

УДК 541.136.5

**ТЕПЛОВОЙ РАЗГОН В НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ****<sup>1</sup>Галушкин Д.Н., <sup>2</sup>Галушкин Н.Е., <sup>1</sup>Язвинская Н.Н.**<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса»,  
Шахты, e-mail:dmitri\_gl@mail.ru;<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Новошахтинский филиал Южного федерального университета», Новошахтинск

Проведено исследование возможности теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах 2НКБ-32, 2НКБ-15, НКГ-30СА, НКГ-10Д. С этой целью аккумуляторы циклировались в жестких условиях. Заряд аккумуляторов выполнялся при постоянных напряжениях 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 В. Разряд выполнялся током в соответствии с инструкцией по эксплуатации данных аккумуляторов до напряжения 1 В. Для каждого типа аккумуляторов было выполнено по 640 зарядно-разрядных циклов. Во всех случаях наблюдения теплового разгона заряд аккумуляторов выполнялся при напряжении 2,2 В, что значительно превышает среднее напряжение эксплуатации данных аккумуляторов на объекте 1,35–1,5 В, т.е. данные результаты показывают, что вероятность появления теплового разгона увеличивается с ростом напряжения заряда. Кроме того, во всех случаях теплового разгона аккумуляторы имели сроки эксплуатации больше пяти лет при гарантийном сроке службы в три года, т.е. данные результаты показывают, что вероятность появления теплового разгона увеличивается с ростом срока эксплуатации батарей. В результате теплового разгона из никель-кадмиевых аккумуляторов выделялось большое количество водорода, примерно  $10 \text{ л}(\text{А}\cdot\text{ч})^{-1}$  для негерметичных аккумуляторов и  $1,3 \text{ л}(\text{А}\cdot\text{ч})^{-1}$  для герметичных аккумуляторов.

**Ключевые слова:** аккумулятор, никель-кадмиевый, тепловой разгон, накопление водорода**THERMAL RUNAWAY IN NICKEL-CADMIUM ACCUMULATORS****<sup>1</sup>Galushkin D.N., <sup>2</sup>Galushkin N.E., <sup>1</sup>Yazvinskaya N.N.**<sup>1</sup>South-Russia State University of Economics and Services, Shakhty, e-mail:dmitri\_gl@mail.ru;<sup>2</sup>Novoshakhtinsk Branch of Southern Federal University, Novoshakhtinsk

A study was performed on possibility of thermal runaway in 2NKB-32, 2NKB-15, NKG-30CA NKG-10D nickel-cadmium batteries. With the above purpose the batteries were cyclically charged/discharged under severe conditions. The batteries were charged at constant voltages of 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 V. The batteries were discharged by the current, in accordance with the operating manual for the batteries, up to the voltage of 1 V. For each battery type there were 640 charging/discharging cycles performed. In all cases of thermal runaway observance charging of batteries was performed at voltage 2,2 V, which greatly exceeds average field operating voltage of the above batteries 1,35–1,5 V, i.e. the given results demonstrate, that probability of thermal runaway occurrence grows with the growth of charging voltage. Besides in all cases of thermal runaway the batteries had the service life exceeding five years, when the guaranteed service life of the batteries was three years, i.e. the above results demonstrate, that probability of thermal runaway grows with the growth of batteries' lifespan. In the result of thermal runaway a big amount of hydrogen evolved in nickel-cadmium batteries: approximately  $10 \text{ l}(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$  for vented batteries, and  $1,3 \text{ l}(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$  for sealed batteries.

**Keywords:** accumulator, nickel-cadmium, thermal runaway, hydrogen accumulation

Тепловой разгон – явление, свойственное аккумуляторам различных электрохимических систем. Анализ литературных источников показывает, что тепловой разгон встречается в аккумуляторах следующих типов: никель-кадмиевых [1, 6, 7]; свинцово-кислотных [8, 9]; литиевых (литий-ионных, литий-полимерных) [2, 10]; металлогидридных (металло-водородных) [4, 5].

Аккумуляторы, в которых наблюдается тепловой разгон, в настоящее время устанавливаются во многих приборах бытового и специального назначения: мобильные телефоны, компьютеры, самолеты, резервные источники коммуникационных сетей и т.д. Тепловой разгон в данных приборах и системах неминуемо приведет 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.

Однако до сих пор далеко неясны 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.

### Экспериментальная часть

Для экспериментальных исследований выбраны аккумуляторы с плотно упакованными металлокерамическими электродами (герметичные и негерметичные): 2НКБ-32, 2НКБ-15, НКГ-30СА, НКГ-10Д.

Зарядное устройство представляет собой понижающий трансформатор с диодным мостом. Трансформатор на выходе вторичной обмотки под нагрузкой обеспечивает одно из ряда фиксированных значений переменных напряжений: 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 В. Зарядное устройство позволяет работать постоянно с токами до 150 А и кратковременно – до 500 А.

Зарядное устройство подключается к блоку параллельно соединенных, как правило, десяти аккумуляторов в жесткой металлической стяжке. Параллельное соединение аккумуляторов осуществляется с помощью двух толстых металлических шин, к которым отдельно прикручиваются положительные и отрицательные клеммы аккумуляторов. Параллельное соединение аккумуляторов позволяет одновременно циклировать около десяти аккумуляторов, что

резко сокращает 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 ними в металлической стяжке вставлялись теплоизолирующие деревянные прокладки толщиной два сантиметра.

Аккумуляторы заряжались при постоянных напряжениях согласно табл. 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 заряжался отдельно, чтобы исключить эффект разбалансировки аккумуляторов.

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 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.

Таблица 1

Режимы циклирования аккумуляторов

Тип аккумулятора		НКБ-32	НКБ-15	НКГ-30СА	НКГ-10Д
Заряд	Напряжение, В	1,45; 1,67; 1,87; 2,2			
	Время, ч	10			
Разряд	Ток, А	4	2	6	1
	Конечное напряжение, В	1	1	1	1
Контрольно-тренировочный заряд	Ток, А	8	3,8	3	11
	Время, ч	6	6	15	15

В герметичных аккумуляторах перед циклированием в крышке делалось отверстие, в которое вставлялась резиновая пробка с трубкой для отвода газа в эластичную емкость объемом 1060 л. В негерметичных

аккумуляторах трубка надевалась на полый штуцер, вкрученный в стандартное отверстие для отвода газа. Результаты циклирования аккумуляторов 2НКБ-32, 2НКБ-15, НКГ-30СА, НКГ-10Д представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	НКБ-32	НКБ-15	НКГ-30СА	НКГ-10Д
Количество используемых аккумуляторов	5	5	10	10
Количество зарядно-разрядных циклов	640	640	640	640
Количество тепловых разгонов	1	1	1	0
Срок службы аккумулятора с тепловым разгоном, лет	7,5	6,7	5,8	-
Напряжение заряда при тепловом разгоне, В	2.2	2.2	2.2	-

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

Проанализировав данные из табл. 2, можно сделать ряд утверждений. Во-первых, из 640 выполненных зарядно-разрядных циклов для каждого типа аккумуляторов тепловой разгон наблюдался только по одному разу для аккумуляторов 2НКБ-32, 2НКБ-15, НКГ-30СА. Следовательно, тепловой разгон – довольно редкое явление. Во-вторых, во всех случаях наблюдения теплового разгона заряд аккумуляторов выполнялся при напряжении 2,2 В, что значительно превышает среднее напряжение эксплуатации данных аккумуляторов на объекте 1,35–1,5 В. Таким образом, можно утверждать, что вероятность теплового разгона повышается с ростом напряжения заряда аккумуляторов. В-третьих, тепловой разгон – это случайное явление. 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 (т.е. вести заряд при больших напряжениях заряда). По всей вероятности тепловой разгон как случайное явление сильно зависит от особенностей каждого аккумулятора и всей истории его эксплуатации.

В экспериментах не пошел на тепловой разгон аккумулятор малой емкости НКГ-10Д.

По всей вероятности, это общее явление для всех никель-кадмиевых аккумуляторов малой емкости. 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 и ранее произведенные показывают, что вероятность теплового разгона уменьшается с уменьшением емкости аккумулятора.

Наш многолетний опыт циклирования аккумуляторов, а также анализ эксплуатации аккумуляторов различных типов на реальных объектах показывает, что тепловой разгон никогда не возникает в новых аккумуляторах или в аккумуляторах с небольшим сроком эксплуатации. Обычно тепловой разгон возникает в аккумуляторах со сроком эксплуатации, значительно превышающим гарантийный срок их работы. В данных экспериментах во всех случаях теплового разгона аккумуляторы имели сроки эксплуатации больше пяти лет при гарантийном сроке службы в три года, т.е. данные экспериментальные результаты непосредственно показывают, что вероятность появления теплового разгона увеличивается с ростом срока эксплуатации аккумуляторов.

Состав газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона, представлен в табл. 3.

**Таблица 3**

Состав газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона

Тип аккумулятора	Общее количество газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона, л	Количество выделившегося пара, л	Оставшийся газ, л
НКБ-32	410	70	340
НКБ-15	205	31	174
НКГ-30СА	57	18	39

**Примечание.** Точность измерения объемов не ниже 5%.

Общее количество газовой смеси определяется по первоначальному объему выделившегося газа. Затем эластичный накопитель газовой смеси охлаждается до комнатной температуры. Далее производится повторное определение объема выделившегося газа. Разность этих объемов дает объем выделившегося пара.

Таким образом, в результате теплового разгона происходит очень интенсивное, продолжающееся в течение 2–4 минут, выделение газа и пара из аккумуляторов. Температура выделившейся парогазовой смеси не ниже 300°C.

Анализ выделившегося газа выполнен с помощью объемно-оптического газоанализатора ООГ-2М. Данный прибор спосо-

бен определять процентный состав газовой смеси, состоящей из углекислого газа, кислорода, оксида углерода, водорода и метана. Причем углекислый газ, кислород и оксид углерода определяется газо-объемным

методом, а метан и водород – оптическим с помощью встроенного интерферометра.

Результаты анализа газовых смесей, полученных из различных аккумуляторов после теплового разгона, представлены в табл. 4.

**Таблица 4**

Состав газовых смесей после теплового разгона

Тип аккумуляторов	Концентрация, %		
	Водорода	Кислорода	Прочих газов
НКБ-32	94,5	4,8	0,8
НКБН-15	93	6,3	0,7
НКГ-30СА	96,5	3,1	0,4

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. 4 составляет 0,3–0,5%.

Таким образом, в результате теплового разгона из никель-кадмиевых аккумуляторов выделяется большое количество водорода, примерно 10 л(А·ч)<sup>-1</sup> для негерметичных аккумуляторов и 1,3 л(А·ч)<sup>-1</sup> для герметичных аккумуляторов.

Данная гипотеза объясняет также и тот факт, что из герметичных аккумуляторов в результате теплового разгона выделяется значительно меньше водорода. Дело в том, что в герметичных аккумуляторах электролит не доливадается в процессе их эксплуатации, следовательно, в электродах данных аккумуляторов может накопиться водорода не больше, чем его содержится в электролите. Рассмотрим для примера аккумулятор НКГ-30СА. В герметичных аккумуляторах содержится от 2 до 4 см<sup>3</sup>/(А·ч) электролита [3] стр. 448, то есть для данного аккумулятора от 60 до 120 мл. По нашим данным в этом аккумуляторе 90–100 мл электролита. Следовательно, при разложении всего электролита можно получить не более 120 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-30СА могло накопиться значительно меньше водорода, чем 120 литров, что и наблюдается в экспериментах.

**Список литературы**

1. Березкин И. Аккумуляторные батареи на основе NiCd и NiMH элементов для малогабаритной отечественной электронной аппаратуры // Электронные компоненты. – 2000. – № 4. – С. 64–67.
2. Влияние режима эксплуатации на стабильность характеристик герметичных НК аккумуляторов: сб. работ по ХИТ. – Л.: Энергия, 1989. – 190 с.
3. Галушкин Д.Н., Галушкина Н.Н. Исследование процесса теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5, № 1. – С. 40–42.
4. Коровин Н.В. Никель-металлогидридные аккумуляторы // Электронные компоненты. – 2002. – № 4. – С. 99–103.
5. Коровин Н.В. Химические источники тока справочник. – М.: МЭИ, 2003. – 560 с.
6. Alvin J. Salkind, Joseph C. Duddy The Thermal Runaway Condition in Nickel-Cadmium Cells and Performance Characteristics

of Sealed Light Weight Cells // Journal of the Electrochemical Society. – 1962. – Vol. 109. № 5 May. – P. 360–364.

7. Bindra Ashok New self-extinguishing electrolyte should lead to non-flammable lithium-ion battery // Electronic Design. – 1998. – Vol. 46. – Is.12. – P. 31.
8. Robinson R.S., Tarascon J.M. // Journal of Power Sources. – 1994. – Vol. 48. – Is. 3. 19 March – P. 277–284.
9. Takahisa Ohsaki, Takashi Kishi, Takashi Kuboki, Norio Takami, Nao Shimura, Yuichi Sato, Masahiro Sekino, Asako Satoh Overcharge reaction of lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. – 2005. – Vol. 146. – Is.1/2. – P. 97–100.
10. Wickham R.L. Thermal runaway // Wireless Review. 1998. – Vol. 15. – № 19. – P. 3–8.

**References**

1. Berezkin I. Akkumuljatornye batarei na osnove NiCd i NiMH ehlementov dlja malo-gabaritnojj otechestvennojj ehlektronnojj apparatury // Ehlektronnye komponenty. 2000. no. 4. pp. 64–67.
2. Vlijanie rezhima ehkspluatatsii na stabilnost kharakteristik germetichnykh NK ak-kumuljatorov: sb. rabot po KHIT. L.: Ehnergija, 1989. 190 p.
3. Galushkin D.N., Galushkina N.N. Issledovanie processa teplovogo razgona v ni-kel'-kadmievyykh akkumuljatorakh // Ehlektrokhimicheskaja ehnergetika. 2005. T. 5. no. 1. pp. 40–42.
4. Korovin N.V. Nikel-metallogidridnye akkumuljatory // Ehlektronnye komponenty. 2002. no. 4. pp. 99–103.
5. Korovin N.V. Khimicheskie istochniki toka spravochnik. M.: MEI. 2003. 560 p.
6. Alvin J. Salkind, Joseph C. Duddy The Thermal Runaway Condition in Nickel-Cadmium Cells and Performance Characteristics of Sealed Light Weight Cells //Journal of the Electrochemical Society. Vol. 109. no. 5 May 1962. pp. 360–364.
7. Bindra Ashok New self-extinguishing electrolyte should lead to non-flammable lithium-ion battery // Electronic Design. 1998. Vol. 46. Is.12. pp. 31.
8. Robinson R.S., Tarascon J.M. // Journal of Power Sources. Vol. 48. Is. 3. 19 March 1994. pp. 277–284.
9. Takahisa Ohsaki, Takashi Kishi, Takashi Kuboki, Norio Takami, Nao Shimura, Yuichi Sato, Masahiro Sekino, Asako Satoh Overcharge reaction of lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. 2005. Vol. 146. Is.1/2. pp. 97–100.
10. Wickham R.L. Thermal runaway // Wireless Review. 1998. Vol. 15. no. 19. pp. 3–8.

**Рецензенты:**

Евстратов В.А., д.т.н., профессор, декан технологического факультета ФГБОУ ВПО «ШИ (Ф) ЮРГТУ (НПИ)» Минобрнауки России, г. Шахты;

Колесниченко И.В. д.т.н., профессор, зам. директора по образовательной деятельности ФГБОУ ВПО «ШИ (Ф) ЮРГТУ (НПИ)» Минобрнауки России, г. Шахты.

Работа поступила в редакцию 17.09.2012.