эксперимента, он помещался в "патрон". Извлечь расплавленный, и даже прилипший электрод из патрона значительно легче, чем из термокамеры. Перед помещением в "патрон" электрод сворачивался в трубку.

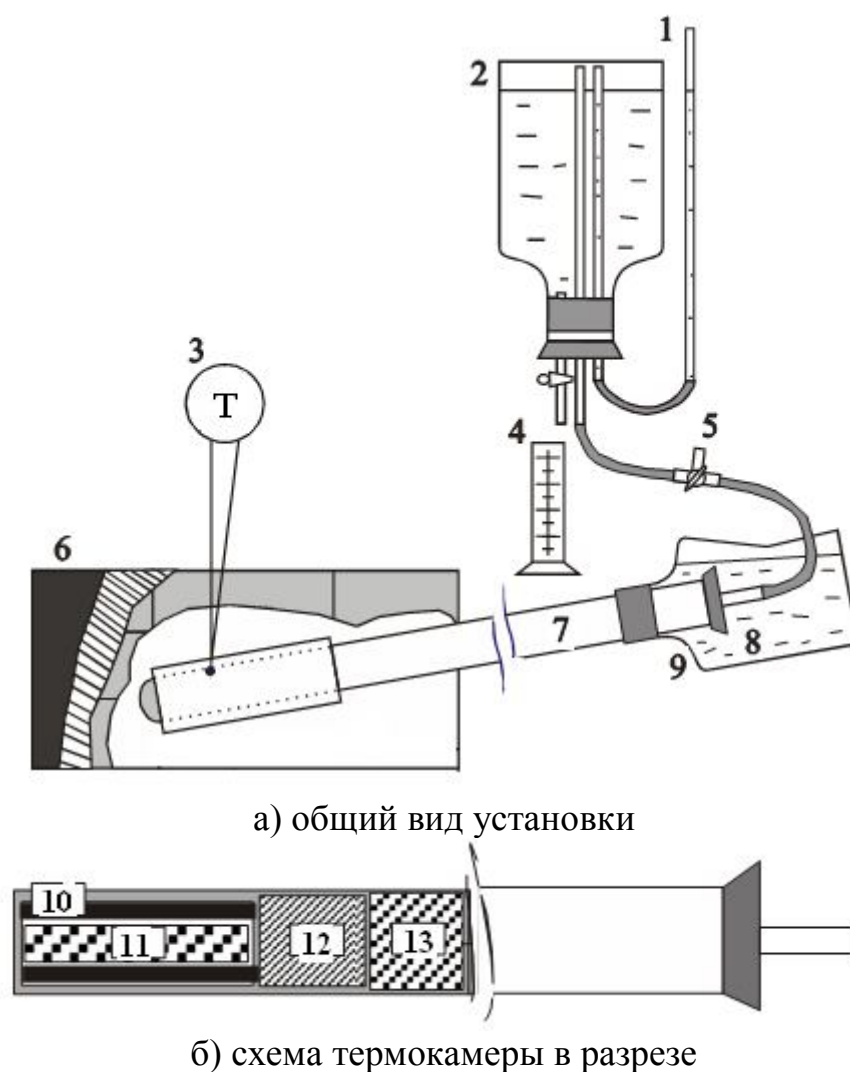


Рис. 3.1 Схематическое изображение установки для анализа динамики газовыделения из электродов аккумулятора

1-манометр; 2-приемник газовой смеси; 3-термопара; 4-реторта; 5-трехходовой кран; 6-муфельная печь; 7-термическая (рабочая) камера; 8-резиновая пробка; 9-сосуд, заполненный водой (гидрозатвор и охладитель); 10-металлический "патрон" с исследуемым электродом; 11-исследуемый электрод аккумулятора; 12-керамическая пробка; 13-пробка из стекловаты в виде шомпола.

Таким образом, исследуемый электрод помещался в металлический "патрон" 10 рис. 3.1, который негерметично с двух сторон закрывался крышками так, чтобы выделяющийся из электрода газ мог свободно покидать "патрон".

Для уменьшения теплообмена выше патрона вставлялась круглая керамическая пробка длиной 20 см. Для полного подавления конвективных потоков в трубе и тем самым резкого сокращения теплообмена выше керамической пробки вставлялась пробка из стекловаты с длинной ручкой из проволоки в виде шомпола (для удобства последующего извлечения).

Параметры термокамеры 7, рис. 3.1, следующие:

$l = 1,8$ м - длина металлической трубы;

$d = 0,025$ м - внешний диаметр трубы;

$L = 0,15$ м - длина "патрона";

$D = 0,02$ м - внешний диаметр "патрона".

Рабочий температурный режим в термокамере обеспечивался с помощью высокотемпературной муфельной печи 6 рис. 3.1. Установка позволяла работать в интервале температур от 20 до 1500 °С.

Измерительная система для определения температуры камеры состояла из цифрового мультитестера модели DT-9207A с подключенной к нему термопарой "хромель-алюмель". Согласно инструкции по эксплуатации рабочий диапазон температур, измеряемых мультитестером от 0 до 1500 °С с погрешностью измерений:

- при температурах ниже 400 °С – $\pm 0,8$ %;

- при температурах выше 400 °С – $\pm 1,5$ %.

Приемник, аккумулирующий газ 2 рис. 3.1, представлял собой цилиндрическую герметичную емкость, объемом $V = 4,763$ л, сужающуюся к горловине и заполненную водой. В горловину вставлялась резиновая пробка, в которую в свою очередь, были встроены: стеклянная трубка, через которую подавался газ из термокамеры; манометр для контроля давления газа в приемнике; краник для удаления воды из приемника.

В результате нагревания электрода выделяющийся из него газ частично охлаждался в сосуде 9 и поступал в приемник газа 2. Сосуд 9 служил как для охлаждения выделяющегося газа, так и был гидрозатвором, позволяющим контролировать герметичность резиновой пробки 10. По мере поступления газа в приемник давление над водой увеличивалось, что и фиксировалось манометром. Уравновешивание внутреннего давления в приемнике с атмосферным производилось путем удаления части воды из приемника в реторту 4 через краник. По уровню воды в реторте можно было определить объем газа, поступившего в приемник за исследуемый промежуток времени.

Для наиболее свободного поступления газа из термокамеры в приемник последний располагался выше термокамеры.

Трехходовой кран 5 был предназначен для взятия проб газа из приемника газа 2, а также для уравновешивания давления в термокамере с атмосферным в начале проведения каждого эксперимента.

3.2. Методика анализа выделившегося газа

Количественный анализ состава выделившегося газа производился с помощью газоанализатора ООГ-2М в соответствии с методикой, описанной в предыдущем разделе.

Экспресс анализ газа в конце каждого рабочего дня выполнялся на установке рис. 3.2 взрывным методом.

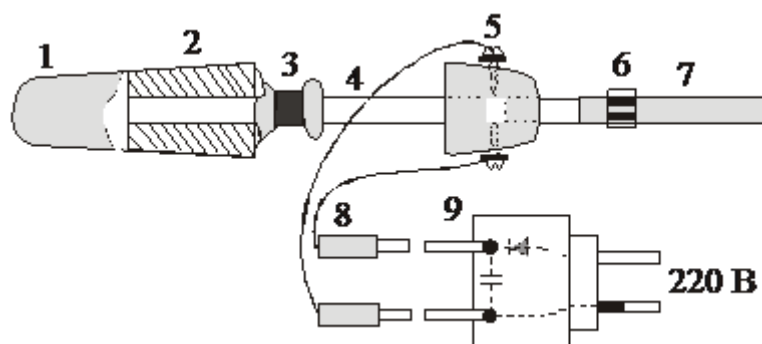


Рис. 3.2 Схема экспресс газоанализатора для определения концентрации водорода в газовой смеси

1-эластичный приемник для исследуемой газовой смеси; 2-резиновая пробка уплотнения; 3-зажим для герметизации приемника газа; 4-пластиковая трубка; 5-электроды для создания искры в межэлектродном пространстве; 6-зажим; 7-резиновая трубка для подвода газа; 8-соединительные провода; 9-блок создания высокого напряжения.

При термическом разложении оксидно-никелевого или кадмиевого электродов может выделяться только смесь водорода с кислородом. О наличии водорода в смеси свидетельствуют результаты теплового разгона, полученные в предыдущем разделе. Кислород может появиться в результате термического разложения гидроксидов никеля в оксидно-никелевом электроде и гидроксидов кадмия в кадмиевом электроде. Согласно данным табл. 3.1 [486] смесь водорода и кислорода взрывается, если концентрация водорода больше 4,65 %, но меньше 96 %. Следовательно, если исследуемая газовая смесь не взрывается при пропускании искры через объем, содержащий ее, то это свидетельствует о том, что водорода в исследуемой смеси либо меньше 4,65 %, либо больше 96 %. Если после этого разбавить смесь наполовину воздухом и повторно попытаться ее взорвать, то при наличии взрыва следует, что в исследуемой газовой смеси водорода было больше 96 %. Если взрыва не произойдет, то это значит, что в исследуемой газовой смеси водорода было меньше 4,65 %.

Так как исследуемая в наших экспериментах газовая смесь почти полностью состояла из водорода, то данный двухступенчатый метод взрыва всегда свидетельствовал о том, что в смеси водорода больше 96 %. Этого было вполне достаточно для текущего качественного и количественного анализа состава газовой смеси. Схема установки для экспресс анализа газовой смеси показана на рис. 3.2.

Таблица 3.1

Концентрационные пределы взрывоопасности водорода в воздухе и кислороде [486]

Название газов	Пределы взрываемости водорода, объемный процент	
	нижний	верхний
Водород (в кислороде)	4,65	96
Водород (в воздухе)	4	74

На первом этапе анализируемая газовая смесь подавалась через резиновую 7 и пластиковую 4 трубки в эластичный приемник 1 рис. 3.2, объемом 20-30 мл. На втором этапе в приемник добавлялось 15-20 мл воздуха. Приемник по мере заполнения принимал цилиндрическую форму. Резиновая трубка закрывалась зажимом 6, исключая тем самым утечку газовой смеси. Зажим 3 обеспечивал герметичность приемника. Между электродами 5 с помощью высоковольтного блока питания 9 создавалась искра, воспламеняющая газовую смесь.

3.3. Исследование наличия водорода в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов

Прежде всего, необходимо было выяснить, содержится ли водород в электродах НК аккумуляторов до теплового разгона или нет. Если же он содержится то, в каких количествах. Из каждого аккумулятора были взяты по одному кадмиевому и никелевому электроду. Затем данные электроды подверглись термическому разложению на установке рис. 3.1.

Разложение каждого электрода производилось при температуре 800 °С. Данная температура была выбрана на основании следующих соображений. В предварительных опытах было установлено, что начало заметного выделения газа начинается: для кадмиевого электрода с 340 °С, а для оксидно-никелевого с 660 °С. Существенное выделение газа начинается для оксидно-никелевого и кадмиевого электродов при температурах более 740 °С. Скорость выделения газа увеличивается с ростом температуры, однако, после 800 °С этот рост уже замедляется. Таким образом, температура 800 °С была выбрана как оптимальная для термического разложения как кадмиевого, так оксидно-никелевого электродов.

Разложение каждого электрода происходило в среднем: для кадмиевого электрода за 7 дней, а для оксидно-никелевого за 13 дней, по 11 часов в сутки (для аккумуляторов с металлокерамическим оксидно-никелевым электродом) и за 7 дней для обоих электродов для аккумуляторов с прессованными, намазными и ламельными электродами. В день из электрода выделялось газа: для кадмиевого электрода от 175 мл/г (миллилитров газа на один грамм веса электрода) в первые дни, до 4 мл/г - в последние; для оксидно-никелевого - от 250 мл/г, до 4 мл/г. Процесс термического разложения прекращался, когда суточное выделение газа оставалось менее 4 мл/г.

3.4. Исследование наличия водорода в не герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими, прессованными и намазными оксидно-никелевыми электродами

Для экспериментальных исследований были случайно выбраны по три аккумулятора следующих типов НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, НКБН-6, НКБН-3.5 (с металлокерамическими электродами), НКБН-3.5 (с намазными

электродами), 2НКБ-32, 2НКБ-15, 2КНП-24, 2КНП-20, 3ШКНП-10М-05, 2КНБ-2. Из каждого аккумулятора были взяты по одному кадмиевому и никелевому электроду. Затем данные электроды подверглись термическому разложению на установке рис. 3.1. при температуре 800 °С.

Результаты данных экспериментов представлены в табл. 3.2-3.3. В экспериментах термическому разложению подвергался один электрод, затем данные пересчитывались на все электроды аккумулятора. Например, при термическом разложении кадмиевого электрода аккумулятора НКБН-25-У3 выделяется в среднем 20 литров водорода, а при термическом разложении оксидно-никелевого электрода в среднем 35 литров.

Таблица 3.2

**Содержание водорода в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах
никель-кадмиевых аккумуляторов с металлокерамическими
оксидно-никелевыми электродами**

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного аккумулятора, л
НКБН-25-У3	1	5,3	Ni	537
			Cd	274
	2	6,1	Ni	540
			Cd	280
	3	7	Ni	536
			Cd	280
НКБН-40-У3	1	6,5	Ni	860
			Cd	450
	2	6,3	Ni	855
			Cd	434
	3	5,8	Ni	850
			Cd	425
НКБ-15	1	6,8	Ni	305
			Cd	152
	2	7,3	Ni	310
			Cd	151
	3	7,8	Ni	298
			Cd	151
НКБН-6	1	7,5	Ni	126
			Cd	63
	2	6,9	Ni	129
			Cd	67
	3	6,8	Ni	125
			Cd	64
НКБН-3.5 (с металлокерамическими электродами)	1	6,7	Ni	75
			Cd	38
	2	7,8	Ni	74,6
			Cd	38,2
	3	7,4	Ni	75.1
			Cd	38.6

Относительная ошибка данных в табл. 3.2 не более 5 %.

Таблица 3.3

**Содержание водорода в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах
никель-кадмиевых аккумуляторов с прессованными и намазными
электродами**

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного аккумулятора, л
2КНП-24	1	3	Ni	305
			Cd	153
	2	3,5	Ni	301
			Cd	155
	3	3,1	Ni	300
			Cd	152
2КНП-20	1	3,6	Ni	255
			Cd	126
	2	3,5	Ni	251
			Cd	128
	3	3,7	Ni	259
			Cd	136
3ШКНП-10М-05	1	2	Ni	110
			Cd	67
	2	2,5	Ni	104
			Cd	65
	3	3	Ni	110
			Cd	68
НКБН-3.5 (с намазными электродами)	1	3,8	Ni	47
			Cd	23
	2	4,5	Ni	51
			Cd	26,5
	3	4,1	Ni	48
			Cd	25,8
2КНБ-2	1	4,9	Ni	27,5
			Cd	14
	2	4,5	Ni	26
			Cd	12,2
	3	4,3	Ni	25
			Cd	12,3

Относительная ошибка данных в табл. 3.3 не более 5 %.

В аккумуляторе НКБН-25-У3 содержится 14 кадмиевых и 15 никелевых электродов. Следовательно, в одном аккумуляторе НКБН-25-У3 присутствует примерно: $20 \cdot 14 = 280$ л водорода в кадмиевых электродах и $35 \cdot 15 = 525$ л водорода в оксидно-никелевых электродах. Такие суммарные данные приведены и для других аккумуляторов в табл. 3.2-3.3.

Согласно результатам эксперимента (табл. 3.2-3.3) в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов, действительно, еще до теплового разгона присутствует очень большое количество водорода. Например, в целом, в авиационной батарее 20НКБН-25-У3 содержится около $805 \cdot 20 = 16100$ л водорода. Это большой объем. Выход такого объема водорода во время теплового разгона из аккумуляторов в салон самолета может привести к взрыву очень большой мощности. Последствия такого взрыва могут быть самыми катастрофическими. Таким образом, аккумулятор НКБН-25-У3 представляет собой источник повышенной опасности.

В целом в аккумуляторах с прессованными электродами содержится меньше водорода, чем в аккумуляторах с металлокерамическими электродами, при той же емкости аккумулятора. Это может быть связано как с меньшим сроком эксплуатации исследованных аккумуляторов по сравнению с аккумуляторами с металлокерамическими электродами, так и с особенностями эксплуатации данных аккумуляторов. Однако мне кажется, что это связано именно с конструктивными особенностями изготовления электродов данных аккумуляторов, а именно то, что данные электроды являются прессованными. Конечно, данное предположение требует отдельной экспериментальной проверки.

3.5. Анализ газа, полученного в результате термического разложения электродов

Анализ газовой смеси производился в конце эксперимента с каждым электродом с помощью газоанализатора ООГ-2М. Методика работы с газоанализатором ООГ-2М описана в подразделе 2.5.3. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 3.4-3.5.

Таблица 3.4

Анализ газовой смеси, полученной в результате термического разложения электродов (оксидно-никелевый электрод – металлокерамический)

Тип аккумулятора	№ Аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Конц. O ₂ %	Конц. H ₂ , %	Прочие газы
НКБН-25-У3	1	5,3	Ni	0,9	98,7	0,4
			Cd	1,1	98	0,9
	2	6,1	Ni	0,7	99	0,3
			Cd	0,8	98,8	0,4
	3	7	Ni	0,9	98,6	0,5
			Cd	0,7	98,9	0,4
НКБН-40-У3	1	6,5	Ni	0,6	99,1	0,3
			Cd	0,4	99,2	0,4
	2	6,3	Ni	0,9	98,5	0,6
			Cd	0,8	99,1	0,1
	3	5,8	Ni	0,3	99,2	0,5
			Cd	0,4	98,9	0,7

НКБ-15	1	6,8	Ni	0,4	99,3	0,3
			Cd	0,2	99,5	0,3
	2	7,3	Ni	0,7	98,8	0,5
			Cd	0,5	99,1	0,4
	3	7,8	Ni	0,5	99,4	0,1
			Cd	0,4	99,3	0,3
НКБН-6	1	7,5	Ni	0,8	98,9	0,3
			Cd	0,4	99,5	0,1
	2	6,9	Ni	0,7	99,2	0,1
			Cd	0,5	99	0,5
	3	6,8	Ni	0,3	99,5	0,2
			Cd	0,6	98,8	0,6
НКБН-3.5 (с металлокера- мическими элект- родами)	1	6,7	Ni	0,8	98,8	0,4
			Cd	0,6	98,9	0,5
	2	7,8	Ni	0,7	99,1	0,2
			Cd	0,5	99,3	0,2
	3	7,4	Ni	0,6	99	0,4
			Cd	0,6	99,2	0,2

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. 3.4 составляет $\pm 0,5$ %.

Таблица 3.5

Анализ газовой смеси, полученной в результате термического разложения электродов (оксидно-никелевый электрод – прессованный или намазной)

Тип аккумулятора	№ Аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Конц. O ₂ %	Конц. H ₂ , %	Прочие газы
2КНП-24	1	3	Ni	0,8	98,8	0,4
			Cd	0,6	99	0,4
	2	3,5	Ni	0,8	98,8	0,4
			Cd	0,6	99	0,4
	3	3,1	Ni	0,5	99,2	0,3
			Cd	0,6	99,2	0,2
2КНП-20	1	3,6	Ni	0,8	98,8	0,4
			Cd	0,6	99	0,4
	2	3,5	Ni	0,7	99	0,3
			Cd	0,5	99,2	0,3
	3	3,7	Ni	0,6	99,2	0,2
			Cd	0,6	99	0,4
3ШКНП-10М-05	1	2	Ni	0,8	98,8	0,4
			Cd	0,6	99	0,4
	2	2,5	Ni	0,7	99	0,3
			Cd	0,6	99,1	0,3

	3	3	Ni	0,7	99	0,3
			Cd	0,5	99,2	0,3
НКБН-3.5 (с намазными электродами)	1	3,8	Ni	0,7	98,7	0,6
			Cd	0,5	99,3	0,2
	2	4,5	Ni	0,8	99,1	0,1
			Cd	0,6	99,1	0,3
	3	4,1	Ni	0,6	99,2	0,2
			Cd	0,7	99,1	0,2
2КНБ-2	1	4,9	Ni	0,8	99	0,2
			Cd	0,6	99	0,4
	2	4,5	Ni	0,7	99,1	0,2
			Cd	0,5	99,3	0,2
	3	4,3	Ni	0,7	99,2	0,1
			Cd	0,5	99,2	0,3

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. 3.4 составляет $\pm 0,5$ %. Экспресс анализ газа производился ежедневно с помощью экспресс газоанализатора рис. 3.2.

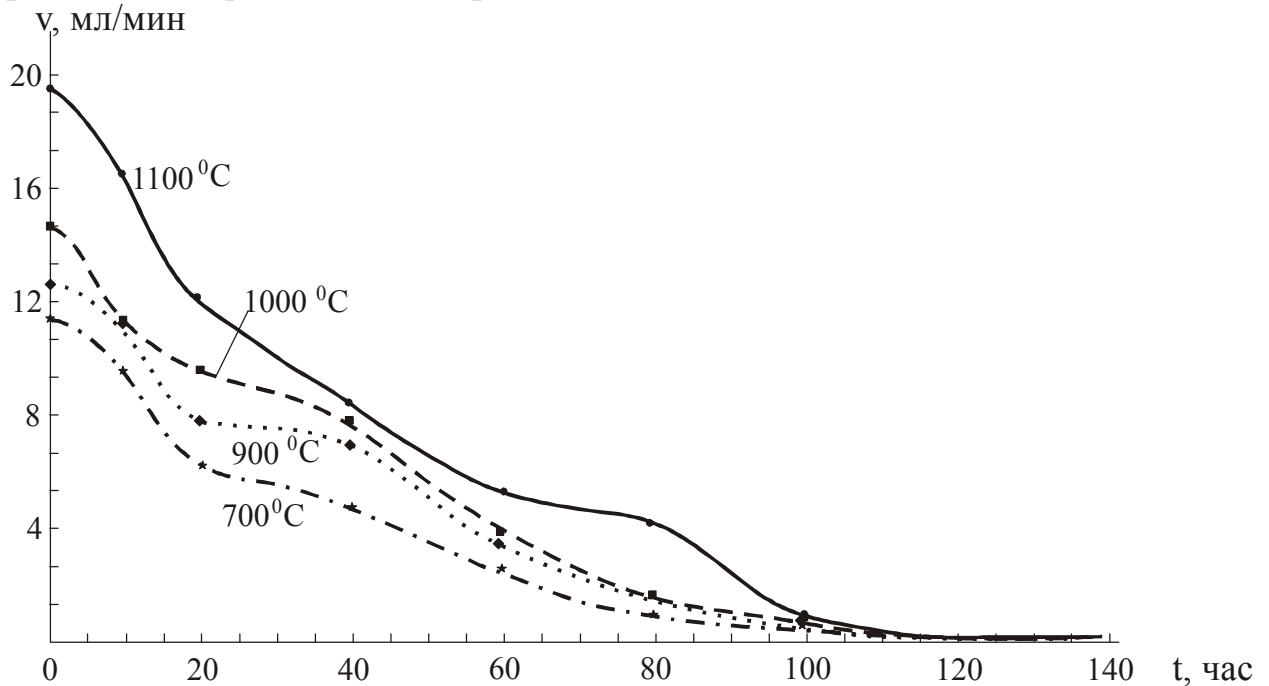
Согласно данным табл. 3.4, 3.5 в газовой смеси, выделяющейся в результате термического разложения как кадмиевого, так и оксидно-никелевого электродов находится, в среднем, 99 % водорода, 0,7 % кислорода и 0,3 % прочих газов. Подробный состав прочих газов нами не анализировался, так как они не могут оказать какого-либо влияния на процесс теплового разгона, хотя бы из-за их малого количества. К тому же, их количество находится в пределах абсолютной ошибки измерения $\pm 0,5$ %.

3.6. Исследование скорости газовыделения из электродов никель-кадмиевых аккумуляторов при различных температурах

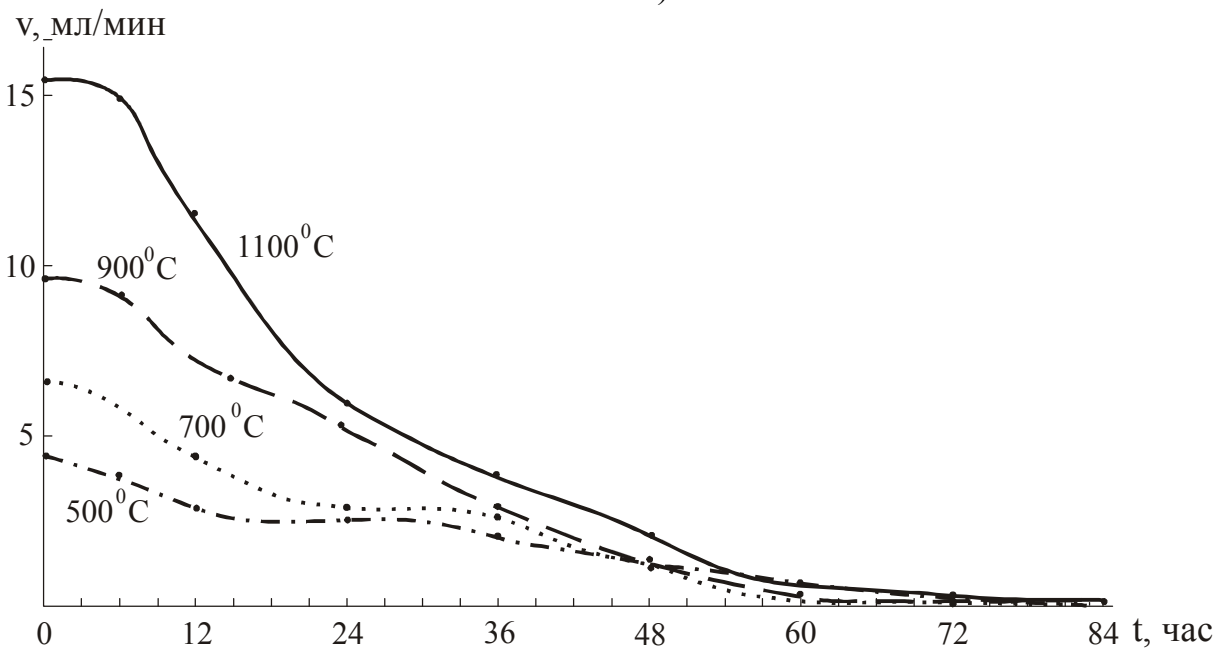
В данном подразделе исследовалась скорость газовыделения из электродов НК аккумуляторов НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, НКБН-6, (НКБН-3.5 с металлокерамическими электродами), (НКБН-3,5 с намазными электродами), 2НКБ-32, 2НКБ-15, 2КНП-24, 2КНП-20, 3ШКНП-10М-05, 2КНБ-2 при различных температурах и в разные моменты времени от начала процесса их термического разложения.

С этой целью выбраны аккумуляторы с металлокерамическими оксидно-никелевыми электродами НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, НКБН-6, (НКБН-3,5 с металлокерамическими электродами), 2НКБ-32, 2НКБ-15, со сроком эксплуатации 6-7 лет, и аккумуляторы с прессованными оксидно-никелевыми электродами 2КНП-24, 2КНП-20, 3ШКНП-10М-05, 2КНБ-2 со сроком эксплуатации 3-4 года. Затем, последовательно, оксидно-никелевые и кадмиевые электроды термически разлагались в установке рис. 3.1. Кадмиевые электроды при температурах: 500; 700; 900; 1100 °С; оксидно-никелевые при

температурах: 700; 900; 1000; 1100 °С. Скорость выделения газа определялась по объему выделившегося газа в течение пяти минут. Измерение скорости газовыделения производилось через каждый час. Экспериментальные результаты в виде графиков для четырех значений температур представлены на рис. 3.3-3.4 и рис. ПЗ.1-3.4 (приложение 3).



а)



б)

Рис. 3.3 Изменение скорости газовыделения во времени для оксидно-никелевых (а) и кадмиевых (б) электродов аккумулятора НКБН-25-У3 при различных температурах

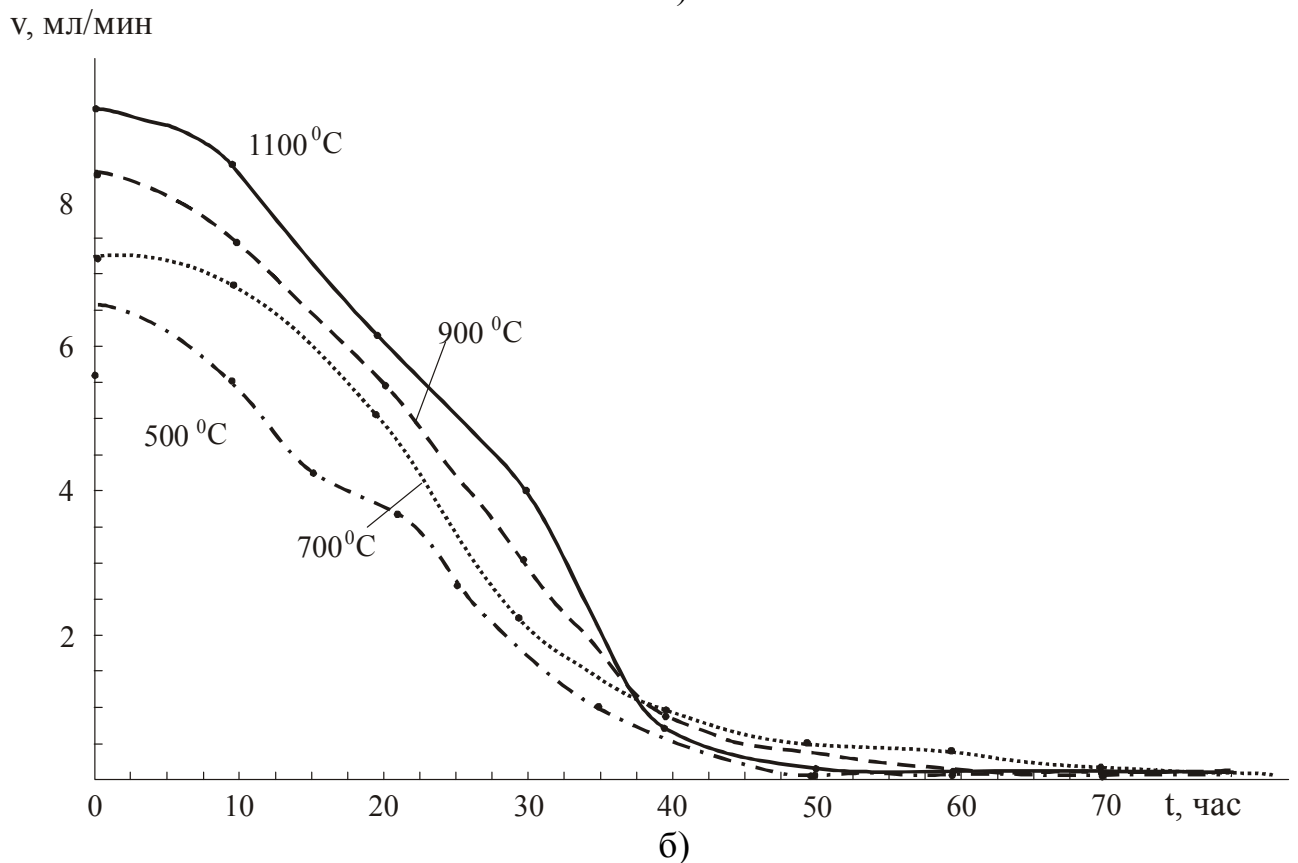
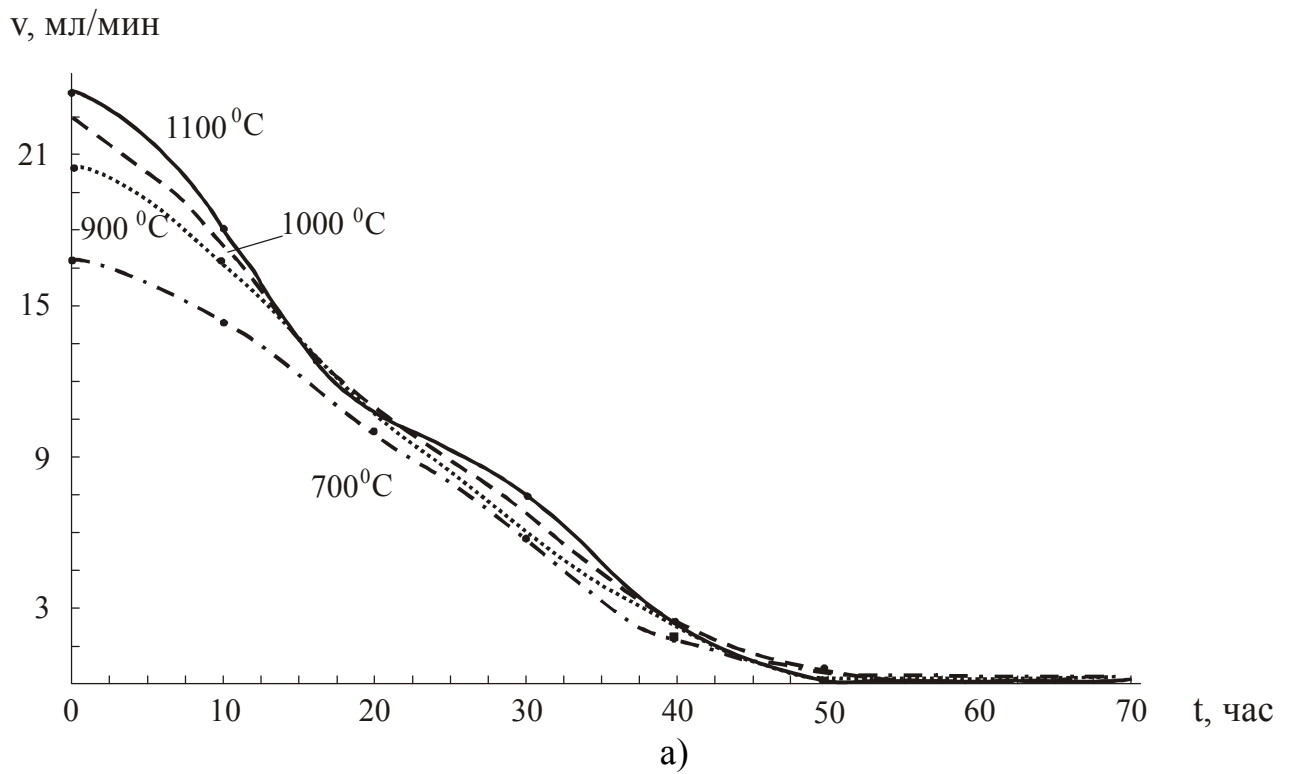


Рис. 3.4 Изменение скорости газовыделения во времени для оксидно-никелевых (а) и кадмиевых (б) электродов аккумулятора 2КНП-20 при различных температурах

Из графиков рис. 3.3-3.4, рис. ПЗ.1-3.4 видно:

1. Процесс газовыделения 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-УЗ). Для аккумулятора с прессованными электродами КНП-20 – за 70 часов на обоих электродах.

2. Скорость газовыделения экспоненциально уменьшается во времени.

3. С ростом температуры разложения, скорость газовыделения возрастает. То есть, чем выше температура, тем, как правило, и выше скорость газовыделения во все моменты времени разложения электродов.

4. Из сказанного в предыдущем пункте следует, что чем выше температура, тем больше можно извлечь водорода из электродов. К этому выводу можно также прийти, вычислив площади под каждой кривой рис. 3.3-3.4, рис. ПЗ.1-3.4, которые как раз и равны объемам выделившегося газа в результате термического разложения электродов.

Это можно объяснить, предположив, что водород в электродах находится за некоторым потенциальным барьером (в связанном состоянии). Тогда, чем выше температура, тем большее число молекул водорода, согласно распределению Больцмана, способно преодолеть этот барьер. Данный факт очень важен для понимания формы, в которой водород находится в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов.

5. В целом зависимость от температуры сильнее у металлокерамических оксидно-никелевых электродов, чем у прессованных.

Обсуждение механизма накопления водорода и формы его существования в электродах будет выполнено в главе 5.

3.7. Процессы релаксации при газовыделении из электродов никель-кадмиевых аккумуляторов

При исследовании динамики газовыделения процесс термического разложения кадмиевых электродов производился в течение 72-84 часов, никелевых – 130-140 часов, никелевых и кадмиевых прессованных – 67-72 часов по 9-13 часов в день. На ночь процесс прерывался на 11-15 часов и на следующий день возобновлялся снова. При этом, в момент запуска установки на следующий день в первые полчаса, скорость газовыделения всегда была значительно выше скорости газовыделения в момент отключения установки рис. 3.5-3.6, рис.ПЗ.5-ПЗ.8.

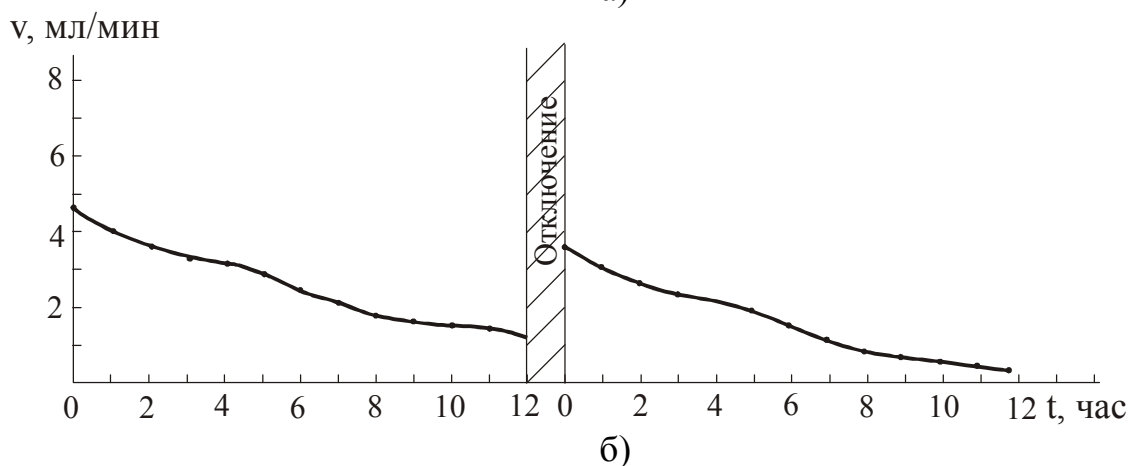
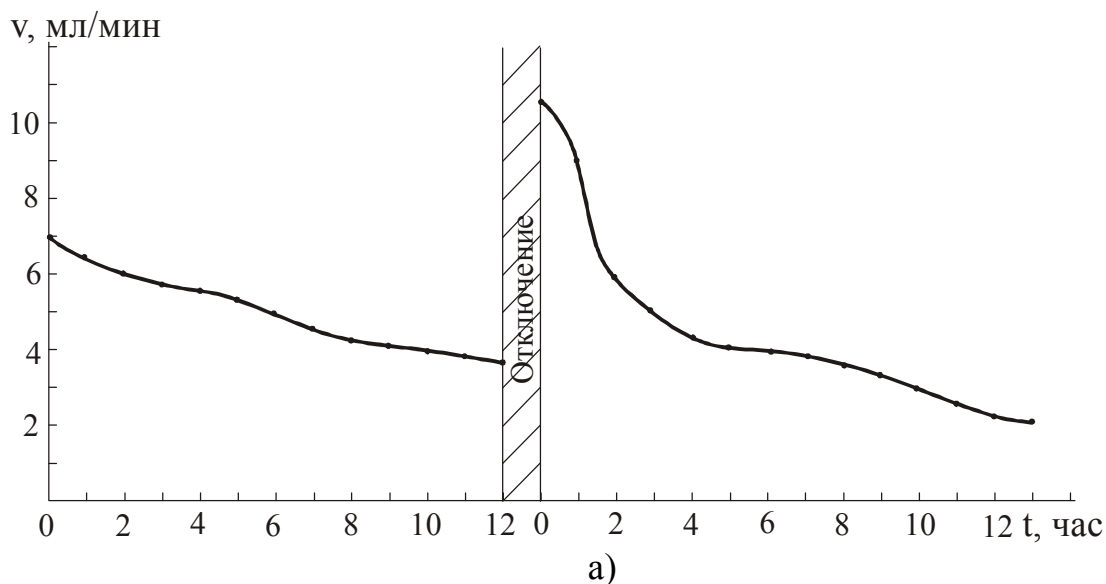


Рис. 3.5 Релаксационный процесс при газовыделении на оксидно-никелевом (а) и кадмиевом (б) электродах аккумулятора НКБН-25-У3 при температуре разложения электрода $T = 800^{\circ}\text{C}$

Данный характер газовыделения свидетельствует о том, что в электроде водород находится внутри некоторого вещества или объемных зерен некоторого вещества причем в связанном состоянии. Тогда при газовыделении во внешних областях зерен концентрация водорода постепенно уменьшается и скорость газовыделения падает. Во время отдыха, из-за неравномерности распределения концентрации водорода внутри зерен (поверхность зерна обеднена, а внутри зерна концентрация водорода выше), с помощью диффузионных процессов происходит выравнивание концентраций. Тогда на следующий день, в момент включения установки, концентрация в поверхностных областях зерен будет выше, чем в момент отключения установки. Этим как раз и можно объяснить значительное возрастание скорости газовыделения в момент включения установки.

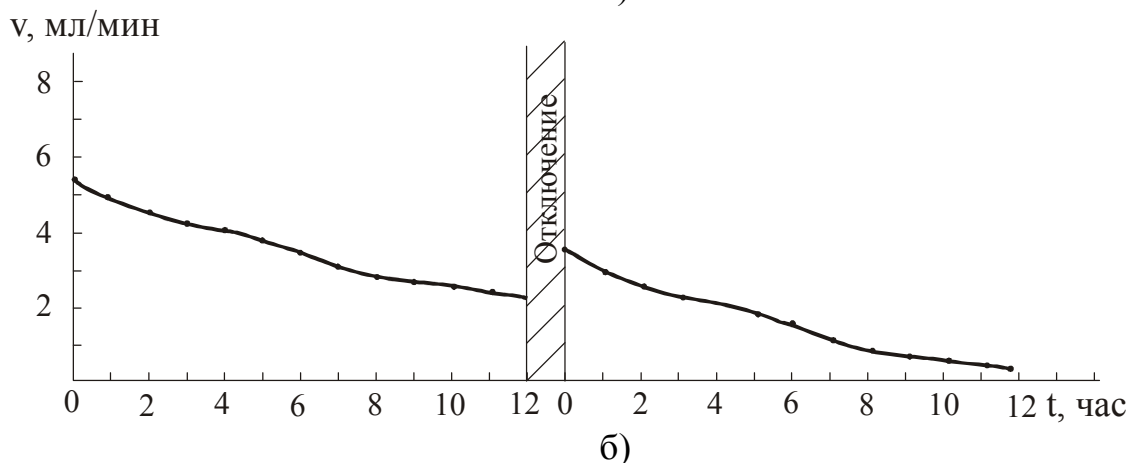
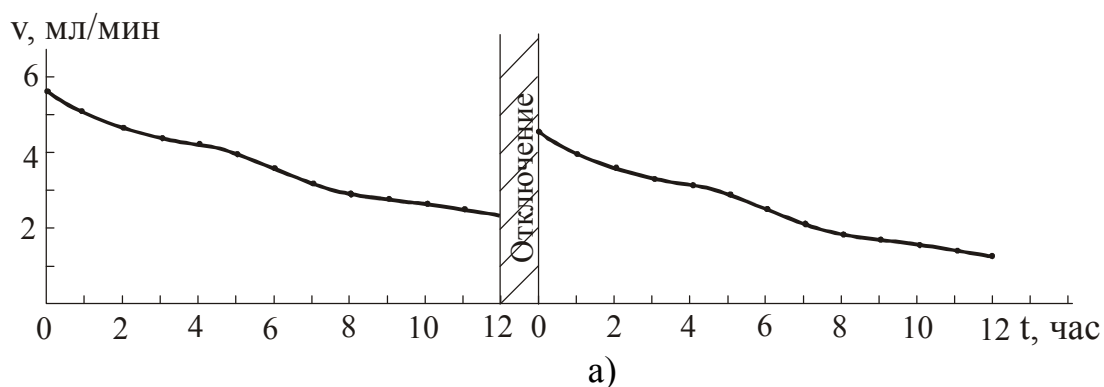


Рис. 3.6 Релаксационный процесс газовыделения на оксидно-никелевом (а) и кадмиевом (б) электродах аккумулятора КНП-20 при температуре разложения электрода $T = 800^{\circ}\text{C}$

Чтобы эффект релаксации газовыделения наблюдался необходимо еще чтобы, в объеме вещества водород находился в связанном состоянии. Только этим можно объяснить низкую скорость диффузии водорода к поверхности зерен и, следовательно, обеднение поверхностных слоев в процессе газовыделения. Следствием этих эффектов будут полученные выше релаксационные кривые. То есть, данный эксперимент, и исследования в предыдущем подразделе показывают, что в электродах каждый атом водорода находится в потенциальной яме (в связанном состоянии) внутри объемных зерен вещества.

В целом релаксационные процессы в металлокерамических электродах более сильные, чем в прессованных. Это свидетельствует о том, что водород крепче связан в металлокерамических электродах и, следовательно, скорость диффузии его меньше, чем в прессованных электродах.

Подробное обсуждение формы, в которой находится водород в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов, будет сделано в главе 5 второй части.

3.8. Исследование содержания водорода в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в зависимости от срока их эксплуатации

Теоретически можно было предположить две версии появления водорода в электродах исследуемых аккумуляторов:

1. Водород появляется в электродах аккумуляторов вследствие некоторых технологических процессов изготовления этих электродов. Тогда в новых аккумуляторах он должен быть в таком же количестве, как и в аккумуляторах, закончивших свой срок эксплуатации.

2. Водород накапливается в электродах НК аккумуляторов в процессе их эксплуатации.

В обычном режиме эксплуатации батарея 20НКБН-25-У3 стоит в буферном режиме при напряжении в бортовой сети самолета 27-30 В. Следовательно, в среднем, каждый аккумулятор батареи находится под напряжением 1,35-1,5 В. При данном напряжении в аккумуляторе происходит медленное разложение воды электролита с выделением водорода и кислорода на электродах.

Аккумулятор КНП-20, согласно инструкции по эксплуатации, необходимо заряжать током в две ступени 5 А в течении 4 часов и 2,5 А в течении 6 часов. Следовательно, данному аккумулятору сообщается 35 А*ч, что превышает номинальную емкость аккумулятора КНП-20 в 1,75 раза. Так как в аккумуляторе реальная емкость как правило превышает номинальную на 10-15 % то, в данном аккумуляторе при его заряде, 11-14 А*ч тратится на разложение воды и выделение водорода и кислорода.

Следовательно, в принципе, в результате длительной эксплуатации данных аккумуляторов в их электродах могло бы накопиться достаточное количество водорода. Если считать верным данное предположение, то тогда количество водорода, накопившееся в электродах аккумуляторов, должно зависеть от срока эксплуатации данных аккумуляторов.

Задача исследований в этом подразделе состояла в проверке данных гипотез [476-485].

С этой целью были отобраны четыре аккумулятора со сроком эксплуатации от 0 до 6,5 лет в ОАО "Аэрофлот-Дон". Из каждого аккумулятора термическому разложению подвергались по три никелевых и кадмиевых электрода. Тяжело было достать аккумулятор НКБН-25-У3 со сроком эксплуатации менее трех лет. Так как три года – гарантийный срок эксплуатации батареи, и в случае любой неполадки она заменяется заводом-изготовителем на новый. В эксперименте использовались аккумуляторы со сроком эксплуатации 0; 1-1,5; 5-5,5; 6-6,5 лет. Термическое разложение производилось при температуре 800 °С.

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 3.6.-3.7 и табл. ПЗ.1-ПЗ.4.

При температурном разложении как оксидно-никелевого, так и кадмиевого электродов, из новых аккумуляторов НКБН-25-У3 и КНП-20 выделяется около 250 мл газовой смеси. Данный объем находится в пределах точности прибора. Дело в том, что в начальный момент при нагревании электродов в термокамере 7, рис. 3.1, в приемник газа 2 поступает воздух вследствие его температурного расширения в самой термокамере. По мере нагревания термокамеры из электродов начинает выделяться газ и вместе с нагретым воздухом поступает в приемник 2.

Таблица 3.6

Зависимость среднего объема выделившегося газа от времени эксплуатации при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов для аккумуляторов НКБН-25-У3

№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося водорода из электрода, л
1	0	Ni	0
		Cd	0
2	0	Ni	0
		Cd	0
3	1,1	Ni	15
		Cd	11
4	1,3	Ni	29
		Cd	17
5	1,2	Ni	19
		Cd	13
6	5	Ni	34
		Cd	19
7	5,2	Ni	36,8
		Cd	20,3
8	5,5	Ni	34,7
		Cd	19,8
9	6	Ni	36
		Cd	21
10	6,1	Ni	35,7
		Cd	19,7
11	6,2	Ni	36,4
		Cd	21

В связи с этим, очень сложно было установить момент поступления газа, выделившегося из электродов, в приемник 2. Поэтому была выполнена серия экспериментов по нагреванию пустой термокамеры 7 до различных значений температур. При нагревании пустой термокамеры до температуры 800 °С, как правило, в приемник 2 поступало 200-250 мл воздуха. Количество газа, выделившегося в результате терморазложения новых электродов аккумулятора НКБН-25-У3, почти находилось в этих пределах.

Таблица 3.7

Зависимость среднего объема выделившегося газа от времени эксплуатации при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов для аккумуляторов КНП-20

№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося водорода из электрода, л
1	0	Ni	0
		Cd	0
2	0	Ni	0
		Cd	0
3	1	Ni	12
		Cd	5,5
4	1,4	Ni	11,5
		Cd	5,1
5	1,1	Ni	13
		Cd	6
6	2,2	Ni	17
		Cd	7,5
7	2,7	Ni	20,1
		Cd	9,3
8	3	Ni	29
		Cd	13
9	3,3	Ni	27
		Cd	12
10	3,7	Ni	31
		Cd	13,5
11	3,9	Ni	30
		Cd	14

В связи с нагреванием воздуха в термокамере, первые 200 мл газа через кран 5 рис. 3.1 выпускались в атмосферу, а оставшийся газ собирался и анализировался.

Результаты проведенных экспериментов, табл. 3.6-3.7 и табл. ПЗ.1-ПЗ.4, однозначно показывают, что водород накапливается в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах по мере эксплуатации аккумуляторов, так как количество газа в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах увеличивается с ростом срока эксплуатации аккумуляторов.

Из табл. 3.6-3.7 и табл. ПЗ.1-ПЗ.4 видно, что новые оксидно-никелевые и кадмиевые электроды не содержат в себе водорода.

При небольших сроках эксплуатации содержание водорода в электродах сильно колеблется. Это связано, по-видимому, с различными условиями эксплуатации различных аккумуляторов. При больших сроках эксплуатации (более пяти лет для аккумуляторов НКБН-25-УЗ) содержание водорода в электродах примерно одинаковое.

Интересно отметить и такой факт. В результате эксплуатации данных аккумуляторов как в буферном режиме (для аккумуляторов НКБН-

25-УЗ) так и при их заряде постоянным током (для аккумуляторов КНП-20) идет разложение воды и выделение водорода и кислорода. Тем не менее, эксперимент (табл. 3.6-3.7, табл. ПЗ.1-ПЗ.4) показывает, что кислород не накапливается в электродах, а водород накапливается, причем в больших количествах как в оксидно-никелевом, так и в кадмиевом электродах. Этот результат является весьма неожиданным, казалось бы, водород, выделяясь на кадмиевом электроде вследствие разложения электролита должен свободно выходить из аккумулятора, не накапливаясь, по крайней мере, в оксидно-никелевом электроде. Тем не менее, эксперимент показывает, что водород, выделяясь на кадмиевом электроде, при заряде аккумулятора достигает оксидно-никелевого электрода и накапливается в этом электроде.

Рассмотрим подробно ситуацию с зарядом аккумулятора КНП-20. При его заряде происходит перезаряд на 11-14 А*ч, как отмечалось выше в начале раздела. Такой перезаряд необходим, так как пористый электрод заряжается неравномерно по своей толщине. Ток заряда распределяется экспоненциально в глубь электрода [379-382] поэтому, когда поверхностные слои электрода будут уже заряжены, и на них будет разлагаться электролит, внутренние слои будут продолжать еще заряжаться. Таким образом, данный перезаряд необходим, чтобы полностью зарядить электроды по всей их глубине. Однако при таком перезаряде из аккумулятора выделится около 5 литров водорода и 2,5 литров кислорода.

При длительной эксплуатации аккумулятор КНП-20 содержит около 380 литров водорода. Следовательно, теоретически такое количество водорода он мог бы накопить за $380/5 = 76$ зарядно-разрядных циклов. Так как эти аккумуляторы выдерживают до 1000 зарядно-разрядных циклов, то данное количество водорода он вполне мог накопить при своей эксплуатации.

3.9. Исследование наличия водорода в никель-кадмиевых аккумуляторах с ламельными электродами

Для экспериментальных исследований были случайно выбраны по три аккумулятора следующих типов ТНК-350-Т5, НКЛБ-70, КН-150Р, НК-125, НК-80, НК-55, НК-28, НК-13, КН-10, ЗШНК-10-05. Из каждого аккумулятора были взяты по одному кадмиевому и никелевому электроду.

В экспериментах термическому разложению подвергались от одной до четырех ламелей из каждого электрода (в зависимости от их размера), что определялось емкостью патрона рис.3.1, затем данные по числу ламелей пересчитывались на весь электрод, а по числу электродов на все электроды аккумулятора. Термическое разложение производилось при температуре 800 °С. Такие суммарные данные приведены в табл. 3.8 и табл. ПЗ.5.

Согласно результатам экспериментов (табл. 3.8, табл. ПЗ.5) в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов ламельной конструкции, еще до теплового разгона присутствует большое количество водорода, как и в аккумуля-

ляторах с металлокерамическими, прессованными и намазными электродами.

Таблица 3.8

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

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного аккумулятора, л
КН-150Р	1	7	Ni	3331
			Cd	1900
	2	7,1	Ni	3401
			Cd	1960
	3	7,6	Ni	3302
			Cd	1929
НК-125	1	7	Ni	3060
			Cd	1750
	2	9,3	Ni	3120
			Cd	1800
	3	10	Ni	3030
			Cd	1775
НКЛБ-70	1	8	Ni	1700
			Cd	975
	2	7,3	Ni	1690
			Cd	991
	3	9	Ni	1731
			Cd	1002
НК-55	1	8,5	Ni	1219
			Cd	700
	2	8,9	Ni	1238
			Cd	715
	3	9,8	Ni	1205
			Cd	703
ЗШНК-10-05	1	2,7	Ni	208
			Cd	106
	2	2,8	Ni	202
			Cd	100
	3	3,4	Ni	207
			Cd	109

Относительная ошибка данных в табл. 3.8 не более 5 %.

3.10. Анализ газа, полученного в результате термического разложения ламельных электродов

Анализ газовой смеси производился в конце эксперимента с каждым электродом с помощью газоанализатора ООГ-2М. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 3.9 и табл. ПЗ.6.

Таблица 3.9

**Анализ газовой смеси, полученной в результате термического
разложения ламельных электродов**

Тип аккумулят.	№ аккумулят.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Конц. O ₂ %	Конц. H ₂ %	Прочие газы
КН-150Р	1	7	Ni	0,3	99,3	0,4
			Cd	0,2	99,4	0,4
	2	7,1	Ni	0,8	98,7	0,5
			Cd	0,6	99,2	0,2
	3	7,6	Ni	0,7	99,2	0,1
			Cd	0,8	99,1	0,1
НК-125	1	7	Ni	0,6	99,2	0,2
			Cd	0,4	99,4	0,2
	2	9,3	Ni	0,9	98,3	0,8
			Cd	0,7	99,1	0,2
	3	10	Ni	0,5	99,3	0,2
			Cd	0,4	99,3	0,3
НКЛБ-70	1	8	Ni	0,8	98,7	0,5
			Cd	0,5	99	0,5
	2	7,3	Ni	0,8	99	0,2
			Cd	0,6	99,3	0,1
	3	9	Ni	0,5	99	0,5
			Cd	0,7	99,2	0,1
НК-55	1	8,5	Ni	0,5	99,3	0,2
			Cd	0,8	98,8	0,4
	2	8,9	Ni	0,6	99,2	0,2
			Cd	0,6	99	0,4
	3	9,8	Ni	0,6	99,2	0,2
			Cd	0,6	99	0,4
ЗШНК-10-05	1	2,7	Ni	0,6	99,2	0,2
			Cd	0,5	99	0,5
	2	2,8	Ni	0,7	99,1	0,2
			Cd	0,6	99,3	0,1

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. 3.9 составляет $\pm 0,5$ %.

Анализ газовой смеси выделяемой при термическом разложении ламельных электродов показывает, что в ней содержится в среднем, 99 % водорода, 0,7 % кислорода и 0,3 % прочих газов, как и в металлокерамических, прессованных и намазных электродах. Подробный состав прочих газов нами не анализировался, так как они не имеют отношения к тепловому разгону. К тому же, их количество находится в пределах абсолютной ошибки измерения $\pm 0,5$ %.

3.11. Исследование скорости газовыделения из ламельных электродов никель-кадмиевых аккумуляторов при различных температурах

В данном подразделе исследовалась скорость газовыделения из электродов никель-кадмиевых аккумуляторов НК-125 и ЗШНК-10-05 при различных температурах и в разные моменты времени от начала процесса их термического разложения. С этой целью были выбраны аккумуляторы со сроком эксплуатации 9 лет (НК-125) и 3,5 года (ЗШНК-10-05).

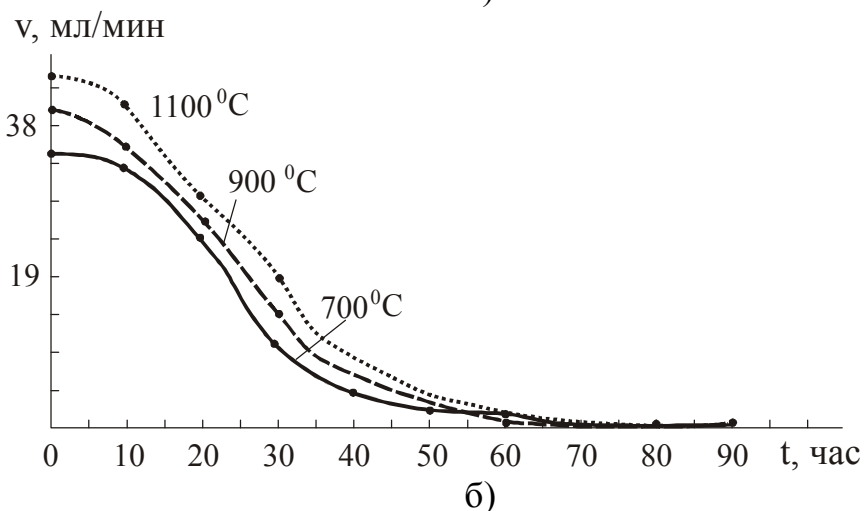
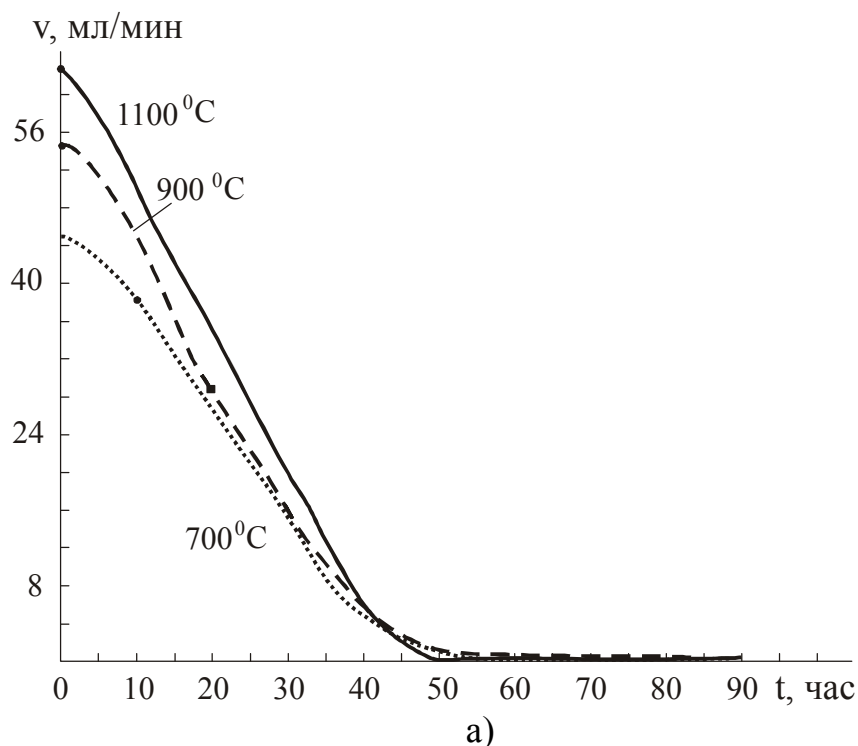


Рис. 3.7 Изменение скорости газовыделения во времени для оксидно-никелевых (а) и кадмиевых (б) электродов аккумуляторов НК-125 при различных температурах

Исследуемые, оксидно-никелевые и кадмиевые электроды термически разлагались в установке рис. 3.1 при температурах, 700; 900; 1100 °С; для обоих электродов. Как и в экспериментах в подразделе 3.5 термическому разложению подвергались от одной до четырех ламелей из каждого электрода (в зависимости от их размера), что определялось емкостью патрона рис. 3.1, затем для наглядности данные пересчитывались на весь электрод по числу ламелей. Измерение скорости газовой выделению производилось через каждый час. Скорость выделения газа определялась точно также как в подразделе 3.4.2. Экспериментальные результаты представлены на рис. 3.7 и рис. ПЗ.9 (приложение 3).

Из рис. 3.7 следует.

1. Процесс газовой выделению при термическом разложении ламельных электродов происходил, в среднем, за 70-75 часов для обоих электродов.

2. Скорость газовой выделению экспоненциально уменьшается во времени.

3. С ростом температуры разложения, скорость газовой выделению возрастает, что, как и в случае с металлокерамическими и прессованными электродами косвенно свидетельствует о том, что водород находится внутри электрода в связанном состоянии.

4. В целом графики зависимости скорости газовой выделению от температуры для ламельных электродов более близки к аналогичным графикам для прессованных электродов. В частности графики рис. 3.4 и 3.7 более сглажены, чем рис. 3.3. и они имеют не столь сильную зависимость от температуры.

3.12. Процессы релаксации при газовой выделению из ламельных электродов никель-кадмиевых аккумуляторов

Для ламельных электродов точно также как и для металлокерамических и прессованных электродов наблюдаются процессы релаксации газовой выделению. То есть в момент запуска установки на следующий день, впервые полчаса, скорость газовой выделению всегда была значительно выше скорости газовой выделению в момент отключения установки рис. 3.8 и рис. ПЗ.10.

Данный характер газовой выделению свидетельствует о том, что в электроде водород находится в связанном состоянии, что приводит к очень медленной диффузии водорода, и как следствие к обеднению поверхностных слоев электрода. Во время отдыха, концентрация водорода в электроде выравнивается и, следовательно, в момент включения установки, концентрация в поверхностных слоях электрода будет выше, чем в момент ее отключения и поэтому скорость газовой выделению будет больше.

Релаксационные процессы в прессованных и ламельных электродах похожи рис.3.6 и рис.3.8. Это свидетельствует о том, что связь водорода в этих электродах подобна.

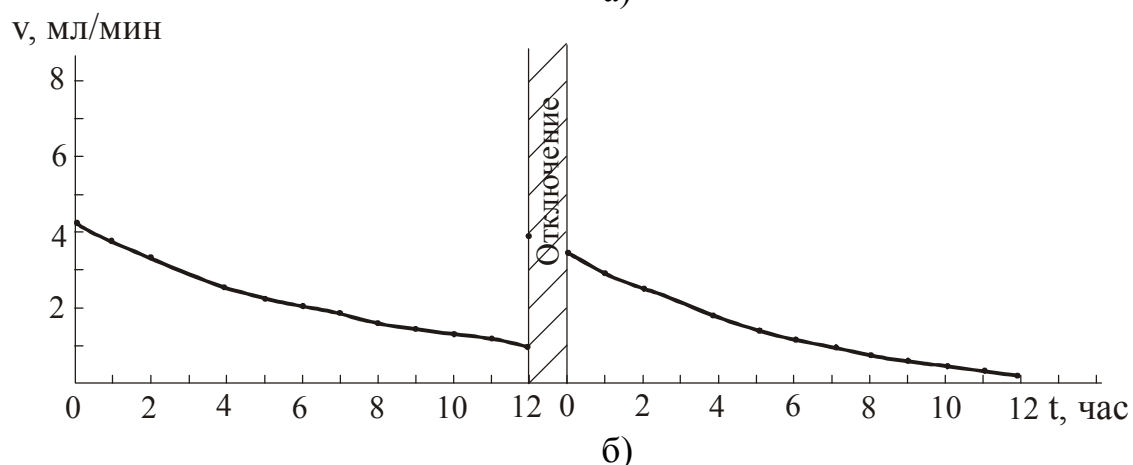
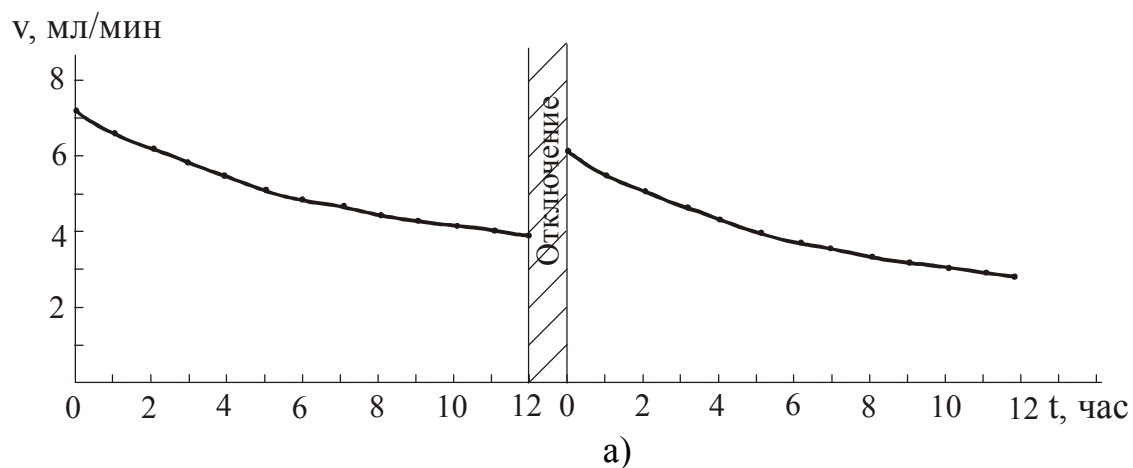


Рис. 3.8 Релаксационный процесс газовой выделению на оксидно-никелевом (а) и кадмиевом (б) электродах аккумулятора НК-125 при температуре разложения электрода $T = 800^{\circ}\text{C}$

3.13. Исследование содержания водорода в ламельных электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в зависимости от срока их эксплуатации

В данном подразделе исследуем зависимость количества водорода в ламельных электродах никель-кадмиевых аккумуляторов НК-125 и ЗШНК-10-05 в зависимости от срока их эксплуатации. Термическое разложение производилось при температуре 800°C .

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 3.10 и табл. ПЗ.7.

Зависимость среднего объема выделившегося газа от времени эксплуатации при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов для аккумуляторов НК-125

№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося водорода из электрода, л
1	0	Ni	0
		Cd	0
2	1	Ni	170
		Cd	120
3	1,3	Ni	150
		Cd	85
4	3	Ni	395
		Cd	276
5	3,3	Ni	415
		Cd	291
6	5	Ni	508
		Cd	350
7	5	Ni	518
		Cd	359
8	5	Ni	509
		Cd	353
9	6	Ni	518
		Cd	359
10	6	Ni	510
		Cd	352
11	6	Ni	508
		Cd	350

Полученные результаты однозначно доказывают, что водород накапливается в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах по мере эксплуатации аккумуляторов.

Шахтерская батарея ЗШНК-10-05 заряжается на зарядном стенде при постоянном напряжении 5 В до следующей смены шахтера, то есть примерно 16 часов. Следовательно, в среднем, каждый аккумулятор батареи находится под напряжением 1,67 В. При данном напряжении в аккумуляторе происходит медленное разложение воды электролита с выделением водорода и кислорода на электродах.

Аккумулятор НК-125, согласно инструкции по эксплуатации, необходимо заряжать током 32 А в течении 6 часов. Следовательно, данному аккумулятору сообщается 192 А*ч, что превышает номинальную емкость аккумулятора НК-125 в 1,5 раза. Таким образом в данном аккумуляторе примерно 67 А*ч тратится на разложение воды и выделение водорода и кислорода. Следовательно, при заряде данного аккумулятора выделяется около 27 литров водорода и 13,5 литров кислорода. Таким образом, в принципе, в результате длительной эксплуатации данных аккумуляторов в их электродах могло

бы накопиться достаточное количество водорода. В аккумуляторе НК-125 накапливается до 5000 литров водорода. Теоретически такое количество водорода можно было бы накопить за $5000/27 = 186$ зарядно-разрядных циклов. Исследуемые нами аккумуляторы имели срок эксплуатации около 10 лет и прошли значительно больше 1000 зарядно-разрядных циклов.

Хотелось бы отметить, что и в ламельных аккумуляторах водород накапливается как в оксидно-никелевом, так и в кадмиевом электродах, несмотря на то, что при заряде он выделяется только на кадмиевом электроде. Этот результат является не очевидным для аккумулятора НК-125, так как в данном аккумуляторе электроды не имеют плотной упаковки, и, казалось бы, газ должен свободно выходить из аккумулятора, не накапливаясь, по крайней мере, в оксидно-никелевом электроде. Тем не менее, эксперимент показывает, что водород, выделяясь на кадмиевом электроде, при заряде аккумулятора достигает оксидно-никелевого электрода (не смотря на значительное межэлектродное пространство) и накапливается в нем.

Возможно, это можно объяснить тем, что по мере эксплуатации аккумуляторов НК-125 ламели электродов раздуваются, и упаковка электродов становится очень плотной. В аккумуляторах с большим сроком эксплуатации ламели раздуваются настолько, что электроды практически невозможно вынуть из корпуса без его разрезания по всей длине. Несомненно, имеет место и диффузия водорода через электролит и непосредственное попадание пузырьков водорода на оксидно-никелевый электрод. Однако выяснение данного механизма требует дополнительных детальных исследований.

3.14. Исследование наличия водорода в электродах герметичных призматических никель-кадмиевых аккумуляторов

Для экспериментальных исследований были случайно выбраны по три аккумулятора следующих типов НКГК-3С, НКГК-4СК, НКГ-8К, KCSL 11, KCSL 13, НКГ-10Д, НКГ-30СА, НКГК-33СА, НКГ-50СА, НКГ-100СА.

Из каждого аккумулятора были взяты по одному или два кадмиевому и никелевому электроду. Затем данные электроды подверглись термическому разложению на установке рис. 3.1. при температуре 800°C .

Результаты данных экспериментов представлены в табл. 3.11. В экспериментах термическому разложению подвергался один или два электрода, что определялось емкостью патрона рис.3.1, затем данные пересчитывались на все электроды аккумулятора. Такие суммарные данные приведены в табл. 3.11 и табл. ПЗ.8.

Анализ газовой смеси производился в конце эксперимента с каждым электродом с помощью газоанализатора ООГ-2М. Результаты проведенных исследований представлены в табл. ПЗ.9. Данные результаты ничем не отличаются от результатов аналогичных экспериментов для не герметичных ак-

кумуляторов (подраздел 3.4.1), и аккумуляторов с ламельными электродами (подраздел 3.5.1), поэтому они приведены в приложении 3.

Согласно результатам эксперимента (табл. 3.11, табл. ПЗ.8) в электродах никель-кадмиевых герметичных аккумуляторов, еще до теплового разгона присутствует большое количество водорода.

Объем водорода в электродах герметичных аккумуляторов примерно в десять раз меньше, чем в электродах не герметичных аккумуляторов той же емкости и с тем же типом электродов (табл. 3.2-3.3).

Таблица 3.11

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

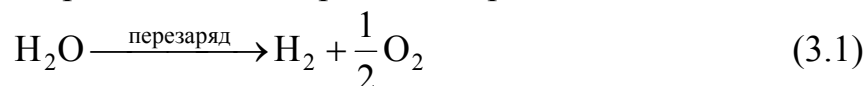
Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного аккумулятора, л
НКГ-50СА	1	6,8	Ni	82
			Cd	49
	2	7,5	Ni	88
			Cd	51
	3	7,2	Ni	80
			Cd	47
НКГ-30СА	1	7,7	Ni	49
			Cd	28
	2	7,4	Ni	52
			Cd	31
	3	7,8	Ni	48
			Cd	27
НКГ-10Д	1	8,2	Ni	16
			Cd	9,1
	2	7,6	Ni	17,1
			Cd	9,8
	3	7	Ni	16
			Cd	8,8
НКГ-8К	1	7,4	Ni	13
			Cd	7,8
	2	8,9	Ni	14,8
			Cd	8,1
	3	7,8	Ni	12,6
			Cd	8,1
НКГК-3С	1	5,7	Ni	5
			Cd	3
	2	5,8	Ni	5,2
			Cd	3,1
	3	4,4	Ni	4,8
			Cd	3

Относительная ошибка данных в табл. 3.11 не более 5 %.

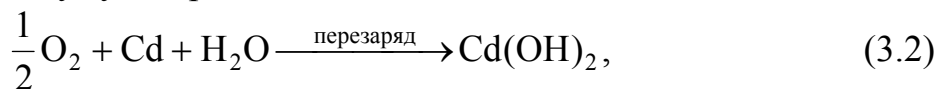
Данный экспериментальный факт логически следует из герметичности рассматриваемых аккумуляторов. В подразделах 3.4.4, 3.5.4 и 3.6.3 показывается, что водород накапливается в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе их эксплуатации, за счет разложения электролита на водород и кислород. Однако в герметичных аккумуляторах количество электролита ограничено, так как он не доливается при технологической профилактике аккумуляторов, как это делается в случае не герметичных аккумуляторов. Поэтому водорода в электродах герметичных аккумуляторов может быть накоплено не больше, чем его содержится во всем электролите аккумулятора.

Рассмотрим для примера аккумулятор НКГ-50СА. В герметичных аккумуляторах содержится от 2 до 4 см³/(А*ч) электролита [14] стр.448, то есть для данного аккумулятора от 100 до 200 мл. По нашим данным в этом аккумуляторе 150-160 мл электролита. Следовательно, при разложении всего электролита можно получить не более 200 литров водорода. Так как в исследованных нами аккумуляторах электролит был, и они работали, следовательно, не весь электролит разложился на водород и кислород. Поэтому в электродах аккумулятора НКГ-50СА могло накопиться водорода только значительно меньше, чем 200 литров, что и наблюдается в экспериментах.

Аккумулятор НКГ-50СА заряжается током 5 А в течение 15 часов (табл. 2.7). Следовательно, данный аккумулятор перезаряжается, по крайней мере, на 20 А*ч. Как было отмечено в подразделе 3.4.4, перезаряд необходим для полного заряда электродов аккумулятора из-за экспоненциального убывания тока заряда по глубине пористого электрода. Ток перезаряда частично идет и на разложение электролита на кислород и водород

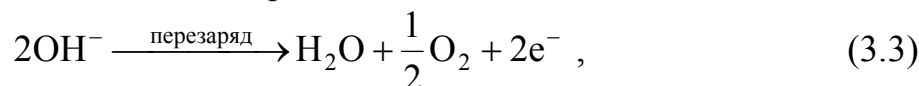


Кислород через пористый сепаратор достигает отрицательного электрода и восстанавливается на нем по стандартной схеме для герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов



а водород, как показывают экспериментальные исследования, накапливается, как в оксидно-никелевом, так и в кадмиевом электродах.

В герметичных аккумуляторах кадмиевый электрод закладывается значительно больший по емкости, так что раньше начинается выделение кислорода на оксидно-никелевом электроде



и по кислородному циклу (3.2), он будет восстанавливаться на кадмиевом электроде. Таким образом, в новых герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах водород по всей вероятности вообще не выделяется. Однако, как показывают эксперименты в данном подразделе, по мере эксплуатации

герметичных аккумуляторов водород все же выделяется и накапливается в электродах.

Анализ газовой смеси выделяемой при термическом разложении электродов герметичных аккумуляторов показывает, что в ней содержится в среднем, 99 % водорода, и около 1% кислорода и прочих газов, как и в негерметичных аккумуляторах с металлокерамическими, прессованными, намазными и ламельными электродами.

3.15. Исследование скорости газовой выделения из электродов герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов при различных температурах

В данном подразделе исследовалась скорость газовой выделения из электродов никель-кадмиевых аккумуляторов KCSL 11 и НКГ-8К при различных температурах и в разные моменты времени от начала процесса их термического разложения. С этой целью были выбраны аккумуляторы со сроком эксплуатации 6 лет НКГ-8К и 4 года KCSL 11.

Аккумуляторы KCSL 11 используются в составе батареи аккумуляторов 3KCSL 11 (старая маркировка 3НКГК-11Д-У5) для автономного питания шахтерских светильников типа СГГ 5 М.05, СГВА 1, СГВА 2 и аналогичных моделей. Они имеют металлокерамический оксидно-никелевый электрод и прессованный кадмиевый электрод. Аккумуляторы НКГ-8К (чаще всего в составе батареи 20НКГ-8К) предназначены для питания постоянным током различной электротехнической аппаратуры, светильников, агрегатов аварийного питания, сигнализации. Они имеют металлокерамические оксидно-никелевый и кадмиевый электроды.

Исследуемые, оксидно-никелевые и кадмиевые электроды термически разлагались в установке рис. 3.1. Кадмиевые электроды при температурах: 500; 700; 900; 1100 °С; оксидно-никелевые при температурах: 700; 900; 1000; 1100 °С. Измерение скорости газовой выделения производилось через каждый час. Скорость выделения газа определялась по объему выделившегося газа в течение пяти минут. Термическому разложению подвергались по два электрода каждого типа, что определялось емкостью патрона рис.3.1, затем для наглядности данные пересчитывались на все электроды аккумулятора. Экспериментальные результаты представлены на рис. 3.9 и рис. ПЗ.11 (приложения 3).

Таким образом, процесс газовой выделения при термическом разложении электродов происходил, в среднем, на оксидно-никелевом и кадмиевом металлокерамических электродах за 120 часов. Скорость газовой выделения экспоненциально уменьшается во времени. С ростом температуры разложения, скорость газовой выделения возрастает. То есть, чем выше температура, тем выше скорость газовой выделения во все моменты времени разложения электродов.

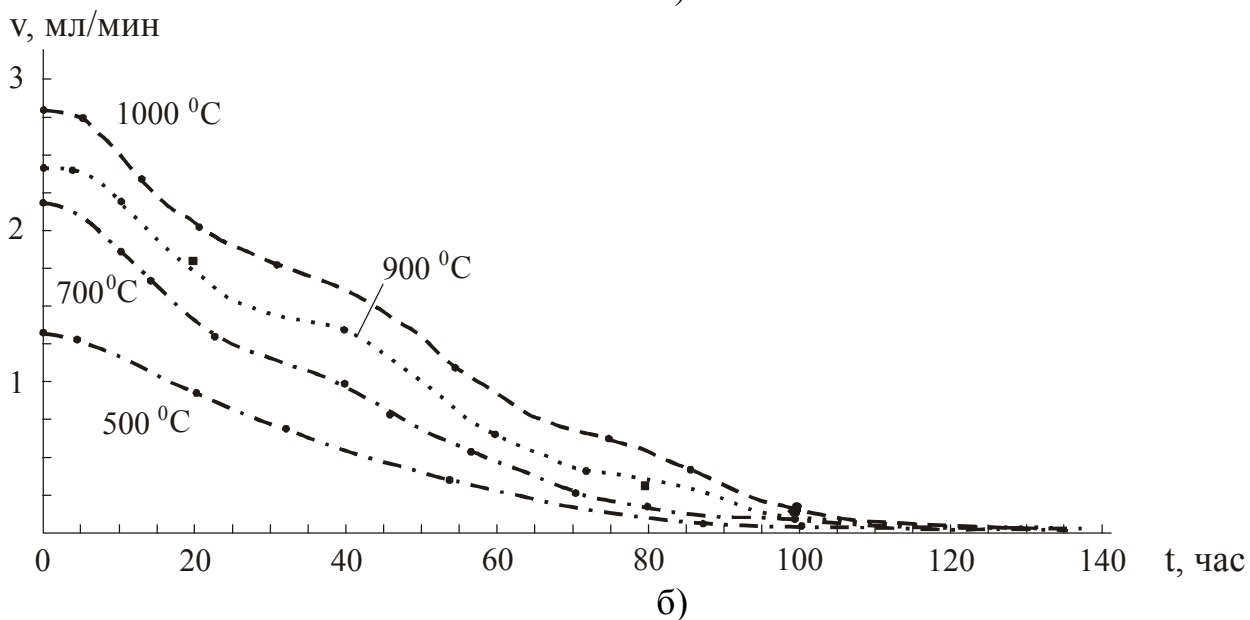
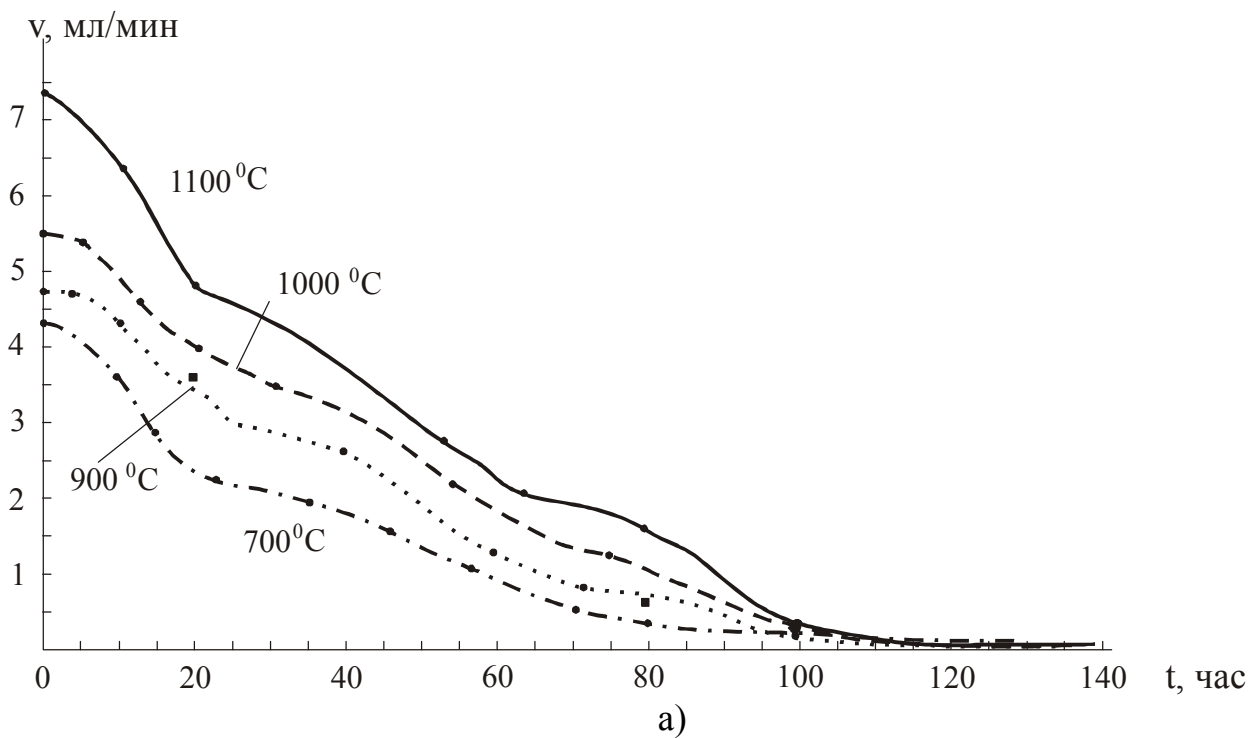


Рис. 3.9 Изменение скорости газовыделения во времени для оксидно-никелевых (а) и кадмиевых (б) электродов аккумулятора НКГ-8К при различных температурах (результат пересчитан на все электроды аккумулятора)

3.16. Процессы релаксации при газовыделении из электродов герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов

Для герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов так же характерны процессы релаксации газовыделения при термическом разложении электродов. То есть после 13-15 часов отстоя ночью на следующий день в момент запуска установки в первые полчаса, скорость газовыделения всегда была значительно выше скорости газовыделения в момент отключения установки рис. 3.10 и рис. ПЗ.12.

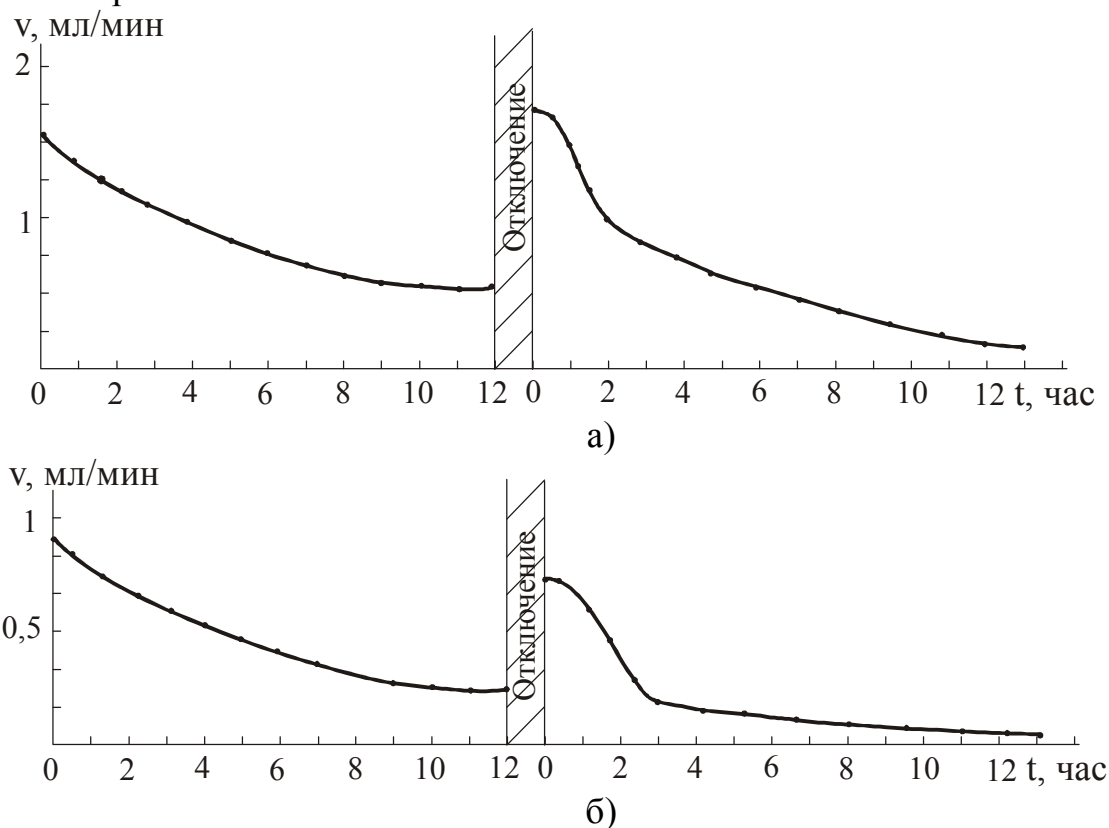


Рис. 3.10 Релаксационный процесс при газовыделении на оксидно-никелевом (а) и кадмиевом (б) электродах аккумулятора НКГ-8К при температуре разложения электрода $T = 800^{\circ}\text{C}$

В целом графики релаксации газовыделения при термическом разложении электродов для аккумулятора НКГ-8К подобны аналогичным графикам для металлокерамических электродов рис.3.5 (а) и рис. ПЗ.12.

3.17. Исследование содержания водорода в электродах герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в зависимости от срока их эксплуатации

В данном подразделе исследуем зависимость количества водорода в электродах герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов KCSL 11 и НКГ-8К в зависимости от срока их эксплуатации. Термическое разложение производилось при температуре 800 °С. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 3.12 и табл. ПЗ.10.

Таблица 3.12

Зависимость среднего объема выделившегося газа от времени эксплуатации при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов для герметичных аккумуляторов KCSL 11

№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося водорода из одного аккумуля., л
1	0	Ni	0
		Cd	0
2	1	Ni	3
		Cd	1,6
3	1,1	Ni	2,1
		Cd	1,3
4	2	Ni	10
		Cd	5,8
5	2,2	Ni	7
		Cd	3,8
6	3	Ni	16
		Cd	9,1
7	3	Ni	16,1
		Cd	8,9
8	3,5	Ni	17,3
		Cd	9,4
9	4	Ni	16,5
		Cd	9
10	4,1	Ni	17
		Cd	9,2
11	4	Ni	15,7
		Cd	8,5

Полученные результаты однозначно доказывают, что водород накапливается в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах по мере эксплуатации аккумуляторов.

3.18. Исследование наличия водорода в электродах герметичных цилиндрических и дисковых никель-кадмиевых аккумуляторов

Для экспериментальных исследований были случайно выбраны по несколько аккумуляторов следующих типов Д-0,02С, Д-0,06Д, Д-0,09С, Д-0,26С, Д-0,26Д, Д-0,4С, НКГЦ-0,9, НКГЦ-1,3-2, НКГЦ-1,8-2, НКГЦ-3,5-2.

В экспериментах термическому разложению подвергались от пяти до тридцати электродов каждого типа, что определялось емкостью патрона рис.3.1, затем данные пересчитывались на один электрод аккумулятора. Такие суммарные данные приведены в табл. 3.13 и табл. ПЗ.11. Термическое разложение производилось при температуре 800 °С.

Анализ газовой смеси производился в конце каждого эксперимента с помощью газоанализатора ООГ-2М. Результаты проведенных исследований представлены в табл. ПЗ.12. Данные результаты ничем не отличаются от результатов аналогичных экспериментов для не герметичных аккумуляторов (подраздел 3.4.1), и аккумуляторов с ламельными электродами (подраздел 3.5.1), и герметичных аккумуляторов табл. ПЗ.12 поэтому они приведены в приложении.

Таким образом, в электродах никель-кадмиевых герметичных цилиндрических и дисковых аккумуляторов, еще до теплового разгона присутствует большое количество водорода.

Таблица 3.13

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

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного аккумулятора, л
НКГЦ-3,5-2	1	2,8	Ni	4
			Cd	2,4
	2	2,4	Ni	4,2
			Cd	2,7
	3	2,3	Ni	3,8
			Cd	2,1
НКГЦ-1,3-2	1	2,6	Ni	1,4
			Cd	0,8
	2	2,5	Ni	1,5
			Cd	1
	3	2,9	Ni	1,4
			Cd	0,8
Д-0,4С	1	3,2	Ni	0,4
			Cd	0,24
	2	3,6	Ni	0,4
			Cd	0,26
	3	3	Ni	0,39

			Cd	0,2
Д-0,26С	1	3,4	Ni	0,265
			Cd	0,162
	2	3,7	Ni	0,283
			Cd	0,18
	3	3,5	Ni	0,255
			Cd	0,132
Д-0,06Д	1	3,2	Ni	0,065
			Cd	0,040
	2	3,5	Ni	0,062
			Cd	0,038
	3	3,4	Ni	0,058
			Cd	0,027

Относительная ошибка данных в табл. 3.13 не более 5 %.

3.19. Исследование накопления газа в никель-железных аккумуляторах

Исследования в предыдущем подразделе показали, что электроды никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе эксплуатации способны накапливать большое количество водорода. Сразу возникает вопрос: присуще ли это свойство только никель-кадмиевым аккумуляторам, или водород способен накапливаться в электродах других щелочных аккумуляторов?

Для исследования были выбраны никель-железные аккумуляторы ТЖН-250-У2, ВНЖ-250П-У2, ТНЖ-350-У5, ТНЖШ-400-У5, ТНЖШ-500-У5. Данные аккумуляторы, в сравнении с никель-кадмиевыми, представляют собой совершенно иную электрохимическую систему.

Термическое разложение электродов, с целью выделения накопившихся в них газов, также производилось на установке рис. 3.1 по методике, описанной в подразделе 3.3 при температуре 800 °С.

Для эксперимента были отобраны по три аккумулятора каждого типа с различными сроками эксплуатации. Термическому разложению подвергались по одной ламели из каждого электрода, что определялось емкостью патрона рис.3.1, затем данные по числу ламелей пересчитывались на весь электрод, а по числу электродов на все электроды аккумулятора. Такие суммарные данные приведены в табл. 3.14.

В процессе заряда тяговых никель-железных аккумуляторов предусматривается большой их перезаряд, примерно в полтора раза по отношению к номинальной емкости аккумуляторов. Вообще при заряде данных аккумуляторов очень рано начинается процесс газовыделения за счет разложения воды, "кипение электролита". Оно начинается задолго до сообщения аккумулятору даже номинальной емкости.

Это связано с тем, что у данных аккумуляторов очень толстые электроды, а так как ток заряда убывает экспоненциально по глубине электродов, то поверхностные слои толстых электродов заряжаются на много раньше (и на них начнется разложение воды и выделение водорода и кислорода), чем зарядится весь электрод [379-382].

Таблица 3.14

Исследование содержания водорода в оксидно-никелевом и железном электродах никель-железных аккумуляторов

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного аккумулятора, л
ТЖН-250-У2	1	8,5	Ni	6300
			Fe	4200
	2	10,1	Ni	5800
			Fe	3900
	3	9,6	Ni	6100
			Fe	4100
ВНЖ-250П-У2	1	9	Ni	5500
			Fe	3200
	2	9,2	Ni	5700
			Fe	3800
	3	10,3	Ni	5100
			Fe	3050
ТНЖ-350-У5	1	9	Ni	7420
			Fe	5030
	2	8,3	Ni	7008
			Fe	4601
	3	9,4	Ni	7085
			Fe	4706
ТНЖШ-400-У5	1	9,5	Ni	9060
			Fe	6012
	2	9,9	Ni	8132
			Fe	5205
	3	8,9	Ni	8864
			Fe	5802
ТНЖШ-500-У5	1	9,7	Ni	11120
			Fe	7420
	2	10,8	Ni	10030
			Fe	7010
	3	10,4	Ni	10120
			Fe	7250

Относительная ошибка результатов в табл. 3.14 составляет 5-7 %.

Кроме того, железо, будучи отрицательнее водородного электрода в щелочном растворе примерно на 45 мВ, и, к тому же, обладая низким водородным перенапряжением, может растворяться в щелочи с выделением водорода. То есть, железный электрод постоянно находится в режиме саморазряда с выделением водорода. Таким образом, данные аккумуляторы в процессе эксплуатации в принципе могут накопить указанное в табл. 3.14 количество водорода.

Действительно аккумулятор ТЖН-250-У2 заряжается током 65 А в течении 6 часов, то есть получает 390 А*ч следовательно перезаряд составляет около 140 А*ч, что приводит к выделению около 56 литров водорода и 28 литров кислорода. Следовательно, теоретически объем в 10500 литров водорода аккумулятор ТЖН-250-У2 мог бы накопить за 188 зарядно-разрядных циклов. Исследуемые аккумуляторы имели срок эксплуатации около 10 лет и значительно больше 1000 зарядно-разрядных циклов, поэтому они вполне могли бы накопить найденные объемы водорода.

Анализ выделившегося газа в конце каждого рабочего дня выполнялся с помощью экспресс-анализатора рис. 3.2 по методике, описанной в подразделе 3.2. Точный количественный и качественный анализ выполнялся на газоанализаторе ООГ-2М в конце каждого опыта.

Таблица 3.15

Анализ газовой смеси, полученной термическим разложением электродов никель-железных аккумуляторов

Тип аккумулятора	№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Конц. O ₂ %	Конц. H ₂ , %	Прочие газы
ТЖН-250-У2	1	8,5	Ni	1,5	97,6	0,9
			Fe	1,2	98,1	0,7
	2	10,1	Ni	1,7	97,4	0,9
			Fe	1,4	98,1	0,5
	3	9,6	Ni	1,3	98,0	0,7
			Fe	1,6	97,8	0,6
ВНЖ-250П-У2	1	9	Ni	1,4	98,3	0,3
			Fe	1,3	98,3	0,4
	2	9,2	Ni	1,1	98,5	0,4
			Fe	1,3	98,2	0,5
	3	10,3	Ni	1,5	98,1	0,4
			Fe	1,4	98,2	0,4
ТНЖ-350-У5	1	9	Ni	1,8	97,5	0,7
			Fe	1,5	98	0,5
	2	8,3	Ni	1,3	98	0,7
			Fe	1,6	98,3	0,1
	3	9,4	Ni	1,5	98	0,5
			Fe	1,7	98,2	0,1

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. 3.15 составляет $\pm 0,5$ %.

Результаты анализа выделившегося газа для аккумуляторов из табл. 3.14, представлены в табл. 3.15. Из табл. 3.15 следует.

Во всех случаях в результате термического разложения электродов никель-железных аккумуляторов, наблюдался процесс длительного газовыделения, причем из оксидно-никелевых электродов, в среднем, выделялось в 1,5 раза больше водорода, чем из железных. Таким образом, оксидно-никелевые и железные электроды никель-железных аккумуляторов также содержат большое количество водорода.

Из электродов никель-железных аккумуляторов выделяется газ, в среднем состоящий на 98 % из водорода, на 1,5 % из кислорода и на 0,5 % из прочих газов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Влияние режима эксплуатации на стабильность характеристик герметичных НК аккумуляторов / В.В. Теньковцев, Б.А. Борисов, Л.Ш. Ткачева // Сб. работ по ХИТ.–Л.: Энергия, 1989.–С.59–70.
2. Теньковцев, В.В. Герметичные НК аккумуляторы общего назначения / В.В. Теньковцев, М.Ж-Н. Леви.–М.: Информстандартэлектро, 1968.– С.59.
3. Теньковцев, В.В. Основы теории эксплуатации герметичных НК аккумуляторов / В.В. Теньковцев, Б.И. Центнер.–Л.: Энергоатомиздат, 1985.– С.96.
4. Теньковцев, В.В. Влияние необратимых процессов потребления кислорода на стабильность характеристик герметичных аккумуляторов / В.В. Теньковцев, Т.Д. Вощикова // Исследование в области технологии производства химических источников тока.– Л.: Энергоатомиздат, 1986.– С.51.
5. Кудрявцев, Ю.Д. Совершенствование теории и разработка путей дальнейшего улучшения существующих и создание новых электрохимических источников тока различного назначения / Ю.Д. Кудрявцев // Отчет по НИР (заключ.) Новочеркасский политехнический институт; Руководитель работы Ю.Д. Кудрявцев. 09–026.01.86; № ГР 01830080773; Инв. № 02860088631. Н., 1986. 205 с. Исполн. А. Ф. Новикова.
6. Кудрявцев, Ю.Д. Исследование возможности применения переменного тока для интенсификации процесса формирования и заряда НК аккумуляторов / Ю.Д. Кудрявцев // Отчет по НИР промежуточ. Новочеркасский политехнический институт; Руководитель Ю. Д. Кудрявцев. 02.01.85; № ГР 01830080773; Инв. № 02850059258. Н., 1985. 77 с. Исполнитель Л. М. Георгиева.
7. Ratnakumar, B.V. Simulation of temperature-compensated voltage limit curves for aerospace Ni-Cd batteries using a first principles / B.V. Ratnakumar, P. Timmerman, S. Di Stefano // Journal of Power Sources.–1996.–V.63.–№2.–P.157–165.
8. Donley, S.W. Self-discharge characteristics of spacecraft nickel-cadmium cells at elevated temperatures / S.W. Donley, J. H. Matsumoto, W.C. Hwang // Journal of Power Sources.–1986.–V.18.–№2.–P.169–176.
9. Halpert, G. The design and application of nickel-cadmium batteries in space / G. Halpert // Journal of Power Sources.–1985.–V.15.–№2.–P.119–140.
10. Gomadam, P.M. Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems / P.M. Gomadam, J.W. Weidner, R.A. Dougal, R.E. White // Journal of Power Sources.–2002.–V.110.–№2.–P.267–284.
11. Halpert, G. The design and application of nickel-cadmium batteries in space / G. Halpert // Journal of Power Sources.–1985.–V.15.–№2.–P.140–154.
12. Nelson, R.F. Power requirements for batteries in hybrid electric vehicles / R.F. Nelson // Journal of Power Sources.–2000.–V.91.–№1.–P.2–26.
13. Коровин, Н. Никель-кадмиевые аккумуляторы / Н. Коровин // Электронные компоненты.– 2001.–№6.–С.51–54.

14. Коровин, Н.В. Химические источники тока справочник / Н.В. Коровин, А.М. Скундин.–М.: МЭИ.–2003.–С.456.
15. Борисов, Б.А. Никель-кадмиевые ХИТ / Б.А. Борисов.–М.: ОАО «НИАИ «Источники».–2004.
16. Коровин, Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин.–М.: Энергоатомиздат.–1991.–250с.
17. Новые режимы заряда аккумуляторных батарей из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов / Е.В. Пугачева, Б.Я. Розеншток, Л.В. Козеков и др. // Сб. науч. трудов ВНИАИ. Химические источники тока.–Л.: Энергоатомиздат.–1983.–С.58–64.
18. Инструкция по организации эксплуатации авиационных аккумуляторных батарей.–М.: Аэрофлот.–1993.
19. Руководство по лётной эксплуатации самолета ЯК-52.–М.: Предприятие «Авион» Северо-Западный округ Москвы.–2004.
20. Руководство по лётной эксплуатации самолета ЯК-18Т.– М.: Министерство гражданской авиации.–1977.
21. Березкин, И. Аккумуляторные батареи на основе NiCd и NiMH элементов для малогабаритной отечественной электронной аппаратуры / И. Березкин // Электронные компоненты.–2000.–№4.–С.64–67.
22. http://www.ukrbat.kiev.ua/ru/applications_transport_air.php
23. <http://www.mfit.ru/defensive/obzor/ob26-10-01-5.html>
24. http://aviapanorama.narod.ru/journal/2000_6/8.htm
25. <http://vta81vta.narod.ru/krash.htm>
26. <http://www.gazeta.ru/2001/10/04/samoletnemoz.shtml>
27. <http://www.airwar.ru/enc/craft/an22.html>
28. Hobbs, B.S. Aspects of nickel-cadmium cells in single cycle applications II. Operational temperature effects / B.S. Hobbs, T. Keily, A.G. Palmer // Journal of Applied Electrochemistry (Historical Archive).–1979.–V.9, №4.–P.501–510.
29. Kan, S.Y. Synergy in a Smart Photo Voltaic (PV) Battery: SYNENER-GY / S.Y. Kan, S. Silvester // The Journal of Sustainable Product Design.–2004.–V.3, №1–2.–P.29–43.
30. Пат. 2043678. РФ, МПК Н 01 М 10/48, Н 01 М 10/26. Химический источник тока / Титов Б.Г.; Московский машиностроительный завод «Скорость» им. А.С. Яковлева (Российская Федерация).–№ 4951063/07; заявлено 28.06.1991; опубл. 10.09.1995 // Изобретения. Полезные модели.–1995.
31. Пат. 1833698. РФ, МПК Н 01 М 10/48, Н 01 М 10/50, Н 02 Н7/18. Устройство для контроля состояния батареи аккумуляторов с плоскими электродами латемельной конструкции и корпусом из непроводящего немагнитного материала / Титов Б.Г.; Московский машиностроительный завод «Скорость» им. А.С. Яковлева (Российская Федерация).–№ 4886871/07; заявлено 29.11.1990; опубл. 19.06.1995 // Изобретения. Полезные модели.–1995.

32. Пат. 5314370. США, МКИ Н 02 J 7/00 Battery charger with thermal runaway protection / Harm Charles E., Timm, Kenneth J.; AT&T Bell Laboratories.— № 07/759,357; заявл. 13.09.1991; опубл. 10.05.1993.
33. Пат. 6899972. США, МКИ Н 01 М 10/42 Secondary battery with thermal protector / Cho Sung-Jae; Samsung SDI Co., Ltd.— № 10/270,006; заявл. 15.10.2002; опубл. 15.05.2005.
34. Пат. 7059769. США, МКИ G 01 К 7/16 Apparatus for enabling multiple modes of operation among a plurality of devices / Potega Patrick Henry; West Hills. CA.— № 09/699,216; заявл. 27.10.2000; опубл. 27.06.2006.
35. Пат. 20070031709. США МКИ Н 01 М 8/04 Electronic apparatus and fuel cell control method for electronic apparatus / Hosoe Hiroshi; Canon kabushiki kaisha.— № 459220; заявл. 21.07.2006; опубл. 21.02.2007.
36. Пат. 20050046393. США, МКИ Н 02 J 007/04 Battery charger / Nakasho Toshiki; Satsuma Eiji; Sumoto-city, JP.— № 925982; заявл. 26.08.2004; опубл. 21.03.2005.
37. Пат. 2007139879. США, МКИ Н 01 М 2/34 Current interrupt device for batteries / Igoris Misiucenko; Artemevich Martsinovskiy; Constantinovich Chernov Boris; Grigorievich Khorenyan Rosrislav; Shkolnik Nikolay; Eveready battery company, inc.— № 12379; заявл. 12.06.2006; опубл. 21.12.2007.
38. Пат. 20050253561. США, МКИ Н 02 J 007/04 Temperature sensitive charging of batteries with simple chargers / Tibbs Bobby Leon; Gainesville, FL.— № 842974; заявл. 11.05.2004; опубл. 21.11.2005.
39. Пат. 2005004302. США, МКИ Н 02 J 007/00 Temperature change based battery charging system / Bushong William C.; Rayovac Corporation.— № 21591; заявл. 17.02.2004; опубл. 13.01.2005.
40. Пат. 7372237. США, МКИ Н 01 М 10/44 Method and apparatus for regulating charging of electrochemical cells using cell temperature increase rate / Bushong William C.; Vu Viet H.; Root Michael; Rovcal, Inc.— № 10/885,368; заявл. 06.07.2004; опубл. 13.05.2008.
41. Пат. 4114083. США, МКИ Н 02 J 7/00 Battery thermal runaway monitor / Benham Harold L.; Clark Steven D.; Huffman Hubert L.; Stovall Ronald J.; The United States of America as represented by the Secretary of the Navy.— № 05/806,799; заявл. 15.06.1977; опубл. 13.09.1978.
42. Пат. 5642100. США, МКИ Н 02 J 7/00 Method and apparatus for controlling thermal runaway in a battery backup system / Farmer Walter E; McDonough, GA.— № 08/522,572; заявл. 01.09.1995; опубл. 13.06.1997.
43. Пат. 20070058365. США, МКИ F 21 L 4/04 Battery powered led lamp / Anderson Gary; Rothman Ron; Minneapolis, MN.— № 532440; заявл. 15.09.2006; опубл. 13.03.2007.
44. Пат. 5574355. США, МКИ Н 02 J 7/00 Method and apparatus for detection and control of thermal runaway in a battery under charge / McShane Stephen J.; Hlavac Mark; Bertness Kevin; Midtronics, Inc.— № 08/406,210; заявл. 17.03.1995; опубл. 13.11.1996.

45. Пат. 2008050981. США, МКИ Н 01 М 10/02; Н 01 М 10/02 Electrochemical device ensuring a good safety park / Young-Sun; LEE Myoung-Hun; PARK Pil-Кyu; KANG Eun-Ju; LG CHEM, LTD.– № 20061023; заявл. 17.09.2007; опубл. 10.05.2008.
46. Пат. 20060281003. США, МКИ Н 01 М 2/16 Open alkaline accumulator including a microporous membrane / Caillon Georges; Crochepierre Bernard; SAFT.– № 421221; заявл. 31.05.2006; опубл. 10.12.2006.
47. Пат. 20070172726. США, МКИ Н 01 М 2/18 Systems and methods for internal short circuit protection in battery cells / Miller Bruce A.; Sterz Stephen; Hutto, TX.– № 338584; заявл. 24.01.2006; опубл. 05.07.2007.
48. Пат. 2007143033. США, МКИ Н 01 М 10/50; Н 01 М 10/42 System and method for inhibiting the propagation of an exothermic event / Straubel Jeffrey; Lyons David; Berdichevsky Eugene; Kohn Scott; Teixeira Ryan; Tesla Motors, Inc.– № 20060531; заявл. 27.02.2006; опубл. 13.12.2007.
49. Пат. 20080003491. США, МКИ Н 01 М 10/50 Thermal management systems for battery packs / Yahnker Christopher R.; Brotto Daniele C.; White Daniel J.; Ekstrom Erik A.; Seman Andrew E.; Carrier David A.; Phillips Steven J.; Francis Jeffrey J.; Harness, Dickey & Pierce, P.L.C.– № 851620; заявл. 07.09.2007; опубл. 14.01.2008.
50. Пат. 2007106112. США, МКИ Н 01 М 10/42; Н 01 М 10/42 Composite battery pack / Tsai Keh-Chi; Lawson James M.; Bell Gregory R.; Peluger Kurt; Apogee Power, Inc.– № 20060707; заявл. 08.07.2007; опубл. 18.01.2008.
51. Пат. 206112. США, МКИ Н 02 J 7/00 Bidirectional power converter for balancing state of charge among series connected electrical energy storage units / Fowler J. Thomas; Chertok Allan; King Darrell J.; Larocque Gerald R.; Onnerud Per; Shi Jay J.; Tiax LLC.– № 10/717,207; заявл. 19.11.2003; опубл. 14.05.2008.
52. Пат. 7245108. США, МКИ Н 01 М 10/46 System and method for balancing state of charge among series-connected electrical energy storage units / Chertok Allan; Fowler J. Thomas; King Darrell J.; Larocque Gerald R.; Onnerud Per; Shi Jay J.; TIAХ LLC.– № 10/717,208; заявл. 19.11.2003; опубл. 12.07.2007.
53. Пат. 7193392. США, МКИ Н 01 М 10/44 System and method for determining and balancing state of charge among series connected electrical energy storage units / King Darrell J.; Onnerud Per; Shi Jay J.; Chertok Allan; Fowler J. Thomas; Larocque Gerald R.; Tiax LLC.– № 10/717,309; заявл. 19.11.2003; опубл. 11.03.2007.
54. Пат. 2409591. Великобритания, МКИ Н 02 J7/02 Battery pack and charger with reduced power loss / Tamai Mikitaka; Yamamoto Hiroyoshi; Yamaguchi Masao; Sanyo Electric Co., Ltd.– № 20041222; заявл. 21.10.2002; опубл. 10.06.2005.
55. Пат. 20060251955. США, МКИ Н 01 М 1/44 Non-aqueous secondary battery and its control method / Yata Shizukuni; Kikuta Haruo; Kinoshita Hajime; Tajiri Hiro-yuki; Kato Shiro; Knobbe Martens Olson & Bear Llp.– № 486672; заявл. 14.07.2006; опубл. 15.11.2006.

56. Пат. 7244527. США, МКИ Н 02 J 7/00 Multi-cell battery charge control / Klein Martin G.; Electro Energy, Inc.– № 20030703; заявл. 11.03.2004; опубл. 28.04.2005.
57. Пат. 2005039013. США, МКИ Н 02 К 7/04 A multi-cell battery charge control / Klein Martin G.; Electro Energy, Inc.– № 20038603; заявл. 22.04.2003; опубл. 26.04.2005.
58. Галушкин, Д.Н. Анализ эксплуатации аккумуляторов различных типов на предприятиях Ростовской области с целью выявления типов аккумуляторов склонных к тепловому разгону / Д.Н. Галушкин, К.Е. Румянцев // Южно-Российский гос. уни-т. экономики и сервиса. Деп. в НИИТЭХИМ 9.10.01, № 10-ХП-2001.
59. Галушкин, Д.Н. Экспериментальное исследование процесса теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах типа НКБН-25-У3 / Д.Н. Галушкин, К.Е. Румянцев // Южно-Российский гос. уни-т. экономики и сервиса. Деп. в НИИТЭХИМ 9.10.01, № 11-ХП-2001.
60. Измерение концентрации водорода в электродах НК аккумуляторов / Д.Н. Галушкин, К.Е. Румянцев // Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики : тез. докл. Второй Международной науч.-практич. конф. 28.09–30.10, 2001.–Новочеркасск: 2001.–С.217.
61. Галушкин, Д.Н. Исследование накопления газа в электродах щелочных аккумуляторов / Д.Н. Галушкин // Электронный журнал “Исследовано в России”.–2001.–№5.–С.34–46. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/128.pdf>
62. Галушкин, Д.Н. Исследование содержания водорода в электродах аккумуляторов НКБН-25-У3 в зависимости от срока эксплуатации / Д.Н. Галушкин, К.Е. Румянцев // Южно-Российский гос. уни-т. экономики и сервиса. Деп. в НИИТЭХИМ 9.10.01, № 12-ХП-2001.
63. Галушкин, Д.Н. Исследование накопления газа в никель-железных аккумуляторах / Д.Н. Галушкин, К.Е. Румянцев // Южно-Российский гос. уни-т. экономики и сервиса. Деп. в НИИТЭХИМ 9.10.01, № 13-ХП-2001.
64. Применение автоматизированных средств управления для исследование процесса теплового разгона в НК аккумуляторах / Д.Н. Галушкин, Н.Е. Галушкин // Проблемы информатики в образовании, управлении, экономике и технике : материалы Всероссийской научно-технической конференции 25–26 сентября 2001.– Пенза: 2001.–С.83.
65. Researches of process of thermal dispersal in nickel-cadmium accumulators with the help of the automatic control system / D.N. Galushkin, N.E. Galushkin // Abstracts of 4-th International Scientific and Technical Conference: Interactive Systems: Problems of Persons and Computer Interaction, 23-27 September 2001, Ulyanovsk.–U.: 2001.–P.138.
66. Коровин, Н.В. Никель-металлогидридные аккумуляторы / Н.В. Коровин // Электронные компоненты.–2002.–№4.–С.99–103.

67. Зарубин, А.Н. Температурный режим работы никель-водородной аккумуляторной батареи / А.Н. Зарубин // *Обозрение прикл. и пром. математики.*—2001.—Т8, №1 — С.177–178.
68. Schweber, B. Path to fast NiMH charging is...mechanical? / Schweber, B. // *EDN.*—2002.—V.47, №11.—P.26.
69. Raju, M. Influence of temperature on the electrochemical characteristics of $MmNi_{3.03}Si_{0.85}Co_{0.60}Mn_{0.31}Al_{0.08}$ / M. Raju, M.V. Ananth, L. Vijayaraghavan // *Journal of Power Sources.*—2008.—V.180.—№2.—P.830–835.
70. Xiao, P. Thermal behaviors of Ni–MH batteries using a novel impedance spectroscopy / P. Xiao, W. Gao, X. Qiu, W. Zhu, J. Sun, L. Chen // *Journal of Power Sources.*—2008.—V.182.—№1.—P.377–382.
71. Wickham, R.L. Thermal runaway / R.L. Wickham // *Wireless Review.*—1998.—V.15, №19.—P.3–8.
72. Dick, B A battery of analysis / B. Dick, R.W. Wittemann // *Telephony.*—1998.—V.235, №3.—P.22–27.
73. Bhatt, M. A New Approach to Intermittent Charging of Valve-Regulated Lead-Acid Batteries in Standby Applications / M. Bhatt, W.G. Hurley, W.H. Wölfle // *IEEE Transactions on Industrial Electronics.*—2005.—V.52, №5.—P.1337–1342.
74. Culpin, B. Thermal runaway in valve-regulated lead-acid cells and the effect of separator structure / B. Culpin // *Journal of Power Sources.*—2004.—V.133, Is.1.—P.79–86.
75. Catherino, H.A. Trinidad F. Sulfation in lead–acid batteries / H.A. Catherino, F.F. Feres // *Journal of Power Sources.*—2004.—V.129, Is.1.—P.113–120.
76. Lambert, D.W Advances in gelled-electrolyte technology for valve-regulated lead-cid batteries / D.W. Lambert, P.H. Greenwood, M.C. Reed // *Journal of Power Sources.*—2002.—V.107, Is.2.—P.173–180.
77. Seyer, C.F. Rectifying dc power systems / C.F. Seyer // *America's Network.*—1997.—V.101, Is.7.—P.3–9.
78. Pack, Ed. Surviving and thriving / Ed. Pack // *Telephony.*—1997.—V.233, Is.23.—P.4–11.
79. Emmett, A. A battery for all seasons? / A. Emmett // *Telephony.*—1998.—V.234, Is.4.—P.8–12.
80. Power for your site // *Wireless Review.*—1998.—V.15, Is.3.—P.50–54.
81. Pendleton, T. Power systems and battery plants go modular / T. Pendleton // *Telephony.*—1996.— V.231, Is.15.—P.70–72.
82. Jaworski, R. Flirting with disaster / R. Jaworski // *Telephony.*—1998.—V.235, Is.3.—P.30–33.
83. Lewis, M. Take charge of your battery maintenance / M. Lewis // *Plant Engineering.*—2005.— №10.—P.63–69.

84. Каменев, Ю.Б. К вопросу о безопасности эксплуатации герметизированных свинцовых аккумуляторов / Ю.Б. Каменев, Н.И. Чунц, Н.А. Яковлева, Е.И. Остапенко // *Электрохимическая энергетика*.—2003.—Т.3, №1.—С. 37–43.
85. Brecht, Bill Catalysts - the proof of the pudding? / Bill Brecht, Bill Jones // *Batteries int.*—1999.— №40.—С.39–47.
86. Nelson, Robert The Basic Chemistry of Gas Recombination in Lead–Acid Batteries / Nelson, Robert // *journal JOM*.—2007.—V.53.—№1.—P.28–33.
87. Mrha, J. Oxygen cycle in sealed leadacid batteries / J. Mrha, K. Micka, J. Jindra, M. Musilova // *Journal of Power Sources*.—1989.—V.27.—№2.—P.91–117.
88. Berndt, D. Valve-regulated lead-acid batteries / D. Berndt // *Journal of Power Sources*.—2001.—V.95.—№1.—P.2–12.
89. Catherino, H.A. Complexity in battery systems: Thermal runaway in VRLA batteries / H.A. Catherino // *Journal of Power Sources*.—2006.—V.158.—№2.—P.977–986.
90. Pavlov, D. Thermal runaway in VRLAB-Phenomena, reaction mechanisms and monitoring / D. Pavlov, B. Monahov, A. Kirchev, D. Valkovska // *Journal of Power Sources*.—2006.—V.158.—№1.—P.689–704.
91. Pavlov, D. Thermal phenomena during operation of the oxygen cycle in VRLAB and processes that cause them / D. Pavlov // *Journal of Power Sources*.—2006.—V.158.—№2.—P.964–976.
92. Kirchev, A. Influence of temperature and electrolyte saturation on rate and efficiency of oxygen cycle in VRLAB / A. Kirchev, D. Pavlov // *Journal of Power Sources*.—2006.—V.162.—№2.—P.864–869.
93. Nelson, R.F. Valve-regulated lead/acid battery designs and charging strategies-are they linked? / R.F. Nelson // *Journal of Power Sources*.—1998.—V.73.—№1.—P.104–109.
94. Misra, S.S. Advances in VRLA battery technology for telecommunications / S.S. Misra // *Journal of Power Sources*.—2007.—V.168.—№1.—P.40–48.
95. Stevenson, M.W. VRLA Refined lead – A must for VRLA batteries-Specification and Performance / M.W. Stevenson, C.S. Lakshmi, J.E. Manders, L.T. Lam // *Journal of Power Sources*.—2001.—V.95.—№1.—P.264–270.
96. Prout, L. Aspects of lead/acid battery technology 8. Battery oxide / L. Prout // *Journal of Power Sources*.—1994.—V.47.—№1.—P.197–217.
97. May, G.J. Standby battery requirements for telecommunications power / G.J. May // *Journal of Power Sources*.—2006.—V.158.—№2.—P.1117–1123.
98. May, G. High integrity VRLA batteries for telecommunications service / G. May, G. Lodi // *Journal of Power Sources*.—2003.—V.116.— №1.—P.236–242.
99. Kirchev, A. Studies of the pulse charge of lead–acid batteries for PV applications / A. Kirchev, M. Perrin, E. Lemaire, F. Karoui, F. Mattera // *Journal of Power Sources*.—2008.—V.177.—№1.—P.217–225.
100. Kirchev, A. Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for PV applications / A. Kirchev, A. Delaille, F. Karoui, M. Perrin, E. Lemaire, F. Mattera // *Journal of Power Sources*.—2008.—V.179.—№2.—P.808–818.

101. New products // America's Network.–1996.–V.100, Is.22.–P.56–57.
102. Инструкция по технической эксплуатации вновь вводимых в действие аккумуляторных установок, составленных из современных стационарных свинцово-кислотных аккумуляторов, в составе ЭПУ на объектах Взаимоувязанной Сети Связи России (ЛОНИИС).–С.–Петербург: 2003.
103. Mary, C. VRLA batteries aren't living up to the hype created by battery salespeople, and the wireless industry is tired of it / C. Mary, W. Staff // Wireless Review.–2001.–V.1, Is.9.–P.30–33.
104. DeCoster, Dennis Battery Life / Dennis DeCoster // Pure Power.–Spring 2004.–P.10–13.
105. Техническое описание и инструкция по установке, техническому обслуживанию и эксплуатации стационарных свинцово-кислотных герметизированных аккумуляторов "SUNLIGHT" серии SP (ООО "Санлайт Украина С.Р.Л.").–Украина, Киев: 2004.
106. Инструкция по технической эксплуатации герметизированных свинцовых аккумуляторов.–М: ЗАО "Новые информационные системы и технологии".–2004.
107. Пат. 7362007. США, МКИ Н 02 J 1/00 Hybrid uninterruptible power supply system / Farmer Walter Emory; McDonough, GA.– № 11/440,533; заявл. 24.03.2006; опубл. 21.04.2008.
108. Пат. 7363175. США, МКИ G 01 R 31/36 Query based electronic battery tester / Bertness Kevin I.; McShane Stephen J.; Koster Wilhelmus H. J.; Midtronics Inc.– № 11/410,263; заявл. 24.04.2006; опубл. 20.04.2008.
109. Пат. 295936. США, МКИ G 01 N 27/27 Electronic battery tester with relative test output / Bertness Kevin I.; Vonderhaar J. David; Midtronics Inc.– № 11/356,436; заявл. 16.02.2006; опубл. 02.11.2007.
110. Пат. 1780819. Европа, МКИ Н 01 М 2/20 Cell connection straps for battery cells of a battery pack / White Daniel J.; Phillips Steven J.; Casalena Adam M.; Johnson Alexis W.; Roberts Michael W.; Black & Decker Inc.– № 20060122856; заявл. 11.03.2006; опубл. 05.02.2007.
111. Пат. 2007075403. США, МКИ G 01 N 27/416 Patent battery monitoring system / Klang James K.; Midtronics Inc.– № 20061215; заявл. 15.01.2006; опубл. 05.07.2007.
112. Пат. 07059269. США, МКИ Н 01 J 27/416 High-rate rechargeable battery / Kullberg Wilhelm; Electrolysis Technologies.– № 20051116; заявл. 17.03.2006; опубл. 24.05.2007.
113. Пат. 07027702. США, МКИ G 01 R 31/00 Automotive vehicle electrical system diagnostic device / Bertness Kevin I.; Midtronics Inc.– № 20060829; заявл. 11.02.2006; опубл. 08.03.2007.
114. Пат. 7304453. США, МКИ Н 02 J 7/00 Methods and systems for assembling batteries / Eaves Stephen S.; Modular Energy Devices Inc.– № 11/200,242; заявл. 10.08.2005; опубл. 02.12.2007.

115. Пат. 6051976. США, МКИ G 06 F 19/00 Alternator tester / Bertness Kevin I.; Melton Alan Keith; Midtronics Inc.— № 60447082; заявл. 17.06.2003; опубл. 09.07.2007.
116. Пат. 7317298. США, МКИ H 01 M 10/46 Discharging battery monitoring / Burns Charles E.; Garner David P.; Wang Limin; Ware Gary R.; American Power Conversion Corporation.— № 60484346; заявл. 01.07.2004; опубл. 04.01.2008.
117. Пат. 20080106267. США, МКИ G 01 R 31/36 Battery maintenance tool with probe light / Bertness Kevin I.; Midtronics Inc.— № 931907; заявл. 31.10.2007; опубл. 24.05.2008.
118. Пат. 7319304. США, МКИ H 02 J 7/00 Shunt connection to a PCB of an energy management system employed in an automotive vehicle / Veloo Balaguru K.; Bertness Kevin I.; Midtronics Inc.— № 10/897,801; заявл. 23.07.2003; опубл. 21.12.2008.
119. Hande, A. An electromechanical transfer circuit to measure individual battery voltages in series packs / A. Hande, S. Kamalasan // Journal of Power Sources.—2006.—V.162.—Is.1.—P.719–726.
120. Пат. 08067155. США, МКИ H 01 M 2/16 Smart battery separators brilmyer / George H.; WIMBERLY Robert A.; Microporous Products Lp.— № 20071113; заявл. 20.04.2005; опубл. 05.06.2008.
121. Пат. 20070042171. США, МКИ D 04 H 1/00 Glass compositions / Zguris George; Windisch John; Svoboda Patrick; ulfson Yuri; Evanite Fiber Corporation.— № 588468; заявл. 26.10.2006; опубл. 23.02.2007.
122. Пат. 7208914. США, МКИ H 01 M 10/44 Apparatus and method for predicting the remaining discharge time of a battery / Klang James K.; Midtronics Inc.— № 60437611; заявл. 02.01.2003; опубл. 10.04.2007.
123. Пат. 1876669. Европа, МКИ H 01 M 10/42 Battery pack comprising rechargeable battery and a supercapacitor / Tsai Keh-Chi; Lawson James M.; Bell Gregory R.; Peluger Kurt; Arogee Power Inc.— № 20060707; заявл. 29.04.2006; опубл. 09.01.2008.
124. Bindra, Ashok New self-extinguishing electrolyte should lead to non-flammable lithium-ion battery / Ashok Bindra // Electronic Design.—1998.—V.46, Is.12.—P.31.
125. Takahisa, Ohsaki Overcharge reaction of lithium-ion batteries / Ohsaki Takahisa, Kishi Takashi, Kuboki Takashi, Takami Norio, Shimura Nao, Sato Yuichi, Sekino Masahiro, Satoh Asako // Journal of Power Sources.—2005.—V.146, Is.1/2.—P.97–100.
126. Yamauchi, Takashi Development of a simulator for both property and safety of a lithium secondary battery / Takashi Yamauchi, Koichi Mizushima, Yuji Satoh, Shuji Yamada // Journal of Power Sources.—2004.—V.136, Is.1.— P.99–107.
127. Botte, G.G. MRSST a new method to evaluate thermal stability of electrolytes for lithium ion batteries / G.G. Botte, T.J. Bauer // Journal of Power Sources.—2003.—V.119–121.— P.815–821.

128. Uchida, I. AC-impedance measurements during thermal runaway process in several lithium/polymer batteries / I. Uchida, H. Ishikawa, M. Mohamedi, M. Umeda // *Journal of Power Sources*.–2003.–V.119–121.–P.821–826.
129. Spotnitz, R. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells / R. Spotnitz, J. Franklin // *Journal of Power Sources*.–2003.–V.113, Is.1.–P.81–101.
130. Измерения температуры и внутреннего давления при разряде элементов ER14 повышенной мощности на постоянную нагрузку: 09.0.14.2.2 / М.С. Плешаков, М.Ю. Асфацадурьян, С.А. Белоненко, В.М. Караваев // *Фундам. пробл. преобраз. энергии в литиев. электрохим. системах : 5 Междунар. конф. Сателлит. конф. 16 Менделеев. съезда по общ. и прикл. химии, г. Санкт-Петербург, 1998: Тез. докл.*–СПб.: 1998.–С. 39.
131. Saito, Y. [Сепараторы для литиевых аккумуляторов]: 09.0.14.2.3 Denshi gijutsu sogo kenkyujo iho=Bull / Y. Saito, K. Takano, K. Kanari, K. Negishi // *Electro-techn. Lab.*– 1996.–V.60, №12.–P.19–23. Яп.; рез. англ.. JP. ISSN 0366–9092.
132. Mohamedi, M. In situ analysis of high temperature characteristics of prismatic polymer lithium-ion batteries / M. Mohamedi, H. Ishikawa, I. Uchida // *Journal of Applied Electrochemistry*.–2004.–V.34, №11.–P.1103–1112.
133. Tobishima, S-I. Ternary and quaternary mixed electrolytes for lithium cells / S-I. Tobishima, K. Hayashi, Y. Nemoto, S. Sugihara, J-I. Yamaki // *Journal of Applied Electrochemistry*.– 1999.–V.29, №1.–P.35–42.
134. Lu, W. Electrochemical and thermal behavior of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode in sealed 18650 Li-ion cells / W. Lu, C.W. Lee, R. Venkatachalapathy, J. Prakash // *Journal of Applied Electrochemistry*.–2000.–V.30, №10.–P.1119–1124.
135. Tobishima, S-I. Cycling performance and safety of rechargeable lithium cells with binary and ternary mixed solvent electrolytes / S-I. Tobishima, K. Hayashi, Y. Nemoto, J-I. Yamaki // *Journal of Applied Electrochemistry*.–1999.–V.29, №7.–P.789–796.
136. Menachem, C. Effect of mild oxidation of natural graphite (NG7) on anode-electrolyte thermal reactions / C. Menachem, D. Golodnitsky, E. Peled // *Journal of Solid State Electrochemistry*.–2001.–V.5, №2.–P.81–87.
137. Arai, J. A novel non-flammable electrolyte containing methyl nonafluorobutyl ether for lithium secondary batteries / J. Arai // *Journal of Applied Electrochemistry*.–2002.–V.32, №10.–P.1071–1079.
138. Feng, X.M. Possible use of methylbenzenes as electrolyte additives for improving the overcharge tolerances of Li-ion batteries / X.M. Feng, X.P. Ai, H.X. Yang // *Journal of Applied Electrochemistry*.–2004.–V.34, №12.–P.1199–1203.
139. Winter, M. Studies on the Anode/Electrolyte Interface in Lithium Ion Batteries / M. Winter, W.K. Appel, B. Evers, T. Hodal, K-C. Möller, I. Schneider, M. Wachtler, M.R. Wagner, G.H. Wrodnigg, J.O. Besenhard // *Monatshefte für Chemie. Chemical Monthly*.– 2001.–V.32, №4.–P.473–486.

140. Sanchez, P. Electrochemical studies of lithium-boron alloys in non-aqueous media-comparison with pure lithium / P. Sanchez, C. Belin, C. Crepy, A. de Guibert // *Journal of Applied Electrochemistry (Historical Archive)*.–1989.–V.19, №3.–P.421–428.
141. Lee, H-H. The function of vinylene carbonate as a thermal additive to electrolyte in lithium batteries / H-H. Lee, Y-Y. Wang, C-C. Wan, M-H. Yang, H-C. Wu, D-T. Shieh // *Journal of Applied Electrochemistry*.–2005.–V.35, №6.–P.615–623.
142. Zhang, S.S. Alkaline composite film as a separator for rechargeable lithium batteries / S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow // *Journal of Solid State Electrochemistry*.–2003.–V.7, №8.– P.492–496.
143. Hammami, A. Runaway risk of forming toxic compounds / A. Hammami, N. Raymond, M. Armand // *Nature Publishing Group*.–2003.–V.424, №7.–P.635–636.
144. Buchmann, I. The power of Li-ion / I. Buchmann // *Wireless review*.–2000.–№15.–P.40–43.
145. Mitchell, R.L. Mobile computing's energy crisis / R.L. Mitchell // *Computer world*.–2005.–№10.– P.23–25.
146. Орлов, С. Элементы питания-хиты / С. Орлов // *Электронные компоненты*. – 2000.–№4.–С.54–63.
147. Zhang, S.S. Poly(acrylonitrile-methyl methacrylate) as a non-fluorinated binder for the graphite anode of Li-ion batteries / S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow // *Journal of Applied Electrochemistry*.–2003.–V.33.–P.1099–1101.
148. Du Pasquier, A. Computing's energy / A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A.S. Gozdz, G. Amatucci, J.M. Tarascon // *J. Electrochem. Soc.*–1988.–V.145.–P.472–477.
149. Maleki, H. Graphite anode of Li-ion batteries / G. Deng, A. Anani, J. Howard // *J. Electrochem. Soc.*–1999.–V.146.– P.3224–3229.
150. Amine, K. Symposium "ATD Program Review Meeting", Berkeley, CA 3–5 Nov., 1999.–Berkeley: 1999.–P.44–46.
151. Chen, Y.S. The importance of heat evolution during the overcharge process and the protection mechanism of electrolyte additives for.. / Y.S. Chen, C.C. Hu, Y.Y. Li // *Journal of Power Sources*.–2008.–V.181.–№1.–P.69–73.
152. Kim, H.B. Electrochemical and thermal characterization of AlF_3 -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ cathode in lithium-ion. / H.B. Kim, B.C. Park, S.T. Myung, K. Amine, J. Prakash, Y.K. Sun // *Journal of Power Sources*.–2008.–V.179. –№1.–P.347–350.
153. Wang, B. N-Phenylmaleimide as a new polymerizable additive for overcharge protection of lithium-ion batteries / B. Wang, Q. Xia, P. Zhang, G.C. Li, Y.P. Wu, H.J. Luo, S.Y. Zhao, T. van Ree // *Electrochemistry Communications*.–2008.–V.10.–№5.–P.727–730.
154. Shim, E.G. Electrochemical performance of lithium-ion batteries with triphenyl-phosphate as a flame-retardant additive / E.G. Shim, T.H. Nam, J.G. Kim, H.S. Kim, S.I. Moon // *Journal of Power Sources*.–2007.–V.172. –№2.–P.919–924.

155. Johan, M.R. Modeling of electrochemical intercalation of lithium into a LiMn_2O_4 electrode using Green function / M.R. Johan, A.K. Arof // *Journal of Power Sources*.–2007.–V.170.–№2.–P.490–494.
156. Wang, Y. Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode / Y. Wang, K. Zaghbi, A. Guerfi, F.F. Bazito, R.M. Torresi, J.R. Dahn // *Electrochimica Acta*.– 2007.–V.52.–№22.–P.6346–6352.
157. Seol, W.H. Enhancement of the mechanical properties of PVdF membranes by non-solvent aided morphology control / W.H. Seol, Y.M. Lee, J.K. Park // *Journal of Power Sources*.–2007.–V.170.–№1.–P.191–195.
158. Spotnitz, R.M. Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs / R.M. Spotnitz, J. Weaver, G. Yeduvaka, D.H. Doughty, E.P. Roth // *Journal of Power Sources*.– 2007.– V.163.– №2.– P.1080–1086.
159. Guerfi, A. LiFePO_4 water-soluble binder electrode for Li-ion batteries / A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori, K. Zaghbi // *Journal of Power Sources*.–2007.– V.163.– №2.– P.1047–1052.
160. Zhang, S.S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries / S.S. Zhang // *Journal of Power Sources*.–2007.–V.164.–№1.–P.351–364.
161. Venugopal, G. Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries / G.Venugopal, J. Moore, J. Howard, S. Pandalwar // *Journal of Power Sources*.–1999.– V.77.– №1.–P.34–41.
162. Roth, E.P. Effects of separator breakdown on abuse response of 18650 Li-ion cells / E.P. Roth, D.H. Doughty, D.L. Pile // *Journal of Power Sources*.–2007.– V.174.– №2.– P.579–583.
163. Gopalan, A.I. Poly(vinylidene fluoride)-polydiphenylamine composite electrospun membrane as high-performance polymer electrolyte for / A.I. Gopalan, K.P. Lee, K.M. Manesh, P. Santhosh // *Journal of Membrane Science*.–2008.–V.318.– №1.– P.422–428.
164. Venugopal, G. Characterization of thermal cut-off mechanisms in prismatic lithium-ion batteries / G. Venugopal // *Journal of Power Sources*.–2001.– V.101.–№2.–P.231–237.
165. Al-Hallaj, S. Thermal modeling of secondary lithium batteries for electric vehicle/hybrid electric vehicle applications / S. Al-Hallaj, J.R. Selman // *Journal of Power Sources*.–2002.–V.110.–№2.–P.341–348.
166. Hill, I.R. Lithium-ion polymer cells for military applications / I.R. Hill, E.E. Andrukaitis // *Journal of Power Sources*.–2004.–V.129.–№1.–P.20–28.
167. Abraham, D.P. Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells / D.P. Abraham, E.P. Roth, R. Kosteki, K. McCarthy, S. MacLaren, D.H. Doughty // *Journal of Power Sources*.–2006.–V.161.– №1.–P.648–657.
168. Smith, K. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles / K. Smith, C.Y. Wang // *Journal of Power Sources*.–2006.– V.160.– №1.–P.662–673.

169. Doh, C.H. Thermal and electrochemical behaviour of C/Li_xCoO₂ cell during safety test / C.H. Doh, D.H. Kim, H.S. Kim, H.M. Shin, Y.D. Jeong, S.I. Moon, B.S. Jin, K.W. Kim // *Journal of Power Sources*.–2008.– V.175.– №2.–P.881–885.
170. Yoshizawa, H. An application of lithium cobalt nickel manganese oxide to high-power and high-energy density lithium-ion batteries / H. Yoshizawa, T. Ohzuku // *Journal of Power Sources*.–2007.–V.174.–№2.–P.813–817.
171. Chang, H.Y. Synthesis of Li_{1.1}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material using spray-microwave method / H.Y. Chang, C.I. Sheu, S.Y. Cheng, H.C. Wu, Z.Z. Guo // *Journal of Power Sources*.–2007.–V.174.–№2.–P.985–989.
172. Lu, W. Thermal properties of Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ / LiMn₂O₄ cell / W. Lu, I. Belharouak, J. Liu, K. Amine // *Journal of Power Sources*.–2007.–V.174.– №2.– P.673–677.
173. Korepp, C. Isocyanate compounds as electrolyte additives for lithium-ion batteries / C. Korepp, W. Kern, E.A. Lanzer, P.R. Raimann, J.O. Besenhard, M.H. Yang, K.C. Moller, M. Winter // *Journal of Power Sources*.–2007.– V.174.–№2.– P.387–393.
174. Xiang, H.F. Dimethyl methylphosphonate-based nonflammable electrolyte and high safety lithium-ion batteries / H.F. Xiang, Q.Y. Jin, C.H. Chen, X.W. Ge, S. Guo, J.H. Sun // *Journal of Power Sources*.–2007.– V.174.–№1.–P.335–341.
175. Gomadam, P.M. Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems / P.M. Gomadam, J.W. Weidner, R.A. Dougal, R.E. White // *Journal of Power Sources*.–2002.–V.110.–№2.–P.267–284.
176. Kim, U.S. Effect of electrode configuration on the thermal behavior of a lithium-polymer battery / U.S. Kim, C.B. Shin, C.S. Kim // *Journal of Power Sources*.–2008.– V.180.– №2.–P.909–916.
177. Kim, G.H. A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells / G.H. Kim, A. Pesaran, R. Spotnitz // *Journal of Power Sources*.–2007.–.170.– №2.– P.476–489.
178. Megahed, S. Lithium-ion rechargeable batteries / S. Megahed, B. Scrosati // *Journal of Power Sources*.–1994.–V.51.–№1.–P.79–104.
179. Johnson, D.H. Design of a safe cylindrical lithium/thionyl chloride cell / D.H. Johnson, A.D. Ayers, R.L. Zupancic, V.S. Alberto, J.C. Bailey // *Journal of Power Sources*.– 1984.– V.12.– №1.–P.61–70.
180. Inaba, M. Up-to-date development of lithium-ion batteries in Japan / M. Inaba, Z. Ogumi // *IEEE ELECTRICAL INSULATION MAGAZINE*.– 2001.–P.2–26.
181. Broussely, M. Properties of large Li ion cells using a nickel based mixed oxide / M. Broussely, P. Blanchard, P. Biensan, J.P. Planchat, K. Nechev, R.J. Staniewicz // *Journal of Power Sources*.–2003.–V.119.–P.859–864.
182. Sabbah, R. Active (air-cooled) vs. passive (phase change material) thermal management of high power lithium-ion packs: Limitation / R. Sabbah, R. Kizilel, J.R. Selman, S. Al-Hallaj // *Journal of Power Sources*.–2008.– V.182.–№2.–P.630–638.

183. Shih, H. Lo T-C. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development / H. Shih, T-C. Lo // Technical Report 31.–UK: Solartron Instruments.–1996.–61p.
184. New products // Wireless Review.–1999.–V.16, Is.1.–P.52–56.
185. Пат. 20030003358. США, МКИ Н 01 М 010/40 Thermal runaway inhibitors / Mandal Braja K.; Filler Robert.; Wallenstein & Wagner, Ltd.– № 879633; заявл. 12.06.2001; опубл. 02.01.2003.
186. Пат. 07048142. США, МКИ Н 01 М 4/48 Lithium ion batteries spitler / Timothy M.; Altairnano Inc.– № 20061023; заявл. 15.10.2006; опубл. 26.04.2007.
187. Пат. 20080124630. США, МКИ Н 01 М 4/48 Active material for battery, and electrode and battery including same / Kim Jeom-Soo; Park Yong-Chul; Lee Jong-Hwa; Hur So-Hyun; Jung Euy-Young; Yongin-si, KR.– № 837390; заявл. 10.08.2007; опубл. 21.05.2008.
188. Пат. 1923948, Европа, МКИ Н 01 М 2/16 Electrolyte for high voltage lithium rechargeable battery and battery employing the same / Kim Yongshik; Kim Jinbum; Kim Jinsung; Park Narae; Samsung SDI Co., Ltd.– № 20061130; заявл. 18.03.2007; опубл. 04.06.2008.
189. Пат. 20070298320. США, МКИ С 08 L 83/04 Crosslinkable composition for a battery electrolyte / Barrandon Georges; George Catherine; Vergelati Carroll; Giraud Yves; Rhodia Chimie.– № 553062; заявл. 23.03.2004; опубл. 09.12.2007.
190. Пат. 2098320. США, МКИ Н 01 М 1/40 Cross-linkable composition for a battery electrolyte / Gambut-Garel Lucile; Vergelati Carroll; Sanchez Jean-Yves; Alloin Fannie; Buchanan, Ingersoll & Rooney Pс.– № 551712; заявл. 23.03.2004; опубл. 16.06.2007.
191. Пат. 20060160000. США, МКИ Н 01 М 1/40 Electrolyte for lithium rechargeable battery and lithium rechargeable battery comprising the same / Kim Jin Hee; Christie, Parker & Hale, Llp.– № 334757; заявл. 17.01.2006; опубл. 11.07.2006.
192. Пат. 20050277027. США, МКИ Н 01 М 010/40 Electrolyte for lithium ion rechargeable battery and lithium ion rechargeable battery comprising the same / Kim Cheon Soo; Lee Hyung Bok; Kim Kwang Sup; Lee; Sang Ho; Kim Joong Heon; Earmme Tae Shik; Yeo Kwang Soo; Lee Chan Hee; McGuirewoods Llp.– № 139981; заявл. 31.05.2005; опубл. 17.12.2005.
193. Пат. 07050109. США, МКИ Н 01 М 10/48 Lithium battery management system / Dougherty Thomas J.; Johnson Controls Technology Company.– № 20060201; заявл. 19.06.2006; опубл. 03.05.2007.
194. Пат. 2381376. США, МКИ Н 01 М 2/12 Header for rechargeable lithium batteries / Lei Steven K.; E-One Moli Energy (Canada) Limited.– № 10/408,935; заявл. 08.04.2003; опубл. 13.03.2007.
195. Пат. 20070173090. США, МКИ Н01R 13/62 Battery pack / Johnson Todd W.; Grzybowski Dennis J.; Kubale Mark A.; Rosenbecker Jay J.; Meyer Gary D.; Zeiler Jeffrey M; Michael, Best & Freidrich Llp.– № 621704; заявл. 10.01.2007; опубл. 19.07.2007.
196. Пат. 20070026308. США, МКИ Н 01 М 2/02 Lithium secondary battery / Hwang Victor; Samsung SDI Co., Ltd.– № 250572; заявл. 17.10.2006; опубл. 10.02.2007.

197. Пат. 20060115726. США, МКИ Н 01 М 2/02 Lithium rechargeable battery / Jung Sang Sok; Kim Se Yun.; H.C. Park & Associates, Plc.– № 250572; заявл. 17.10.2005; опубл. 12.06.2006.
198. Пат. 20070218321. США, МКИ Н 01 М 2/38 Lithium secondary battery featuring electrolyte solution circulation / O'Brien Robert Neville; Victoria, CA.– № 374600; заявл. 14.03.2006; опубл. 28.09.2007.
199. Пат. 1928043. Европа, МКИ Н 01 М 2/16 Lithium rechargeable battery and separator for the same / Kim Jaewoong; Kim Chanjung; Son Sukjung; Jo Yunkyung; Samsung SDI Co.– № 20071128; заявл. 19.05.2007; опубл. 04.06.2008.
200. A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program. Rationale, Structure, and Technology Roadmaps. Office of Power Delivery; Office of Power Technologies; Energy Efficiency and Renewable Energy.–U.S. Department of Energy.–August 1999.– 55p.
201. An overview of hydrogen storage methods / V.A. Yartys, M.V. Lototsky // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: ICHMS 2003; 8 International Conference on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Sept 14–20 2003.–Kiev: IHSE.–2003.–P.1106–1109.
202. Химическая энциклопедия (в пяти томах) 1т.–М.: Советская энциклопедия.–1988.–С.1079–1082.
203. Wipf, Helmut Hydrogen in Metals III: / Helmut Wipf // Properties and Applications.– Berlin: Springer.–1997.–348с.
204. Гельд, П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов: Гидриды переходных металлов / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева.–М.: Наука.–1985.–232с.
205. Колачев, Б.А. Гидридные системы. Справочник / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.А. Левинский.–М.: Металлургия.–1992.–142с.
206. Антонова, М.М. Свойства гидридов металлов. Справочник / М.М. Антонова.–Киев: Наукова думка.–1975.–127с.
207. Шрейдер, А.В. Водород в металлах / А.В. Шрейдер.–М.: Знание.– 1978.–64с.
208. Хаинс, В.Д. Справочное руководство по гальванотехнике / В.Д. Хаинс.–М.: Металлургия.– 1971.–487с.
209. Водород в металлах 1т, 2т.: пер. с англ. / Под. ред. Ю. М. Кагана.–М.: Мир.–1981.–210с.
210. Гидриды металлов / Под. ред. В. Мюллера, Д. Блекледжа и Дж. Либовица.–М.: Атомиздат.–1973.–431с.
211. Колачев, Б.А. Сплавы-накопители водорода. Справочник / Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин.–М.: Металлургия.–1995.–216с.
212. Yartys, V.A. New Metal Hydrides: A Survey / V.A. Yartys, I.R. Harris, V.V. Panasyuk // Materials Science.–2001.–V.37, №2.–P.219–240.
213. Björn von Sydow Hydrogen Impurities and Dislocations in Transition Metals.–Chalmers University of Technology: Department of Applied Physics.–1997.–P.100.

214. Fisher, D.J. Hydrogen Diffusion in Metals: A 30-year Retrospective / D.J. Fisher // Chalmers University of Technology: Scitec Publications.–1999.–P.10.
215. Яртысь, В.А. Новые металлгидриды / В.А. Яртысь, И.Р. Гаррис, В.В. Панасюк // Физико–химическая механика материалов.–2001.– №2.– С.69–86.
216. Gas-based hydride application recent progress and future needs / G. Sandres, R.C. Bowman // 8 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH 2002) 2–6 Sept 2002 Annecy.–Annecy: 2002.–P.64–67.
217. Antonov, V.E. Phase transformations, crystal and magnetic structures of high-pressure hydrides of dmetals / V.E. Antonov // J Alloys Comp.–2002.– V.330–332.–P.110–116.
218. Корреляция между объемом и составом в гидридах металлов / В.Ф. Дегтярева // 8 International Conference on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Sept 14-20 2003.–Kiev: IHSE.–2003.–С.243–245.
219. Yartys, V.A. Metal Hydrides / V.A. Yartys, V.V. Burnasheva, K.N. Semenenko // Sov. Chem. Rew.–1983.–V.52.–P.95–101.
220. Yartys, V.A. H-induced phase transformations and hydrogen ordering in Zr-based intermetallic hydrides / V.A. Yartys, B.C. Hauback, A.B. Riabov, I.Yu. Zavaliy, H. Fjellvag, M.H. Sorby, I.R. Harris // J. Alloys and Compd.– 1999.–V.293–295.– P.93–100.
221. Livshits, A.I. Hydrogen-induced / A.I. Livshits, M.E. Notkin, A.A. Samartsev // Journal of Nuclear Materials.–1990– V.170.–P.79–94.
222. Irodova, A.V. Hydrogen-induced transformations in the PrNi₂-H system: from crystalline to amorphous state / A.V. Irodova, O.A. Lavrova, G.V. Laskova, P.P. Parshin, A.L. Shilov // Solid State Phys.–1996.–V.38.–№1.–P.277–283.
223. Shilov, A.L. Interaction of YNi₂ alloy with hydrogen / A.L. Shilov, L.N. Padurets, Zh.V. Dobrokhotova, A.V. Griбанov, Yu.D. Seropegin // Russ. J. Inorg. Chem.– 2001.–V.46.–№2.–P.164–168.
224. Hydrogen–induced transformations in YNi₂-H and related systems / A.L. Shilov, L.N. Padurets // Int. Symp. Metal–Hydrogen Systems, 2002 Annecy, France. Poster Mo–2 014.–Annecy, France: 2002.–P.87–89.
225. Gebert, A. Activation analysis / A. Gebert, U. Wolff, A. John, J. Eckert, L. Schultz // Mater. Sci. Eng.– 2001.–A299.–P.125.
226. Activation analysis of the structural clustering transformations in metal hydride-forming systems. / V.G.Tkachenko, I.I. Shuljak, A.M. Strutinsky, T.N. Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur and V.I. Trefilon, // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides.– Netherlands: Kluwer Academic Publishers.– 2002.–P.77–95.
227. Гидрирование механических сплавов магния с неорганическими солями / Е.Ю. Иванов, И.Г. Констанчук, В.В. Болдырев // 8 International Conference on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Sept 14-20 2003.–Kiev: IHSE.–2003.–С.60–61.
228. Huot, J. Mechanically alloyed metal hydride systems / J. Huot, G. Liang, R. Schulz // Appl. Phys.–2001.–A72.–P.187–195.

229. Zaluska, A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O. // *Appl. Phys.*–2001.–A72.–P.157–162.
230. Imamura, H., Tabata S., Shigitomi N., et al. // *J. Alloys Comp.*–2002.–V.330–332.–P.579–583.
231. Сплавы-накопители водорода и их предельные возможности по обратимой сорбции водорода / Н.М. Власов, А.И. Соловей, И.И. Федик, А.С. Черников // 8 International Conference on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Sept 14–20 2003.–Kiev: IHSE.–2003.–С.156–157.
232. Antonov, V.E. Anisotropy in the inelastic neutron scattering from fcc NiH. / V.E. Antonov, V.K. Fedotov, B.A. Gnesin, G. Grosse, A.S. Ivanov, A.I. Kolesnikov, F.E. Wagner // *Europhys. Lett.*–2000.–V.51.–№2.–P.140–146.
233. Zaika, Yu.V. Nonlinear dynamical boundary-value problem of hydrogen thermal desorption / Yu.V. Zaika, I.A. Chernov // *International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences.*–2003.–V.23.–P.1447–1463.
234. Gabis, I. Kinetics of decomposition of erbium hydride / I. Gabis, E. Evard, A. Voit, I. Chernov, Yu. Zaika // *Journal of Alloys and Compounds.*–2003.–V.356–357.–P.353–357.
235. Gabis, I. Kinetics of decomposition of erbium hydride / I. Gabis, E. Evard, A. Voit, I. Chernov, Yu. Zaika // *International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Fundamental and Applications, Annecy, France, September 2–6, 2002.*–Annecy, France: 2002.–P.102.
236. Заика, Ю.В. Краевая задача с динамическими граничными условиями и движущейся границей (кинетика дегидрирования) / Ю.В. Заика, И.А. Чернов // *Математическое моделирование.*–2004.–Т.16, №4.–С.3–4.
237. Нечаев, Ю.С. Характеристики гидридоподобных сегрегаций водорода на дислокациях в Pd. / Ю.С. Нечаев // *УФН.*–2001.–Т.171.–№11.–С.1251–1261.
238. Фазовые переходы в сегрегационных нанобластях высоких давлений вдоль дислокаций в металлах. / Ю.С. Нечаев // *Тезисы докладов Российской конференции «Фазовые превращения при высоких давлениях», 20–22 мая 2002.*–М.: ИФТТ РАН.–Т.21/7.
239. Nechaev, Yu.S. Hydride-like segregation at dislocations in Fe and steels / Yu.S. Nechaev, G.A. Filippov // *Defect& Diffusion Forum.*–2001.–V.194–199.–P.1099–1104.
240. Nechaev, Yu.S. On the hydrogen fugacity in metals under electrolytic charging. In: *Veziroglu N. et al. eds. / Yu.S. Nechaev // Hydrogen Materials Sciences. NATO Science Series.*–2002.–V.82.–P.161–164.
241. Sirota, D.S. Electrochemical Behavior of Nickel Hydride in Sodium Hydroxide Solutions / D.S. Sirota, A.P. Pchel'nikov // *Protection of Metals.*–2004.–V.40, №5.–P.441–446.
242. Анодное поведение наводороженного никеля, гидрида и оксида никеля в растворах NaOH / Д.С. Сирота, А.П. Пчельников, Г.Н. Маркосян // *Материалы 1 Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» 2002 Воронеж.*–Воронеж: 2002.– С.129–130.

243. Влияние микрокапсулирования сплавов типа AB₂ на процесс последующей активации поверхности / С.С. Чупров, Л.Г. Щербакова, Т.В. Хомко // 8 International Conference on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Sept 14–20 2003.–Kiev: IHSE.–2003.–С.33–34.
244. Marinin, V.S. Interacting lattice gas model for hydrogen subsystem of metal hydrides / V.S. Marinin, K.R. Umerenkova, Yu.F. Shmal'ko, M.V. Lototsky // Functional materials.–2002.–V.9, №3.–P.395–401.
245. Marinin, V.S. Critical separation point of disordered metal hydride phases in the model of interacting lattice gas / V.S. Marinin, Yu.F. Shmal'ko, K.R. Umerenkova, M.V. Lototsky // Functional materials.–2002.–V.9, №4.–P.609–616.
246. Аккумуляция водорода гидридами интерметаллических соединений / В.Н. Вербецкий, С.В. Митрохин // Сборник документов и материалов традиционного "круглого стола", посвященного Дню космонавтики «Высокие технологии, водородная энергетика, платиновые металлы». 12.04. 2005.–М.: МИРЭА, 2005.–С.151–159.
247. Bortz, M. Bertheville B., Yvon K., Movlaev E.A., Verbetsky V.N., Fauth. J. // Alloys and Compounds.–1998.–V.279.–№L8.–P.227–244.
248. Olofsson, M., Martensson G., Haussermann U., Tomkinson J., Noreus D. // J. Am. Chem. Soc.–2000.–№122.–P.6960.
249. Verbetsky, V.N. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Katsiveli / V.N. Verbetsky // NATO Science Series:II: Mathematics, Physics and Chemistry. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. 2-8 September 1999.–Ukraine: 2002.–V.71.–P.245.
250. Lushnikov, S.A., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. // J. Alloys and Compounds.–2002.–№574.–P.330–332.
251. Filipek, S.M., Jacob I., Paul V., Percheron A., Marchuk I., Mogilyanski D., Pielaszek J. // Polish Journal of Chemistry.–2001.–№75.–P.1921.
252. Материалы для хранения водорода: Анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках / В.М. Ажажа, М.А. Тихоновский, А.Г. Шепелев, Ю.П. Курило, Т.А. Пономаренко, Д.В. Виноградов // Вопросы атомной науки и техники.–2006.–№ 1.– Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.–С.145–152.
253. Металлогидридные системы обратимого хранения водорода / Б.П. Тарасов // Сборник тезисов второго Международного симпозиума «Безопасность и экономика водородного транспорта» (IFSSENT–2003). Альтернативная энергетика и экология.–2003.–спец. выпуск.–С.38–39.
254. Молекулярные и ионные гидриды металлов как источники водорода для энергетических установок. / Б.М. Булычев, П.А. Стороженко // Сборник тезисов второго Международного симпозиума «Безопасность и экономика водородного транспорта» (IFSSENT–2003). Альтернативная энергетика и экология.–2003.– спец. выпуск.–С.30–31.

255. David, E. An overview of advanced materials for hydrogen storage / E. David // Journal of Materials Processing Technology.–2005.–V.162.– P.169–177.
256. Du, Y.L. Optimization of Zr-based hydrogen storage alloys for nickel-hydride batteries / Y.L. Du, G. Chen, G. L. Chen // Intermetallics.–2005.–V.13.– №3– 4.– P.399–402.
257. Au, M. Hydrogen storage properties of magnesium based nanostructured composite materials / M. Au // Materials Science and Engineering B.–2005.– V.117.– №1.–P.37–44.
258. Поглощение водорода нанокластерами металлического железа, стабилизированными в микропористых матрицах / Б.В. Романовский, А.А. Маерле, И.Ф. Московская, В.В. Ющенко // Сборник документов и материалов Второго международного симпозиума «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ». 1 ноября 2005.–М.: 2005.–С.264–266.
259. Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов / Дж. Андерсон.–М.: Мир.– 1978.–125с.
260. Tkacz, M. // J. Alloys Compd.–2002.– V.330–332.–P.25–28.
261. Antonov, V.E., Cornell K., Fedotov V.K. // J. Alloys Compd.–1998.– V.264.– P.214–222.
262. Knickelbein, M.B., Koretsky G.M., Jackson K.A. // J. Chem. Phys.–1998.– V.109.– P.10692–10695.
263. Knickelbein, M. B. // Chem. Phys. Lett.–2002.–V.353.– P.221–225.
264. Атомарный водород и его влияние на палладиевые мембраны / А.И. Стогний, В.В. Паньков / Сборник документов и материалов Второго международного симпозиума «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ». 1 ноября 2005.–М.: 2005.– С.217–220.
265. Effects of nanometer-scale structure on hydriding of Mg-Ni alloys / S. Orimo, H. Fujii // Сборник тезисов Второй международной конф. «Водородная обработка материалов» ВОМ. 1998.–Донецк: 1998.–С.38.
266. Iba, Hideki Hydrogen absorption and modulated structure in Ti-V-Mn alloys / Hideki Iba, Etsuo Akiba // J. Alloys and Comp.–1997.–V.253–254.– P.21– 24.
267. Денисов, Е.А. Взаимодействие графита с атомарным водородом / Е.А. Денисов, Т.Н. Компаниец // Журнал технической физики.–2001.–Т.71, вып.2.– С.111–116.
268. Нечаев, Ю.С. Методологический, прикладной и термодинамический аспекты сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноструктурами / Ю.С. Нечаев, О.К. Алексеева // Успехи химии.–2004.–Т.73, №12.–С.1308–1337.
269. Вакар, З. Морфология поверхности пиролитического графита, облученного атомами водорода / З. Вакар, Е.А. Денисов, Т.Н. Компаниец, И.В. Макаренко, В.А. Марущак, А.Н. Титков // Журнал технической физики.–2001.–Т.71, вып.6.–С.133–138.

270. Вакуумные свойства графита МПГ-8 при облучении аргоновой и водородной плазмой / А.В. Спицын // XXXIII Международная конференция по физике плазмы и УТС, 13–17 января 2006.–Звенигород: 2006.–С.20.
271. Беграмбеков, Л.Б. Движущие силы и типы абсорбции водорода в графите в условиях газового разряда / Л.Б. Беграмбеков, Е.В. Попова, Н.В. Титов, П.А. Шигин // Научная сессия МИФИ.–М.: 2006.–Т.4.–С.100–101.
272. Тарасов, Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. // Успехи химии.–2001.–Т.70, №2.–С.149–166.
273. Соменков, В.А. Магнитный гидрид углерода / В.А. Соменков, С.С. Агафонов, В.П. Глазков, И.Ф. Кокин, С.А. Лушников, Н.Н. Паршин // Сборник аннотаций научной конференции Института сверхпроводимости и физики твердого тела «Исследования в области физики конденсированного состояния, наносистем и сверхпроводимости». 11-13 апреля 2006.–М.: 2006.–С.114–115.
274. Dilon, A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S. Heben M.J. // Nature.–1997.–V.386, №6623.–P.377.
275. Ahn, C.C., Ye.Y., Ratnakumov B.V., Witham C., Bowman R.C., Fultz B. // Appl. Phys. Lett.–1998.–V.73, №23.–P.3378–3380.
276. Liu, C., Fan Y.Y., Liu M., Cong H.T., Cheng H.M., Dresselhaus M. S. // Science.–1999.–V.286, №5442.–P.1127–1130.
277. Тарасов, Б.П. Фуллерены и фуллереноподобные структуры / Б.П. Тарасов.–Минск: 2000.–С.113–120.
278. Chambers, A., Park C., Baker R.T., Rjdriges N.M. // J. Phys. Chem.–1998.–V.102, №22.–P.4253–4257.
279. Gupta, B.K., Srivatsava O.N. // Int. J. Hydrog. Energy.–2000.–V.25.–P.825–829.
280. Chen, P., Wu X., Lin J., Tan K.L. // Science.–1999.–V.285.–P.91–95.
281. Wudl, F. // Acc. Chem. Res.–1992.–V.25.–P.157.
282. Соколов, В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии.–1993.–Т.62.–С.455.
283. Hirsch, A., Li Q., Wudl F. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl.–1991.–V.30.–P.1309.
284. Лобач, А.С., Гольдшлегер Н.Ф., Каплунов М.Г., Куликов А.В. // Изв. АН. Сер. хим.–1996.–С.103.
285. Eames, Y., Silverman S.K., Sheu C., Kao M., Foote C.S., Alvarez M.M., Whetten R.L. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl.–1992.–V.31.–P.351.
286. Baum, R.M. // Chem. Eng. News.–1993.–№22.–P.93.
287. Taylor, R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans.–1994.–№2.–P.2497.
288. Haufler, R.E., Chai Y., Byrne N.E. // J.Conceicao.–1998.–№2.–P.12.
289. Jin, C., Hettich R., Compton R., Joyce D., Blencoe J., Burch T. // J. Phys. Chem.–1994.–№98.–P.4215.
290. Assink, R.A., Schirber J.E., Loy D.A., Morosin B., Carlson G.A.. // J. Mater. Res.–1992.–№7.–P.2136.

291. Buhl, M., Thiel W., Schneider U. // J. Am. Chem.Soc.–1995.–№117.– P.4623.
292. Howard, J.A. // Chem. Phys. Lett.–1993.–№203.–P.540.
293. Briihwiler, P.A., Andersson S., Dippel M., Martensson N., Demirev P.A., Sundqvist U.R. // Chem. Phys. Lett. .–1993.–№214.–P.45.
294. Weiske, T., Hrusak J., Bohme D. K., Schwarz H. // Helv. Chim. Ada.–1992.– №75.–P.79.
295. Shigematsu, K., Abe K., Mitani M., Tanaka K. // Fullerene Sci. Technol. – 1993.–№1.–P.309.
296. Shigematsu, K., Abe K., Mitani M., Tanaka. K. // Chem. Express.–1993.–№8.–P.483.
297. Shigematsu, K., Abe K., Mitani M., Tanaka K. // Chem. Express.–1993.–№8.–P.37.
298. Shigematsu, K., Abe K., Mitani M., Tanaka K. // Chem. Express.–1992.–№7.–P.957.
299. Nagashima, H., Nakaoka A., Saito Y., Kato M., Kawanishi T., Itoh K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. .–1992.–P.377.
300. Лобач, А.С., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Перов Л.А., Степанов А.Н. // Изв. АН. Сер. хим.–1996.–P.483.
301. Morosin, V., Henderson C., Schirber J. E. // Appl. Phys. A, Solid Surf.– 1994.–№59.–P.179.
302. Henderson, C.C., Rohlfing C.M., Assink R.A., Cahill P.A. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl.–1994.– №33.–P.768.
303. Henderson, C.C., Rohlfing C.M., Gillen K.T., Cahill P.A. // Science.–1994.–№264.–P.397.
304. Hirsch, A.H. // Chemistry of Fullerenes. Ch. 5. Thieme Verlag Publ., Stuttgart.–1994.– №1.–P.17.
305. Hirsch, A. // Chemie in unserer Zeit.–1994.– №28.–P.79.
306. Колачев, Б.А. Сплавы – накопители водорода / Б.А. Колачев, А.А. Шалин, А.А. Ильин.–М.: Металлургия.–1995.–С.384.
307. Тарасов, Б.П., Шилкин С.П. // Журн. прикл химии .–1995.– №21.–P.68.
308. Тарасов, Б.П., Фокин В.Н., Моравская А.П., Шульга Ю.М. // Изв. АН. Сер. хим. .–1996.–P.1867.
309. Тарасов, Б.П., Фокин В.Н., Моравский А.П., Шульга Ю.М. // Изв. АН. Сер. хим. .–1997.– №42.–P.560.
310. Riichardt, C., Gerst M., Ebenhoch J., Beckhaus H.-D., Campbell E.B., Tellgmann R., Schwarz H., Weiske T., Pitter S. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. .–1993.–№32.–P.584.
311. Gerst, M., Beckhaus H.-D., Riichardt C., Campbell E.B., Tellgmann R. // Tetrahedron Lett. .–1993.– №34.–P.7729.
312. Miller, G.P., Millar J.M., Lang B., Uldrich S., Johnston J.E. // J. Chem. Soc, Chem. Commun. .–1993.–P.897.

313. Austin, S.J., Batten R.C., Fowler P.W., Redmond D.B., Taylor R. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*–1993.– №2.–P.1383.
314. Dunlap, B.I., Brenner D.W., Schriver G.W. // *J. Phys. Chem.* .–1994.– №98.– P.1756.
315. Govindaraj, A. // *Curr. Sci.* .–1993.– №65.–P.868.
316. Avent, A.G., Darwish A.D., Heimbach D.K., Kroto H.W., Meidine M.F., Parsons J.P., Remars C., Roers R., Ohashi O., Taylor R., Walton D.R.M. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*–1994.– №2.–P.15.
317. Gerst, M., Ruchardt C. // *Chem. Ber.* .–1993.– №126.–P.10339.
318. Saunders, M. // *Science.*–1991.– №253.–P.330.
319. Kolesnikov, A.I., Antonov V.E., Bashkin I.O., Grosse G., Moravsky A.P., Muzychka A.Yu., Ponyatovsky E.G., Wagner F.E. // *J. Phys.. Condens. Matter.*–1997.– №7.–P.968.
320. Loutfy, R.O., private communication.
321. Hall, L.E., McKenzie D.R., Attalla M.I., Vassallo A.M., Davis R.L., Dunlop J.B., Cockayne D.J.H. // *J. Phys. Chem.* .–1993.– №97.–P.5741.
322. Bashkin, I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Rybchenko O.G., Kobelev N.P., Soifer Ya.M. // *J. Phys., Condens. Matter.*–1994.– №6.– P.7491.
323. Коровин, Н.В. Химические источники тока, справочник / Н.В. Коровин, А.М. Скундин.– М.: МЭИ.–2003.–С.441.
324. Теньковцев, В.В. Основы теории и эксплуатации герметичных Ni-Cd аккумуляторов / В.В. Теньковцев, Б.И. Центнер.–Энергия:– 1985.–96с.
325. Armstrong, R.D., Churchouse S.J. // *Electrochim. Acto.*–1983.–V.28.–№2.– P.185–191.
326. Darnard, R.J. // *Appl. Electrochem.*–1985.–V.2.–№2.–P.217–237.
327. Palmqvist, Ulrik On the growth of Li_2CO_3 dendrites in nickel-cadmium industrial batteries: 09.0.14.2.3 / Ulrik Palmqvist, Rune Sjoval // *J. Power Sources.*–1999.–79.–N2.– C.212–214.
328. Oniciu, L. Behaviour of the Zn-electrode in Ni-Zn batteries / L. Oniciu, V. Voina, E.M. Rus, D. Constantin, C. Bartes // *Stud. Univ. Babes–Bolyai. Chem.*–1994.– 39.–N1.–C.123–132.
329. Fang, Fei (Zhejiang University, of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China) Усовершенствование обратимого Zn электрода / Fei Fang, Wen-kui Zhang, Hui Huang, Yong-ping Gan // *Dianchi=Battery Bi-mon.*–2004.–34.–N6.–C.457–459. Библ. 10. Кит
330. Katan, T. Motion of isolated zinc fragments by electrochemical displacement T. Katan, P.J. Carlen // *J. Electrochem. Soc.*–1986.–133.–№7.– C.1340– 1344.
331. Palaniandavar, N. Gnanam F.D., Ramasamy P. Dendritic structures of cadmium hydroxide in agar gel / N. Palaniandavar, F.D. Gnan am, P. Ramasamy // *J. Mater. Sci. Lett.*–1987.–6.–N2.–C.243–245.
332. Argoul, F. Experimental demonstration of the origin of interfacial rhythmicity in electrodeposition of zinc dendrites / F. Argoul, A. Kuhn // *J. Electroanal. Chem.*–1993.–359.–N1–2.–C.81–96.

333. Мурашова, И.Б. Расчет структурных изменений дендритного осадка в процессе гальваностатического электролиза / И.Б. Мурашова, Н.Г. Бурханова // Электрохимия.–2001.–37.–N7.–С.871–877.
334. Zhang, Hao-dong Рост дендритов металлического цинка в процессе электроосаждения / Hao-dong Zhang, Gang Xie, Rong-xing Li, Shu-rong Chen // Huaxue yanjiu=Chem. Res.–2005.–16.–N1.–С.52–54.
335. Кивва, В.А. Влияние асимметричного переменного тока на образование дендритов в никель-цинковых аккумуляторах / В.А. Кивва, Ю.Д. Кудрявцев, З.М. Алиев // Изв. вузов. Сев.–Кавк. регион. техн. н.–2004.– Прил. N9.– С.147–156.
336. Saab, Rana Density, fractal angle, and fractal dimension in linear Zn electrodeposition morphology / Rana Saab, Rabih Sultan // J. Non-Equilibr. Thermodyn.–2005.–30.– N4.–С.321–336.
337. Feng, Hui Изучение вторичного цинкового электрода и добавки для регулирования дендритообразования / Hui Feng // Zhengzhou gongye daxue xuebao = J. Zhengzhou Univ. Technol.–2001.–22.–N1.–С.78–80.
338. Пат. 6207326. США, МПК 7 Н 01 М 4/40 Аккумуляторная батарея. Secondary battery / Canon К. К.; Kawakami Soichiro; Mishina Shinya; Kobayashi Naoya; N 08/980055; заявл. 26.11.1997; опубл. 27.03.2001; приор. 30.11.1992, N 4-320557 (Япония); НПК 429/231.95. Англ.
339. Hua, Shou-nan (Department of Chemistry, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China) Исследование емкости вторичных Zn-электродов при циклировании / Shou-nan Hua, Shu-yong Zhang, Xin-hua Yan, Yu-gang Liu, Shou-zhong Yi // Dianchi=Battery Bimon.– 2003.–33.– N2.–С.65–67.
340. Заявка 1200556. Япония, МПК ⁴ Н 01 М 4/42 Цинковый электрод для щелочного аккумулятора / Фурукава Санэхиро; Иноуэ Кэндзи; Ногами Мицухиро; Тадокоро Микио; Санье Дэнки; к. к.. N 63–24580; заявл. 3.2.88; опубл. 11.8.89. Яп.
341. Заявка 224963. Япония, МПК ⁵ Н 01 М 4/42, Н 01 М 4/24 Щелочной аккумулятор и его Zn-электрод / Фурукава Санэхиро; Иноуэ Кэндзи; Ногами Мицухиро; Тадокоро Микио; Санье дэнки к. к.. N 63174602; заявл. 13.7.88; опубл. 26.1.90. Яп.
342. Прогресс в новой стабилизированной Ni-Zn-системе. Recent progress in the new stabilized Ni-Zn battery system: A current status report. / D.E. Reisner, M. Eisenberg // Proc. 25th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., Reno, Nev., IECES-90. Aug. 12–17 1990.– New York (N. Y.): 1990.–Vol.3.– С.372–377. Англ.
343. Пат. 5122375. США, МПК ⁵ Н 01 4/42 Цинковый электрод для щелочных аккумуляторов. Zinc electrode for alkaline batteries / Sklarchuck Jack; Valeriot Eugene M.; Cominco Ltd. N 553199; заявл. 16.7.90; опубл. 16.6.92; НПК 429/229.

344. Bass, K. Способы подавления процессов изменения формы электродов и роста дендритов в аккумуляторах с цинковым анодом. Methods for the reduction of shape change and dendritic growth in zinc-based secondary cells / K. Bass, P.J. Mitchell, G.D. Wilcox // J. Power Sources.–1991.–35.– N3.–С.333–351.
345. Заявка 639767. Япония, МПК Н 01 М 4/64, Н 01 М 4/26 Способ изготовления цинкового электрода щелочного аккумулятора / Уэда Такаси; Исикура Йосикадзу; Фурукава Масахиро; Санье дэнки к. к.. N 62 – 163956; заявл. 11.07.86; опубл. 27.01.88.
346. Заявка 63116359. Япония, МПК Н 01 М 4/24, Н 01 М 4/42 Цинковый электрод щелочного аккумулятора / Фудзивара Йосики; Исигура Йосикадзу; Фурукава Осахиро; Санье дэнки к. к.. N 61–261107; заявл. 31.10.86; опубл. 20.05.88. Яп.
347. Заявка 63126162. Япония, МПК ⁴ Н 01 М 4/24, Н 01 М 4/42 Щелочной аккумулятор / Фурукава Санэхиро; Иноуэ Кэндзи; Ногами Кодзо; Санье дэнки к. к.. N 61–271380; заявл. 14.11.86; опубл. 30.05.88. Яп.
348. Бурашникова, М.М. Теоретические и прикладные аспекты проблемы шунтирования никель-кадмиевых аккумуляторов / М.М. Бурашникова, И.А. Казаринов // Электрохимическая энергетика.–2001.– Т.1, № 1,2– . 36–42.
349. Пат. 5348820. США, МПК ⁵ Н 01 М 4/24 Zinc electrode for alkaline storage battery: 9.0.14.2.3 / Suga Masanobu; Akita Seiichi; Kuroda Nobuyuki; Nippon Oil Co. Ltd. N 89750; заявл. 9.7.93; опубл. 20.9.94; Приор. 10.7.92, N 4223147 (Япония); НПК 429/216.
350. Заявка 5144431. Япония, МПК ⁵ Н 01 М 4/24, 4/36 Активный материал цинкового анода: 9.0.14.2.3 / Сакасита Масао; Симаноз Норитакэ; Син Ниппон сэйтэцу к. к.. N 3326741; заявл. 15.11.91; опубл. 11.6.93. Яп.
351. Пат. 5382482. США, МПК ⁶ Н 01 М 10/24 Zinc electrode for alkaline storage battery: 9.0.14.2.3 / Suga Masanobu; Akita Seiichi; Kuroda Nobuyuki; Nippon Oil Co., Ltd. N 99174; заявл. 29.7.93; опубл. 17.6.95; Приор. 7.8.92 (Япония); НПК 429/206.
352. Заявка 1319258. Япония, МПК ⁴ Н 01 М 4/42 Цинковый электрод для щелочного аккумулятора / Фурукава Санэхиро; Ногами Кодзо; Тадокоро Микиро; Санье дэнки к. к.. N 63150553; заявл. 17.6.88; опубл. 25.12.89. Яп.
353. Su, Ling-hao (Fuyang Normal College, Fuyang 236041, Anhui, China) Влияние тартрата К на характеристики Zn электрода в щелочном растворе / Ling-hao Su, Shao-hua Fan, Liang-jun Zhu, Hui Miao // Jingxi huagong=Fine Chem.–2005.–22.– N3.–С.215–217.
354. Козырин, В.А. Стабилизация характеристик порошковых цинковых электродов щелочно-цинковых аккумуляторов / В.А. Козырин, Ю.Л. Гунько, М.Г. Михаленко // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетике: Материалы IV международной конференции. 21-23 июня 1999.–Саратов: изд-во Саратов. гос. ун-та., 1999.–С.192–198.

355. Ai, Juan (Institute of Metallurgical Physical Chemistry and Material Chemistry, Central South University, Changsha 410083, China) Влияние добавки на электрохимические характеристики Zn-электрода для перезаряжаемого щелочного цинк-марганцевого аккумулятора / Juan Ai, Hui Xu, Xin-rong Deng, Li-song Hou // Hunan shifan daxue ziran kexue хуебао=J. Natur. Sci. Hunan Norm. Univ.–2002.–25.–N4.–С.45–49.
356. Hu, Chi-Chang (Department of Chemical Engineering, National Chung Cheng University, Chia-Yi 621, Taiwan, ROC) Анодные полосы цинкового покрытия для водных батарей: влияние анионов, добавок, плотности тока и режима покрытия. Anodic stripping of zinc deposits for aqueous batteries: effects of anions, additives, current densities, and plating modes / Chi-Chang Hu, Chia-Yuan Chang // Mater. Chem. and Phys.–2004.–86.–N1.– С.195–203.
357. Защита Zn-анодов от коррозии в солевых, кислых и щелочных электролитах. Zn-anodes corrosion protection in saline, acid and alkaline electrolytes / G.I. Dryomova, A.A. Babich, O.A. Deulin, M.D. Tkalenko // 6th Int. Frumkin Symp. "Fundam. Aspects Electrochem." Dedicat. A.N. Frumkin Cent.: Abstr. Aug. 21-25 1995.–Moscow: 1995.–С.165.
358. Kan, J. Effect of inhibitors on Zn-dendrite formation for zinc-polyaniline secondary battery / J. Kan, H. Xue, S. Mu // J. Power Sources.–1998.–74.–N1.– С.113–116.
359. Gao, Cui-qin Влияние органических добавок на [поведение] цинкового электрода в щелочном растворе / Cui-qin Gao, Lie-chao Luo, Jian-zhen Shi, Yun-hong Zhou // Wuhan daxue хуебао. Ziran kexue ban = J. Wuhan Univ. Natur. Sci. Ed.–1999.–45.–N4.–С.427431.
360. Заявка 2742928. Франция, МПК ⁶ Н 01 М 10/26 Щелочная цинковая аккумуляторная батарея. Batterie secondaire alkali-zinc: 09.0.14.2.3 / Lee Doo Yeon; Samsung Electronics Co Ltd. N 9515278; заявл. 21.12.95; опубл. 27.6.97.
361. Заявка 2745959. Франция, МПК ⁶ Н 01 М 10/26 Усовершенствования, вносимые в никель-цинковый аккумулятор посредством анолита, католита и мембраны, уменьшающие образование дендритов. Perfectionnements apportés à l'accumulateur Ni-Zn au moyen d'anolyte, de catolyte et de membrane remédiant à la formation de dendrites: 09.0.14.2.3 / Bronoel Guy; Tassin Noelle; Millot Alain; Favvarque Jean; Lab. Sor Арес SA. N 9602941; заявл. 8.3.96; опубл. 12.9.97.
362. А.с. 1311553. СССР, МПК ⁵ Н 01 М 10/26 Никель-цинковый аккумулятор / Бочаров В. В.; Дмитренко В. Е.; Волков Ю. М.; Берендт В. В.; Судейченко В. Д.; Фролов А. Е.; Балашова Т. В.; Раннева Э. А.; Злобин В. М.; N 3964528/07; заявл. 26.7.85; опубл. 15.10.92, Бюл. N 38.
363. Пат. 5302475. США, МПК ⁵ Н 01 М 10/34 Никель-цинковый аккумулятор с добавками в электролит, предотвращающими изменение формы цинкового электрода. Rechargeable zinc cell with alkaline electrolyte which inhibits shape change in zinc electrode / Adler Thomas C.; McLarnon Frank R.; Cairas Elton J.; The Regents of the University of California. N 791583; заявл. 12.11.91; опубл. 12.4.94; НПК 429/207.

364. Pankaj, Arora Battery separators / Arora Pankaj, Zhang Zhengming // Chem. Rev.–2004.–104.– N10.–С.4419–4420, 4458–4462.
365. Использование металлизированной сепарации в щелочных аккумуляторах / И.Х. Мулдагалиева, А.М. Шалдыбаева, А.Н. Каримов, М.У. Абилова, Н.С. Шарипова, Э.М. Мауляшева // Тез. докл. 7 Всес. конф. по электрохимии. 10–14 окт. 1988.–Черновцы: 1988.–Т.1.–С.147.
366. Заявка 344046. Япония, МПК 5 Н 01 М 2/16 Герметичный щелочной аккумулятор / Кавасэ Р.; Санъе дэнки к. к.. N 1–208093; заявл. 11.8.89; опубл. 28.3.91. Яп.
367. Заявка 2628570. Франция, МПК ⁴ Н 01 М 2/16, 10/28, D 21 Н 1/38 Separateur pour piles alcalines, son procede de fabrication et piles comortant un tel separateur / Joutang Jean-Luc; Mahe Guy; Papeteries de mauduit. N 8803136; заявл. 10.03.88; опубл. 15.09.89.
368. Qiu, D. Изучение сепараторов щелочного аккумулятора спектрометрическим методом / D. Qiu, F. Cheng, Ch. Yin, G. Zeng, T. Mi, G. Sheng // Dianyuan jishu=Chin. J. Power Sources.–1996.–20.– N2.–С.63–66, 77.
369. Пат. 5547779. США, МПК ⁶ Н 01 М 2/16 Сепаратор для щелочной батареи с цинковым анодом. Separator for alkali–zinc battery: 09.0.14.2.3 / Kishimoto Tomonori; Yamane Mitsuo; Bogauchi Takehito; Eguchi Yoshihiro; Yuasa Corp. N 164730; заявл. 10.12.93; опубл. 20.8.96; Приор. 28.12.90, N 417044 (Япония); НПК 429/144.
370. Пат. 5290645. США, МПК ⁵ Н 01 М 2/16 Сепаратор для щелочных аккумуляторов и первичных элементов. Battery separator and a battery / Tanaka Masanao; Yoshihiko Kondo; Japan Vilence Co., Ltd. N 36811; заявл. 25.3.93; опубл. 1.3.94; Приор. 26.3.92, N 4100459 (Япония); НПК 429/144.
371. Заявка 59154755. Япония, МПК Н 01 М 2/16 Никель-цинковый аккумулятор / Ямадзи Масакадо; Иваи Кацудзи; Ниппон дэнти к. к.. N 58-28798; заявл. 22.02.83; опубл. 03.09.84.
372. Заявка 60177550. Япония, МПК Н 01 М 2/16 Сепаратор для щелочного аккумулятора / Савадзаки Такаси; Коясу Коити; Номура Йосихиро; Носири Акио; Фурукава дэнки коге к. к., Фурукава дэнти к.к.. N 59-31433; заявл. 23.02.84; опубл. 11.09.85.
373. Duffield, Alan Современное состояние технологии изготовления никель-цинковых аккумуляторов в LRC Исследовательском центре фирмы Lucas, Великобритания. The current state of secondary nickel-zinc technology at LRC / Alan Duffield // Chem. and Ind.–1988.–N3.–С.88–91.
374. Заявка 63126176. Япония, МПК ⁴ Н 01 М 10/28 Конструкция сепаратора щелочного аккумулятора с цинковым отрицательным электродом / Фурукава Санэхиро; Иноуэ Кэндзи; Ногами Кодзо; Санъе дэнки К К. N 61- 272633; заявл. 14.11.86; опубл. 30.05.88. Яп.
375. Даниель-Бек, В.С. К вопросу о поляризации пористых электродов / В.С. Даниель-Бек // Журн. физ. химии.–1948.– Т. 22. –N 6. –С. 697–710.

376. Фрумкин, А.Н. О распределении коррозионного процесса по длине трубки / А.Н. Фрумкин // Журн. физ. химии.– 1949.– Т. 22. –№ 12. – С.1477–1482.
377. Чизмаджев, Ю.А. Макрокинетика процессов в пористых средах / Ю.А. Чизмаджев, В.С. Маркин, М.Р. Тарасевич, Ю.Г. Чирков.–М.: Наука.–1971.–200с.
378. Ксенжек, О.С. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами / О.С. Ксенжек, Е.М. Шембель, Е.А. Калиновская, В.А. Шустов.–Киев: Высшая школа.–1983.–180с.
379. Галушкин, Н.Е. Исследование глубины проникновения электрохимического процесса в пористых электродах / Н.Е. Галушкин, Ю.Д. Кудрявцев // Электрохимия.–1994.–Т.30.–№3.–С.382–387.
380. Галушкин, Н.Е. Распределение тока по глубине пористого оксидно-никелевого электрода / Н.Е. Галушкин, Ю.Д. Кудрявцев // Электрохимия.–1997.– Т.33.–№5.–С.605–606.
381. Галушкин, Н.Е. Моделирование процессов распределения в пористом электроде при поляризации переменным асимметричным током: дис. канд. техн. наук/ Н.Е. Галушкин.–Новочеркасск: НПИ.–1989.–198с.
382. Кукоз, Ф.И. Распределение количества прошедшего электричества в пористом электроде при поляризации переменным током / Ф.И. Кукоз, Ю.Д. Кудрявцев, Н.Е. Галушкин // Электрохимия.–1989.– Т.25.– №7.–С.887–893.
383. Galushkin, N.E. Research of distribution of mean current in nickel hydroxide porous electrode while polarizing with asymmetrical current / N.E. Galushkin // Electrochimica Acta (Portugal).– 1996.–V.14.– N12.– P.279–282.
384. Галушкин, Н.Е. Оптимизация форсированного заряда НК аккумулятора. 1.Критерии оптимизации / Н.Е. Галушкин, Ю.Д. Кудрявцев // Новочеркасск. Политехн. ин-т. Деп. в фил. НИИТЭХИМ 5.08.92, № 262-ХП-92.
385. Оптимизация форсированного заряда никель-кадмиевого аккумулятора. Исследование влияния параметров внешнего тока на распределение / Н.Е. Галушкин, В.С. Плаксиенко, и др. // Тез. докл. Международного конгресса YSTM-96. 27.01-2.02 1996.–Москва.–М.: 1996.–С.6.
386. Новые аспекты конструкции никель-цинкового аккумулятора. New aspects of the construction of the nickel-zinc accumulator Power Sources 14: Res. And Dev. Non-Mech. Elec. Power Sources. / K. Appelt, K. Jurewicz // 18th Int. Power Sources Symp. Stratford-upon-Avon. Apr. 1993.– Leatherhead: 1993.–С.368. Англ.
387. Моделирование процессов дендритообразования на цинковом электроде аккумуляторов / Н.Е. Галушкин, Е.И. Макушенко // Тез. докл. Всероссийской конференции “Техническая кибернетика, радиоэлектроника и системы управления”. 10-11 октября 1996.–Таганрог: 1996.–С.83.
388. Rangarajans, S.K. // Curr. Sci.–1971.–V.40.– P. 175.
389. Галушкин, Н.Е. Моделирование работы химических источников тока: Монография / Галушкин, Н.Е.–Шахты: ДГАС.–1998.–224с.
390. Антоненко, П.А. Исследование возможности быстрого заряда щелочных аккумуляторов. Сообщение 7. / П.А. Антоненко, Г.П. Марченко, М.Е. Гольдберг // Вопр. химии и хим. технологии.–1984.–№75.– 13–15.

391. Shepherd, C.M. Design of Primary and Secondary cells / C.M. Shepherd // J. Electrochem. Soc.–1965. – V. 112.–N7–P.657–664.
392. Хаскина, С.М. Математическое моделирование разрядных кривых химических источников тока / С.М. Хаскина, И.Ф. Даниленко // Сб. работ по ХИТ.–Л.: Энергия.–1981.–С.34–38.
393. Романов, В.В. Химические источники тока / В.В. Романов, Ю.М. Хашев.–М.: Советское радио.–1978.–200с.
394. Дасоян, М.А. Современная теория свинцового аккумулятора / М.А. Дасоян, И.А. Агуф–Л.: Энергия.–1975.–312с.
395. Гинделис, Я.Е. Химические источники тока / Я.Е. Гинделис.– Саратов: СГТУ.–1984.–174с.
396. Изменение омического сопротивления кадмиевого электрода щелочного аккумулятора в процессе разряда / В.М. Савельев, Я.Е. Гинделис, К.М. Похименко // Сб. научн. тр. Сарат. политехн. Ин-та.–Саратов: СНИ.–1975.–вып.89.–С.160–162.
397. Nyman, E.A. Phenomenological cell modeling a tool for planning and analyzing battery testing at the best facility / E.A. Nyman // U.S. Department of Energy.–1977.
398. Клещук, В.К. Динамика газообразных процессов в герметичных НК аккумуляторах / В.К. Клещук., М.В. Леонова, Л.А. Солдатенко // Сб. раб. по ХИТ.–Л.: Энергия.–1991.–С.45–48.
399. Даниленко, И.Ф. Математическая модель процесса саморазряда никель-кадмиевых герметичных аккумуляторов в начальный период хранения / И.Ф. Даниленко, С.М. Хаскина, Т.Н. Смирнова, М.В. Леонова, А.И. Золотов // Сб. работ по ХИТ.–Л.: Энергоатомиздат.–1989.– С.87–91.
400. Euler, J., Nonnenmacher W. // Electrochim. Acta.–1960.–V.2.–P.268.
401. Nagy, Z. On the electrochemistry of porous zinc electrodes in alkaline solution / Z. Nagy., J.O. Vockris // J. Electrochem. Soc.–1972.–V.119.–N9.– P.1129–1136.
402. Каданер, Л.И. Исследование распределения тока с учетом линейной поляризации и падения напряжения в теле электрода с помощью сеточной модели / Л.И. Каданер, З.И. Миквабия // Электрохимия.– 1977.– Т.13.– Вып.4.–С. 573–576.
403. Mao, Z. Mathematical modeling of a primary zinc/acid battery / Z. Mao, R.E. White // J. Electrochem. Soc.–1992.–V.139.–N4.–P.1105–1114.
404. Маслий, А.И. Поддубный Н.П. Оптимизация работы многослойного пористого электрода за счет неодинаковой электропроводности слоев / А.И. Маслий Н.П. Поддубный // Электрохимия .–1993.–Т.29.– N9.– С.1166–1168.
405. Стендер, В.В. Электролитическое производство хлора и щелочей / В.В. Стендер.–Л.: Химтеорет.–1935.–150с.
406. Winsel, A. Beitrage zur Kenntniss dez Stromverteilung in Porosen Electroden / A. Winsel // Z. Elektrochemie.–1962.–Bd.66.–N4.–P.287–304.
407. Ксенжек, О.С. Структура и свойства графитовых электродов: Автореф. дис. канд. техн. наук / О.С. Ксенжек.–Днепропетровск.– 1956.–12с.

408. Ксенжек, О.С. Капиллярное равновесие в пористых средах с пересекающимися порами / О.С. Ксенжек // Журн. физ. химии.–1963.– Т.37.– №6.–С.1297–1304.
409. Kunimatsu, K. Theory of galvanostatic transient method on porous electrode. Part 1. Theory of the overvoltage-time curve and determination of the differential capacity of the electric double layer / K. Kunimatsu // J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ.–1972.–V.20.–P.1–19.
410. Маркин, В.С. О свойствах межфазных границ в одной модели пористого тела / В.С. Маркин // Изв. АН СССР, ОХН.–1963.–№6.–С.1690–1692.
411. Burshtein, R.S., Markin V.S., Pshenichnikov A.G., Chismadgen V.A., Chirkov Y.G. // *Electrochim Acta.*–1964.–V.9.–P.773.
412. Маркин, В.С. // Изв. АН СССР, серия хим.–1965.–С. 1523.
413. Newman, I.J. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes / I.J. Newman, S.W. Tobias // *J. Electrochem. Soc.*–1962.– V.109.– №12.–P.1183–1191.
414. Ксенжек, О.С. Диффузионные режимы работы пористых электродов / О.С. Ксенжек // Журн. физ. химии.– 1962.– Т.36.– №2.–С.243–249.
415. Micka, K. // *Coll. Czech. chem. Commun.*–1964.–V.29.–P.1998.
416. Bird, R.B. Transport Phenomena / R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot– New York: // J. Wiley and Sons.–1960.– .570.
417. Onsager, L. Transport of gas / L. Onsager // *Ann. New York Acad. Sci.*– 1945.–V.46.– P.41–265.
418. Truesdel, C.J. Уравнение диффузионного транспорта / C.J. Truesdel // *J. Chem. Phys.* – 1962. –V.37.–P.2336–2344.
419. Dunning, J.S., Bennion J. // *Proc. Adv. Battery Tech. Symp.*–1969.– V.5.–P.135.
420. Dunning, J.S. Analysis of Porous Electrodes with Sparingly Soluble Reactants / J.S. Dunning, P.N. Bennion, J. Newman // *J. Electrochem. Soc.*– 1971.–V.118.–№8.– P.1251–1256.
421. Grens, E.A., Tobias C.W. // *Electrochem. Acta.*– 1965.– V.10.– P. 761.
422. Dunning, J.S. Analysis of porous electrodes with sparingly soluble reactants / J.S. Dunning, D.N. Bennion, J. Newman // *J. Electrochem. Soc.*–1973.– V.120.–№7.– P.906–913.
423. Bro, P. Discharge profiles in a porous cadmium electrode / P. Bro, H.V. Kang // *J. Electrochem. Soc.* – 1971. – V.118.–№4. – P. 519 – 524.
424. Micka, K. Theory of porous electrodes. XVI. The nickel hydroxide electrode / K. Micka, J. Rousar // *Electrochem. Acta.*– 1980.–V.25.–№8.– P.1085–1090.
425. Micka, K. Theory of porous electrodes. XV. The cadmium electrode / K. Micka, I. Rousar, J. Jindra // *Electrochem. Acta.*– 1978.– V.23.–№10.– P.1031–1037.
426. Selanger, P. Analysis of porous alkaline Cd-electrodes. 1. Anodic high rate transients / P. Selanger. // *J. Appl. Electrochem.*– 1974.– V.4.–№3.– P.249–257.
427. Selanger, P. Analysis of porous alkaline Cd-electrodes. IV Optimization of current efficiency / P. Selanger // *J. Appl. Electrochem.*– 1975.– V.5.–№3.– P.255–262.

428. Fan, D. Mathematical modeling of a nickel-cadmium effects of intercalation and oxyden reactions / D. Fan, R.E. Whire // *J. Electrochem. Soc.*–1991.– V.138.– N10.– P.2952–2960.
429. Lanzi, O. Effect of sintez fracture and ohmic resistance on capacity retention in nickel oxide electrode / O. Lanzi, U. Landan // *J. Electrochem. Soc.*– 1991. – V.138.– N9. – C.2527–2538.
430. Weidner, J.W. Effect of proton diffusion electron conductivity and charge-transfer resistance on nickel hydroxide discharge curves / J.W. Weidner, P. Timmerman // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – V.141.– N2. – P.346– 351.
431. Mao, Z. Current distribution in a HORIZON lead-acid battery during discharge / Z. Mao, R.E. White // *J. Electrochem. Soc.*–1991.–V.138.–N6.– P.1615–1620.
432. Mao, Z. Current distribution in a lead-acid battery during discharge / Z. Mao, R.E. White, B. Zay // *J. Electrochem. Soc.*– 1991.–V.138, N6.– P.1611– 1615.
433. Landfors, J. Discharge behavior of fubular PbO electrodes 1. Experimental investigations / J. Landfors, D. Simonsson // *J. Electrochem. Soc.*–1992.– V.139, N10.– P.2760–2767.
434. Landfors, J. Discharge behavior of fubular PbO electrodes II Mathematical model / J. Landfors, D. Simonsson // *J. Electrochem. Soc.*– 1992.–V.139.– N10.– P.2768–2775.
435. Моделирование процесса заряда пористого оксидно-цинкового электрода щелочно-цинкового аккумулятора / Ю.Л. Гунько, В.А. Козырин, М.Г. Михайленко // Тез. докл. 9 Всес. конф. “Химическая информатика”. 11–15 янв. 1992.– Черноголовка: изд-во Черноголовка, 1991.–С.289.
436. Гунько, Ю.Л. Математическая модель анодного окисления пористого цинкового электрода на интенсивном режиме разряда / Ю.Л. Гунько, В.И. Шипов, Е.В. Пасманник, М.Г. Михайленко, В.Н. Флеров // *Ж. прикл. химии.* – 1990. – Т.63.–N11. – С. 2427.
437. Mao, Z. Theoretical analysis of the discharge perfomance of NiOOH/H cell / Z. Mao, P. Devidts, R.E. White, J. Newman // *J. Electrochem. Soc.*–1994.– V.141.–N1.– P.54–64.
438. Viitenen, M.A mathematical model for metal hydride electrodes / M.A. Viitenen // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – V.140.–N4. – P.936–942.
439. Tajirian, E.K. A mathematical model for nickel hydrogen cell behavior an space station tredom / E.K. Tajirian // *Proc. 27th Intersoc. Energy Connvers. Eng. Conf. Technol. Energy Effic, 21st Century.*– ECEC–92. Aug. 3–7, 1992.–San Diego Calif.: Warrendale.–1992.–Vol.1.–P.521–528.
440. Rogers, M.D. Numerical simulations of composite electrodes in solid-state electrochemical cell / M.D. Rogers, C.A. Vincent // *J. Phys. D.*– 1992.– V.25, N8.– P.1264–1268.
441. Nyman, A. Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF₆-EC-EMC electrolyte / A. Nyman, M. Behm, G. Lindbergh // *Electrochimica Acta.*–2008.– V.53.–№22.–P.6356–6365.

442. Lantelme, F. Electrochemical study of phase transition processes in lithium batteries / F. Lantelme, A. Mantoux, H. Groult, D. Lincot // *Solid State Ionics*.—2006.—V.177.—№3.—P.205–209.
443. Boovaragavan, V. A quick and efficient method for consistent initialization of battery models / V. Boovaragavan, V.R. Subramanian // *Electrochemistry Communications*.—2007.—V.9.—№7.—P.1772–1777.
444. Modelling of primary alkaline battery cathodes: A simplified model // *Journal of Power Sources* .—200.—V.156.—№2.—P.645–654.
445. Inui, Y. Simulation of temperature distribution in cylindrical and prismatic lithium ion secondary batteries / Y. Inui, Y. Kobayashi, Y. Watanabe, Y. Watase, Y. Kitamura // *Energy Conversion and Management*.—2007.—V.48.— №7. — P.2103– 2109.
446. Лызлов, Ю.Ю. К теории заряда аккумуляторных электродов / Ю.Ю. Лызлов, И.Ф. Даниленко, И.А. Агуф // *Электрохимия*. — 1980. — Т.26.— вып. 9.— С.1330–1338.
447. Математическая модель процесса заряда окисноникелевого электрода / С.М. Хаскина, И.Ф. Даниленко // *Сб. работ по ХИТ*.—Л.: Энергия.—1984.—С. 70–72.
448. Кинематика выделения кислорода на сформированном окисноникелевом электроде / В.А. Касьян, В.В. Сысоев, Н.Н. Милушин // *Сб. работ по ХИТ*.— Л.: Энергия.—1976.—С.63–67.
449. Любиев, О.Н. Математическое моделирование свинцово-кислотных аккумуляторов / О.Н. Любиев, В.И. Гончаров // *Изв. вузов сер. Электромеханика*. — 1975.— N3. — С.85–89.
450. Chan, K.J. Modeling calculations of an aluminium-air cell / K.J. Chan, R.F. Savinell // *J. Electrochem. Soc.* — 1991. — V.138.— N7.— С.1976–1984.
451. Стойнов, З.Б. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Саввова-Стойнова, В.В. Елкин—М.: Наука.—1991.—336с.
452. Маделунг, Э. Математический аппарат физики / Э. Маделунг.—М.: Мир.—1961.—620с.
453. Галушкин, Н.Е. Анализ эмпирических зависимостей, описывающих разряд щелочных аккумуляторов / Н.Е. Галушкин, Н.Н. Галушкина // *Электрохимическая энергетика*.— 2005.— Т.5.— №1.— С.43–50.
454. Моделирование работы никель-кадмиевого аккумулятора как элемента радиоэлектронной аппаратуры специального назначения / И.А. Галушкина, Н.Н. Галушкина, Д.Н. Галушкин // *Материалы Всероссийской науч. конф. молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации"* ч.1, 8-11 декабря 2005.— Новосибирск: Изд-во Новосибирского гос. технич. ун-та.—2005.—С.208.
455. Галушкина, Н.Н. Структурная модель щелочного аккумулятора. Релаксационная поляризация / Н.Н. Галушкина, Д.Н. Галушкин // *Электрохимическая энергетика*. — 2006. — Т. 6.— № 1. — С.36– 38.

456. Кукоз, Ф.И. Процесс релаксации напряжения после заряда щелочного аккумулятора / Ф.И. Кукоз, Н.Н. Галушкина, Д.Н. Галушкин // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки – 2006.–прил. к № 2. – С.87–91.
457. Galushkin, D.N. Investigation of the Process of Thermal Runaway in Nickel-Cadmium Accumulators / D.N. Galushkin, N.N. Yazvinskaya, N.E. Galushkin // Journal of Power Sources. – 2008. –V. 177.–№2.–P.610–616.
458. Галушкин, Д.Н. Исследование нестационарных процессов в щелочных аккумуляторах: монография / Д.Н. Галушкин, К.Е. Румянцев, Н.Е. Галушкин.– Шахты: Изд-во ЮРГУЭС.– 2001.–125с.
459. Галушкин, Д.Н. Тепловой разгон в щелочных аккумуляторах: монография / Д.Н. Галушкин, Ф.И. Кукоз, Н.Н. Галушкина.– Шахты: Изд-во ЮРГУЭС.– 2006.–123с.
460. Галушкин, Н.Е. Исследование процесса теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах / Н.Е. Галушкин, Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина // Электрохимическая энергетика». – 2005. – Т. 5. – № 1.–С.40–42.
461. Галушкин, Д.Н. Анализ и визуальные последствия теплового разгона никель-кадмиевых аккумуляторов НКБН-25-У3 / Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т. 6. – № 2. С.76–78.
462. Галушкин, Д.Н. Возможность теплового разгона в никель-железных аккумуляторах / Д.Н. Галушкин // Химическая промышленность сегодня».–2008.–№ 2.–С.25–28.
463. Галушкин, Д.Н. Возможность теплового разгона в ламельных никель-кадмиевых аккумуляторах / Д.Н. Галушкин // Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т. 7. – №3.–С.128–132.
464. Галушкин, Д.Н. Особенности теплового разгона в герметичных НК аккумуляторах / Д.Н. Галушкин, Н.Н. Язвинская // Электрохимическая энергетика». – 2008. – Т. 8. – №4.–С.241.
465. Пат. 2310953. РФ, МПК Н 01 М 10/34 Н 01 М 10/48 Способ анализа никель-кадмиевых аккумуляторов на предрасположенность к тепловому разгону / Галушкина Н.Н.; Галушкин Д.Н.; Галушкина И.А. –№2005141271/09 заявлено 28.12.2005; опубл. 20.11.2007 Бюл. №32.
466. Галушкин, Д.Н. Нестационарные процессы в щелочных аккумуляторах: закономерности и технологические рекомендации: Дисс. ... канд. техн. наук.– Специальность 05.17.03 / Д.Н. Галушкин.– Новочеркасск.– 2001.–168 с.
467. Качественный состав газа при тепловом разгоне / Д.Н. Галушкин, Н.Е. Галушкин // Сб. науч. тр. “Современные проблемы фундаментальных наук, информационных технологий и радиоэлектроники”.– Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2002.– С.69-74.
468. Галушкин, Д.Н., Галушкина Н.Н. Тепловой разгон в щелочных аккумуляторах / Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина // Успехи современного естествознания».– 2005. – № 1.–С.21–22.

469. Технология исследования нестационарного процесса теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах / Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина, И.А. Галушкина // Материалы Всероссийской науч.-техн. конф. "Легкая промышленность. Сервис. Научные исследования аспирантов и молодых ученых" 10-12 октября 2005. – Самара: Изд-во Самарского гос. ун-та сервиса, 2005. – С.67.
470. Метод исследования качественного состава газа при тепловом разгоне / Д.Н. Галушкин, И.А. Галушкина, Н.Н. Галушкина // Материалы Шестой Международной науч.-практ. конф. "Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики" 30 сентября 2005. –Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ (НПИ), 2005. – С.23.
471. Метод измерения концентрации водорода в никель-кадмиевых аккумуляторах при тепловом разгоне / Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина, И.А. Галушкина // Материалы XIII Всероссийской науч.-техн. конф. "Методы и средства измерений физических величин" 10-12 декабря 2005. – Н. Новгород: Изд-во Нижегородского научного и информационно-метод. центра "Диалог", 2005. – С.20.
472. Модель энергетического эффекта при тепловом разгоне / Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина, И.А. Галушкина // Сб. трудов XIX международ. науч. конф. "Математические методы в технике и технологиях" – ММТТ-19: В 10 т. Т.8. Секции 10, 12 / Под общ. Ред. В.С.Балакирева.– Воронеж: Изд-во Воронежской гос. технологической академии, 2006. – С.38–40.
473. Galushkina, D.N. The Investigation of Thermal runaway in Nickel-Cadmium Accumulators / D.N. Galushkina, N.N. Galushkina // Journal of European Academy of Natural History». – 2006. – №2.–P.138-141.
474. Галушкин, Д.Н. Исследование процесса теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах / Д.Н. Галушкин, Ф.И. Кукоз, Н.Н. Галушкина // Успехи современного естествознания. – 2006. – № 6.–С.91.
475. Химическая энциклопедия (в пяти томах) 3т.–М.: Советская энциклопедия.– 1992.–С.1274.
476. Галушкин, Д.Н. Накопление водорода в никель-кадмиевых аккумуляторах и процесс теплового разгона / Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5. – № 3.–С.206–208.
477. Кукоз, Ф.И. Процессы релаксации газовой выделения при термическом разложении электродов никель-кадмиевого аккумулятора / Ф.И. Кукоз, Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки– 2006. – № 2.– С.91– 95.
478. Галушкин, Д.Н. Исследование содержания водорода в электродах НК аккумуляторов в зависимости от срока их эксплуатации / Д.Н. Галушкин // Электрохимическая энергетика». – 2008. – Т. 8. – №2, С.115–118.
479. Галушкин, Д.Н. Исследование содержания водорода в электродах аккумуляторов НКБН-25-У3 / Д.Н. Галушкин, К.Е. Румянцев / Деп. в НИИТЭХИМ 9.10.2001 № 12-ХП-2001.

480. Галушкин, Д.Н. Исследование накопления газа в никель-железных аккумуляторах / Д.Н. Галушкин, К.Е. Румянцев / Деп. в НИИТЭХИМ 9.10.2001 № 13-ХП-2001.
481. Галушкин, Д.Н. Исследование накопления газа в электродах щелочных аккумуляторов [Электрон] / Д.Н. Галушкин // Электронный журнал "Исследовано в России", 128, стр. 1476–1481, 2001. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/128.pdf>.
482. Технология исследование накопления газа в электродах щелочных аккумуляторов / Д.Н. Галушкин, И.А. Галушкина, Н.Н. Галушкина // Материалы Всероссийской науч.-техн. конф. "Легкая промышленность. Сервис. Научные исследования аспирантов и молодых ученых" 10-12 октября 2005.– Самара: Изд-во Самарского гос. ун-та сервиса, 2005.– С.69.
483. Метод измерения динамики выделения газа из электродов щелочных аккумуляторов / Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина, И.А. Галушкина // Материалы Шестой Международной науч.-практ. конф. "Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики" 30 сентября 2005. –Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ (НПИ), 2005.– С.23.
484. Метод и средства измерения динамики газовой выделенной из электродов никель-кадмиевых аккумуляторов / Д.Н. Галушкин, И.А. Галушкина, Н.Н. Галушкина // Материалы XIII Всероссийской науч.-техн. конф. "Методы и средства измерений физических величин" 10-12 декабря 2005.– Н. Новгород: Изд-во Нижегородского научного и информационно-метод. центра "Диалог", 2005.– С.21.
485. Galushkin, D.N. Hydrogen accumulation in nickel-cadmium accumulators / D.N. Galushkin, N.N. Galushkina // Journal of European Academy of Natural History. – 2006. – №2.–P.141–143.
486. Химический энциклопедический словарь.–М.: Сов. энциклоп.–1975.– С.234.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Не герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы с метал- локерамическими, прессованными и намазными оксидно-никелевыми электродами

Таблица П1.1

Изменения параметров аккумуляторов НКБН-40-УЗ во время теплового разгона

Аккумулятор № 1					Аккумулятор № 2				
$t_{пр.}, \text{ мин}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta V_{г.с.}, \text{ л}$	$I_3, \text{ А}$	$U_a, \text{ В}$	$t_{пр.}, \text{ мин}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta V_{г.с.}, \text{ л}$	$I_3, \text{ А}$	$U_a, \text{ В}$
Начало	20	-	95	2,10	Начало	21	-	94	2,08
5	28	-	27	2,09	5	27	-	23	2,07
10	41	-	15	2,07	10	30	-	12	2,07
15	45	-	1	2,06	15	32	-	1,2	2,05
30	48	-	0,3	2,05	30	36	-	0,4	2,05
60	88	-	0,3	2,00	48	40	-	0,4	2,01
61	115	140	34	1,70	49	115	90	56	1,59
62	128	310	304	0,52	50	135	355	298	0,54
33	145	383	0,01	0,51	51	154	394	0,1	-
64	158	-	-	-	52	171	-	-	-

В табл. представлены следующие параметры: $t_{пр}$ – длительность процесса теплового разгона; T – температура на клемме аккумулятора; $\Delta V_{г.с.}$ – объем газовой смеси, выделяющийся в результате теплового разгона; I_3 – зарядный ток аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора.

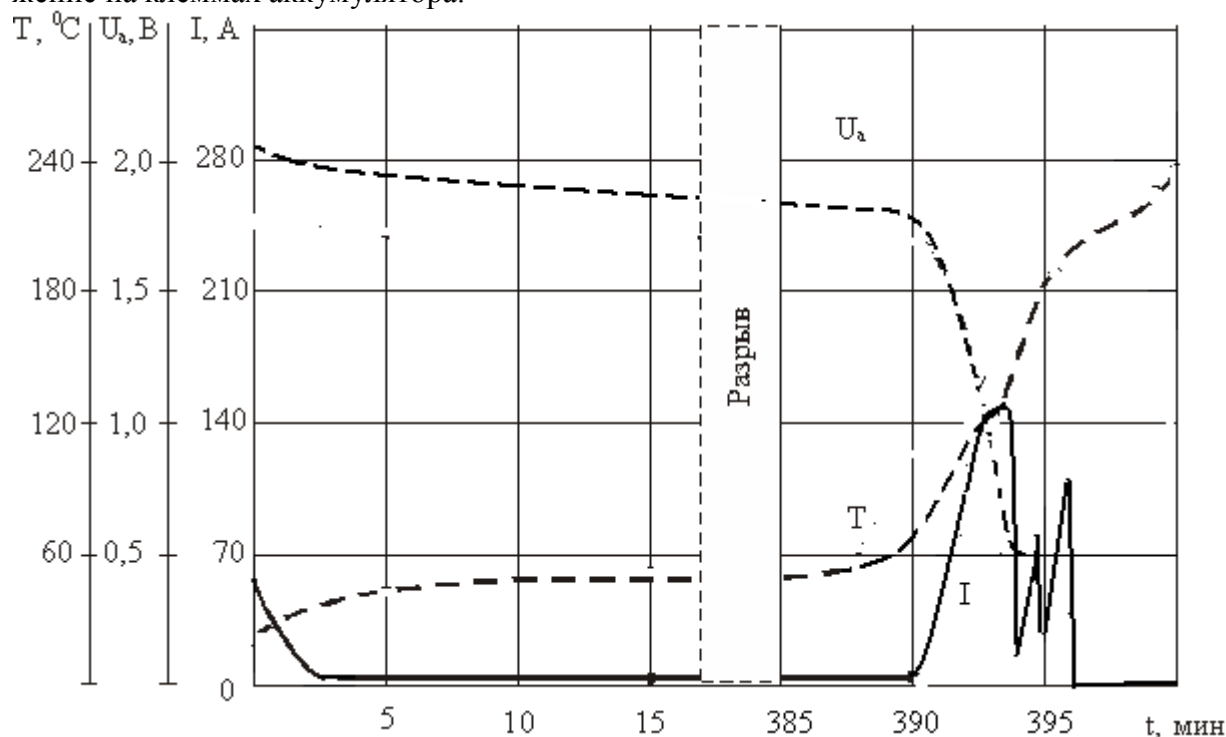


Рис. П1.1 Изменения параметров аккумулятора 2НКБ-32 во время теплового разгона (напряжение заряда 2,2 В)

I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора;
 T – температура положительной клеммы аккумулятора

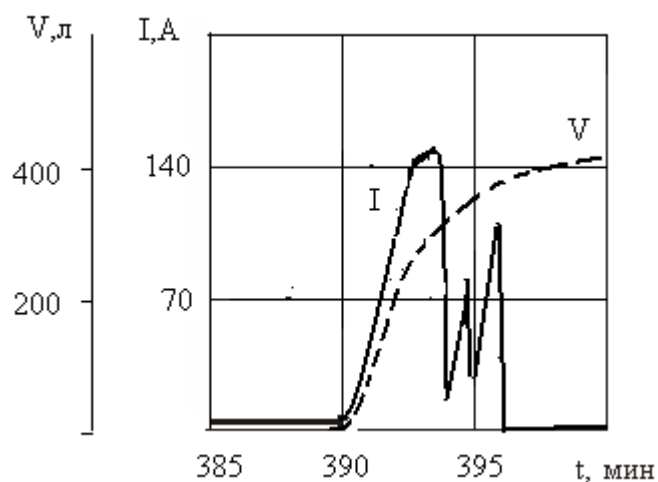


Рис. П1.2 Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора 2НКБ-32

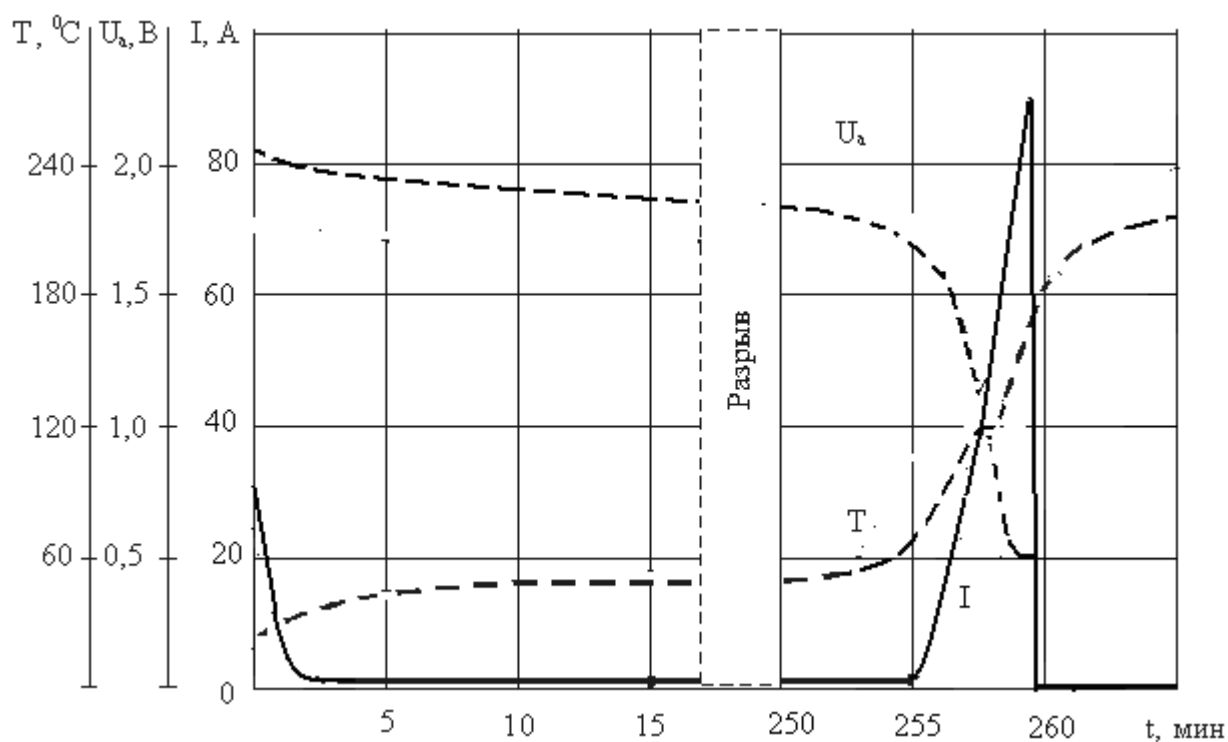


Рис. П1.3 Изменения параметров аккумулятора 2НКБ-15 во время теплового разгона (напряжение заряда 2,2 В)

I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора;
 T – температура положительной клеммы аккумулятора

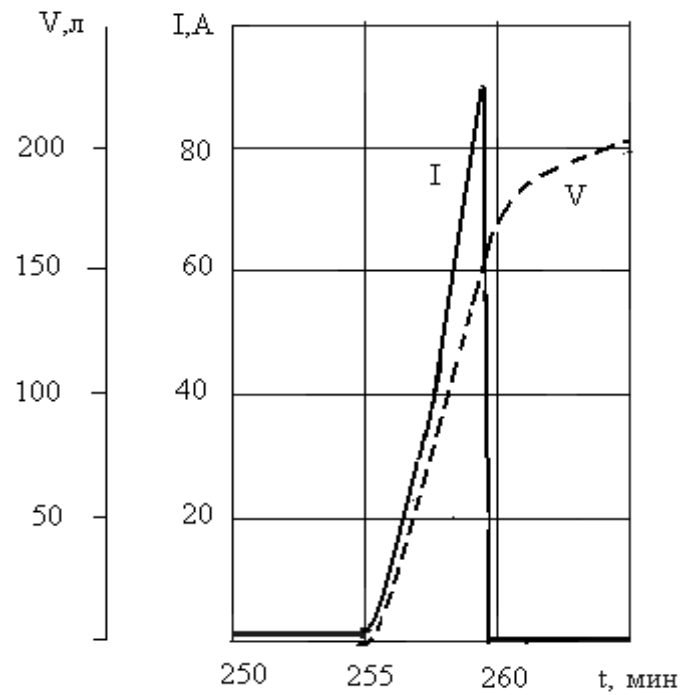


Рис. П1.4 Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора 2НКБ-15

Герметичные призматические никель-кадмиевые аккумуляторы

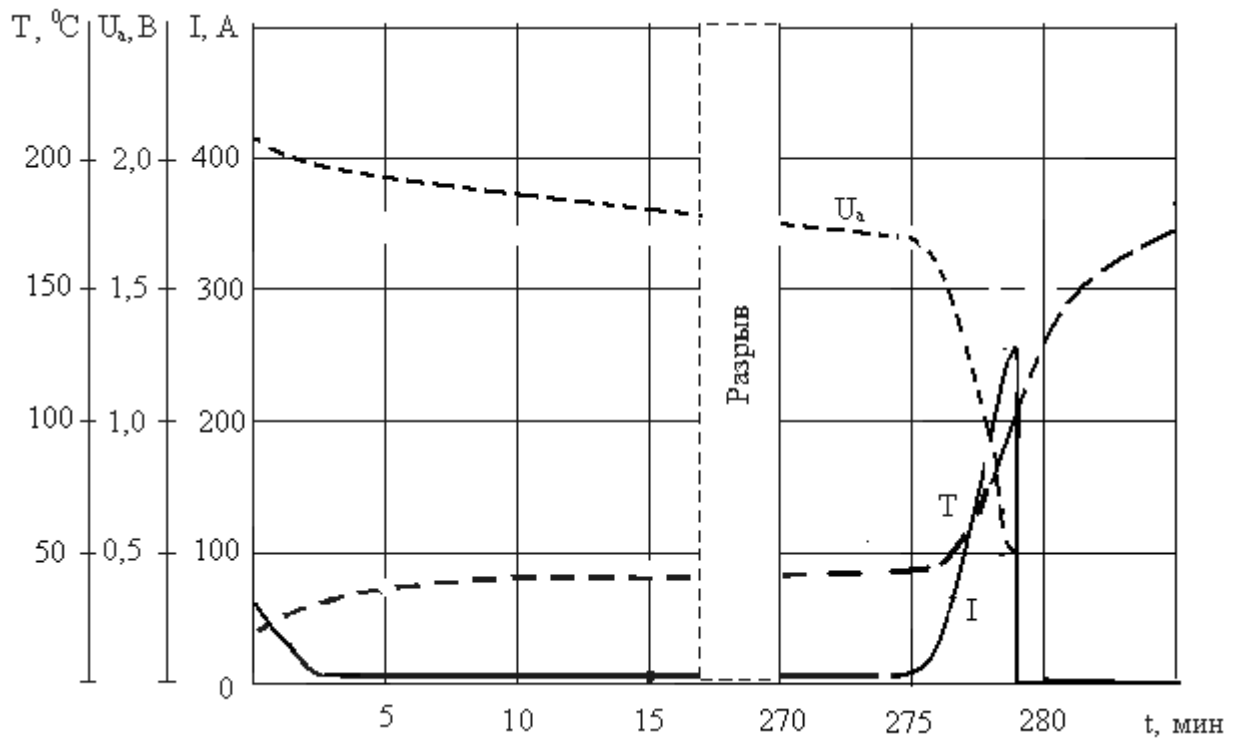


Рис. П1.5 Изменение параметров аккумулятора НКГК-33СА во время теплового разгона (напряжение заряда 2,2 В)

I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора; T – температура положительной клеммы аккумулятора

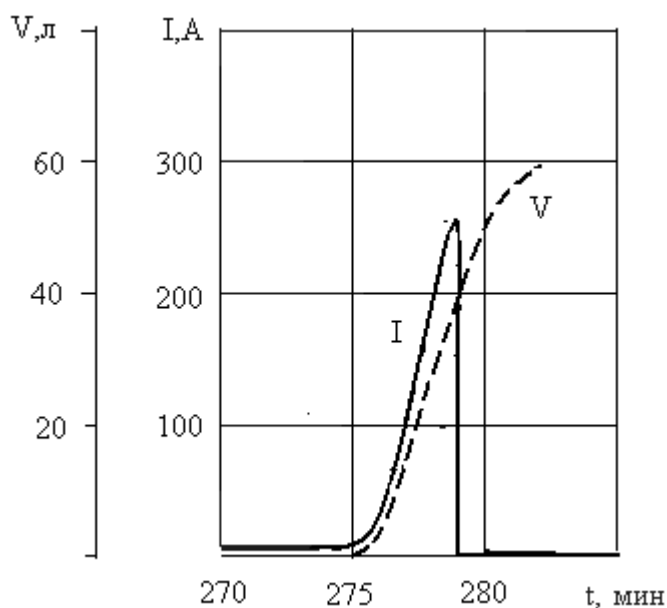


Рис. П1.6 Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора НКГК-33СА

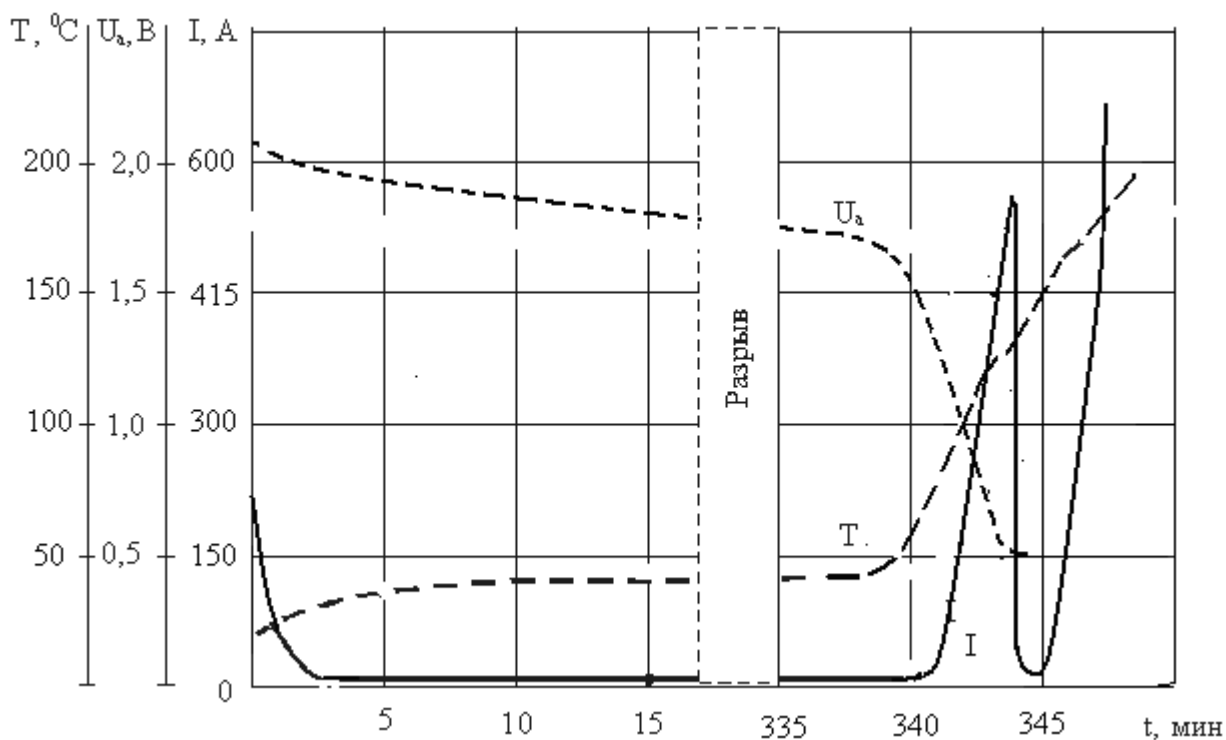


Рис. П1.7 Изменение параметров аккумулятора НКГ-100СА во время теплового разгона (напряжение заряда 2,2 В)

I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора; T – температура положительной клеммы аккумулятора

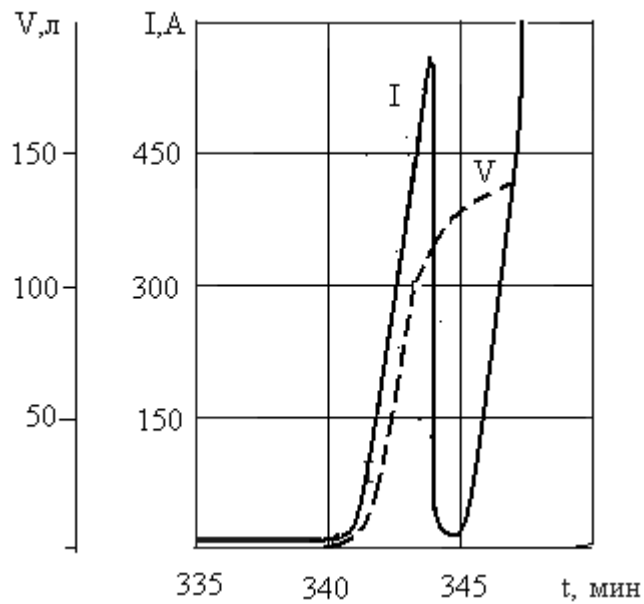


Рис. П1.8 Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора НКГ-100СА

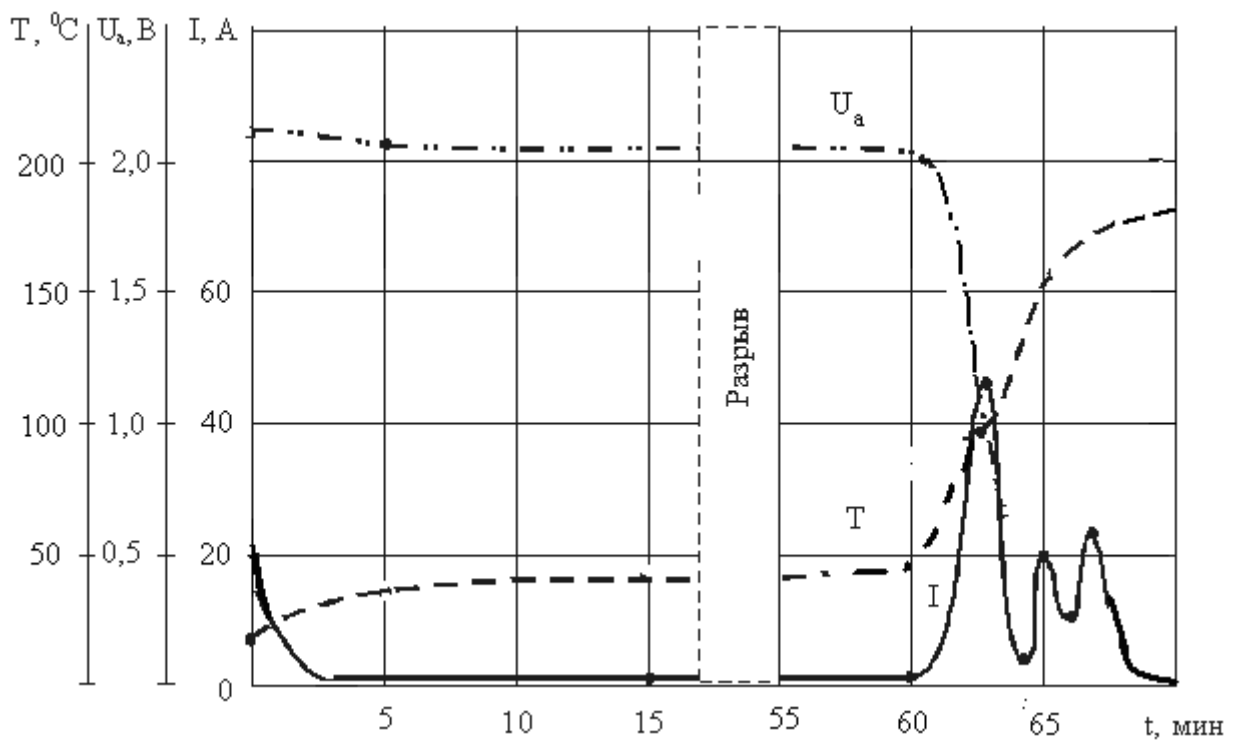


Рис. П1.9 Изменения параметров аккумулятора НКГ-8К во время теплового разгона (напряжение заряда 2,2 В)

I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора;
 T – температура положительной клеммы аккумулятора

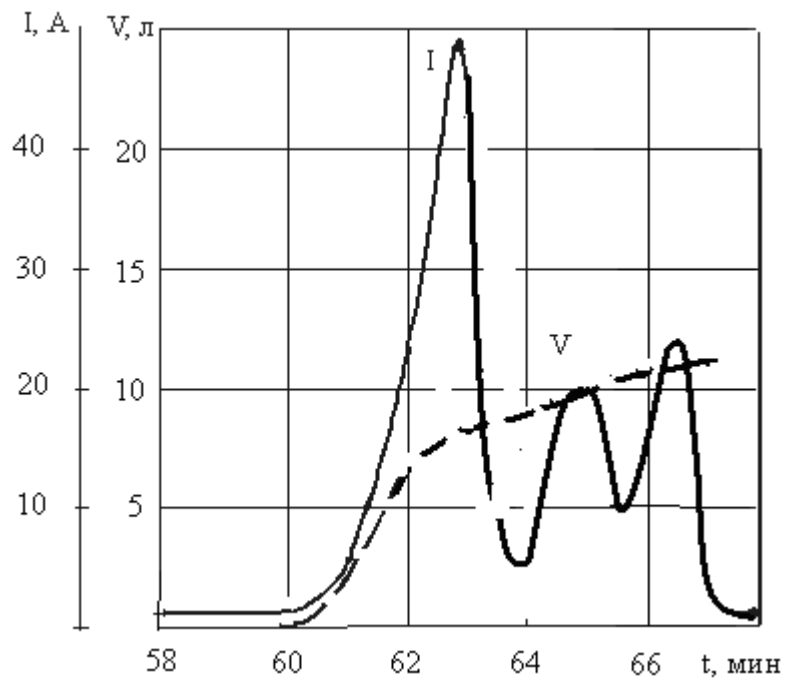
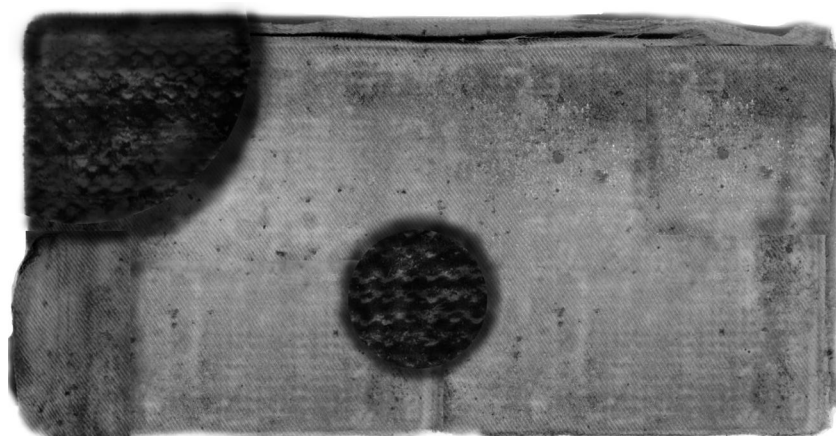
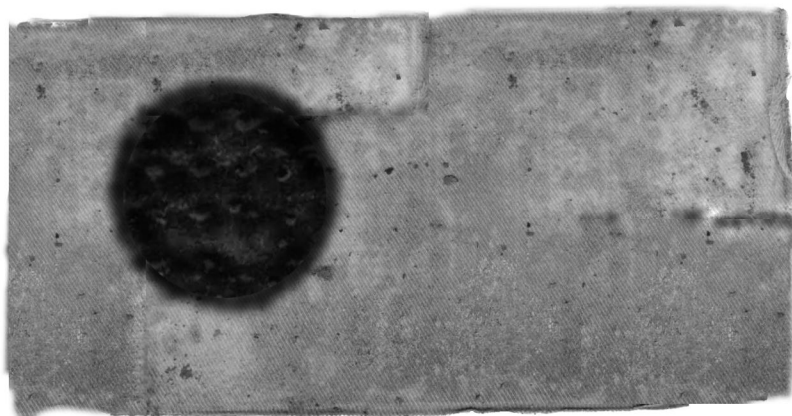


Рис. П1.10 Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора НКГ-8К

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Визуальные последствия теплового разгона



а)



б)

Рис. П.2.1 Электроды аккумулятора НКБН-25-У3 после теплового разгона

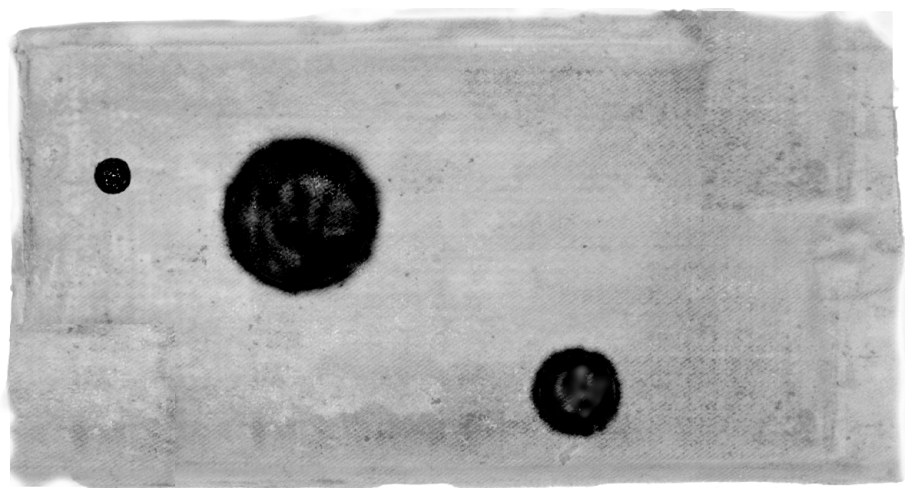


Рис. П2.2 Электрод аккумулятора НКБН-40-У3 после теплового разгона

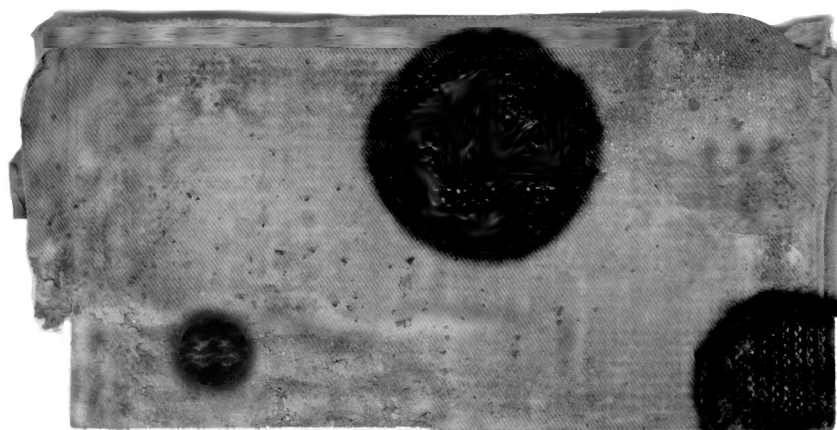


Рис. П2.3 Электрод аккумулятора НКГ-8К после теплового разгона

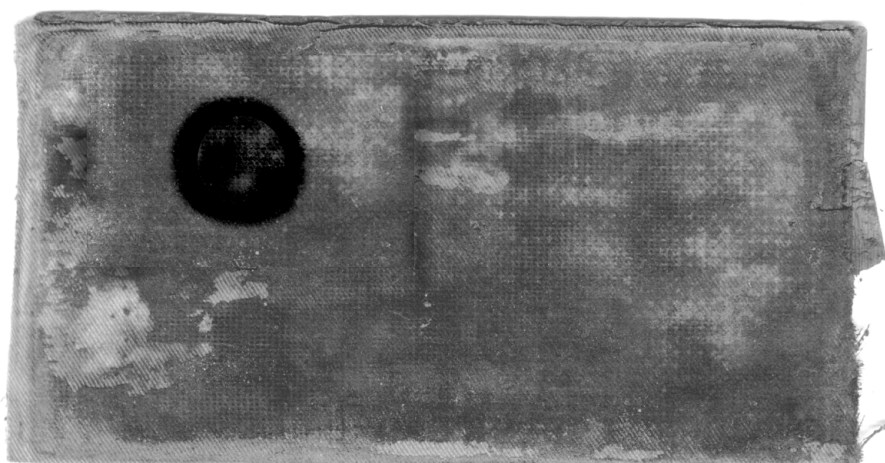


Рис. П2.4 Электрод аккумулятора НКГ-50СА после теплового разгона

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Результаты термического разложения электродов никель-кадмиевых аккумуляторов

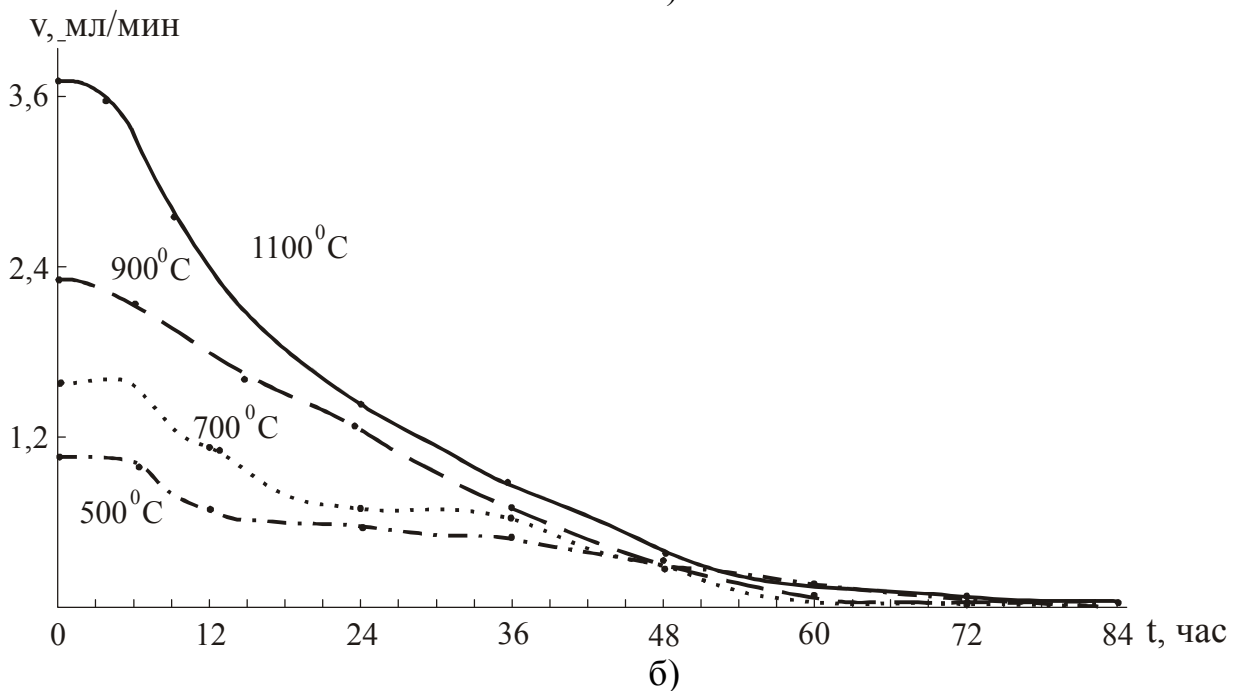
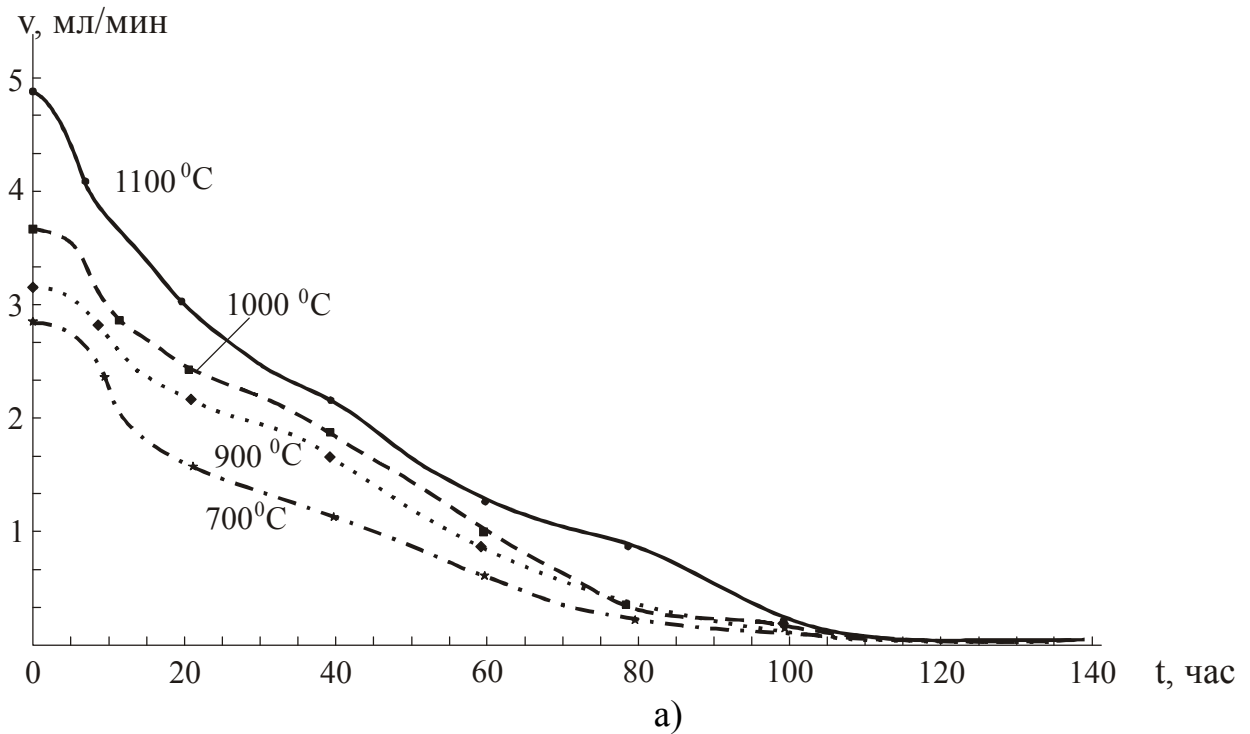
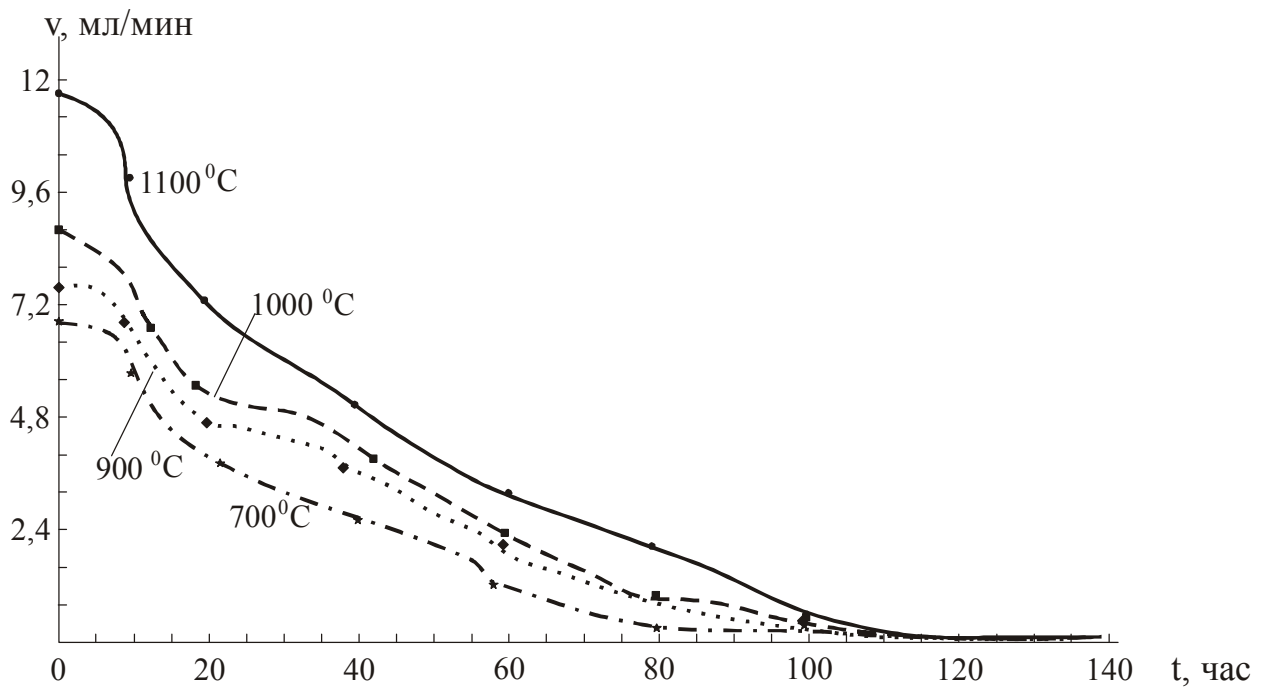
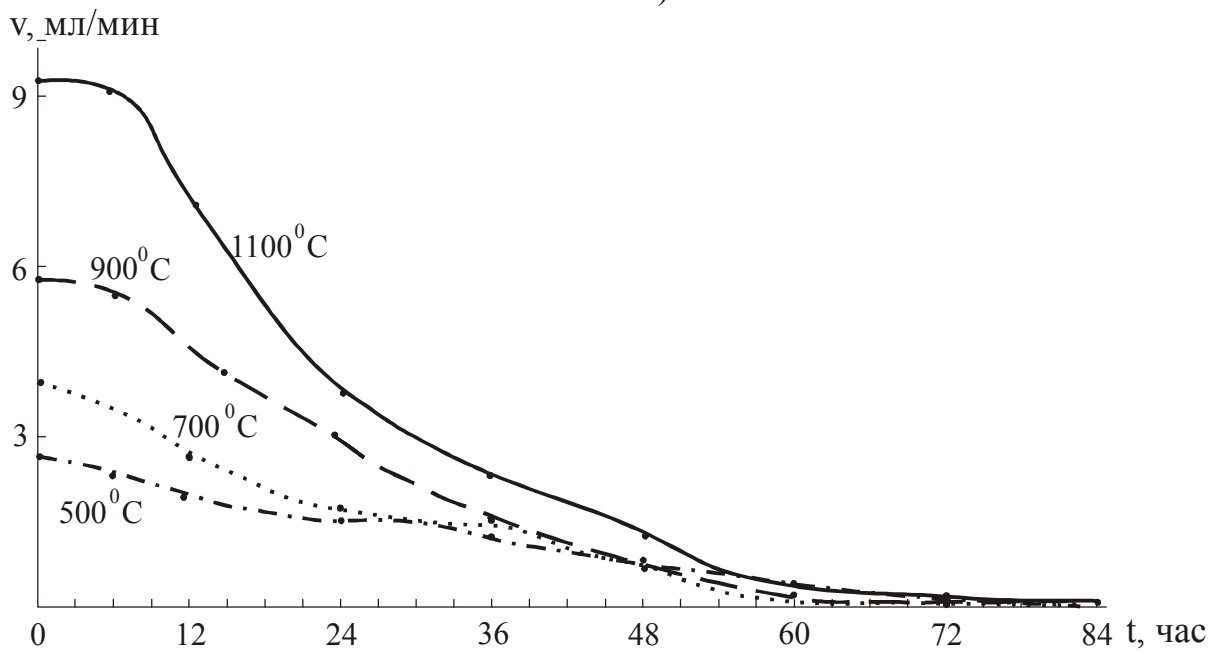


Рис. ПЗ.1 Изменение скорости газовой выделении во времени для оксидно-никелевых (а) и кадмиевых (б) электродов аккумулятора НКБН-6 при различных температурах

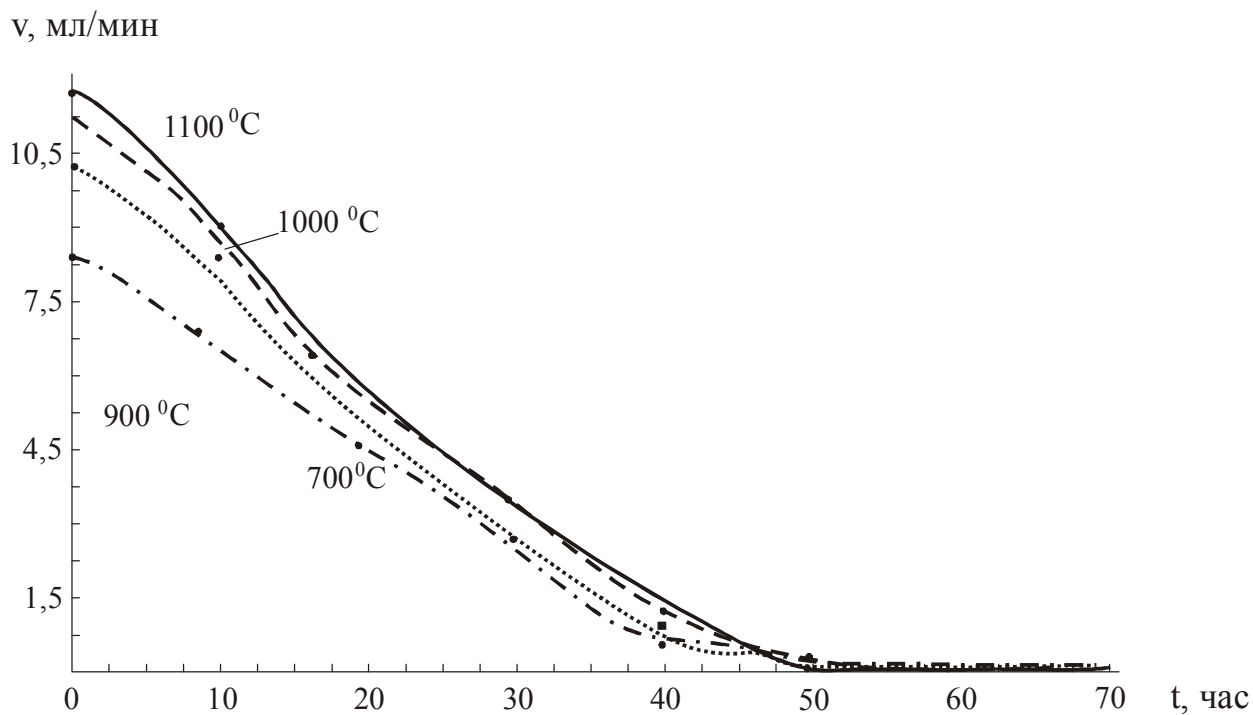


а)

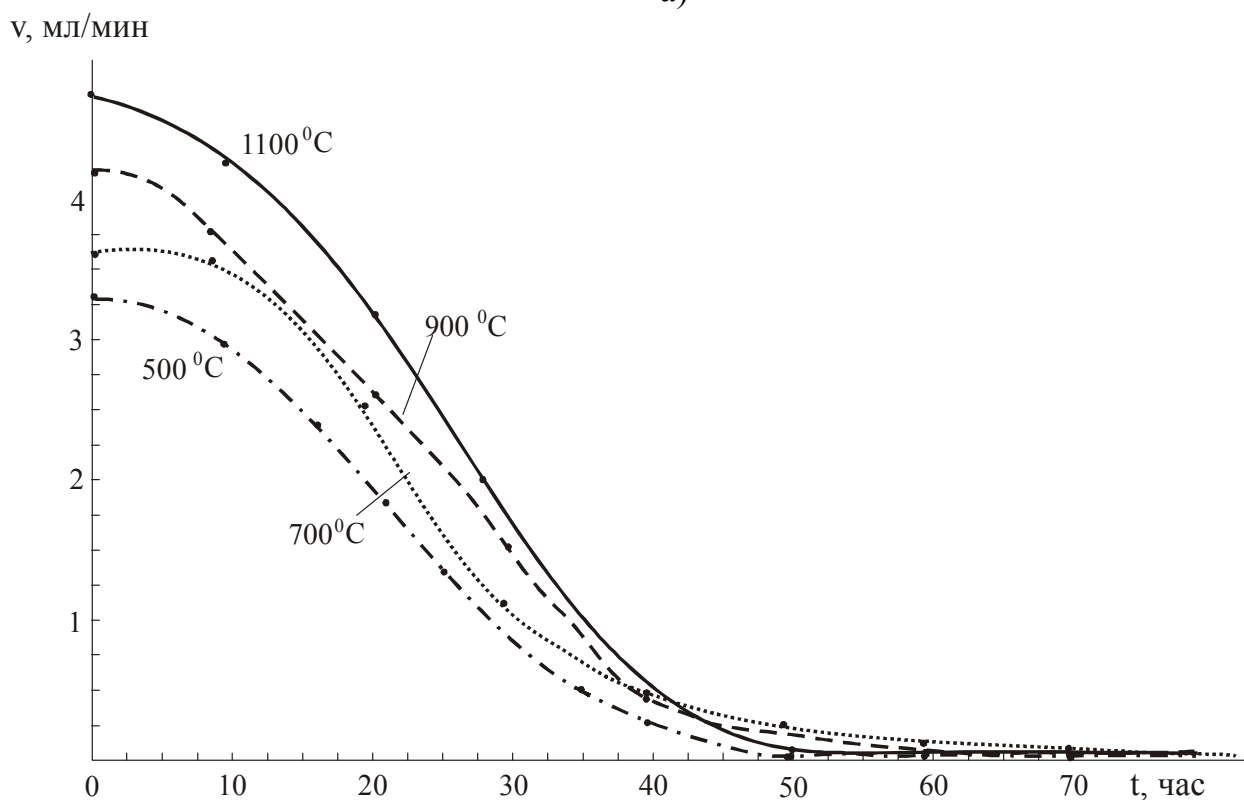


б)

Рис. ПЗ.2 Изменение скорости газовыделения во времени для оксидно-никелевых (а) и кадмиевых (б) электродов аккумулятора 2НКБ-15 при различных температурах



а)



б)

Рис. ПЗ.3 Изменение скорости газовыделения во времени для оксидно-никелевых (а) и кадмиевых (б) электродов аккумулятора ЗШКНП-10М-05 при различных температурах

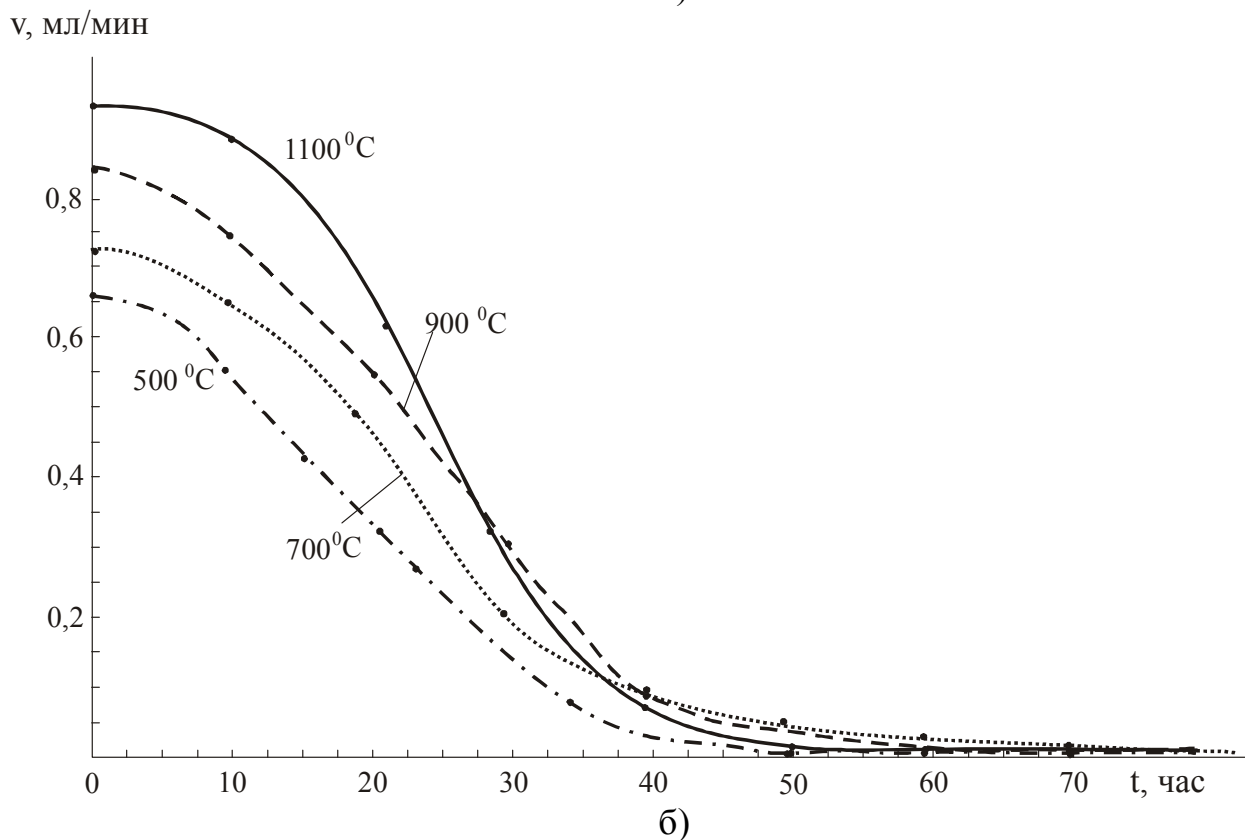
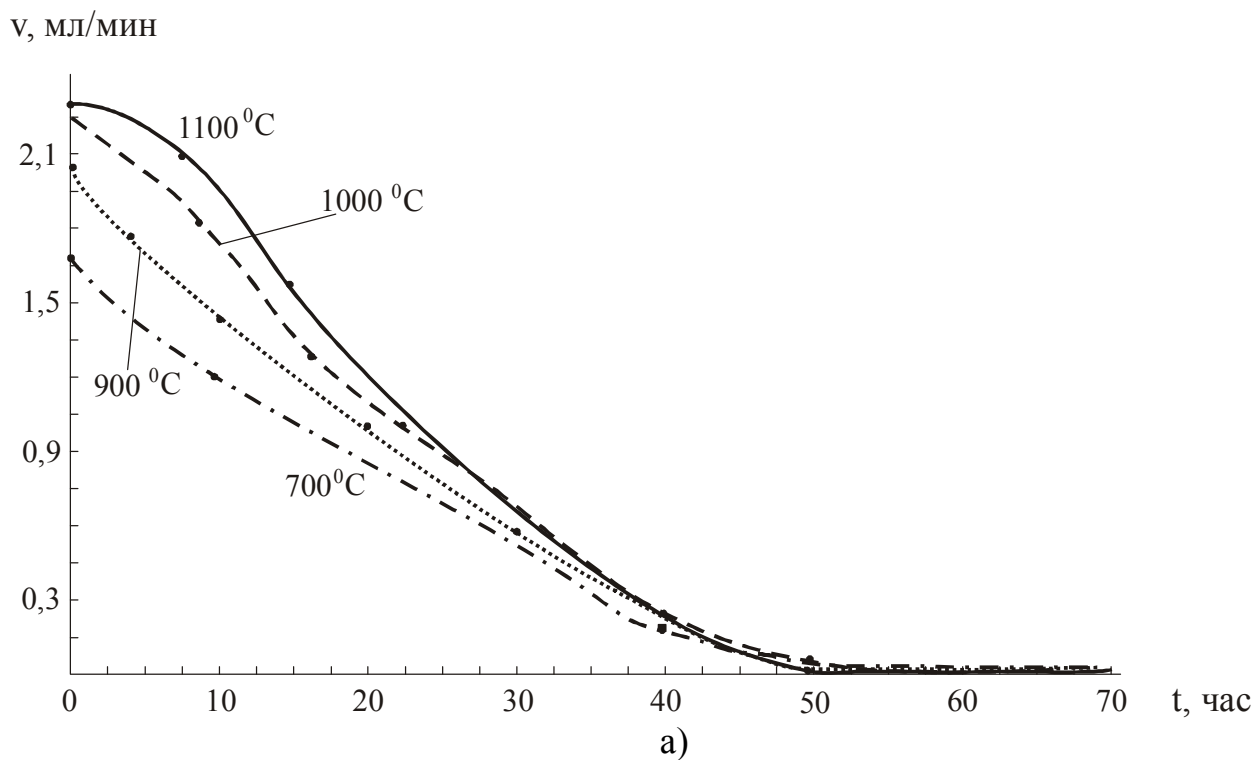
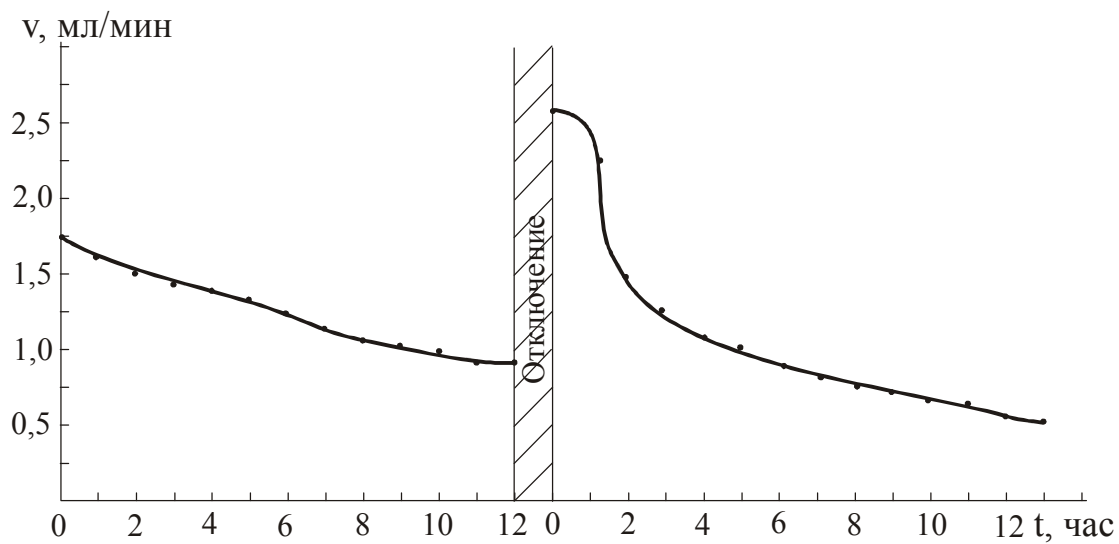
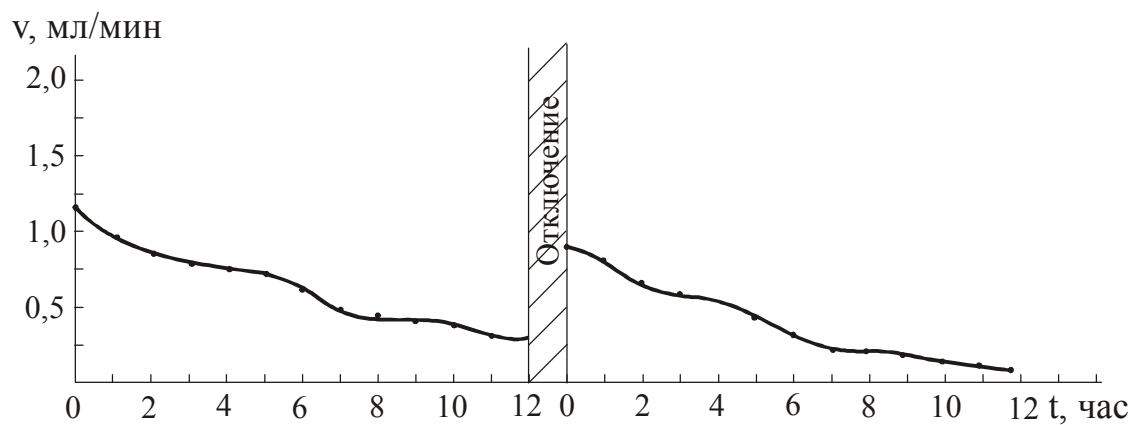


Рис. ПЗ.4 Изменение скорости газовыделения во времени для оксидно-никелевых (а) и кадмиевых (б) электродов аккумулятора 2КНБ-2 при различных температурах

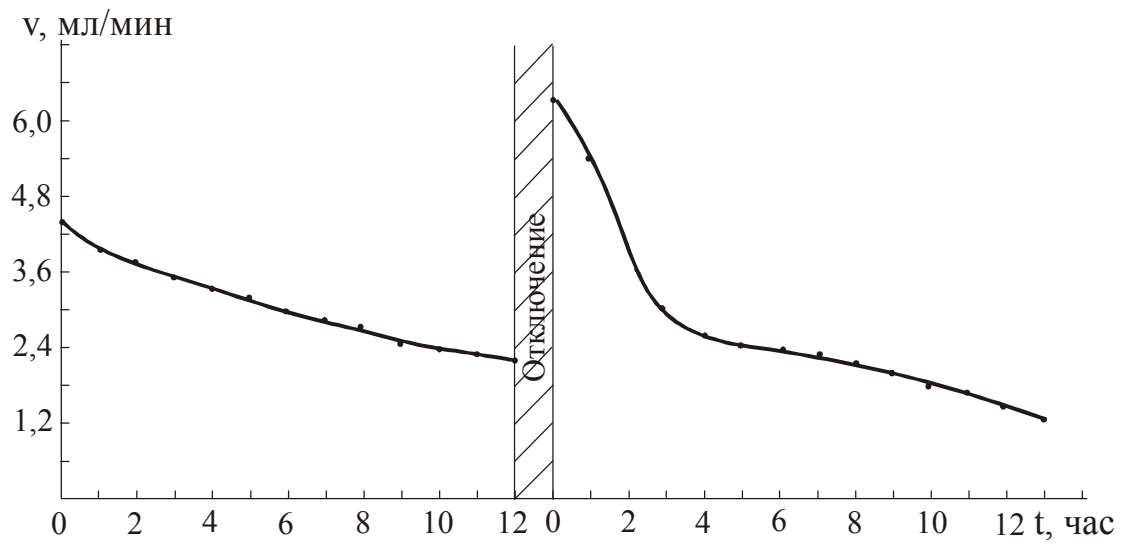


а)

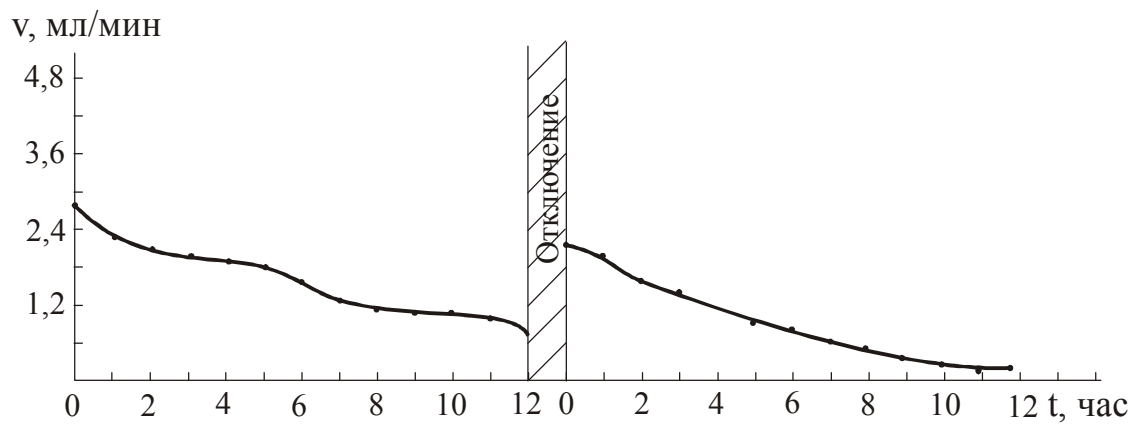


б)

Рис. ПЗ.5 Релаксационный процесс при газовыделении на оксидно-никелевом (а) и кадмиевом (б) электродах аккумулятора НКБН-6 при температуре разложения электрода $T = 800^{\circ}\text{C}$

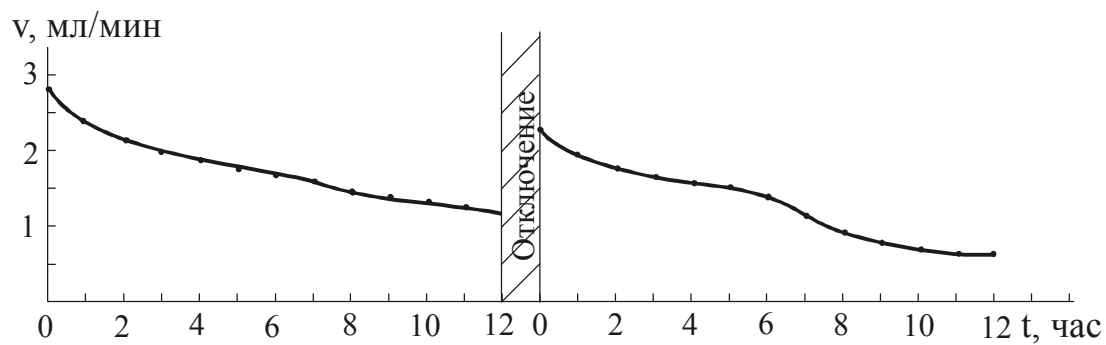


а)

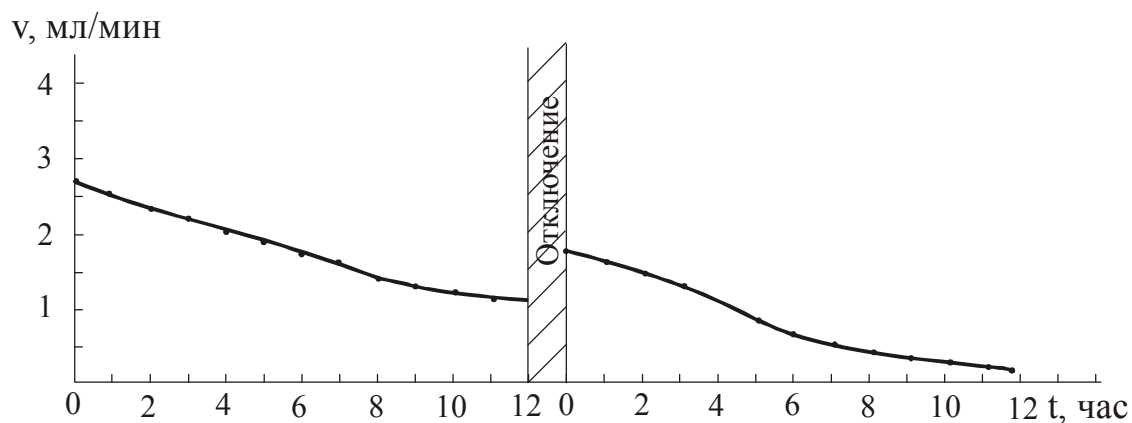


б)

Рис. ПЗ.6 Релаксационный процесс при газовыделении на оксидно-никелевом (а) и кадмиевом (б) электродах аккумулятора 2НКБ-15 при температуре разложения электрода $T = 800^{\circ}\text{C}$

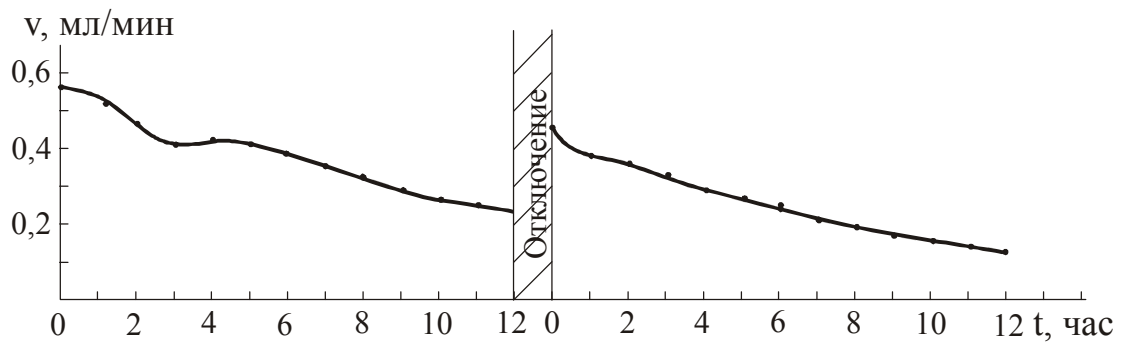


а)

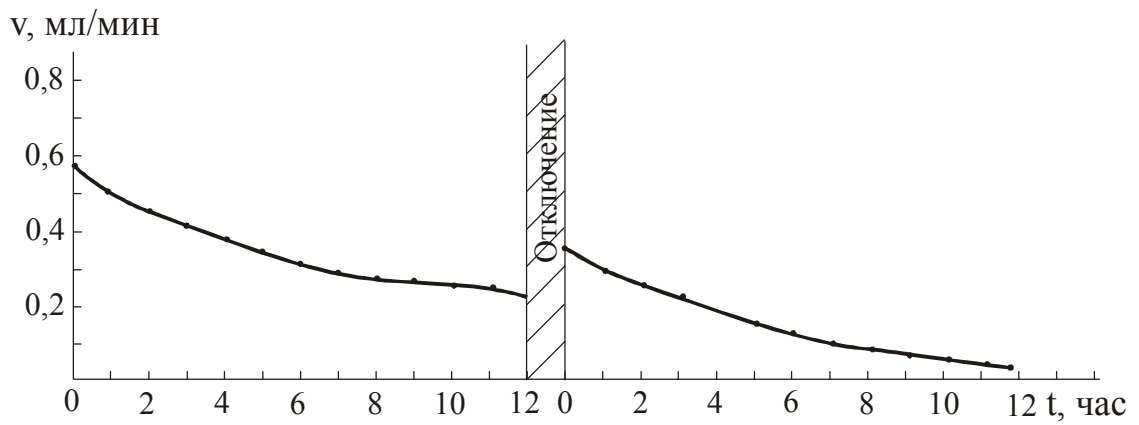


б)

Рис. ПЗ.7 Релаксационный процесс газовыделения на оксидно-никелевом (а) и кадмиевом (б) электродах аккумулятора ЗШКНП-10М-05 при температуре разложения электрода $T = 800^{\circ}\text{C}$

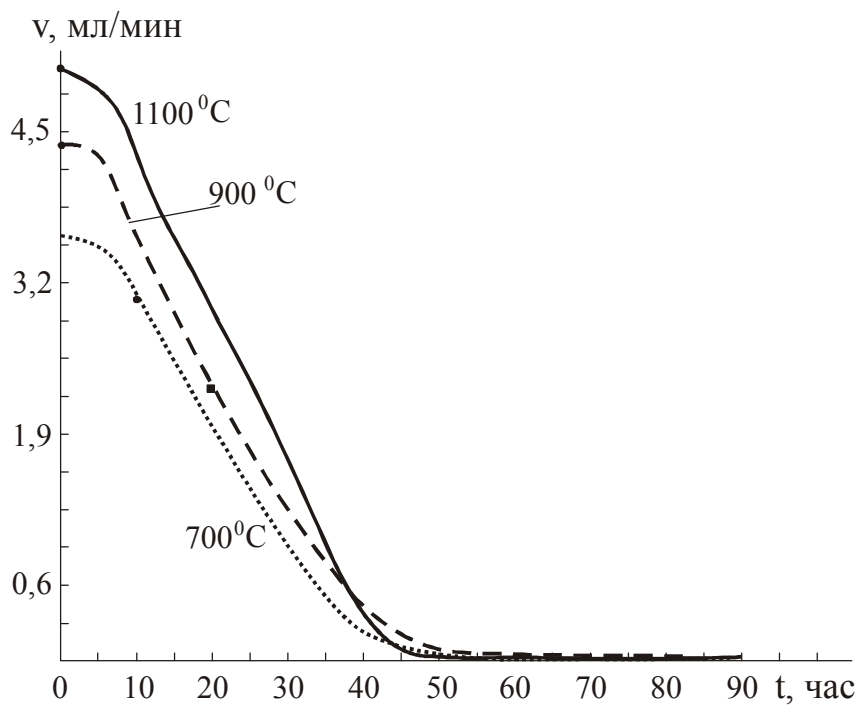


а)

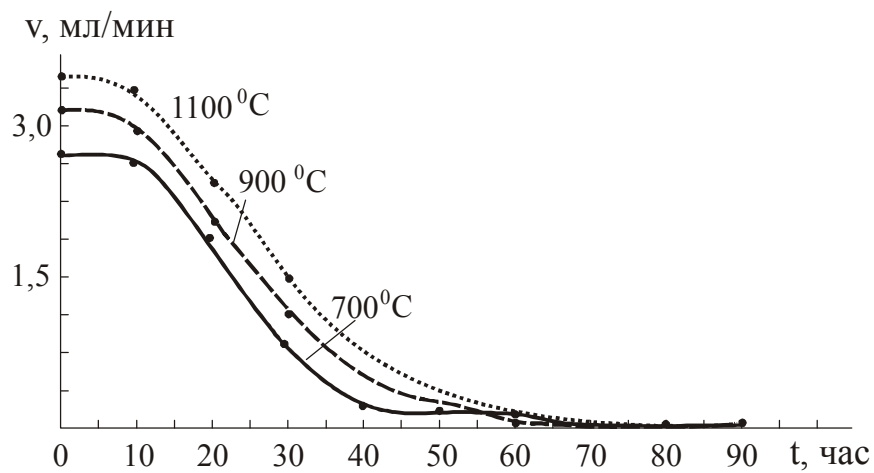


б)

Рис. ПЗ.8 Релаксационный процесс газовыделения на оксидно-никелевом (а) и кадмиевом (б) электродах аккумулятора 2КНБ-2 при температуре разложения электрода $T = 800^{\circ}\text{C}$

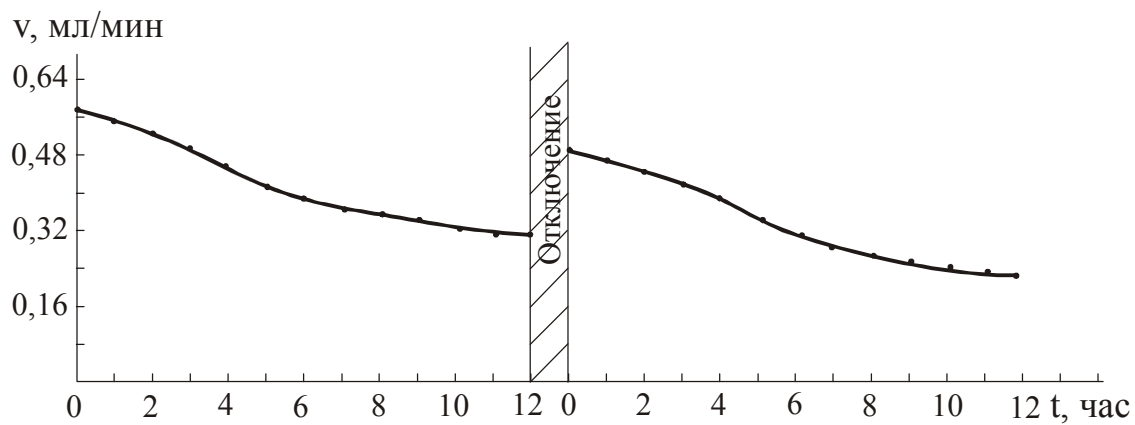


а)

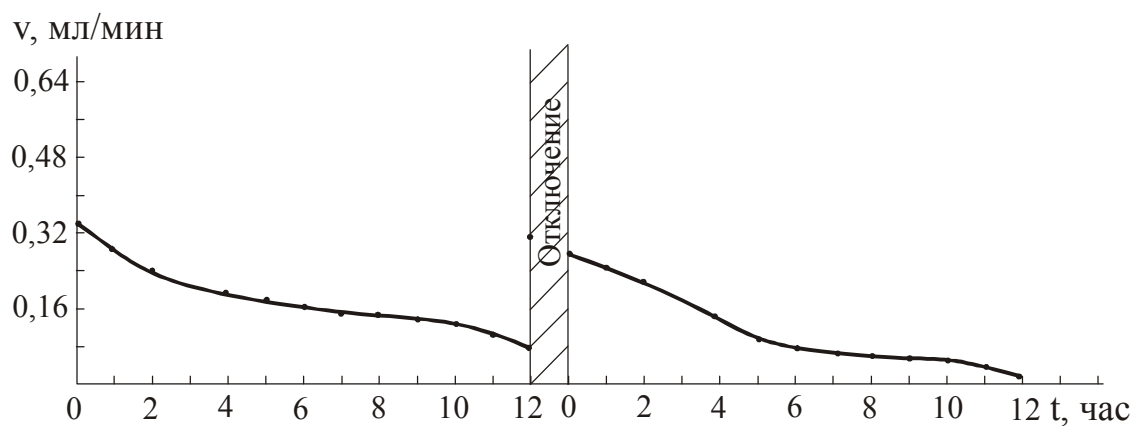


б)

Рис. ПЗ.9 Изменение скорости газовыделения во времени для оксидно-никелевых (а) и кадмиевых (б) электродов аккумуляторов ЗШНК-10-05 при различных температурах

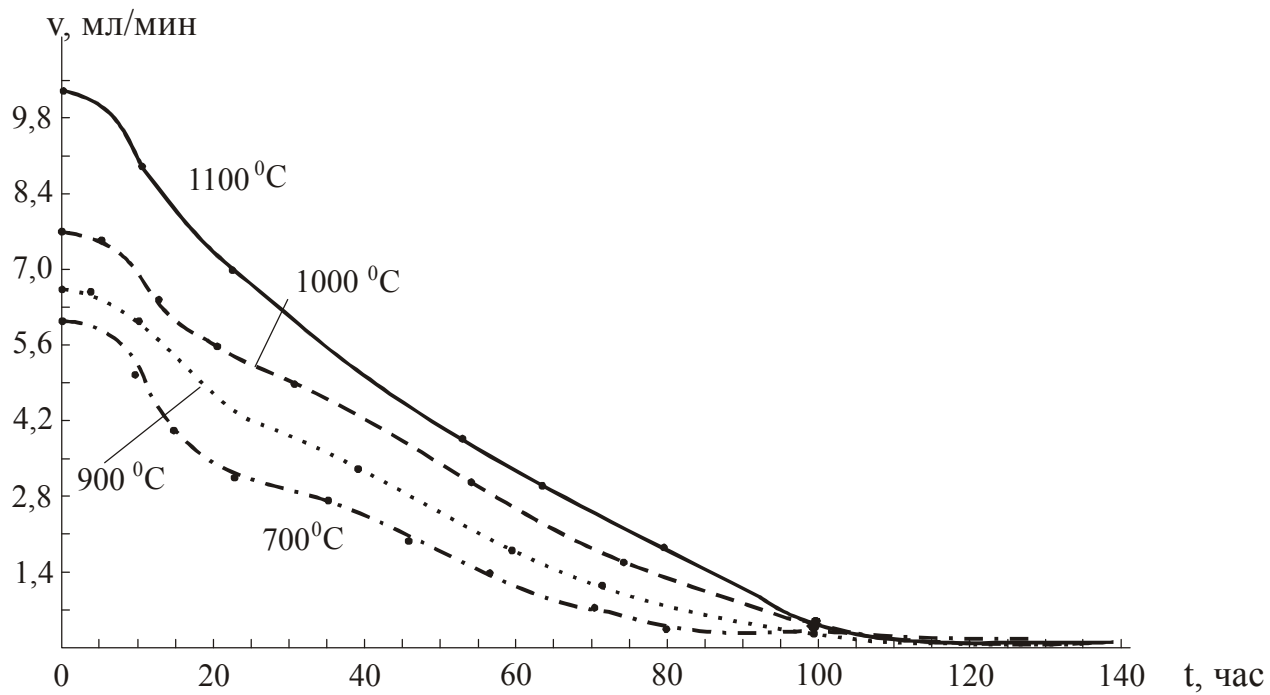


а)

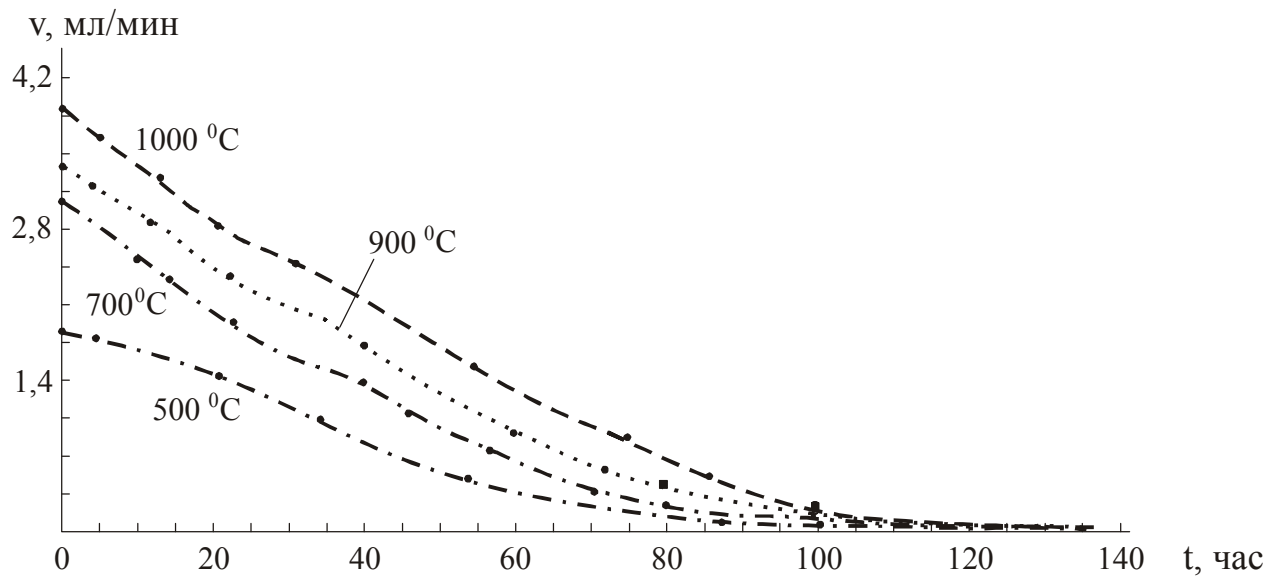


б)

Рис. ПЗ.10 Релаксационный процесс газовыделения на оксидно-никелевом (а) и кадмиевом (б) электродах аккумулятора ЗШНК-10-05 при температуре разложения электрода $T = 800^{\circ}\text{C}$

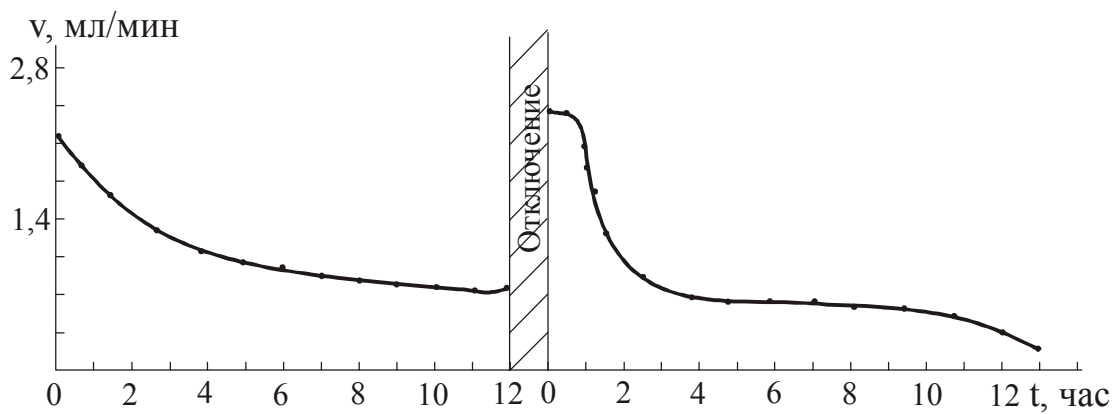


а)

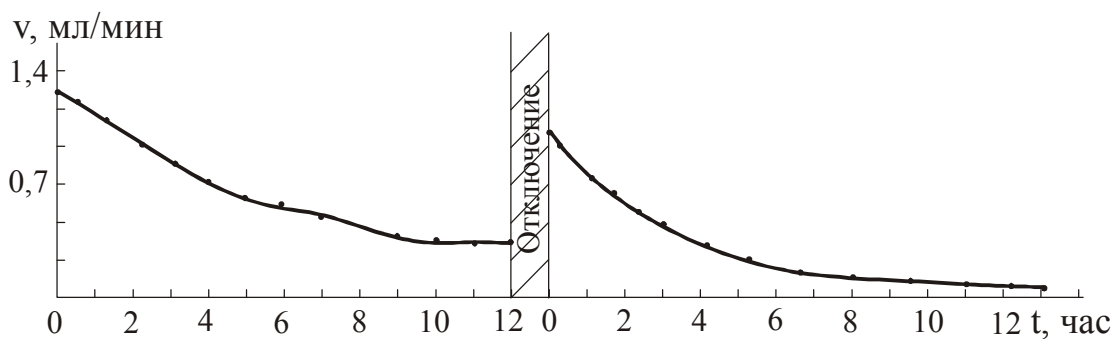


б)

Рис. ПЗ.11 Изменение скорости газовыделения во времени для оксидно-никелевых (а) и кадмиевых (б) электродов аккумулятора KCSL 11 при различных температурах (результат пересчитан на все электроды аккумулятора)



а)



б)

Рис. ПЗ.12 Релаксационный процесс при газовыделении на оксидно-никелевом (а) и кадмиевом (б) электродах аккумулятора KCSL 11 при температуре разложения электрода $T = 800^{\circ}\text{C}$

Таблица ПЗ.1

Зависимость среднего объема выделившегося газа от времени эксплуатации при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов для аккумуляторов НКБН-6

№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося водорода из электрода, л
1	0	Ni	0
		Cd	0
2	0	Ni	0
		Cd	0
3	1,0	Ni	3,9
		Cd	2,7
4	1,4	Ni	7,0
		Cd	4,3
5	1,2	Ni	4,6
		Cd	3,3
6	4,7	Ni	7,8
		Cd	4,3
7	5,1	Ni	8,4
		Cd	4,6
8	5,4	Ni	8,8
		Cd	4,2
9	5,7	Ni	8,4
		Cd	5,4
10	6,0	Ni	8,8
		Cd	4,8
11	6,5	Ni	8,7
		Cd	5,4

Таблица ПЗ.2

Зависимость среднего объема выделившегося газа от времени эксплуатации при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов для аккумуляторов 2НКБ-15

№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося водорода из электрода, л
1	0	Ni	0
		Cd	0
2	0	Ni	0
		Cd	0
3	1,6	Ni	8,9
		Cd	6,4
4	1,9	Ni	17,6
		Cd	9,8
5	1,3	Ni	10,8
		Cd	8,1
6	4,5	Ni	20,8
		Cd	10,9
7	5,0	Ni	22,0
		Cd	12,8
8	5,7	Ni	20,2
		Cd	11,8
9	5,9	Ni	20,6
		Cd	12,4
10	6,2	Ni	20,2
		Cd	12,2
11	6,4	Ni	22,4
		Cd	12,2

Таблица ПЗ.3

Зависимость среднего объема выделившегося газа от времени эксплуатации при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов для аккумуляторов ЗШКНП-10М-05

№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося водорода из электрода, л
1	0	Ni	0
		Cd	0
2	0	Ni	0
		Cd	0
3	0,9	Ni	5,8
		Cd	2,5
4	1,2	Ni	5,4
		Cd	2,5
5	1,4	Ni	6,0
		Cd	3,7
6	2,5	Ni	8,1
		Cd	3,5
7	2,8	Ni	10,5
		Cd	4,5
8	3,3	Ni	14,1
		Cd	6,2
9	3,4	Ni	13,1
		Cd	6,4
10	3,8	Ni	15,2
		Cd	6,5
11	3,9	Ni	15,4
		Cd	7,7

Таблица ПЗ.4

Зависимость среднего объема выделившегося газа от времени эксплуатации при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов для аккумуляторов 2КНБ-2

№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося водорода из электрода, л
1	0	Ni	0
		Cd	0
2	0	Ni	0
		Cd	0
3	1,3	Ni	1,0
		Cd	0,5
4	1,5	Ni	1,5
		Cd	0,5
5	1,0	Ni	1,1
		Cd	0,5
6	2,4	Ni	1,5
		Cd	0,5
7	2,8	Ni	2,1
		Cd	1,0
8	3,1	Ni	3,0
		Cd	1,6
9	3,2	Ni	2,9
		Cd	1,1
10	3,4	Ni	3,0
		Cd	1,5
11	3,6	Ni	3,2
		Cd	1,5

Таблица ПЗ.5

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

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного аккумулятора, л
КН-10	1	7,1	Ni	224
			Cd	127
	2	7,4	Ni	223
			Cd	137
	3	7,5	Ni	223
			Cd	126
НК-13	1	6,8	Ni	314
			Cd	180
	2	8,4	Ni	328
			Cd	182
	3	9,5	Ni	312
			Cd	186
НК-80	1	8,3	Ni	1947
			Cd	1116
	2	7,8	Ni	1939
			Cd	1131
	3	8,8	Ni	1976
			Cd	1143
НК-28	1	8,7	Ni	628
			Cd	356
	2	9,2	Ni	635
			Cd	361
	3	9,5	Ni	615
			Cd	359
ТНК-350-Т5	1	2,9	Ni	7285
			Cd	3736
	2	3,2	Ni	7068
			Cd	3534
	3	3,5	Ni	7253
			Cd	3826

Относительная ошибка данных в табл. ПЗ.5 не более 5 %.

Таблица ПЗ.6

Анализ газовой смеси, полученной в результате термического разложения ламельных электродов

Тип аккумулятора	№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Конц. O ₂ %	Конц. H ₂ %	Прочие газы
КН-10	1	7,1	Ni	0,5	99,2	0,3
			Cd	0,2	99,4	0,4
	2	7,4	Ni	0,7	98,6	0,7
			Cd	0,6	98,8	0,6
	3	7,5	Ni	0,8	98,6	0,6
			Cd	0,2	99,3	0,5
НК-13	1	6,8	Ni	0,7	98,6	0,7
			Cd	0,3	99,2	0,5
	2	8,4	Ni	0,3	99,0	0,7
			Cd	0,2	99,3	0,5
	3	9,5	Ni	0,6	99,0	0,4
			Cd	0,6	98,8	0,6
НК-80	1	8,3	Ni	0,5	99,2	0,3

	2	7,8	Cd	0,7	98,7	0,6
			Ni	0,5	98,6	0,8
			Cd	0,5	99,0	0,5
	3	8,8	Ni	0,5	99,0	0,5
			Cd	0,5	99,2	0,3
			Ni	0,4	99,3	0,3
НК-28	1	8,7	Cd	0,3	99,2	0,5
			Ni	0,6	98,8	0,6
			Cd	0,7	99,0	0,3
	2	9,2	Ni	0,2	99,1	0,7
			Cd	0,4	99,4	0,2
			Ni	0,3	99,0	0,7
ТНК-350-Т5	1	2,9	Cd	0,2	99,0	0,8
			Ni	0,8	98,5	0,7
			Cd	0,6	98,9	0,5
	2	3,2	Ni	0,4	98,9	0,7
			Cd	0,7	98,5	0,8
			Ni	0,7	98,5	0,8

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. ПЗ.6 составляет $\pm 0,5$ %.

Таблица ПЗ.7

Зависимость среднего объема выделившегося газа от времени эксплуатации при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов для аккумуляторов ЗШНК-10-05

№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося водорода из электрода, л
1	0	Ni	0
		Cd	0
2	1,2	Ni	13
		Cd	10
3	1,4	Ni	12
		Cd	7
4	3,5	Ni	32
		Cd	23
5	3,6	Ni	32
		Cd	24
6	5,0	Ni	41
		Cd	29
7	5,3	Ni	42
		Cd	29
8	5,8	Ni	41
		Cd	28
9	6,1	Ni	40
		Cd	29
10	6,2	Ni	41
		Cd	28
11	6,5	Ni	41
		Cd	27

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

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного аккумулятора, л
НКГК-4СК	1	6,2	Ni	6,5
			Cd	4
	2	7,3	Ni	7,1
			Cd	4
	3	7,1	Ni	6,3
			Cd	3,7
KCSL 11	1	7,5	Ni	18,1
			Cd	10,4
	2	7,2	Ni	19
			Cd	11,5
	3	7,9	Ni	17,5
			Cd	10
KCSL 13	1	7,3	Ni	21
			Cd	11,7
	2	7,4	Ni	22,1
			Cd	12,9
	3	7,7	Ni	20,4
			Cd	11
НКГК-33СА	1	7,4	Ni	57
			Cd	34,7
	2	8,4	Ni	65
			Cd	35,7
	3	8,3	Ni	54,6
			Cd	34,4
НКГ-100СА	1	5,9	Ni	168,7
			Cd	105
	2	6,1	Ni	175
			Cd	102,6
	3	5,1	Ni	163
			Cd	101

Относительная ошибка данных в табл. ПЗ.8 не более 5 %.

Таблица ПЗ.9

**Анализ газовой смеси, полученной в результате термического разложения
электродов герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов**

Тип аккумулятора	№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Конц. O ₂ %	Конц. H ₂ , %	Прочие газы
НКГ-50СА	1	6,8	Ni	0,4	99,0	0,6
			Cd	0,7	99,0	0,3
	2	7,5	Ni	0,7	99,0	0,3
			Cd	0,5	98,9	0,6
	3	7,2	Ni	0,7	99,1	0,2
			Cd	0,7	98,7	0,6
НКГ-30СА	1	7,7	Ni	0,3	99,3	0,4
			Cd	0,8	98,5	0,7
	2	7,4	Ni	0,7	99,0	0,3
			Cd	0,3	98,9	0,8
	3	7,8	Ni	0,7	99,1	0,2
			Cd	0,5	98,7	0,8
НКГ-10Д	1	8,2	Ni	0,5	99,1	0,4
			Cd	0,5	98,7	0,8
	2	7,6	Ni	0,3	99,2	0,5
			Cd	0,6	98,6	0,8
	3	7	Ni	0,5	98,9	0,6
			Cd	0,6	98,6	0,8
НКГ-8К	1	7,4	Ni	0,4	99,2	0,4
			Cd	0,3	99,0	0,7
	2	8,9	Ni	0,7	99,0	0,3
			Cd	0,6	99,2	0,2
	3	7,8	Ni	0,4	98,9	0,7
			Cd	0,5	99,0	0,5
НКГК-3С	1	5,7	Ni	0,6	98,8	0,6
			Cd	0,7	98,7	0,6
	2	5,8	Ni	0,7	98,7	0,6
			Cd	0,2	99,1	0,7
	3	4,4	Ni	0,7	98,9	0,4
			Cd	0,3	99,5	0,2
НКГК-4СК	1	6,2	Ni	0,8	98,6	0,6
			Cd	0,4	98,8	0,8
	2	7,3	Ni	0,6	99,1	0,3
			Cd	0,6	99,0	0,4
	3	7,1	Ni	0,7	98,9	0,4
			Cd	0,3	99,4	0,3

Продолжение таблицы ПЗ.9

Тип аккумулятора	№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Конц. O ₂ %	Конц. H ₂ , %	Прочие газы
KCSL 11	1	7,5	Ni	0,2	99,1	0,7
			Cd	0,7	99,0	0,3
	2	7,2	Ni	0,3	99,3	0,4
			Cd	0,5	99,1	0,4
	3	7,9	Ni	0,4	99,4	0,2
			Cd	0,7	98,8	0,5
KCSL 13	1	7,3	Ni	0,3	99,3	0,4
			Cd	0,5	98,9	0,6
	2	7,4	Ni	0,5	99,3	0,2
			Cd	0,2	99,5	0,3
	3	7,7	Ni	0,3	99,1	0,6
			Cd	0,7	98,7	0,6
НКГК-33СА	1	7,4	Ni	0,7	98,9	0,4
			Cd	0,8	98,5	0,7
	2	8,4	Ni	0,5	99,1	0,4
			Cd	0,3	99,5	0,2
	3	8,3	Ni	0,4	98,9	0,7
			Cd	0,7	98,9	0,4
НКГ-100СА	1	5,9	Ni	0,6	98,7	0,7
			Cd	0,2	99,5	0,3
	2	6,1	Ni	0,3	99,0	0,7
			Cd	0,6	98,8	0,6
	3	6,5	Ni	0,2	99,1	0,7
			Cd	0,5	98,8	0,7

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. ПЗ.9 составляет $\pm 0,5$ %.

Таблица ПЗ.10

Зависимость среднего объема выделившегося газа от времени эксплуатации при термическом разложении оксидно-никелевых и кадмиевых электродов для герметичных аккумуляторов НКГ-8К

№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося водорода из одного аккумулятора, л
1	0	Ni	0
		Cd	0
2	1,3	Ni	2,3
		Cd	1,4
3	1,5	Ni	1,6
		Cd	1
4	2,1	Ni	7,2
		Cd	4,3
5	2,3	Ni	5,2
		Cd	2,7
6	3,2	Ni	11,5
		Cd	6,7

7	3,3	Ni	11,8
		Cd	6,4
8	3,6	Ni	12,5
		Cd	6,9
9	4,2	Ni	12,1
		Cd	6,5
10	4,4	Ni	12,3
		Cd	6,8
11	3,8	Ni	11,3
		Cd	6,4

Таблица ПЗ.11

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

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного аккумулятора, л
НКГЦ-1,8-2	1	2,6	Ni	2,1
			Cd	1,3
	2	2,2	Ni	2,2
			Cd	1,4
	3	2,1	Ni	2,0
			Cd	1,1
НКГЦ-0,9	1	2,7	Ni	1,0
			Cd	0,6
	2	2,3	Ni	1,1
			Cd	0,7
	3	3,1	Ni	1,0
			Cd	0,5
Д-0,09С	1	3,6	Ni	0,09
			Cd	0,06
	2	3,5	Ni	0,09
			Cd	0,07
	3	3,2	Ni	0,09
			Cd	0,07
Д-0,02С	1	3,3	Ni	0,01
			Cd	0,02
	2	3,6	Ni	0,03
			Cd	0,01
	3	3,8	Ni	0,03
			Cd	0,02
Д-0,26Д	1	3,1	Ni	0,27
			Cd	0,18
	2	3,4	Ni	0,29
			Cd	0,18
	3	3,8	Ni	0,27
			Cd	0,14

Относительная ошибка данных в табл. ПЗ.11 не более 5 %.

Анализ газовой смеси, полученной при термическом разложении электродов герметичных цилиндрических и дисковых никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Конц. O ₂ %	Конц. H ₂ ,%	Прочие газы
НКГЦ-3,5-2	1	2,8	Ni	0,4	99,4	0,2
			Cd	0,4	99,2	0,4
	2	2,4	Ni	0,6	98,9	0,5
			Cd	0,5	99,3	0,2
	3	2,3	Ni	0,8	98,4	0,8
			Cd	0,4	99,2	0,4
НКГЦ-1,3-2	1	2,6	Ni	0,6	98,8	0,6
			Cd	0,8	98,6	0,6
	2	2,5	Ni	0,5	98,8	0,7
			Cd	0,5	99,2	0,3
	3	2,9	Ni	0,5	99,0	0,5
			Cd	0,6	99,0	0,4
Д-0,4С	1	3,2	Ni	0,5	98,8	0,7
			Cd	0,8	98,5	0,7
	2	3,6	Ni	0,3	99,2	0,5
			Cd	0,4	99,2	0,4
	3	3	Ni	0,5	99,2	0,3
			Cd	0,4	98,9	0,7
Д-0,26С	1	3,4	Ni	0,4	99,3	0,3
			Cd	0,6	98,8	0,6
	2	3,7	Ni	0,5	98,7	0,8
			Cd	0,7	99,0	0,3
	3	3,5	Ni	0,8	98,6	0,6
			Cd	0,4	98,8	0,8
Д-0,06Д	1	3,2	Ni	0,7	98,6	0,7
			Cd	0,7	99,0	0,3
	2	3,5	Ni	0,4	99,2	0,4
			Cd	0,7	98,5	0,8
	3	3,4	Ni	0,8	98,6	0,6
			Cd	0,6	98,6	0,8
НКГЦ-1,8-2	1	2,6	Ni	0,7	98,9	0,4
			Cd	0,8	98,6	0,6
	2	2,2	Ni	0,5	98,9	0,6
			Cd	0,7	98,7	0,6
	3	2,1	Ni	0,7	98,6	0,7
			Cd	0,4	99,1	0,5

Продолжение таблицы ПЗ.12

Тип аккумулятора	№ аккумуля.	Срок эксплуатации, год	Тип электрода	Конц. O ₂ %	Конц. H ₂ , %	Прочие газы
НКГЦ-0,9	1	2,7	Ni	0,8	98,9	0,3
			Cd	0,7	98,7	0,6
	2	2,3	Ni	0,7	99,0	0,3
			Cd	0,5	99,0	0,5
	3	3,1	Ni	0,6	98,8	0,6
			Cd	0,5	98,8	0,7
Д-0,09С	1	3,6	Ni	0,8	98,7	0,5
			Cd	0,2	99,2	0,6
	2	3,5	Ni	0,3	99,5	0,2
			Cd	0,6	98,6	0,8
	3	3,2	Ni	0,5	99,1	0,4
			Cd	0,3	99,1	0,6
Д-0,02С	1	3,3	Ni	0,7	98,6	0,7
			Cd	0,3	99,4	0,3
	2	3,6	Ni	0,3	99,0	0,7
			Cd	0,4	99,3	0,3
	3	3,8	Ni	0,5	99,0	0,5
			Cd	0,7	98,7	0,6
Д-0,26Д	1	3,1	Ni	0,4	99,2	0,4
			Cd	0,6	98,7	0,7
	2	3,4	Ni	0,4	98,9	0,7
			Cd	0,7	98,6	0,7
	3	3,8	Ni	0,4	99,1	0,5
			Cd	0,4	99,3	0,3

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. ПЗ.12 составляет $\pm 0,5$ %.

Научное издание

*Галушкин Николай Ефимович
Кукоз Виктор Федорович
Язвинская Наталья Николаевна
Галушкин Дмитрий Николаевич*

**ТЕПЛОВОЙ РАЗГОН
В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА**

Монография

в двух частях

Часть 1

Ответственный за выпуск Н.В. Ковбасюк

ИД № 06457 от 29.12.01 г. Издательство ЮРГУЭС
Подписано в печать 9.12.10
Формат бумаги 60х90/16. Усл. печ. л. 13,25 Тираж 38 экз. Заказ № 699.

ПЛД № 65-175 от 05.11.99 г.
Типография Издательства ЮРГУЭС
346500, г. Шахты, Ростовская обл., ул. Шевченко, 147