

УДК 541.136.5

## ТЕПЛОВОЙ РАЗГОН В НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ С МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИМИ И ПРЕССОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Н. Е. Галушкин, Н. Н. Язвинская, Д. Н. Галушкин<sup>1</sup>

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

*<sup>1</sup>Новошахтинский филиал Южного Федерального университета,  
г. Новошахтинск, Ростовская область, Россия*

E-mail: dmitrigal@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.01.12 г.

Экспериментально показано, что вероятность теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими оксидноникелевыми электродами (ОНЭ) выше, чем в аккумуляторах с прессованными и намазными ОНЭ. Кроме того, показано, что вероятность теплового разгона уменьшается с уменьшением емкости аккумуляторов.

*Ключевые слова:* тепловой разгон, никель-кадмиевая батарея.

It is shown by experiments that probability of thermal runaway in nickel-cadmium batteries with sintered oxide-nickel electrodes is higher, than in the batteries with extruded and pasted electrodes. Besides, it is shown that the probability of thermal runaway decreases with decrease of battery capacitance.

*Key words:* thermal runaway, nickel-cadmium batteries.

### ВВЕДЕНИЕ

Тепловой разгон встречается в аккумуляторах практически всех электрохимических систем [1]. Он происходит при перезаряде аккумуляторов при постоянном напряжении или при их работе в буферном режиме – тогда они могут внезапно сильно разогреться, плавиться, гореть, дымиться или взрываться в зависимости от их конструкции, электрохимической системы, материала корпуса и т.д. [1, 2].

Однако тепловой разгон – довольно редкое явление. Техники, обслуживающие аккумуляторы, например в аэропортах, в течение десятилетий часто не сталкиваются с этим явлением или сталкиваются, как правило, не более одного-двух раз в жизни. Тем не менее аккумуляторы, в которых наблюдается тепловой разгон, в настоящее время устанавливаются во многие приборы как бытового, так и специального назначения: мобильные телефоны, компьютеры, самолеты, резервные источники коммуникационных сетей и т.д. Тепловой разгон в аккумуляторах этих приборов неминуемо приведёт или к выходу приборов из строя, или к трудностям в их функционировании. Таким образом, тепловой разгон является серьезным препятствием в эксплуатации очень большого числа современных приборов и систем.

В данной работе продолжены исследования, описанные в [3–7], её основная цель – исследовать вероятность возникновения теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с различными

типами электродов и различными конструктивными особенностями. В связи с этим были исследованы аккумуляторы с металлокерамическими, прессованными и намазными оксидноникелевыми электродами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментальных исследований использовались аккумуляторы с оксидноникелевыми электродами следующих видов: металлокерамическими (НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, 2НКБ-32, 2НКБ-15, НКБН-6, НКБН-3.5), намазными (НКБН-3.5) и прессованными (2КНП-24, 2КНП-20, 3ШКНП-10М-05, 2КНБ-2).

При циклировании использовалось зарядное устройство, способное устанавливать ряд фиксированных значений напряжений 1.45, 1.67, 1.87, 2.2 В и позволяющее работать постоянно с токами до 150 А и кратковременно с токами до 500 А, а также зарядное устройство UCSE-100М.

Зарядное устройство подключалось к блоку параллельно соединенных десяти аккумуляторов в жёсткой металлической стяжке. Параллельное соединение аккумуляторов осуществлялось с помощью двух мощных металлических шин, к которым отдельно прикручивались положительные и отрицательные клеммы аккумуляторов. Параллельное соединение позволяло получить больший объём статистического материала за меньший промежуток времени.

Для того чтобы тепловой разгон, возникший в одном аккумуляторе, не влиял на вероятность возникновения теплового разгона в соседних аккумуляторах,

муляторах (за счёт их дополнительного разогрева), между аккумуляторами в металлической стяжке вставлялись теплоизолирующие деревянные прокладки толщиной два сантиметра.

Аккумуляторы заряжались последовательно при постоянных напряжениях: 1.45, 1.67, 1.87, 2.2 В. Заряд проводился в течение десяти часов. Разряд выполнялся согласно руководству по эксплуатации конкретной батареи (табл. 1).

Перед изменением зарядного напряжения, чтобы исключить взаимное влияние одного исследуемого зарядно-разрядного цикла на другой (через всевозможные остаточные явления, эффект «памяти» и т.д.), проводились от одного до трёх контрольно-тренировочных циклов. Ёмкость аккумулятора, полученная после каждого контрольно-тренировочного цикла, сравнивалась с первоначальной ёмкостью. Если полученная ёмкость

отличалась более, чем на 10 %, выполнялись дополнительные контрольно-тренировочные циклы. Тем самым обеспечивались одинаковые начальные условия для всех исследуемых зарядно-разрядных циклов.

В блок устанавливались аккумуляторы с одним и тем же сроком эксплуатации. Так как в предыдущих исследованиях [3] было показано, что вероятность теплового разгона возрастает с увеличением срока эксплуатации, то в экспериментах использовались аккумуляторы со сроком эксплуатации, по крайней мере, в два раза большим, чем их гарантийный срок эксплуатации, что должно было бы способствовать возникновению процесса теплового разгона.

Результаты циклирования аккумуляторов представлены в сводной табл. 2.

Таблица 1

Режимы циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Заряд		Разряд		Контрольно-тренировочный заряд	
	Напряжение, В	Время, ч	Ток, А	Конечное 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 (1 ступ.); 0.5 (2 ступ.)	3.5 (1 ступ.); 3.5 (2 ступ.)
НКБ-32			4	1	8	6
НКБ-15			2	1	3.8	6
КНП-24			2	1	5 (1 ступ.); 2.5 (2 ступ.)	4 (1 ступ.); 6 (2 ступ.)
КНП-20			2	1	5 (1 ступ.); 2.5 (2 ступ.)	4 (1 ступ.); 6 (2 ступ.)
ШКНП-10М-05			1	1	1	15
КНБ-2			0.1	1	0.4	10

Таблица 2

Результаты циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Количество используемых аккумуляторов	Количество зарядно-разрядных циклов	Количество тепловых разгонов	Гарантийный срок службы аккумулятора, лет (циклы)	Срок службы аккумуляторов пошедших на ТР, лет	Напряжение заряда при ТР, В
НКБН-25-У3	10	640	2	3 (500)	6.5; 7	1.87; 2.20
НКБН-40-У3	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)	–	–

## ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, из 640 выполненных зарядно-разрядных циклов для каждого типа аккумуляторов в жёстких условиях заряда, т.е. при больших зарядных напряжениях, тепловой разгон наблюдался только в двух случаях для аккумуляторов НКБН-25-У3, в двух случаях для аккумуляторов НКБН-40-У3 и по одному случаю для аккумуляторов 2НКБ-32 и 2НКБ-15. Таким образом, можно утверждать, что тепловой разгон – довольно редкое явление.

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 выводы [3], согласно которым вероятность появления теплового разгона увеличивается с ростом срока эксплуатации батарей.

Во всех случаях наблюдения теплового разгона заряд аккумуляторов выполнялся при напряжениях 1.87 и 2.20 В, что значительно превышает среднее напряжение эксплуатации данных аккумуляторов на объекте в буферном режиме (1.35–1.50 В). Таким образом, можно сделать вывод, что вероятность теплового разгона повышается с ростом напряжения заряда аккумуляторов.

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

В работах [5, 6] 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 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 [1, 2] или предлагаемому в работах [3–7].

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 обёрнута щёлочестойкой 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 замедляется [2 с. 460]. Даже если дендрит прорастёт 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 проведённых экспериментальных исследований, что в аккумуляторах с прессованными электродами невозможен тепловой разгон, конечно, нельзя, так как исследование четырёх типов аккумуляторов не даёт 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 частности, анализ эксплуатации шахтёрских аккумуляторов на шахтах Донбасса на протяжении более 30 лет показал, что основной причиной выхода из строя аккумуляторов 3ШКНП-10М-05 является отслаивание активной массы от внутренней токоотводящей сетки на ОНЭ. Отслаивание происходит вследствие перезаряда аккумуляторов в течение длительного срока. Выделяющийся при перезаряде газ (прежде всего, на токоотводящей сетке из-за её высокой проводимости) постепенно отрывает активную массу. Длительный перезаряд происходит, например, если шахтёр не вышел на работу в свою смену, в этом случае аккумулятор стоит на зарядном стенде не 16 часов, как положено по инструкции, а в три раза больше. Следовательно, длительный перезаряд в данных аккумуляторах приводит, прежде всего, не к тепловому разгону, а к отслаиванию активной массы электродов. В аккумуляторах с металлокерамическими электродами таких явлений быть не может. Таким образом, отслаивание активной массы в аккумуляторах с намазными и прессованными электродами (которое происходит с большей вероятностью, чем тепловой разгон), возможно, не позволяет развиться процессу теплового разгона и тем самым снижает вероятность теплового разгона в данных аккумуляторах.

Проведённые экспериментальные исследования однозначно показывают, что тепловой разгон в аккумуляторах с прессованными электродами или невозможен или вероятность его намного ниже, чем в аккумуляторах с металлокерамическими электродами. Хотя нельзя однозначно утверждать,

что причиной отсутствия теплового разгона в этих аккумуляторах является толщина сепаратора, поскольку 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.

В экспериментах не пошли на тепловой разгон и аккумуляторы малой ёмкости – 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 больший локальный ток и, следовательно, сильнее локально разогреть этот участок электрода, чем в аккумуляторах малой ёмкости. Оба эти фактора, несомненно, способствуют началу процесса теплового разгона.

Тем не менее, однозначно утверждать на основании проделанных экспериментальных ис-

следований, что в аккумуляторах малой ёмкости невозможен тепловой разгон, конечно, нельзя. Хотя, в частности, аккумуляторы НКБН-6 имеют те же самые электроды, но меньшего размера, чем аккумуляторы НКБН-25-УЗ, НКБН-40-УЗ, тем не менее, ни одного случая теплового разгона в данных аккумуляторах мы не обнаружили – ни в наших экспериментах, ни на реальных объектах.

## ВЫВОД

Полученные результаты показывают, что вероятность теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими оксидно-никелевыми электродами уменьшается с уменьшением ёмкости аккумуляторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo Y. Thermal Runaway. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier, 2009.
2. Коровин Н. В., Скундин А. М. Химические источники тока : справочник. М. : Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003.
3. Галушкина Н. Н., Галушкин Н. Е., Галушкин Д. Н. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 1. С. 40–42.
4. Галушкина Н. Н., Галушкин Д. Н. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 3. С. 206–208.
5. Галушкин Д. Н., Галушкина Н. Н. // Электрохим. энергетика. 2006. Т. 6, № 2. С. 76–78.
6. Галушкин Д. Н. // Электрохим. энергетика. 2007. Т. 7, № 3. С. 128–131.
7. Галушкин Д. Н., Язвинская Н. Н. // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 4. С. 241–246.