УДК 541.136

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ ЭЛЕКТРОДОВ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Язвинская Н.Н.

Институт сферы обслуживания и предпринимательства (филиал), ФГБОУ ВПО «Донской государственный технический университет», Шахты, e-mail: dmitri_gl@mail.ru

На экспериментальной установке для исследования процесса газовыделения из электродов аккумуляторов при их нагревании выполнялось термическое разложение оксидно-никелевых и кадмиевых электродов аккумуляторов марки НКБН-25-У3 с металлокерамическими оксидно-никелевыми электродами со сроком эксплуатации 6–7 лет. Нагревание происходило при фиксированных значениях температур: 500, 700, 900, 1100°С для кадмиевых электродов и при температурах: 700, 900, 1000, 1100°С для оксидно-никелевых. Скорость выделения газа определялась по объему выделившегося газа в течение пяти минут. Экспериментально доказано, что в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе их эксплуатации накапливается большое количество водорода. Найдены энергии активации водорода для металлокерамического оксидно-никелевого электрода и намазного кадмиевого электрода на молекулу H_2 равные 0,18 эВ и 0,13 эВ соответственно.

Ключевые слова: аккумулятор, никель-кадмиевый, накопление водорода, тепловой разгон

INVESTIGATION OF THE RATE GAS RELEASE FROM THE ELECTRODES OF NICKEL-CADMIUM ACCUMULATORS AT DIFFERENT TEMPERATURES

Yazvinskaya N.N.

Institute of sphere of service and business (branch) of Don State Technical University, Shakhty, e-mail: dmitri_gl@mail.ru

In the experimental setup for the study of the process of gassing of the electrodes accumulative-ditch when heating is performed thermal decomposition of oxide–nickel and cadmium electric batteries brand НКБН-25-У3 with sintered oxide–nickel electrode in operation for 6–7 years. Heating is at fixed temperatures: 500, 700, 900, 1100°C for cadmium electrodes at temperatures: 700, 900, 1000, 1100°C for oxide–nickel. The release rate of the gas was determined from the volume of gas released within five minutes. It is experimentally proved that in electrodes of nickel-cadmium accumulators having long periods of operation there is a great amount of hydrogen. Are found activation energies of hydrogen for a sintered oxide–nickel electrode and for a pasted cadmium electrode per molecule of H_2 as 0,18 eV and 0,13 eV accordingly.

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

В работах [1–10, 13, 14] было показано, что при эксплуатации никель-кадмиевых аккумуляторов в буферном режиме или их заряде при постоянном напряжении возможно возникновение явления теплового разгона. В этом случае ток заряда в аккумуляторах резко возрастает, а электролит мгновенно вскипает и превращается в пар. Иногда происходит оплавление, обильное дымообразование, разрыв пластмассового корпуса аккумулятора, сопровождающееся вылетанием пробок под действием пара, и даже возгорание. Анализ выделившегося в результате теплового разгона газа показал, что он на 97% состоит из водорода. Например при тепловом разгоне никель-кадмиевого аккумулятора НКБН-25-У3 выделяется примерно 120 литров пара (которое равно объему электролита), 280 литров водорода и 8 литров кислорода. Таким образом, тепловой разгон не может быть связан только с ускорением известных электрохимических реакций (заряда аккумуляторов и разложения электролита), как считают в классическом механизме теплового разгона [15]. Так как при разложении электролита соотношение водорода к кислороду должно быть 2:1.

В работе [13] экспериментально было доказано, что тепловой разгон связан с протеканием новой мощной экзотермической реакции рекомбинации атомарного водорода.

В работах [11, 12] термическое разложение электродов показало, что водород накапливается в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе их эксплуатации в больших количествах. Так аккумуляторы марки НКБН-25-У3 со сроком эксплуатации более 5 лет содержат около 800 литров водорода [11]. Удельная емкость оксидно-никелевого электрода, как накопителя водорода, была оценена как 13,4 wt% и 400 $kg \cdot m^{-3}$ [11]. Этот результат превышает ранее полученные результаты (традиционными методами) для гидрида никеля в 10 раз, а для любых обратимых металогидридов, включая гидриды магния и комплексные гидриды, в 2 раза [8].

Аккумуляторы, в которых наблюдается явление теплового разгона, используются в различных технических устройствах как бытового, так и специального назначения: компьютеры, телекоммуникационные сети, самолеты и т.д.

Ввиду того, что тепловой разгон происходит самопроизвольно и в настоящее время по малопонятным причинам, то не исключено его возникновение во время полета. Самолет сам по себе является средством повышенной опасности, а возникновение такого неуправляемого бурного 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.

Данное явление имеет большой и чисто теоретический интерес. Пожалуй, тепловой разгон – единственное самоускоряющееся явление в аккумуляторах, происходящее столь бурно и независимо от эксплуатирующего батарею персонала, сопровождаемое множеством визуальных и тепловых эффектов и практически не поддающееся управлению.

В данной работе исследована скорость выделения водорода из электродов при различных температурах, а также оценена энергия активации водорода.

Материалы и методы исследования

Для исследования выбраны никель-кадмиевые аккумуляторы НКБН-25-У3 с металлокерамическими оксидно-никелевыми электродами.

Экспериментальная установка для исследования процесса газовыделения из электродов аккумуляторов при их нагревании подробно описана в работах [11, 12]. Она представляет собой металлическую термокамеру длиной 1,8 м и диаметром 2,5 см, запаянный конец которой помещался в муфельную печь, а через другой производился отвод 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». Для уменьшения теплообмена в термокамере выше патрона вставлялась круглая пористая керамическая пробка длиной 20 см.

Для исследования выбраны аккумуляторы со сроком эксплуатации 6–7 лет, оксидно-никелевые и кадмиевые электроды которых последовательно, термически разлагались в установке, описанной выше. Кадмиевые электроды при температурах: 500, 700, 900, 1100 °C. Оксидно-никелевые при температурах: 700, 900, 1000, 1100 °C.

Температуры разложения электродов были выбраны из следующих соображений. В предварительных опытах было установлено, что начало заметного газовыделения начинается с 340 °C для кадмиевого электрода и с 660 °C для оксидно-никелевого. Существенное выделение газа для оксидно-никелевого и кадмиевого электродов начинается при температурах более 700 °C.

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 рисунке. Из графиков рисунка видно, что процесс газовыделения при термическом разложении электродов происходит в среднем для оксидно-никелевого металлокерамического электрода за 140 часов, а для кадмиевого намазного электрода – за 78 часов. Скорость газовыделения экспоненциально уменьшается во времени. 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 до 4 мл/г. Процесс термического разложения прекращался, когда суточное выделение газа оставалось менее 4 мл/г.

Анализ газа был выполнен с помощью объемно-оптического газоанализатора ООГ-2М. Проведенный анализ показал, что выделенный в результате термического разложения электродов газ полностью состоит из водорода.

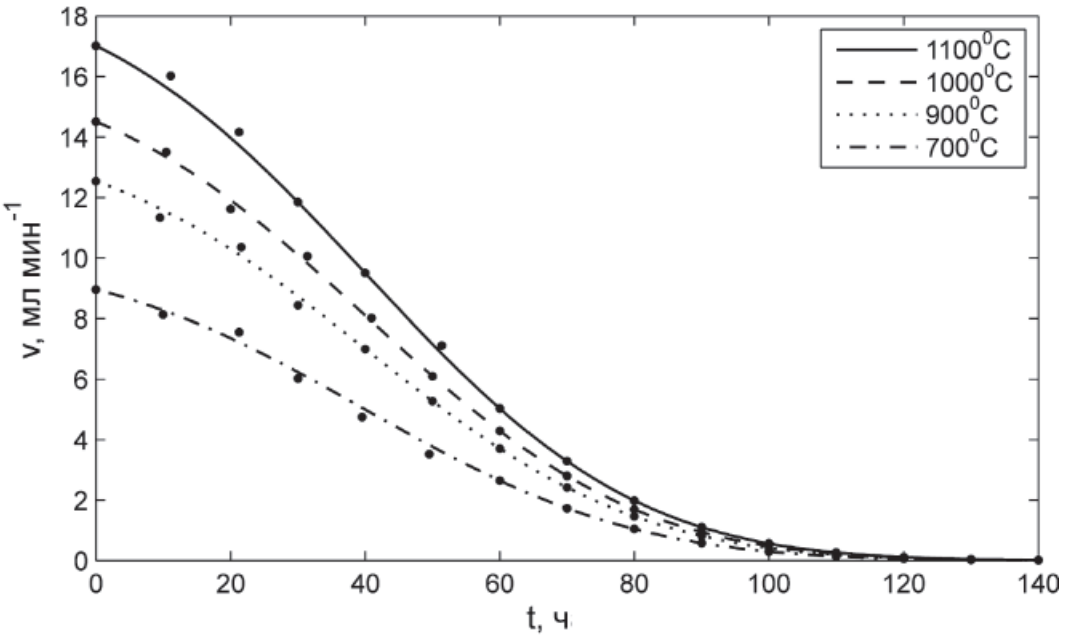
Интересно отметить, что в результате разложения электролита выделяется водород и кислород. Однако, как показывают экспериментальные исследования [11, 12], в электродах накапливается только водород, а кислород выходит из аккумулятора. Это связано с тем, что водород обладает очень высокой диффузионной проницаемостью. Коэффициент диффузии атомов водорода в металлах во много раз больше коэффициента диффузии любых других атомов, включая и атомы кислорода. Например, при температуре 20 °C коэффициент диффузии водорода в никеле примерно в 10^{10} раз больше, чем коэффициент диффузии азота или кислорода [8].

Точность измерения общего объема выделенного водорода примерно 200 мл. Дело в том, что в начальный момент при нагревании электродов в термокамере в приемник газа 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 газа. В связи с этим сложно установить момент поступления газа, выделившегося из электродов, в приемник. Поэтому была выполнена серия экспериментов по нагреванию пустой термокамеры до различных значений температур. При нагревании пустой термокамеры до температуры 800 °C, как правило, в приемник поступало около 200 мл воздуха.

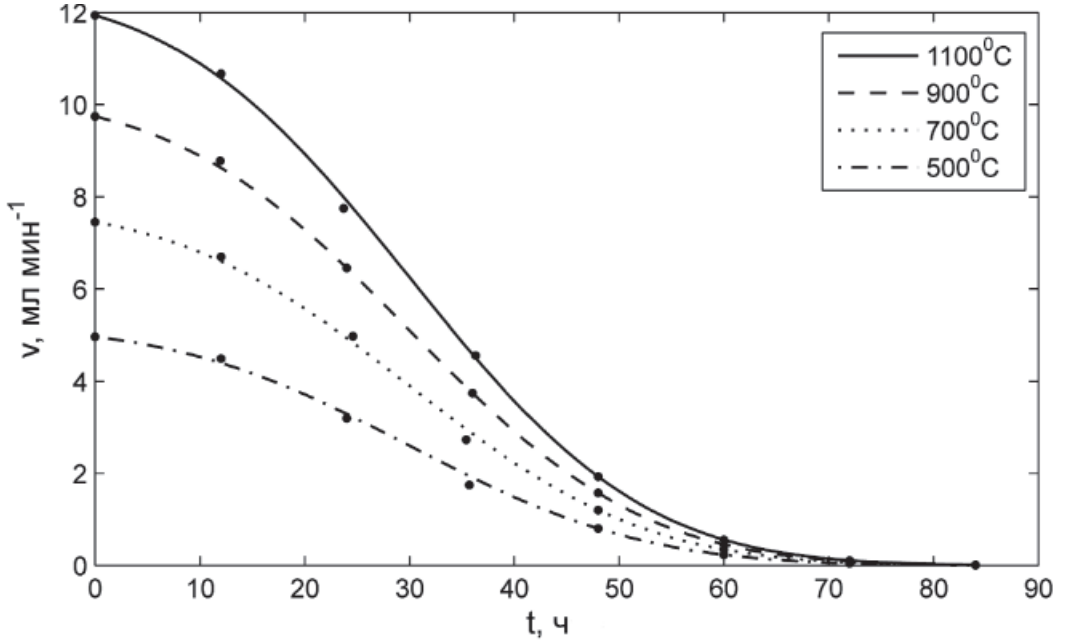
С ростом температуры разложения скорость газовыделения возрастает (рисунок). То есть чем выше температура, тем, как правило, и выше скорость газовыделения во все моменты времени разложения электродов.

Результаты исследования и их обсуждение

Из сказанного следует, что чем выше температура, тем больше можно извлечь водорода из электродов. К этому выводу можно также прийти, вычислив площади под каждой кривой рисунка, которые равны объемам выделившегося газа в результате термического разложения электродов. Однако при температурах выше 1100 °C объем выделенного водорода уже практически не растет.



а



б

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

Этот результат можно объяснить, предположив, что водород в электродах находится за некоторым потенциальным барьером (в связанном состоянии). Тогда, согласно распределению Больцмана, чем выше температура, тем большее число молекул водорода способно преодолеть этот барьер. Однако при температурах выше 1100 °C уже весь накопленный водород выходит из электродов. Данный факт очень важен для понимания формы, в которой находится водород в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов.

Из рисунка можно найти энергию активации водорода E, используя значения скорости десорбции водорода в начальный момент времени и соотношение Аррениуса

$$v = A \cdot \exp(-E/RT) \text{ [8].}$$

Таким образом, вычисленные энергии активации на молекулу H_2 для оксидно-никелевого и кадмиевого электродов будут 0,18 и 0,13 эВ соответственно. Данные значения указывают на то, что водород довольно крепко связан внутри металлических матриц электродов аккумуляторов НКБН-25-У3.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-4969.2016.8.

Список литературы

1. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н., Галушкина И.А. Возможность теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах фирмы SAFT // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2014. – № 3 (178). – С. 87–90.

2. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н., Попов В.П. Исследование влияния напряжения заряда на вероятность возникновения теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11(6). – С. 1225–1228.

3. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Исследование причин теплового разгона в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12. – № 4. – С. 208–211.

4. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Исследование накопления водорода в никель-железных аккумуляторах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2014. – № 6 (181). – С. 96–99.

5. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими и прессованными электродами // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12. – № 1. – С. 42–45.

6. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкина И.А. Тепловой разгон в щелочных аккумуляторах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2013. – № 6 (175). – С. 62–65.

7. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2013. – № 2 (171). – С. 75–78.

8. Broom D.P. Hydrogen storage materials the characterisation of their storage properties. – London: Springer-Verlag. – 2011. – 258 p.

9. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Causes Analysis of Thermal Runaway in Nickel-Cadmium Accumulators // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – Vol. 161. – № 9. – A1360-A1363.

10. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Probability Investigation of Thermal Runaway in Nickel-Cadmium Batteries with Sintered, Pasted and Pressed Electrodes // International Journal of Electrochemical Science. – 2015. – Vol. 10. – № 8. – P. 6645–6650.

11. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Ni-Cd batteries as hydrogen storage units of high-capacity // ECS Electrochemistry Letters. – 2013. – Vol. 2. – № 1. – P. A1-A2.

12. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Oxide-nickel electrodes as hydrogen storage units of high-capacity // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – № 33. – P. 18962–18965.

13. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Study of Thermal Runaway Electrochemical Reactions in Alkaline Batteries // Journal of the Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162. – № 10. – P. A2044–A2050.

14. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. The mechanism of thermal runaway in alkaline batteries // Journal of The Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162. – № 4. – P. A749–A753.

15. Guo, Y. in Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol. 4, Garche J., Editor, Amsterdam: Elsevier. – 2009. – P. 241.

References

1. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Vozmozhnost teplovogo razgona v nikel-kadmievyih akkumulyatorah firmyi Saft // Izvestiya vyisshih uchebnyih zave-deniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Tehnicheskie nauki. 2014. no. 3 (178). pp. 87–90.

2. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Popov V.P. Issledovanie vliyaniya na-pryazheniya zaryada na veroyatnost vozniknoveniya teplovogo razgona v nikel-kadmievyih akkumulyatorah // Fundamentalnyie issledovaniya. 2014. 11(6). pp. 1225–1228.

3. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Issledovanie prichin teplovogo razgo-na v germetichnyh nikel-kadmievyh akkumuljatorah // Jelektrohimicheskaja jenergetika. 2012. T. 12. no. 4. pp. 208–211.

4. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Issledovanie nakoplenija vodoroda v ni-kel-zheleznyh akkumuljatorah // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Serija: Tehnicheskie nauki. 2014. no. 6 (181). pp. 96–99.

5. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Teplovoj razgon v nikel-kadmievyh akkumuljatorah s metallokeramicheskimi i pressovannymi jelektrodami // Jelektrohimicheskaja jenergetika. 2012. T. 12. no. 1. pp. 42–45.

6. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkina I.A. Teplovoj razgon v shhelochnyh akkumulja-torah // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Serija: Tehniche-skie nauki. 2013. no. 6 (175). pp. 62–65.

7. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Teplovoj razgon v nikel-kadmievyh ak-kumuljatorah // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Serija: Tehnicheskie nauki. 2013. no. 2 (171). pp. 75–78.

8. Broom D.P. Hydrogen storage materials the characterisation of their storage properties. London: Springer-Verlag. 2011. 258 p.

9. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Causes Analysis of Thermal Runaway in Nickel-Cadmium Accumulators // Journal of The Electrochemical Society. 2014. Vol. 161. no. 9. A1360-A1363.

10. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Probability Investigation of Thermal Runaway in Nickel-Cadmium Batteries with Sintered, Pasted and Pressed Electrodes // International Journal of Electrochemical Science. 2015. Vol. 10. no. 8. pp. 6645–6650.

11. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Ni-Cd batteries as hydrogen storage units of high-capacity // ECS Electrochemistry Letters. 2013. Vol. 2. no. 1. pp. A1–A2.

12. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A, Oxide-nickel electrodes as hydrogen storage units of high-capacity // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. V. 39. no. 33. pp. 18962–18965.

13. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Study of Thermal Runaway Electrochemical Reactions in Alkaline Batteries // Journal of the Electrochemical Society. 2015. Vol. 162. no. 10. pp. A2044–A2050.

14. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. The mechanism of thermal runaway in alkaline batteries // Journal of The Electrochemical Society. 2015. Vol. 162. no. 4. pp. A749–A753.

15. Guo, Y. in Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol. 4, Garche J., Editor, Amsterdam: Elsevier. 2009. pp. 241.