

УДК 541.136.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ТЕПЛООВОГО РАЗГОНА В ГЕРМЕТИЧНЫХ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

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

*Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса,
г. Шахты, Ростовская обл., Россия*

*Новошахтинский филиал Южного федерального университета,
г. Новошахтинск, Ростовская обл., Россия*

E-mail: galushkinne@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2012 г.

Из анализа изменения тока заряда и напряжения на клеммах герметичного никель-кадмиевого аккумулятора при тепловом разгоне показано, что тепловой разгон сопровождается новой мощной электрохимической реакцией, идущей при напряжении на аккумуляторе примерно 0.55 В.

Ключевые слова: герметичный никель-кадмиевый аккумулятор, тепловой разгон.

It is shown from analysis of charging current and voltage change on the terminals of sealed Ni-Cd battery at thermal runaway, that thermal runaway is accompanied by a new high-power electrochemical reaction, going at battery voltage of approximately 0.55 V.

Key words: sealed Ni-Cd battery, thermal runaway.

ВВЕДЕНИЕ

Тепловой разгон встречается в аккумуляторах в случае их заряда при постоянном напряжении или при их работе в буферном режиме [1, 2]. При этом ток заряда резко возрастает, электролит выкипает, возможно возгорание и взрыв аккумулятора. Это единственный процесс в аккумуляторах, протекающий так бурно, с громадным выделением энергии и независимо от персонала, обслуживающего батарею.

В работе [3] исследовалась вероятность теплового разгона в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах. Было показано, что тепловой разгон возможен в данных аккумуляторах, однако его интенсивность значительно ниже, чем в негерметичных аккумуляторах. В данной работе исследования продолжены, в частности выполнен анализ изменения параметров герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе теплового разгона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [3] в результате циклирования при жестких режимах заряда (заряд при напряжении 1.87; 2.2 В на аккумулятор) из всех исследуемых аккумуляторов (НКГК-3С, НКГК-4СК, НКГ-8К,

КCSL 11, KCSL 13, НКГ-10Д, НКГ-30СА, НКГК-33СА, НКГ-50СА, НКГ-100СА) на тепловой разгон пошли только аккумуляторы НКГ-50СА, НКГ-100СА, НКГК-33СА.

Заряд выполнялся последовательно при напряжениях 1.87, 2.2 В в течение десяти часов. Разряд, согласно руководству по технической эксплуатации конкретной батареи. Циклировался блок от пяти до десяти параллельно соединенных аккумуляторов, чтобы увеличить статистику и тем самым увеличить вероятность возникновения теплового разгона.

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.

Зарядный ток измерялся с помощью калиброванного шунта сопротивлением 0.001 Ом и с предельным током 500 А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используя экспериментальные результаты рис. 1–4, проанализируем процесс теплового разгона. Напряжение, поддерживаемое зарядным устройством, можно записать в виде

$$U = U_a + I \cdot r_{\text{вн}}, \quad (1)$$

где U_a – напряжение на клеммах аккумулятора, I – зарядный ток, $r_{\text{вн}}$ – сопротивление подводящих проводов и шунта.

В момент теплового разгона напряжение на клеммах аккумулятора было примерно равно 0.55 В. В этот же момент $U = 1.87$ В, $I = 245$ А для эксперимента на рис. 1 и $U = 2.2$ В, $I = 310$ А для эксперимента на рис. 2. Оба эти результата дают согласно (1) для сопротивления подводящих проводов и шунта значение $r_{\text{вн}} = 0.0053$ Ом, что как раз соответствует действительности.

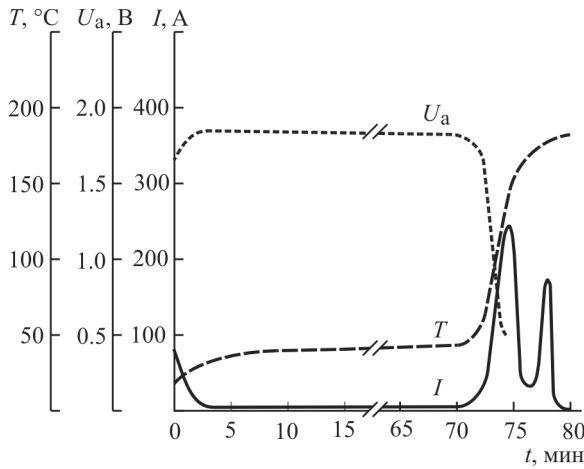


Рис. 1. Изменение параметров аккумулятора НКГ-50СА (номер 1) во время теплового разгона (напряжение заряда 1.87 В): I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора; T – температура положительной клеммы аккумулятора

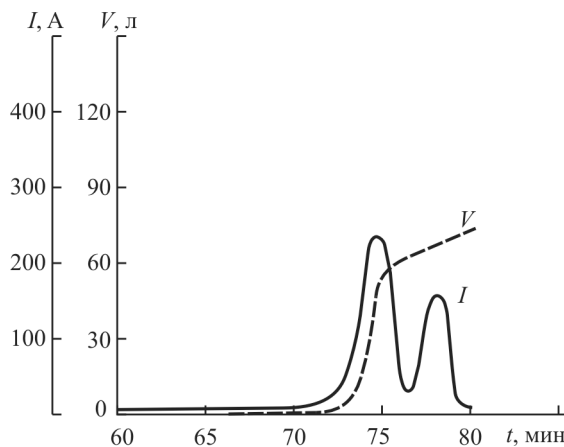


Рис. 2. Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора НКГ-50СА (номер 1)

Рассмотрим теперь изменение зарядного тока I , температуры электродов T , и напряжения на клеммах аккумулятора U_a (см. рис. 1).

Зарядный ток и напряжение зарядного устройства связаны соотношением

$$I = \frac{U - E}{r_{\text{вн}} + r_{\text{п}}}, \quad (2)$$

где U – напряжение, поддерживаемое зарядным устройством; E – напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) аккумулятора; $r_{\text{п}}$ – полное внутреннее сопротивление аккумулятора.

В момент включения аккумулятора на заряд при постоянном напряжении $U = 1.87$ В, ток заряда будет большим вследствие низких значений E , $r_{\text{п}}$ (см. уравнение (2)). По мере заряда аккумулятора его полное внутреннее сопротивление и НРЦ будут расти, что приведет согласно (2) к уменьшению тока заряда в соответствии с рис. 1.

Зарядный ток в момент включения аккумулятора на заряд на рис. 1 равен 70 А. Следовательно, согласно (1) напряжение на клеммах аккумулятора должно быть меньше напряжения зарядного устройства на 0.37 В, по мере убывания тока заряда напряжение на клеммах аккумулятора будет расти, приближаясь к напряжению зарядного устройства (см. рис. 1).

Температура аккумулятора за счёт больших начальных токов заряда также будет расти. Таким образом, начальные поведения кривых на рис. 1 хорошо объяснимы.

Теперь рассмотрим поведение тока заряда I , напряжения на клеммах аккумулятора U_a и температуры аккумулятора T во время теплового разгона.

При заряде НК аккумуляторов на положительном электроде происходит реакция

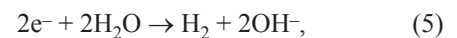


а на отрицательном электроде – реакция

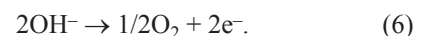


Тепловой разгон согласно [1, 2] происходит при длительном перезаряде аккумуляторов. В этом случае в аккумуляторах будут идти не реакции (3), (4), а реакции разложения воды на водород и кислород:

на катоде



на аноде



В случае начала теплового разгона ток заряда I резко возрастает, а напряжение на клеммах аккумулятора U_a резко падает (в соответствии с соотношением (1)) (см. рис. 1). Чтобы разобраться в причинах этого явления, рассмотрим выражение для изменения напряжения на клеммах аккумулятора:

$$U_a = E + I r_{\text{н}}. \quad (7)$$

В работах [1, 2] 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. То есть тепловой разгон объясняется интенсификацией реакций (5), (6) и, возможно, реакций (3), (4) за счет уменьшения внутреннего сопротивления аккумуляторов.

Во всех экспериментах во время теплового разгона напряжение на клеммах аккумулятора было примерно равно 0.55 В (см. рис. 1, 3). Однако для реакций (5), (6) параметр E соотношения (7) будет равен НРЦ водородно-кислородного элемента, т.е. разности между стандартными потенциалами водородного и кислородного электродов, т.е. $E = 1.229$ В в данном электролите [4]. Для реакций (3), (4) параметр E соотношения (7) (НРЦ никель-кадмиевого аккумулятора) будет равен 1.26–1.44 В в зависимости от степени заряженности электродов и их типа (ламельные, металлокерамические и т.д.).

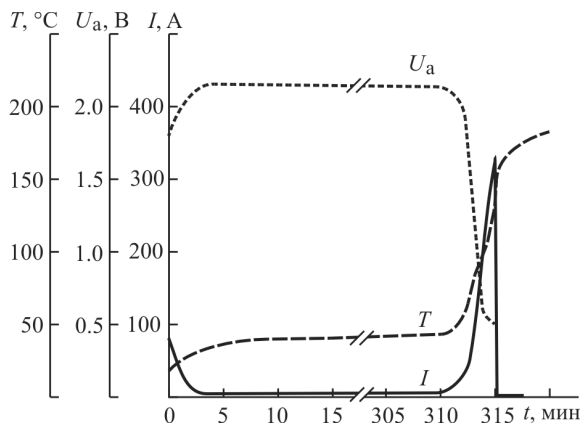


Рис. 3. Изменение параметров аккумулятора НКГ-50СА (номер 2) во время теплового разгона (напряжение заряда 2.2 В): I – ток заряда аккумулятора; U_a – напряжение на клеммах аккумулятора; T – температура положительной клеммы аккумулятора

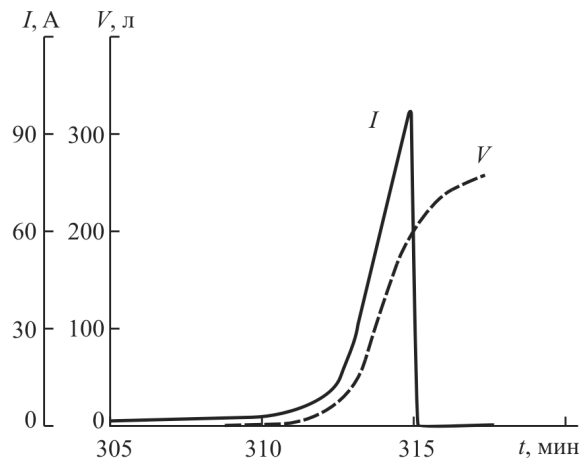


Рис. 4. Динамика выделения газа и изменения зарядного тока во время теплового разгона аккумулятора НКГ-50СА (номер 2)

Следовательно, в соответствии с соотношением (7) при напряжении $U_a \approx 0.55$ В на клеммах аккумулятора во время теплового разгона не могут идти ни реакции (5), (6), ни реакции (3), (4). Таким образом, данное исследование однозначно показывает, что тепловой разгон не связан с интенсификацией реакций (3)–(6) (за счет саморазогрева аккумулятора), а связан с запуском новой электрохимической реакции, со значительно меньшей разностью стандартных потенциалов катода и анода E , чем в реакциях (3), (4) и (5), (6).

Данный анализ подтверждает выводы, сделанные в работе [5], на базе анализа энергетического баланса теплового разгона, согласно которым тепловой разгон связан с протеканием новой мощной экзотермической реакции.

В пользу данного вывода указывают и результаты анализа выделившейся при тепловом разгоне газовой смеси [3], которая в основном состоит из водорода. В то время как в случае реакции (5), (6) соотношение водорода к кислороду должно быть 2:1.

Процесс теплового разгона может возникать неоднократно и спонтанно в течение одного заряда, при этом ток заряда то возрастает, то убывает (см. рис. 1). 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 [3]. Это, в свою очередь, приведет к увеличению средней плотности тока в других местах электродов, что может привести к запу-

ску теплового разгона в другом месте, возможно, между другой парой электродов и т.д. Этим как раз и можно объяснить скачки тока на рис. 1.

В дальнейшем из-за выкипания электролита и образования газовой пробки между электродами внутреннее сопротивление аккумулятора резко возрастает, а ток заряда падает до очень малых значений (см. рис. 1).

В процессе теплового разгона в больших количествах выделяется газ и пар. Выделение парогазовой смеси происходит по нарастающей до окончания процесса теплового разгона (см. рис. 2, 4) [6, 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo Y. // Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol. 4. Amsterdam : Elsevier, 2009. P. 241.
2. Коровин Н. В. Химические источники тока : справочник. М. : МЭИ, 2003.
3. Галушкин Д. Н. // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 4. С. 241.
4. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991.
5. Галушкин Д. Н. // Электрохим. энергетика. 2006. Т. 6, № 2. С. 76.
6. Ni M. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2008 Vol. 33. P. 2337.
7. Wendt H. Electrochemical Hydrogen Technologies. Electrochemical production and combustion of hydrogen. Amsterdam : Elsevier, 1990.