



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01M 10/24 (2006.01); H01M 10/28 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017139276, 09.11.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.11.2017

Дата регистрации:
04.07.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.11.2017

(45) Опубликовано: 04.07.2018 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

346527, Ростовская обл., Шахты, ул.
Текстильная, 21, кв. 29, Галушкину Дмитрию
Николаевичу

(72) Автор(ы):

Язвинская Наталья Николаевна (RU),
Галушкин Николай Ефимович (RU),
Галушкин Дмитрий Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Галушкин Дмитрий Николаевич (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2617687 C1, 26.04.2017. RU
2058627 C1, 20.04.1996. RU 2099820 C1,
20.12.1997. EP 402514 A, 19.12.1990.

(54) СПОСОБ БЛОКИРОВАНИЯ ТЕПЛОВОГО РАЗГОНА В НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ
АККУМУЛЯТОРАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится электротехнике и касается вопроса безопасной работы никель-кадмиевых аккумуляторов в составе различных электротехнических и электронных систем. Способ создания на поверхности оксидно-никелевых электродов электрически проводящего никелевого слоя, проницаемого для ионов и имеющего электрический контакт с токоотводом,

при этом электрически проводящий никелевый слой толщиной 2-4 мкм на поверхности оксидно-никелевых электродов создается путем электролиза в нейтральном (pH=7) электролите никелирования. Изобретение позволяет создать никель-кадмиевые аккумуляторы с металлокерамическими электродами неподверженными тепловому разгону.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

H01M 10/24 (2006.01); *H01M 10/28* (2006.01)(21)(22) Application: **2017139276, 09.11.2017**(24) Effective date for property rights:
09.11.2017Registration date:
04.07.2018

Priority:

(22) Date of filing: **09.11.2017**(45) Date of publication: **04.07.2018** Bull. № 19

Mail address:

**346527, Rostovskaya obl., Shakhty, ul. Tekstilnaya,
21, kv. 29, Galushkinu Dmitriyu Nikolaevichu**

(72) Inventor(s):

**Yazvinskaya Natalya Nikolaevna (RU),
Galushkin Nikolaj Efimovich (RU),
Galushkin Dmitrij Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

Galushkin Dmitrij Nikolaevich (RU)(54) **METHOD OF BLOCKING NICKEL-CADMIUM BATTERY THERMAL RUNAWAY**

(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering.

SUBSTANCE: invention relates to electrical engineering and concerns the safe operation of nickel-cadmium batteries in various electrical and electronic systems. Method of creating on the surface of oxide-nickel electrodes an electrically conductive nickel layer, permeable to ions and having electrical contact with a current lead, while an electrically conductive nickel

layer 2–4 μm thick on the surface of oxide-nickel electrodes is created by electrolysis in a neutral (pH=7) nickel plating electrolyte.

EFFECT: invention makes it possible to create nickel-cadmium batteries with metal-ceramic electrodes that are not subject to thermal runaway.

1 cl

RU 2 659 797 C1

RU 2 659 797 C1

Изобретение относится электротехнике и касается вопроса безопасной работы никель-кадмиевых аккумуляторов в составе различных электротехнических и электронных систем.

Известен способ [патент РФ №2043678, МПК H01M 10/48, H01M 10/26, 1995] контроля теплового разгона в аккумуляторе во время его эксплуатации в буферном режиме. В рамках данного способа температура аккумулятора во время эксплуатации постоянно контролируется с помощью прикрепленных термодатчиков. В случае повышения температуры выше 70-80°C аккумулятор отключается.

Однако данный способ только предотвращает наступление теплового разгона, но не устраняет саму возможность появления этого явления в процессе эксплуатации аккумуляторов.

В качестве прототипа выбран способ создания никель-кадмиевых аккумуляторов с металлокерамическими электродами неподверженными тепловому разгону [патент РФ №2617687, МПК H01M 10/24, 2016], заключающийся в создании на поверхности оксидно-никелевых электродов электрически проводящего никелевого слоя проницаемого для ионов и имеющего электрический контакт с токоотводом, который создается путем помещения металлокерамических оксидно-никелевых электродов в пакеты из тонкой никелевой перфорированной фольги толщиной 2-5 мкм, причем сверху пакеты из фольги привариваются к токоотводам электродов.

Недостаток данного способа заключается в том, что создание перфорированной никелевой фольги и помещение металлокерамических оксидно-никелевых электродов в пакеты из этой фольги являются дорогостоящими и трудоемкими операциями.

Задачей изобретения является разработка дешевого и технологически эффективного способа создания на оксидно-никелевых электродах электрически проводящего никелевого слоя проницаемого для ионов и имеющего электрический контакт с токоотводом.

Поставленная задача решалась благодаря тому, что в известном способе создания на поверхности оксидно-никелевых электродов электрически проводящего никелевого слоя проницаемого для ионов и имеющего электрический контакт с токоотводом внесены изменения, характеризующиеся тем, что электрически проводящий никелевый слой толщиной 2-4 мкм на поверхности оксидно-никелевых электродов создается путем электролиза в нейтральном (pH=7) электролите никелирования.

Сущность предложенного способа заключается в следующем.

В работе [Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E., Galushkin D.N., Galushkina L.A. Probability investigation of thermal runaway in nickel-cadmium batteries with pocket electrodes // International journal of electrochemical science. - 2016. - V. 11. - P. 5850-5854] экспериментально и теоретически доказано, что в аккумуляторах с ламельными электродами тепловой разгон невозможен. Потому что для начала теплового разгона нужно, чтобы дендрит на кадмиевом электроде пророс через сепаратор, тогда в месте расположения дендрита плотность тока будет значительно выше, чем в соседних местах электрода и электрод будет разогреваться сильнее. Это приведет к началу процесса теплового разгона [Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. The mechanism of thermal runaway in alkaline batteries // Journal of the electrochemical society. - 2015. - V. 162. - P. A749-A753]. В аккумуляторах с ламельными электродами, проросший дендрит из-за высокой проводимости ламели не может сильно локально разогреть электрод и при большой плотности тока дендрит просто сгорит. Поэтому в аккумуляторах с ламельными электродами тепловой разгон невозможен.

Создание на поверхности оксидно-никелевых электродов электропроводящего

никелевого слоя также не позволит электродам вместе прораствания дендритов сильно разогреваться, что исключит возможность наступления процесса теплового разгона [Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Study of thermal runaway electrochemical reactions in alkaline batteries // Journal of the electrochemical society. - 2015. - V. 162. - P. A2044-
 5 A2050].

Как известно, в случае электрохимического осаждения никеля при $pH > 5,5$ [Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник, М.: Машиностроение, 1985, С. 105-118] начинается гидролиз. Продукты гидролиза (оксид и гидроксид никеля), внедряясь в покрытие, способствуют удержанию пузырьков водорода на поверхности
 10 катода, поэтому осажденный никель становится пористым, что обеспечивает создание электрически проводящего никелевого слоя проницаемого для ионов. Поэтому для создания электрически проводящего никелевого слоя проницаемого для ионов использовались нейтральные электролиты с $pH=7$.

Ниже приведены примеры осуществления предлагаемого способа.

15 Пример 1. Предлагаемый способ блокирования теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими электродами проверялся на десяти аккумуляторах НКБН-25-У3. Данные аккумуляторы после семи лет эксплуатации были сняты с объекта, вследствие большого тока саморазряда. Аккумуляторы вскрыли и с оксидно-никелевых электродов сняли сепараторы. Затем оксидно-никелевые электроды
 20 первой группы из пяти аккумуляторов помещали в электролит никелирования $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ - 170 г/л; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - 35 г/л; $NaCl$ - 10 г/л; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - 70 г/л.

Никелирование проходило при: плотности тока $0,9 \text{ А/дм}^2$; температуре 20°C и $pH=7$ в течение 18 мин. Это позволило создать на поверхности оксидно-никелевых электродов
 25 электрически проводящий никелевый слой, проницаемый для ионов, толщиной около 3 мкм, имеющий электрический контакт с токоотводом. Затем на эти электроды надевались прежние сепараторы.

На оксидно-никелевые электроды второй контрольной группы из пяти аккумуляторов были надеты прежние сепараторы. После этого аккумуляторы собрали снова, запаяли
 30 и залили электролит.

Согласно исследованиям в работе [Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina L.A. Causes analysis of thermal runaway in nickel-cadmium accumulators the mechanism of thermal runaway in alkaline batteries // Journal of the electrochemical society. - 2014. - V. 161. - P.A1360-A1363] вероятность теплового разгона увеличивается с
 35 увеличением температуры аккумуляторов при их эксплуатации и напряжения их заряда. В связи с этим, аккумуляторы заряжались в термокамере при температуре 45°C и при напряжении заряда 2,3 В в течение 10 ч. Разряд выполнялся согласно руководству по технической эксплуатации аккумуляторов НКБН-25-У3 током 10 А до напряжения на клеммах аккумулятора 1 В. Было выполнено всего 800 циклов заряда-разряда для
 40 аккумуляторов каждой группы.

В результате циклирования тепловой разгон наблюдался четыре раза в контрольной группе аккумуляторов и ни одного раза в аккумуляторах с оксидно-никелевыми электродами, покрытыми электрически проводящим никелевым слоем.

45 Пример 2. Предлагаемый способ блокирования теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими электродами проверялся на десяти аккумуляторах НКГК-33СА. Данные аккумуляторы после шести лет эксплуатации были сняты с объекта. Аккумуляторы вскрыли и с оксидно-никелевых электродов сняли сепараторы. Затем оксидно-никелевые электроды первой группы из пяти аккумуляторов

были помещены в электролит никелирования $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 170 г/л; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 35 г/л; NaCl - 10 г/л; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - 70 г/л. Никелирование происходило при: плотности тока $0,9 \text{ А/дм}^2$; температуре 20°C и $\text{pH}=7$ в течение 18 мин. Это позволило создать на поверхности оксидно-никелевых электродов электрически проводящий никелевый слой, проницаемый для ионов толщиной около 3 мкм, имеющий электрический контакт с токоотводом. Затем на эти электроды были надеты прежние сепараторы.

На оксидно-никелевые электроды второй контрольной группы из пяти аккумуляторов были надеты прежние сепараторы. После этого аккумуляторы собрали снова, запаяли и залили электролит.

Аккумуляторы заряжали в термокамере при температуре 45°C и при напряжении заряда 2,3 В в течение 10 ч. Разряд выполнялся согласно руководству по технической эксплуатации аккумулятора НКГК-33СА током 6 А до напряжения на клеммах аккумулятора 1 В. Было выполнено всего 800 циклов заряда-разряда для аккумуляторов каждой группы.

В результате циклирования тепловой разгон наблюдался четыре раза в контрольной группе аккумуляторов и ни одного раза в аккумуляторах с оксидно-никелевыми электродами, покрытыми электрически проводящим никелевым слоем.

Предлагаемый способ является недорогим и эффективным способом, позволяющим создавать никель-кадмиевые аккумуляторы с металлокерамическими электродами неподверженными тепловому разгону.

ИСТОЧНИКИ

1. Патент РФ №2043678, МПК H01M 10/48, H01M 10/26, 1995.
2. Патент РФ №2617687, МПК H01M 10/24, 2016.
3. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Causes analysis of thermal runaway in nickel-cadmium accumulators the mechanism of thermal runaway in alkaline batteries // Journal of the electrochemical society. - 2014. - V. 161. - P. A1360-A1363.
4. Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Probability investigation of thermal runaway in nickel-cadmium batteries with pocket electrodes // International journal of electrochemical science. - 2016. - V. 11. - P. 5850-5854.
5. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. The mechanism of thermal runaway in alkaline batteries // Journal of the electrochemical society. - 2015. - V. 162. - P. A749-A753.
6. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Study of thermal runaway electrochemical reactions in alkaline batteries // Journal of the electrochemical society. - 2015. - V. 162. - P. A2044-A2050.
7. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник, М.: Машиностроение, 1985, С. 105-118.

(57) Формула изобретения

Способ блокирования теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах, заключающийся в создании на поверхности оксидно-никелевых электродов электрически проводящего никелевого слоя, проницаемого для ионов и имеющего электрический контакт с токоотводом, отличающийся тем, что электрически проводящий никелевый слой толщиной 2-4 мкм на поверхности оксидно-никелевых электродов создается путем электролиза в нейтральном ($\text{pH}=7$) электролите никелирования.