

УДК 544.643.076.2

СОДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОДАХ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СРОКАХ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ**Язвинская Н.Н.***ФГБОУ ВПО «Институт сферы обслуживания и предпринимательства (филиал) Донского государственного технического университета», Шахты, e-mail: dmitri_gl@mail.ru*

В данном исследовании выполнено термическое разложение электродов аккумуляторов KSL-15 (с металлокерамическими электродами) и KPL-14 (с ламельными электродами) со сроками эксплуатации от 0 до 10 лет. Разложение выполнялось в термокамере при температуре 800 °С. Выделяющийся в результате термического разложения электродов газ собирался в измерительную емкость. Анализ выделившегося из обоих электродов газа показал, что он состоит только из водорода. Количество выделившегося из электродов газа увеличивалось с увеличением срока эксплуатации аккумуляторов до 4–5 лет. После чего количество выделившегося газа оставалось неизменным. Причем в электродах новых никель-кадмиевых аккумуляторов водород отсутствует. Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показывают, что водород накапливается в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе их эксплуатации.

Ключевые слова: накопление водорода, аккумулятор, никель-кадмиевый, тепловой разгон**CONTENT OF HYDROGEN IN THE ELECTRODES OF NICKEL-CADMIUM BATTERIES WITH DIFFERENT TIMING OF THEIR OPERATION****Yazvinskaya N.N.***Institute of sphere of service and business (branch) of Don State Technical University, Shakhty, e-mail: dmitri_gl@mail.ru*

In this study, thermal decomposition of the electrodes of KSL-15 batteries (with sintered electrodes) and KPL-14 (with pocket electrodes) with a service life of from 0 to 10 years is performed. The decomposition was carried out in a heat chamber at a temperature of 800 °C. The gas released as a result of the thermal decomposition of the electrodes was collected in a measuring container. The analysis of the gas released from both electrodes showed that it consists only of hydrogen. The amount of released gas from the electrodes increased with increasing the life of the battery up to 4–5 years. After that, the amount of gas released remained unchanged. Moreover, in the electrodes of new nickel-cadmium batteries is not hydrogen. Thus, the conducted experimental studies show that hydrogen accumulates in the electrodes of nickel-cadmium accumulators during their operation.

Keywords: Hydrogen accumulation, battery, nickel-cadmium, thermal runaway

В аккумуляторах всех электрохимических систем встречается явление теплового разгона [9]. При возникновении явления теплового разгона аккумулятор резко разогревается, а также возможно возгорание корпуса аккумулятора и его взрыв. В этом случае система, содержащая аккумулятор, неминуемо выходит из строя.

Однако в мировой литературе очень мало исследований этого опасного явления, в особенности в щелочных аккумуляторах. Следует отметить, что тепловой разгон в литий-ионных аккумуляторах исследуется довольно интенсивно [10]. Значительно хуже исследуется тепловой разгон в свинцово-кислотных аккумуляторах [12].

Щелочные аккумуляторы устанавливаются во многие системы повышенной опасности: самолеты, железнодорожный транспорт и т.д. По нашему мнению, отсутствие исследований теплового разгона в щелочных аккумуляторах можно объяснить следующими причинами. Во-первых, явление теплового разгона очень редкое. Оно не

представляет ежедневную опасность для систем, содержащих аккумуляторы. Поэтому изготовители аккумуляторов не вкладывают в исследование этого явления значительных финансовых средств. Во-вторых, механизм теплового разгона кажется многим исследователям очевидным [9]. Однако до сих пор нет ни прямых экспериментальных доказательств этого механизма, ни его искусственного воспроизведения.

В наших более ранних работах [2–6, 13–15] было показано, что тепловой разгон в никель-кадмиевых (НК) аккумуляторах связан с выделением большого количества водорода. В работах [7, 8], используя термическое разложение электродов, было доказано, что еще до теплового разгона, водород присутствует в электродах НК аккумуляторов. В данной работе исследуется количество водорода в электродах НК аккумуляторов в зависимости от срока их эксплуатации.

Теоретически водород может появиться в электродах НК аккумуляторов двумя пу-

тами. Во-первых, вследствие технологических процессов при изготовлении электродов. В этом случае водорода в электродах новых аккумуляторов должно быть столько же или больше, чем в аккумуляторах со значительным сроком эксплуатации. Во-вторых, в процессе работы аккумуляторов. Водород может накапливаться в электродах аккумуляторов вследствие разложения электролита. Например, при эксплуатации аккумулятор KSL-15 заряжается током 3,8 А в течение 6 часов. Поэтому, данный аккумулятор перезаряжается в 1,52 раза по сравнению с его номинальной емкостью. Следовательно, при заряде аккумулятора KSL-15 около 7,8 Ач расходуется на выделение водорода и кислорода вследствие разложения электролита.

Таким образом, расчеты показывают, что водород может накопиться в электродах НК аккумуляторов в процессе их длительной эксплуатации. В этом случае количество водорода в электродах должно зависеть от срока эксплуатации НК аккумуляторов. Цель данной работы состоит в исследовании количества водорода в электродах НК аккумуляторов при различных сроках их эксплуатации.

Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментов были отобраны аккумуляторы KSL-15 (с металлокерамическими электродами) и сроком эксплуатации от 0 до 7,5 лет и аккумуляторы KPL-14 (с ламельными электродами) и сроком эксплуатации от 0 до 10 лет.

Герметическая термокамера для терморазложения электродов представляет собой трубу длиной 1,8 м и диаметром 2 см. Один конец трубы был запаян, а в другой конец вставлялась резиновая пробка с трубкой для отвода газа [6]. Запаянный конец трубы помещался в муфельную печь. Выделяющийся при нагревании в термокамере газ поступал в измерительную емкость, предварительно проходя через стандартный змеевик. Электрод перед терморазложением сначала помещался в картридж, а затем картридж помещался в термокамеру. Это позволяло легко извлекать электрод из термокамеры после терморазложения.

Разложение электродов проходило при температуре 800 °С. Данная температура была выбрана из предварительных экспериментов. Было установлено, что при температурах более 740 °С начинается значительное

выделение газа для обоих электродов. Таким образом, температура 800 °С была выбрана как оптимальная.

Когда суточное выделение газа было менее 100 мл, термическое разложение электрода прекращалось. Например, термическое разложение кадмиевого электрода аккумулятора KSL-15 происходило в среднем 12 дней, а оксидно-никелевого электрода в среднем 14 дней, по 11 часов в сутки. При этом из кадмиевого электрода в первые дни выделялось по 3,5 л водорода, а из оксидно-никелевого электрода по 5,5 л водорода.

Для определения количественного состава выходящего газа использовался газоанализатор ООГ-2М. Результаты проведенных экспериментальных исследований представлены в табл. 1 и 2 для аккумуляторов KSL-15 и KPL-14 соответственно. Термическому разложению подвергался один электрод. При этом он предварительно сворачивался в трубку и помещался в картридж а затем в термокамеру.

При температурном разложении электродов новых аккумуляторов KSL-15 выделяется около 160–190 мл смеси водорода и воздуха. Однако при нагревании пустой термокамеры в измерительную емкость также поступает воздух вследствие его расширения в самой термокамере (примерно 130–170 мл). Таким образом, очень сложно установить момент выделения водорода из электродов и поступления его в измерительную емкость. Поэтому объем газа в 170 мл при первоначальном терморазложении электродов мы удаляли из установки. То есть этот объем определяет точность измерения накопленного в электродах водорода.

Выделившийся в результате терморазложения оксидно-никелевого и кадмиевого электродов газ был проанализирован с помощью газоанализатора ООГ-2М. Анализ показал, что выделившийся газ это только водород. Абсолютная ошибка процентной концентрации 0,3–0,5.

Результаты исследования и их обсуждение

Из табл. 1 и 2 видно, что количество водорода в электродах НК аккумуляторов увеличивается с возрастанием срока их эксплуатации. Однако после пяти лет эксплуатации количество водорода в электродах не увеличивается, т.е. количество водорода в электродах достигает стадии насыщения. Следует отметить, что в электродах новых НК аккумуляторов водород вообще отсутствует. Таким образом, проведенные экспериментальные исследования (табл. 1 и 2) однозначно доказывают, что в процессе эксплуатации НК аккумуляторов в их электродах накапливается водород.

Таблица 1

Среднее количество накопленного водорода в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах аккумуляторов KSL-15 при различных сроках эксплуатации

Номер аккумулятора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Срок службы, лет	Новый	1	1,5	3,5	4	5	5,5	6	7,5
Количество газа, выделившегося из оксидно-никелевого электрода, л	0	13	16,7	26,3	29,9	32	31,5	31,6	31,9
Количество газа, выделившегося из кадмиевого электрода, л	0	11	12,8	16,1	18,7	20	19,5	19,5	19,8

Таблица 2

Среднее количество накопленного водорода в оксидно-никелевом и кадмиевом электродах аккумуляторов KPL-14 при различных сроках эксплуатации

Номер аккумулятора	1	2	3	4	5	6	7	8
Срок службы, лет	Новый	1	2	4,8	6	7	8	10
Количество газа, выделившегося из оксидно-никелевого электрода, л	0	19,9	30,9	37	36,9	37,1	36,8	36,9
Количество газа, выделившегося из кадмиевого электрода, л	0	7,7	17,2	26,1	25,9	26,1	25,8	25,9

Примечание. Относительная ошибка данных в табл. 1 и 2 составляет 5–6%.

В электродах аккумуляторов со сроком эксплуатации более пяти лет накапливается большое количество водорода. Например, в аккумуляторе KSL-15 содержится 5 кадмиевых и 6 оксидно-никелевых электродов. Таким образом, в аккумуляторе KSL-15 (табл. 1) содержится примерно 292 л водорода. В аккумуляторе KPL-14 содержится 4 кадмиевых и 5 оксидно-никелевых электродов. Следовательно, в одном аккумуляторе KPL-14 (табл. 2) содержится примерно 289 л водорода. Данные значения соответствуют значениям, полученным ранее для других видов НК аккумуляторов [6-8].

Расчеты показывают, что это количество водорода НК аккумуляторы вполне могли накопить в процессе эксплуатации. Аккумуляторы KSL-15 при заряде перезаряжаются в 1,52 раза по сравнению с их номинальной емкостью, что необходимо для их полного заряда. Следовательно, при заряде примерно 7,8 А·ч расходуется на выделение водорода и кислорода из-за разложения электролита. Следовательно, при заряде аккумулятора KSL-15 выделяется 3 литра водорода и 1,5 литра кислорода. Поэтому, 292 литра водорода обнаруженные в электродах аккумуляторов KSL-15 при их термическом разложении могут быть получены за 98 циклов заряда-разряда. Однако аккумулятор KSL-15 проходит в двенадцать раз больше циклов заряда-разряда к концу своего срока эксплуатации. Поэтому, аккумулятор KSL-15 может накопить 292 литра водорода.

Аккумулятор KPL-14 заряжается током 2,5А в течение 10 часов. Следовательно, найденное количество водорода, в результате терморазложения электродов (табл. 2), аккумулятор KPL-14 мог бы накопить всего за 67 зарядно-разрядных циклов.

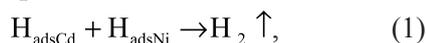
Следует отметить, что при разложении электролита выделяется водород и кислород. Однако эксперименты (табл. 1 и 2) показывают, что кислород не накапливается в электродах, а водород накапливается. Причем в водород накапливается как в оксидно-никелевом, так и в кадмиевом электродах в больших

количествах. Это является следствием того, что водород имеет высокую диффузионную проницаемость. Например, коэффициент диффузии водорода в никеле приблизительно в 10^{10} раз выше, чем коэффициент диффузии кислорода при температуре 20 °С [1]. Таким образом, при разложении электролита на водород и кислород только водород проникает в электроды и накапливается в них, а кислород выходит в атмосферу. В нашей более ранней работе [8] было показано, что в никелевой матрице оксидно-никелевого электрода гравиметрическая емкость водорода может достигать 21 мас.%. Данное значение гравиметрической емкости превышает в три раза все ранее полученные значения, с использованием традиционных методов, для любых обратимых металлгидридов, включая комплексные гидриды и гидриды магния [1, 11].

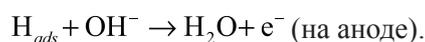
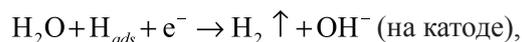
Согласно общепринятому механизму теплового разгона, он происходит по следующему сценарию [9]. В случае длительного перезаряда аккумуляторов при постоянном напряжении или при их работе в буферном режиме происходит их нагрев. Это приводит к уменьшению внутреннего сопротивления аккумуляторов, и, следовательно, будет увеличиваться ток подзаряда, что в свою очередь увеличивает нагрев и т.д. Таким образом, тепловой разгон является результатом положительной обратной связи между током и температурой аккумуляторов во время их заряда при постоянном напряжении.

В наших предыдущих работах [2–6] было показано, что существует множество экспериментальных данных, которые противоречат этому механизму термического разгона. Например согласно общепринятому механизму теплового разгона, он происходит за счет энергии поступающей от зарядного устройства, так как считается, что тепловой разгон связан с ускорением известных электрохимических реакций – заряда аккумуляторов и разложение электролита (так как тепловой разгон происходит при длительном перезаряде аккумулято-

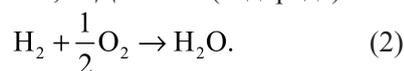
ров). Однако прямые экспериментальные исследования показали, что при тепловом разгоне выделяется примерно в 140 раз больше энергии, чем в это же время аккумулятор получает от зарядного устройства [2]. На основании всех имеющихся экспериментальных данных в работе [3] было доказано, что тепловой разгон связан с мощной экзотермической реакцией, рекомбинации атомарного водорода протекающей внутри аккумулятора



по электрохимическому механизму



Реакция (1) является мощной экзотермической реакцией с выделением 436 кДж/моль (водорода) [1]. Данное тепловыделение больше, чем при реакции горения водорода в кислороде 285,8 кДж/моль (водорода).



Согласно механизму теплового разгона, предложенному в работах [2–6], два процесса накопления постепенно подводят аккумулятор к тепловому разгону. Во-первых, процесс накопления водорода в электродах аккумулятора в процессе их эксплуатации. Во-вторых, накопление дендритов на кадмиевом электроде. Проросший через сепаратор дендрит резко сокращает расстояние между электродами, и, следовательно, в этом месте пропорционально возрастает плотность тока заряда и температура электрода. Это приводит к возрастанию в этом месте мощности электрохимической реакции теплового разгона (1), так как лимитирующей стадией для этой реакции является скорость разложения металлогидридов, которая возрастает пропорционально температуре электрода [3, 4].

Таким образом, выполненные в данной работе экспериментальные исследования показывают, что в НК аккумуляторах как с металлокерамическими электродами, так и с ламельными электродами выполняется одно из необходимых условий для возникновения явления теплового разгона. Однако определение вероятности теплового разгона в аккумуляторах с различными электродами требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

Выводы

При заряде аккумуляторов водород выделяется на кадмиевых электродах. Тем не менее согласно данным экспериментальных исследований (табл. 1 и 2) водород,

накапливаясь как в кадмиевых, так и в оксидно-никелевых электродах. В аккумуляторе KSL-15 плотная упаковка спеченных электродов. Таким образом, водород, выделяясь на кадмиевых электродах, легко может попадать на оксидно-никелевые электроды и накапливаться в них. В аккумуляторах большой емкости ламельные электроды расположены свободно. Однако эксперименты показывают, что водород, выделяясь на кадмиевых электродах, достигает оксидно-никелевых электродов и накапливается в них. Таким образом, и в аккумуляторах со свободным расположением электродов водород накапливается как в кадмиевых так и оксидно-никелевых электродах. Данный факт требует отдельных как экспериментальных, так и теоретических исследований.

Работа выполнена в рамках гранта МК-4969.2016.8.

Список литературы

1. Broom D.P. Hydrogen storage materials the characterisation of their storage properties. – London: Springer-Verlag, 2011.
2. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. The mechanism of thermal runaway in alkaline batteries // J. Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162. – Is. 4. – P. A749–A753.
3. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Study of thermal runaway electrochemical reactions in alkaline batteries // J. Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162. – Is. 10. – P. A2044–A2050.
4. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Causes analysis of thermal runaway in nickel-cadmium accumulators // J. Electrochem. Soc. – 2014. – Vol. 161. – Is. 9 – P. A1360–A1363.
5. 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 // Int. J. Electrochem. Sci. – 2015. – Vol. 10. – P. 6645–6650.
6. Galushkin D.N., Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E. Investigation of the process of thermal runaway in nickel-cadmium accumulators // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 177. – Is. 2. – P. 610–616.
7. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin, D.N. Ni-Cd batteries as hydrogen storage units of highcapacity // ECS Electrochem. Lett. – 2013. – Vol. 2. – Is. 1. – P. A1–A2.
8. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Oxide-nickel electrodes as hydrogen storage units of high-capacity // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – Is. 33. – P. 18962–18965.
9. Guo Y. SAFETY | Thermal Runaway, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – P. 241–253.
10. Lee S.J., Lee C.Y., Chung M.Y., Chen Y.H., Han K.C., Liu C.K., Yu W.C., Chang Y.M. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – Vol. 8. – P. 4131.
11. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – P. 1121.
12. Torabi F., Esfahanian V. // J. Electrochem. Soc. – 2011. – Vol. 158. – P. A850.
13. Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Analysis of thermal runaway aftereffects in nickel-cadmium batteries // Int. J. Electrochem. Sci. – 2016. – Vol. 11. – P. 10287–10295.
14. Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Study of effect of batteries capacity on probability of thermal runaway occurrence // Int. J. Electrochem. Sci. – 2016. – Vol. 11. – P. 8163–8168.
15. Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Probability investigation of thermal runaway in nickel-cadmium batteries with pocket electrodes // Int. J. Electrochem. Sci. – 2016. – Vol. 11. – P. 5850–5854.