

УДК 629.78.064.5

**С.В. ШИРИНСКИЙ, А.А. ХАРЧЕНКО, К.В. БЕЗРУЧКО**

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского “ХАИ”, Украина*

## **САМОРАЗРЯД БОРТОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ И СПОСОБЫ ЕГО УСКОРЕНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИХ РЕСУРСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК**

Рассмотрено явление саморазряда электрохимических аккумуляторов, причины и механизмы этого явления. Описана концепция прогнозирования состояния и возможного ресурса щелочных аккумуляторов, эксплуатирующихся в дежурном режиме.

**электрохимический аккумулятор, деградация, саморазряд, ускоренные испытания, прогнозирование ресурса, система энергоснабжения, летательный аппарат**

### **Введение**

Одним из основных требований к системе энергоснабжения (СЭС) летательного аппарата (ЛА) в процессе его штатной эксплуатации является стабильное снабжение электрической энергией всех систем ЛА. Таким образом, для обеспечения безопасности полетов и успешного выполнения целевой задачи высокая надежность СЭС является критическим требованием. Надежность и ресурс СЭС большинства автономных объектов, в том числе и ЛА, во многом определяется ресурсными характеристиками электрохимических накопителей энергии.

На борту современных летательных аппаратов, как производства России, так и отечественного производства (например, спутниках «Сичь», «Лыбидь» и «Микроспутник», ракетах носителях «Циклон» и «Зенит») устанавливаются батареи никель-кадмиевых аккумуляторов (АК) – наиболее надежных и отработанных для аэрокосмического применения.

Тем не менее, в процессе эксплуатации происходит частичная или полная деградация характеристик таких аккумуляторных батарей [1 – 6], которая проявляется в снижении фактической емкости, увеличении тока саморазряда и внутреннего сопротивления, увеличении зарядного и уменьшении разрядно-

го напряжений. Деградация характеристик АК приводит к сокращению возможного ресурса и снижению надежности СЭС. Очевидно, что разработка эффективных способов прогнозирования изменения характеристик АК необходима для обеспечения безопасности полетов.

### **Формулирование проблемы**

**Влияние различных деградационных процессов на характеристики АК.** Большой ресурс никель-кадмиевых аккумуляторов является одним из основных преимуществ накопителей энергии такого типа. Однако их ресурс работы существенно зависит от условий эксплуатации, а также некоторых особенностей конструкции и технологии производства.

Деградационные процессы условно можно разделить на две группы:

- 1) частично обратимые;
- 2) необратимые.

Деградацию характеристик, вызванную обратимыми процессами, можно частично устранить при помощи специальных восстановительных мероприятий. Разумеется, полного восстановления характеристик до состояния нового АК добиться невозможно, однако применение восстановительных мероприятий позволяет существенно продлить ресурс электрохимических накопителей.

Что касается необратимых процессов, то их эффект, как правило, устранению не подлежит, и помочь в данном случае может только замена единичных АК или всей батареи.

Таким эффектом, явно свидетельствующем о необходимости замены АК, является повышенный саморазряд, что говорит о необходимости разработки эффективных методов испытания АК на саморазряд.

Прямые испытания АК на саморазряд характеризуются большой продолжительностью. Поэтому целесообразно разработать концепцию ускоренных испытаний, которая позволит сократить продолжительность экспериментальных работ по изучению ресурсных характеристик при сохранении высокой точности и достоверности результатов.

### Решение проблемы

**Природа и механизмы саморазряда.** Саморазряд никель-кадмиевых АК происходит как в результате саморазряда катода, так и анода. Однако основной вклад в общий саморазряд вносит саморазряд окисно-никелевого электрода.

Саморазряд окисно-никелевого электрода обусловлен двумя основными причинами: протеканием на поверхности активного материала анодного процесса выделения кислорода и окислением металла электродной основы никель (III) и никель (IV) гидроксидами. Существуют различные гипотезы относительно протекания этих процессов. Так, О.С. Ксенжек и В.П. Тысячный считают, что саморазряд определяется исключительно кинетикой выделения кислорода. В отличие от них О.Г. Маландин полагает, что преимущественное влияние на саморазряд имеет коррозия электродной основы [5].

На рис. 1 [5] показана зависимость емкости электродов в растворе электролита различной концентрации от продолжительности хранения.

Как видно из рис. 1, кривые 1 – 3 имеют три характерных участка с разными наклонами.

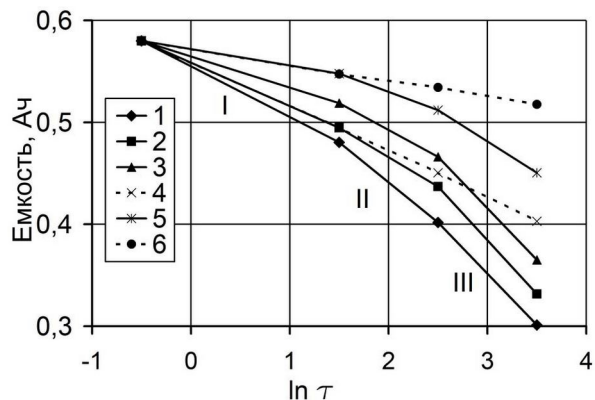


Рис. 1. Зависимость емкости окисно-никелевого электрода от продолжительности хранения (электролит плотностью, г/см<sup>3</sup>): 1 – 1,19; 2 – 1,33; 3 – 1,40; 4 – 1,33 (электрод с защищенной от коррозии основой); 5 – 1,33 (с добавкой 5 г/л  $H_3BO_3$ ); 6 – 1,33 (с добавкой 5 г/л  $H_3BO_3$  и термически обработанной основой электрода)

Участок I обусловлен протеканием анодного процесса выделения кислорода на поверхности гидроксидов никеля (III) и (IV) а также, возможно, старением активной массы. Уменьшение наклона этого участка с ростом концентрации электролита можно объяснить снижением активности воды. Уменьшение емкости окисно-никелевого электрода при хранении происходит в результате постепенной потери кислорода.

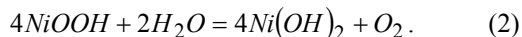
Поскольку окислительный потенциал свежезаряженного электрода лежит за пределами участка стойкости воды, то последняя играет роль восстановителя, и весь процесс может рассматриваться как электрохимический. Схематически реакция может быть представлена уравнением



Содержание  $NiO_2$  достигает нескольких процентов от веса активной массы. По мере разложения  $NiO_2$  емкость электрода падает, так как  $Ni^{3+}$ , превращаясь при разряде в  $Ni^{2+}$ , высвобождает вдвое меньшее количество электричества, чем  $Ni^{4+}$ .

С приближением потенциала окисно-никелевого электрода к значению равновесного кислородного потенциала скорость этой реакции неограниченно

приближается к нулю. Дальнейший саморазряд связан с разложением части  $NiOOH$  согласно уравнению реакции



Скорость этой реакции значительно ниже, так как она является чисто химической, и вода здесь расходуется исключительно на гидратацию гидроксида никеля (III), не являясь в данном случае восстановителем.

Таким образом, особенно интенсивно саморазряд протекает в первые несколько суток после заряда аккумулятора при разложении оксидов никеля (III) и (IV). В дальнейшем саморазряд окисно-никелевого электрода практически прекращается (рис. 2).

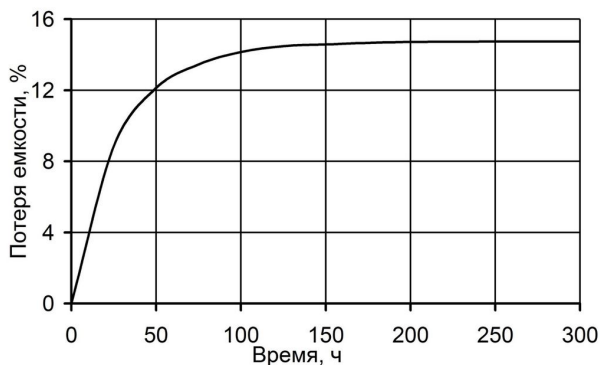
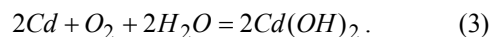


Рис. 2. Типичная кривая саморазряда никель-кадмиевого аккумулятора

Появление участков II и III вызвано увеличением степени окисления основы электрода. При этом присутствие участка II может быть обусловлено существованием переходной области или двух различных механизмов процесса окисления основания электрода. Сравнивая величины саморазряда электрода с защищенным от коррозии основанием и электрода с обычным основанием при длительности хранения более 100 суток, можно оценить соотношение вклада процесса коррозии к вкладу других процессов, как один к двум. Это говорит о том, что хотя процесс коррозии и влияет на саморазряд, но решающим он не является.

Как показывают исследования [6], ток саморазряда кадмиевого электрода несколько меньше, чем

окисно-никелевого. Саморазряд кадмиевого электрода обусловлен реакцией, которую можно описать уравнением



Кроме того, наблюдается незначительное выделение водорода, который образуется в результате реакции вытеснения



Скорость этой реакции невелика, так как потенциалы кадмиевого и водородного электродов в щелочной среде приблизительно одинаковы.

Саморазряд герметичных аккумуляторов больше, чем негерметичных, что объясняется, в первую очередь, более глубоким окислением кадмиевого электрода кислородом, выделяющимся с окисно-никелевого при его саморазряде в замкнутом пространстве. Кроме того, вследствие особенностей распределения электролита по высоте поглощение кислорода происходит преимущественно верхней частью электрода. Это увеличивает неравномерность распределения его заряженности, и тем самым уменьшает емкость, которую можно снять с аккумулятора до резкого падения напряжения на нем.

Саморазряд электродов никель-кадмиевого АК уменьшается с увеличением плотности электролита и увеличивается с ростом температуры. Так, изменение температуры с 20 до 40 °С увеличивает саморазряд никель-кадмиевого АК приблизительно втрое [2]. Таким образом, представляется перспективным использование этого эффекта для целей ускоренных испытаний.

**Теоретические предпосылки ускорения саморазряда АК путем применения термического старения.** Для планирования эксперимента и последующей обработки его результатов была разработана модель характеристики саморазряда щелочных аккумуляторов на базе уравнений Ерофеева и Аррениуса.

Структура модели имеет вид:

$$Q_n^{omn} = Q(T, \tau, \bar{\varphi}), \quad (5)$$

где  $T$  – температура аккумулятора, К;  $\tau$  – продолжительность выдержки при температуре  $T$ , ч;  $\bar{\varphi}$  – вектор параметров, характеризующих особенности конкретных аккумуляторов;  $Q_n^{отн}$  – потеря емкости аккумулятора, выраженная в относительных единицах.

Потеря емкости никель-кадмиевого АК может быть связана с температурой и временем хранения выражением (6), которое представляет собой частный случай уравнения Ерофеева [4]:

$$\lg Q_n = \lg K + n \cdot \lg \tau, \quad (6)$$

где  $Q_n$  – потеря емкости за время  $\tau$ .

$\lg K$ , как функцию температуры, можно найти из уравнения Аррениуса:

$$\lg K = A - \frac{b}{T}. \quad (7)$$

Здесь  $A$  и  $b$  – константы, экспериментально определяемые для каждого аккумулятора.

Для определения констант уравнений (6, 7) под конкретные аккумуляторы необходимо провести эксперимент, включающий входной контроль, термическое старение и выходной контроль, либо входной контроль и термическое старение с косвенным определением остаточной емкости в реальном времени.

**Оценка результатов испытаний.** Оценку состояния аккумулятора по результатам испытаний можно произвести двумя способами:

1. Расчетно-экспериментальным методом, позволяющим определить возможную продолжительность эксплуатации в дежурном режиме или хранения в заряженном состоянии, эквивалентную длительности теплового старения.

2. Расчетным методом, позволяющим спрогнозировать потерю емкости при эксплуатации в дежурном режиме или хранении в заряженном состоянии путем математического моделирования.

Расчетно-экспериментальный метод базируется на таком комплексном параметре, как коэффициент ускорения саморазряда, отражающем эквивалентное

время достижения той же степени деградации в эталонных условиях

$$\psi = \frac{\tau_{\text{Э}}}{\tau_{\text{И}}}, \quad (8)$$

где  $\tau_{\text{Э}}$  – продолжительность эксплуатации в эталонных условиях, ч;  $\tau_{\text{И}}$  – продолжительность теплового старения, приводящая к той же степени деградации, что и при эксплуатации в эталонных условиях в течение  $\tau_{\text{Э}}$ , ч. Здесь под эталонными условиями подразумеваются условия, относительно которых определяется степень ускорения деградационных процессов, т.е. в данном случае естественные условия, в которых аккумулятор должен эксплуатироваться согласно нормативно-технической документации. С помощью коэффициента ускорения саморазряда удобно производить оценку эффективности режимов и интерпретацию результатов теплового старения. Кроме того, по величине коэффициента ускорения можно судить об эффективности режимов термического старения. Из уравнений (6, 7):

$$\psi = 10^{\frac{b}{n} \left( \frac{1}{T_{\text{Э}}} - \frac{1}{T_{\text{И}}} \right)}, \quad (9)$$

где  $T_{\text{И}}$  – температура, при которой проводились испытания, т.е. температура термостабилизации, К;  $T_{\text{Э}}$  – эталонная температура, относительно которой рассчитывается коэффициент ускорения саморазряда, К.

Продолжительность эксплуатации в дежурном режиме при температуре  $T_{\text{Э}}$ , которая определяется согласно нормативно-технической документации, эквивалентная длительности теплового старения  $\tau_{\text{И}}$  при температуре  $T_{\text{И}}$  определяется выражением

$$\tau_{\text{Э}} = \tau_{\text{И}} \cdot 10^{\frac{b}{n} \left( \frac{1}{T_{\text{Э}}} - \frac{1}{T_{\text{И}}} \right)}. \quad (10)$$

Если продолжительность старения чрезмерно велика, то возможную потерю емкости и потенциальный ресурс АК можно определить расчетным методом – путем экстраполяции характеристики потери емкости на основе математической модели этой характеристики. Из уравнений (6, 7) зависимость потери емкости от продолжительности старения и

температуры можно представить выражением

$$Q_n^{omn} = \tau^n \cdot 10^{\frac{A-b}{T\varphi}}, \quad (8)$$

где коэффициенты  $A$ ,  $b$  и  $n$ , составляющие вектор  $\overline{\varphi}$ , определяются эмпирически для конкретных АК.

Применение расчетного метода позволяет существенно сократить время, необходимое для проведения цикла испытаний, однако для него характерна меньшая точность по сравнению с экспериментально-расчетным методом.

**Область применения методов ускорения саморазряда.** Серьезным препятствием для надежного прогнозирования состояния и возможного ресурса щелочных АК является зависимость интенсивности саморазряда от ряда трудно предсказуемых в условиях эксплуатации факторов, таких как:

- 1) замыкание внешней цепи вследствие образования проводящих мостиков;
- 2) отличная от нормальных условий (или от указанной нормативно-технической документации) температура среды хранения или эксплуатации;
- 3) состав и концентрация электролита;
- 4) недозаряд.

Для увеличения достоверности прогноза необходимо исключить эти возмущающие факторы при эксплуатации, поскольку они способствуют увеличению интенсивности саморазряда.

### Заключение

Исходя из природы саморазряда, применение нагрева электрохимических аккумуляторов с последующей выдержкой при повышенных температурах позволяет значительно (в десятки и сотни раз) ускорить потерю емкости аккумулятора, что позволяет в сжатые сроки оценить возможную деградацию

аккумуляторов, эксплуатирующихся в дежурном режиме.

Таким образом, рассмотренный способ ускорения саморазряда может применяться для ускоренных испытаний и прогнозирования возможного ресурса никель-кадмиевых АК, находящихся на хранении или эксплуатирующихся в дежурном режиме.

### Литература

1. Лебедев А.А. Автоматическое и электрическое оборудование летательных аппаратов. – М.: Воениздат, 1979. – 383 с.
2. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. – М.: Сов. радио, 1978. – 264 с.
3. Харченко А.А. Аналіз причин деградації нікель-кадмієвих акумуляторів у складі енергоустановок літальних апаратів // Авиационно-космическая техника и технология. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т «ХАИ», 2002. – Вып. 30. – С. 266-272.
4. Ширинский С.В. Теоретические аспекты ускоренных испытаний щелочных аккумуляторов на саморазряд // Авиационно-космическая техника и технология. – 2006. – № 2 (28). – С. 37-40.
5. Исследования в области электрохимической энергетики: Сб. научн. тр. – Л.: Энергоатомиздат, 1989. – 156 с.
6. Калайда Т.Н. Химические источники электрической энергии для летательных аппаратов. – Л.: ЛВИКА, 1965. – 268 с.

Поступила в редакцию 21.11.2006

**Рецензент:** д-р физ.-мат. наук М.А. Оболенский, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков.