

УДК 621.7.064.52

А.О. ДАВИДОВ

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ПРОТЕКАНИЯ ДЕГРАДАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРАХ ПРИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ОБЪЕКТАХ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

В статье рассмотрены преимущества и недостатки аккумуляторов применяемых в объектах ракетно-космической техники: литиевых, щелочных никелевых и свинцово-кислотных. Приведены режимы работы электрохимических аккумуляторов в объектах ракетно-космической техники. Рассмотрены, теоретически описаны и проанализированы процессы, приводящие к деградации литиевых, никелевых и свинцово-кислотных аккумуляторов. Приведена классификация деградационных процессов по месту протекания, природе протекающих процессов, степени необратимости и возможности восстановления.

Ключевые слова: ракетно-космическая техника, литиевый аккумулятор, щелочной аккумулятор, свинцово-кислотный аккумулятор, деградационный процесс

Введение

В настоящее время сложно себе представить жизнь человека без участия объектов ракетно-космической техники: спутники связи (телевидение, радио, телефония, широкополосная связь, мобильная связь), навигационные спутники (глобальные системы позиционирования GPS и ГЛОНАСС), метеорологические спутники, геологоразведочные спутники, а также ракетоносители и вся инфраструктура, связанная с запуском и эксплуатацией этих объектов.

Как правило, основным компонентом объектов ракетно-космической техники является их система энергоснабжения. А, в связи с тем, что часть этих объектов являются автономными, а при эксплуатации остальных объектов не допускается перерывов в работе, основным компонентом систем энергоснабжения объектов ракетно-космической техники становятся электрохимические аккумуляторы.

Однако эксплуатация любого электрохимического аккумулятора всегда сопряжена с протеканием процессов приводящих к падению их эксплуатационных характеристик, с так называемыми, деградационными процессами.

В данной статье будут рассмотрены, теоретически описаны и проанализированы деградационные процессы, протекающие в электрохимических аккумуляторах, эксплуатируемых в объектах ракетно-космической техники. Также будет проведена классификация данных деградационных процессов по месту протекания, природе протекающих процессов, степени необратимости и возможности восстановления

1. Эксплуатация электрохимических аккумуляторов в объектах ракетно-космической техники

В настоящее время в объектах ракетно-космической техники используются аккумуляторы следующих электрохимических систем [1]:

- щелочные никелевые (никель-кадмиевые и никель-металлогидридные);
- литиевые (литий-ионные и литий-полимерные);
- свинцово-кислотные.

Основными достоинствами никель-кадмиевых аккумуляторов являются: быстрый и простой метод заряда; длительный срок службы (свыше тысячи циклов заряда/разряда при соблюдении правил эксплуатации и обслуживания); превосходная нагрузочная способность, даже при низких температурах; простое хранение и транспортировка; легкое восстановление после понижения емкости и длительного хранения; низкая чувствительность к неправильным действиям потребителя; доступная цена; широкий диапазон типоразмеров.

Среди недостатков никель-кадмиевых аккумуляторов можно отметить следующие: наличие «эффекта памяти»; высокий саморазряд (до 10 % в течение первых 24-х часов); аккумулятор содержит кадмий и требует специальной утилизации.

Никель-металлогидридные аккумуляторы обладают рядом преимуществ по сравнению с никель-кадмиевыми: большая удельная емкость (при тех же габаритных размерах значение емкости на 30% больше), меньший вес; меньшее влияние «эффекта

памяти»; в состав аккумулятора входит меньшее количество токсичных металлов.

К сожалению, никель-металлогидридные аккумуляторы обладают и рядом недостатков, по сравнению с никель-кадмиевыми: гораздо меньшее количество циклов заряда и разряда; более высокая цена; меньший температурный режим работы; низкая нагрузочная способность (не может отдавать большие токи); «боязнь» глубоких разрядов; более чем в 1,5 раза высший саморазряд; не любят больших зарядных токов.

Основные преимущества литиевых аккумуляторов: высокая плотность энергии и как следствие большая емкость при тех же самых габаритах по сравнению с аккумуляторами на основе никеля; низкий саморазряд; высокое напряжение единичного элемента (3,6 В против 1,2 В у Ni-Cd и Ni-MH); низкая стоимость обслуживания (эксплуатационных расходов).

Основные недостатки: необходимость встроенной схемы защиты; старение аккумулятора даже при отсутствии эксплуатации; более высокая стоимость по сравнению с никель-кадмиевыми аккумуляторами.

Достоинствами свинцово-кислотных аккумуляторных батарей являются: относительно невысокая стоимость; полное отсутствие «эффекта памяти»; низкий саморазряд; количество циклов может достигать 800-1000.

Недостатки свинцово-кислотных аккумуляторов: низкая удельная емкость; не держат глубоких циклов разряда.

Эксплуатация электрохимических аккумуляторов в объектах ракетно-космической техники происходит в следующих режимах [2]:

- буферный режим – режим, при котором аккумулятор всегда подключен к источнику постоянного тока. Целью эксплуатации аккумуляторов в буферном режиме является стабилизация напряжения питания в системе и компенсация энергопотребления при пиковых нагрузках, превышающих мощность основного генератора тока.

Примеры: космические спутники, сетевые блоки питания, источники бесперебойного питания, резервное питание различных приборов и устройств.

- циклический режим – режим работы, предполагающий последовательное (многократное) проведение заряда и разряда аккумулятора.

Пример: космические спутники.

- дежурный режим – режим работы аккумулятора, при котором он в процессе эксплуатации находится в режиме ожидания в заряженном состоянии.

Пример: стартовый комплекс во время дежурства.

Как правило, каждому из режимов эксплуатации электрохимических аккумуляторов характерно протекание своих деградационных процессов, интенсивность которых также зависит от режимов эксплуатации.

2. Основные деградационные процессы и дефекты, возникающие в щелочных аккумуляторах

В щелочных (никелевых) аккумуляторах протекают следующие деградационные процессы [3 – 5].

Накопление вредных примесей в электролите. В результате различных процессов в электролите никель-кадмиевых аккумуляторов происходит накопление веществ, оказывающих вредное действие на электроды. К их числу относятся: нитраты, хлор, аммиак, примеси соединений железа, магния, кремния, алюминия, цинка, а так же хлор, аммиак и органические вещества. В негерметичных, и частично, в герметичных аккумуляторах снижение емкости и увеличение внутреннего сопротивления может быть следствием загрязнения электролита карбонатами (рис. 1). Карбонаты образуются в электролите в результате поглощения углекислоты из газового объема или окисления графита.

Понижение уровня электролита. При работе никель-кадмиевых аккумуляторов, особенно при повышенных температурах, возможно частичное испарение или перераспределение электролита в блоке электродов. В результате этого происходит, во-первых - увеличение плотности электролита, во-вторых - обнажение части пластин, в-третьих - высыхание сепараторов, что приводит к снижению емкости аккумуляторов и росту его внутреннего сопротивления.

При недостатке электролита заряд положительного электрода происходит при более положительных значениях потенциала, скорость выделения кислорода увеличивается и зарядная емкость, сообщаемая аккумулятору, уменьшается.

При недостаточном количестве электролита, особенно при малых токах заряда и повышенной температуре аккумулятор может попасть в так называемый «тепловой разгон», когда из-за повышенной скорости ионизации кислорода аккумулятор начинает разогреваться. При ещё большем уменьшении количества электролита это сказывается на разрядных характеристиках аккумулятора (рис. 2).



Рис. 1. Снижение емкости аккумулятора в зависимости от количества углекислого калия в электролите

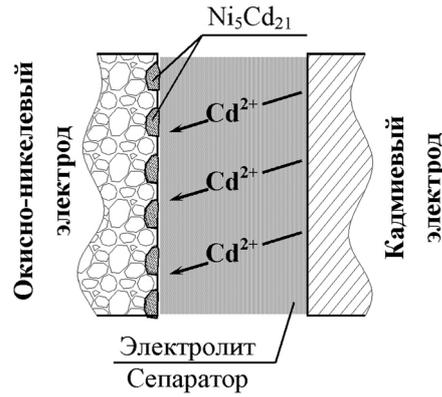


Рис. 5. Схема образования интерметаллидов

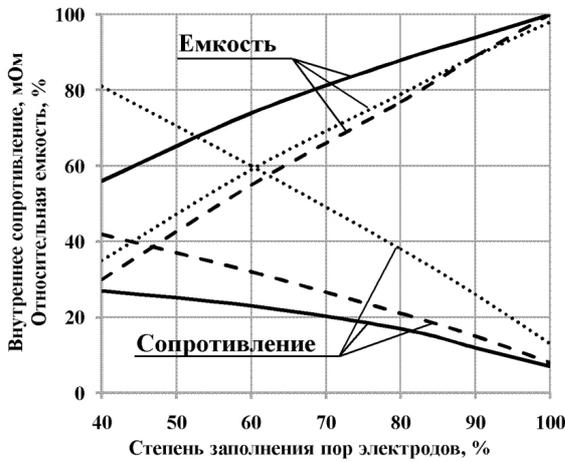


Рис. 2. Зависимость разрядной емкости и внутреннего сопротивления аккумуляторов от распределения электролита в порах электродов

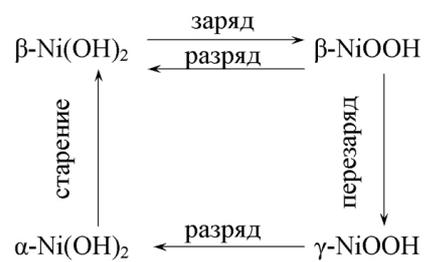


Рис. 6. Изменение вторичной структуры активной массы при эксплуатации

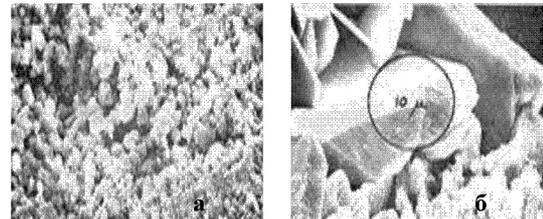


Рис. 7. Фотографии нормальной (а) и деградировавшей (б) активной массы окисно-никелевого электрода

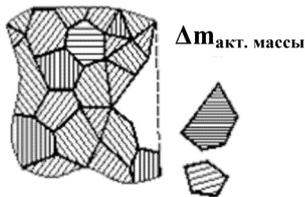


Рис. 3. Схема осыпания активной массы

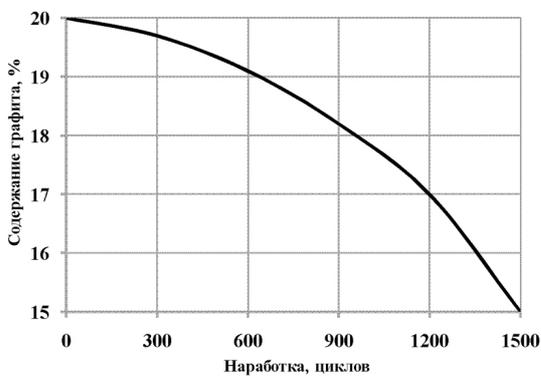


Рис. 4. Снижение содержания графита в активной массе окисно-никелевого электрода в процессе эксплуатации

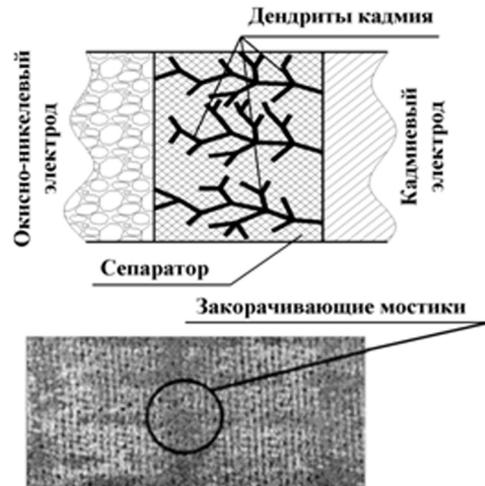


Рис. 8. Схема возникновения закорачивающих мостиков между электродами и фотография сепаратора после 15 лет эксплуатации

Механические потери активной массы. В результате большого числа зарядно-разрядных циклов, либо в результате неаккуратного обращения с никель-кадмиевыми аккумуляторами может происходить осыпание активной массы, в результате чего происходит необратимое падение емкости (рис. 3).

В результате циклического изменения плотности активных масс оксидно-никелевого электрода при длительном циклировании аккумуляторов имеет место набухание положительного электрода и снижается его механическая прочность. Ухудшение контакта между основой оксидно-никелевого электрода и активной массой приводит к уменьшению электрической проводимости электрода и снижению емкости аккумулятора.

Снижение механической прочности оксидно-никелевого электрода происходит в большей степени при регулярных перезарядках, что связано с эффектами от процесса выделения кислорода в поровом пространстве оксидно-никелевого электрода. При этом в спеченных металлокерамических электродах эти изменения существенно меньше, чем в электродах прессованных.

Окисление графита. В никель-кадмиевых аккумуляторах под действием кислорода воздуха или кислорода выделяющего при токообразующих реакциях возможно частичное окисление графита, который добавляется в активную массу для улучшения электропроводности (рис. 4). В результате окисления графита увеличивается активное сопротивление электродов и, как следствие, внутреннее сопротивление.

Образование интерметаллидов. Под действием электролита и в результате токообразующих реакций в никель-кадмиевых аккумуляторах происходит постепенный переход кадмия и железа, содержащихся в кадмиевом электроде, в раствор. Далее, в результате диффузии данные ионы достигают оксидно-никелевого электрода и вступают в реакцию с никелем с образованием интерметаллических соединений (рис. 5). Полученные соединения не участвуют в токообразующих реакциях, а, следовательно, уменьшается количество активной массы, участвующей в реакциях. В результате чего происходит падение емкости.

Образование интерметаллидов никеля и кадмия (Ni_3Cd_{21}), особенно интенсивно происходит при циклировании аккумуляторов с малой глубиной разряда и при повышенных температурах. В результате этого процесса происходит заметное снижение разрядного напряжения. Образование интерметаллидов приводит к образованию второй площадки на разрядной кривой герметичного аккумулятора, смещенной в сторону более низких напряжений примерно на 200 мВ.

Изменение вторичной структуры активной массы. При перезаряде никель-кадмиевых аккумуляторов образуется γ -фаза гидроксида никеля, имеющая больший объем. Заряд γ -NiOOH протекает с меньшей эффективностью, а коэффициент использования по току ниже, чем у β -формы (рис. 6).

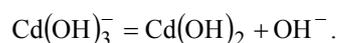
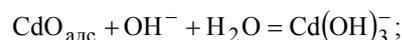
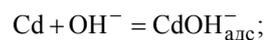
В результате увеличения объема электрода происходит деформация корпуса аккумулятора и возможно разрушение или повреждение сепаратора. Также при зарядно-разрядном циклировании аккумуляторов происходит постепенное укрупнение зерен кристаллов активной окисно-никелевого электрода (рис. 7).

Этот процесс ведет, во-первых, к росту внутреннего сопротивления (в результате уменьшения скорости токообразующей реакции), во-вторых, к уменьшению коэффициента использования активной массы (в результате роста зерен все большее количество активной массы оказывается незаряженным).

Прораствание сепаратора. Отдельные аккумуляторы после длительного хранения могут иметь э.д.с., равную нулю из-за повышенного саморазряда за счет образования в отдельных элементах закорачивающих мостиков между разноименными электродами (рис. 8).

Пассивация кадмиевого электрода. Кадмиевые электроды даже при непродолжительном хранении в окислительной атмосфере могут приобретать высокий положительный потенциал, обусловленный накоплением окислов кадмия. Затруднения в процессе катодного восстановления окислов кадмия на глубоко окисленном ламельном электроде, выражающиеся в сдвиге начального зарядного потенциала в сторону отрицательных значений, объясняются понижением электропроводности активной массы вследствие накопления окислов в электроде. Все это приводит к росту внутреннего сопротивления и уменьшению емкости.

Окисление металлического кадмия при анодной поляризации и непосредственном воздействии газообразного кислорода приводит к образованию продуктов коррозии и плотных пассивационных слоев оксидов, резко ограничивающих скорость анодного процесса:



Пассивация кадмиевого электрода газообразным кислородом становится особенно заметной в условиях неглубокого циклирования аккумулятора на верхнем уровне заряженности.

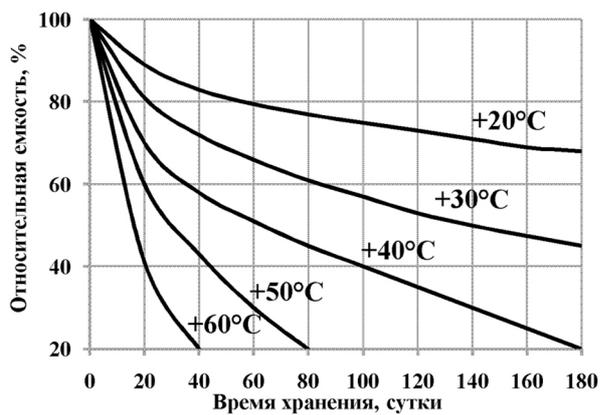


Рис. 9. Саморазряд Ni-Cd аккумуляторов при различных температурах

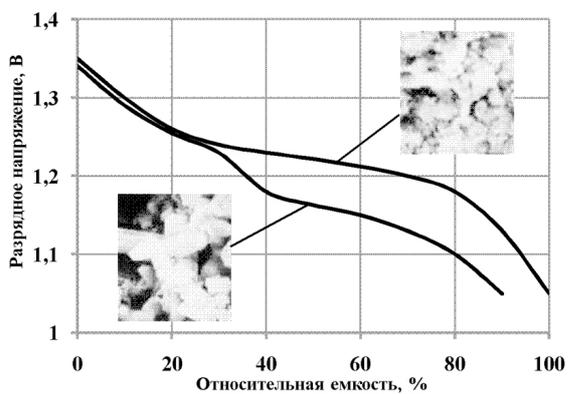


Рис. 10. Разрядные кривые нового (а) и подверженного эффекту памяти (б) аккумуляторов

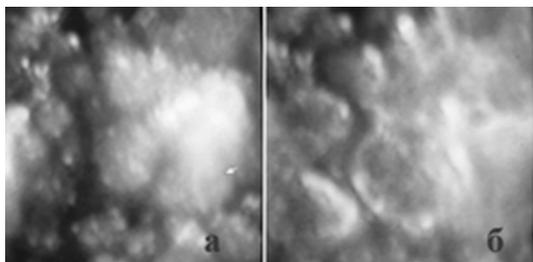


Рис. 11. Фотография анода до (а) и после (б) металлизации лития

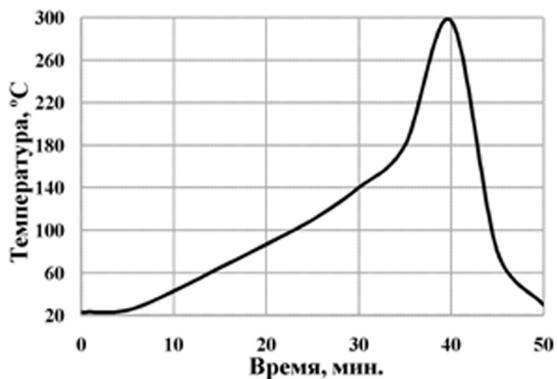


Рис. 12. Изменение температуры при заряде

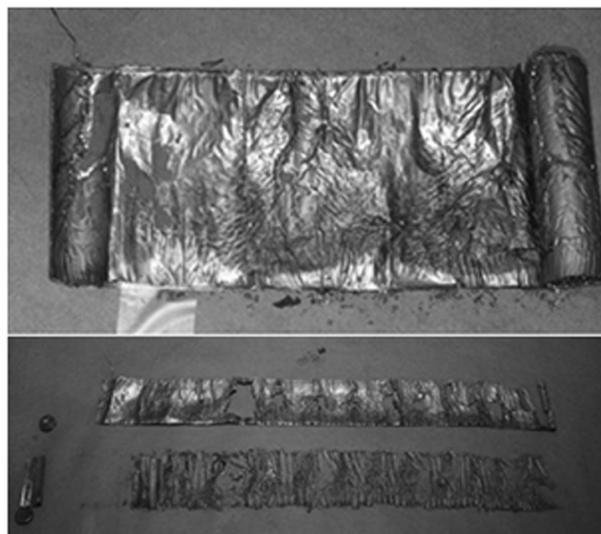


Рис. 13. Фотографии расплавленного анода

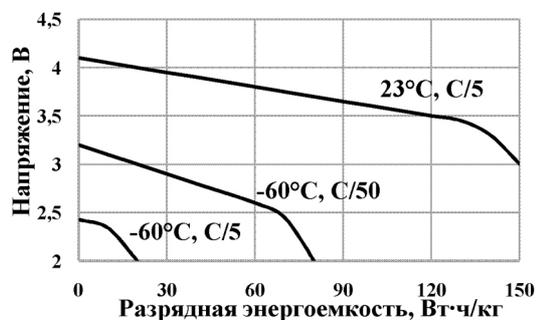


Рис. 14. Разрядные характеристики литий-ионных аккумуляторов при низких температурах

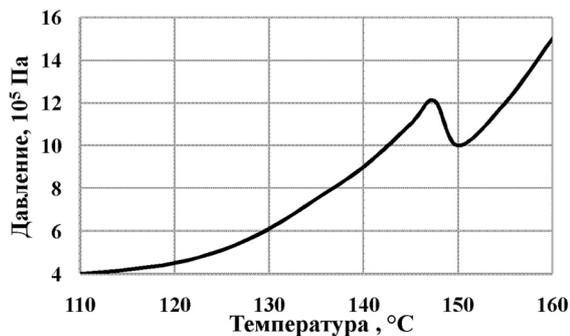


Рис. 15. Зависимость давления газов внутри литиевого аккумулятора от его температуры

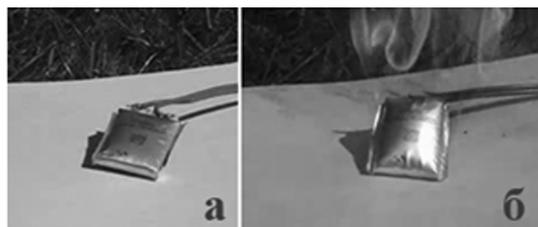
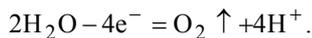
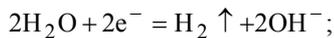


Рис. 16. Фотография нормального и загоревшегося аккумулятора

Пассивация металлического кадмия под действием кислорода в верхней части электродных пластин, освобожденных от избытка электролита за счет стекания, ведет к увеличению неравномерности заряженности по высоте пластин и дополнительной потере емкости при эксплуатации в герметичном состоянии. Проведение достаточно глубоких разрядов при циклировании ведет к разрушению пассивационных слоев, возникающих в ходе окисления кадмия газообразным кислородом, и к образованию рыхлых продуктов коррозии.

Переполнюсовка аккумулятора в батарее. В случае попадания в последовательно включенную цепь аккумуляторов одного элемента, имеющего несколько заниженную емкость, при разряде батареи он может разрядиться до нуля, что при дальнейшем разряде батареи, приведет к переполнюсовке этого аккумулятора, в результате чего произойдет интенсивное газовыделение на электродах, на кадмиевом электроде кислорода, а на окисно-никелевом – водорода:



В случае негерметичного аккумулятора это приведет только к некоторому снижению разрядного напряжения батареи, а в случае герметичного аккумулятора к резкому повышению давления внутри корпуса, его деформации, разрыву сварных швов и выходу батареи из строя.

Саморазряд. Явление самопроизвольной потери емкости аккумуляторов при разомкнутой цепи нагрузки. Саморазряд никель-кадмиевых аккумуляторов 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.

Процесс саморазряда ведет не только к утрате емкости, но и к общему снижению напряжения (на 30-50 мВ) (рис. 9). Это связано как с постепенным выравниванием уровня заряженности поверхностных и глубинных слоев электродов, так и с частичной пассивацией их активных масс.

Эффект памяти. Обратимая потеря ёмкости никелевых аккумуляторов, имеющая место при подзарядке не полностью разрядившегося аккумулятора.

Причиной проявления эффекта памяти является укрупнение кристаллических образований активной массы аккумулятора и уменьшение площади активной поверхности электродов (рис. 10). Крупные и острые кристаллы также значительно умень-

шают расстояние между электродами, что приводит к большему саморазряду элемента. Такие кристаллы могут также проткнуть сепаратор, что приведёт к необратимому повреждению гальванического элемента.

3. Деграционные процессы, протекающие в литиевых аккумуляторах

В литиевых аккумуляторах протекают следующие деграционные процессы [6-7].

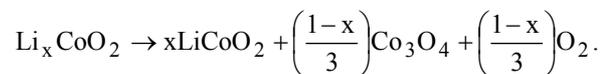
Металлизация лития. При излишнем токе заряда ионы лития не могут достаточно быстро разместиться между слоями внедрения анода и ионы лития накапливаются на поверхности анода, где и осаждаются в виде металлического лития (рис. 11).

В результате этого снижается количество свободных ионов лития и, следовательно, происходит необратимая потеря емкости. Также, в связи с тем, что покрытие не всегда однородно, а имеет форму дендритов, это может привести к короткому замыканию между электродами. Металлизация лития также может быть вызвана низкой рабочей температурой.

Перегрев. При излишнем токе заряда возможно увеличение омического нагрева аккумулятора, сопровождаемого повышением температуры (рис. 12.).

Изменения на аноде. Разряд аккумуляторов ниже 2В может привести к растворению медного токоприемника анода в электролите (рис. 13). Это увеличивает скорость саморазряда и может привести к короткому замыканию между электродами.

Изменения на катоде. Хранение аккумуляторов в течение длительного времени при напряжении ниже 2В приводит к постепенному разрушению катода в течение многих циклов с выделением кислорода из катодного материала и, как следствие, к потере мощности (для оксидов лития с кобальтом и марганцем):



В случае литий-железо-фосфатных аккумуляторов, это может произойти через несколько циклов.

Снижение рабочей температуры приводит к уменьшению скорости, с которой преобразуются активные химические вещества в аккумуляторе. Это приводит к снижению допустимой нагрузки по току аккумулятора как для заряда так для и разряда. Другими словами, снижается его пропускная емкость.

Кроме того, при низких температурах, замедляется снижение скорости реакции (и, возможно сжатие электродных материалов), и еще более затрудняется внедрение ионов лития в слои внедрения.

Как и при работе с перенапряжением, когда электроды не могут обеспечить электрический ток, происходит снижение мощности и металлизация лития на аноде с необратимой потерей мощности (рис. 14).

Работа при высоких температурах может привести к тепловому разгону аккумуляторов:

- на первом этапе происходит распад тонкого пассивирующего слоя на аноде. Распад начинается при относительно низкой температуре в 80°C , а затем этот слой нарушенного электролита вступает в реакцию с углеродом анода при более высокой, неконтролируемой, температуре. Эта экзотермическая реакция повышает температуру еще больше;

- при увеличении температуры, тепло, выделяющееся при анодной реакции, вызывает разрушение органических растворителей, используемых в электролите и выделение горючих углеводородных газов (этан, метан и др.). Такие изменения обычно начинаются при 110°C , но некоторые электролиты могут быть подвержены и при 70°C . Газ выделяющийся из-за разрушения электролита повышает давление внутри аккумулятора (рис. 15);

- примерно при 135°C полимерный сепаратор начинает плавиться, что приводит к короткому замыканию между электродами;

- далее происходит разрушение материала катода из оксида металла, приводящее к выделению кислорода и возгоранию и электролита и газов внутри аккумуляторов (рис. 16). Разрушение катода приводит к дополнительному повышению температуры и давления.

4. Деграционные процессы, протекающие в свинцово-кислотных аккумуляторах

В свинцово-кислотных аккумуляторах протекают следующие деграционные процессы [8-9].

Коррозия решеток. Как правило коррозия решеток – наиболее частый дефект батарей, эксплуатируемых в буферном режиме. Скорость коррозии зависит как от состава сплава так и от конструкции и условий отливки. В качественно отлитых решетках из сплава Pb-Ca-Sn скорость коррозии низка, но в плохо отлитых – отдельные участки подвергаются коррозии. Что вызывает локальный ее рост и деформацию. Деформация решеток может привести к короткому замыканию разнополярных пластин (рис. 17).

Деграция отрицательного электрода, связанная с коррозией на токоведущих деталях, которые находятся выше уровня электролита и на борне. Поскольку продукты коррозии имеют больший объем, чем свинец, могут иметь место выдавливания компаунда, герметизирующего вывод, и повреждение

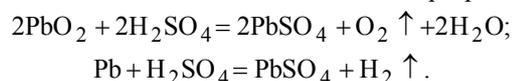
борна, крышки и даже бака.

Потеря воды. Потеря воды происходит при открывании клапана для сброса лишнего давления газа. Происходит осушение сепаратора и увеличение внутреннего сопротивления источника тока. В основном это происходит в буферном режиме. В гелевых аккумуляторах уменьшение количества электролита менее критично, чем в аккумуляторах из стекловолнока. Для всех систем батарей, электролит которых содержит воду, реакция разложения воды является побочной реакцией, которая может вызвать помехи, т.к. из-за нее может измениться объем электролита, его состав и концентрация (рис. 18).

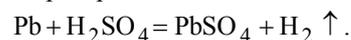
Сульфатация пластин. Сульфатация пластин происходит, как правило, при хранении аккумулятора в недозаряженном состоянии. Образующийся при этом плохо растворимый в воде сульфат свинца ограничивает емкость аккумулятора и способствует выделению водорода при заряде, а в перспективе к тому, что батарею впоследствии не удастся зарядить.

Внутреннее короткое замыкание. Короткие замыкания между электродами внутри аккумулятора происходят при попадании между разнополюсными пластинами аккумулятора какого-либо токопроводящего предмета (рис. 20). В результате, внутри аккумулятора появляются уравнивающие токи (так как все одноименные пластины соединены между собой), постепенно разряжающие элемент через место короткого замыкания. Чем меньшим сопротивлением обладает место короткого замыкания и чем дольше продолжается это замыкание, тем глубже идет разряд, тем больше падает напряжение и плотность кислоты и резче выступает чрезмерная сульфатация.

Чрезмерный саморазряд. Случается иногда, что совершенно новый элемент не держит заряда или же батарея, работавшая раньше вполне исправно, вдруг начинает капризничать и в течение нескольких суток ее напряжение резко падает. Если не будет обнаружено утечки тока или короткого замыкания (внешнего или внутреннего), причина потери емкости обычно лежит в повышенном саморазряде:



Вредные примеси. Особенно опасными для аккумуляторов примесями в электролите являются соли более благородных, чем свинец, металлов. Во время заряда металлы, выделяясь на катоде, образуют ряд маленьких короткозамкнутых элементов (губчатый свинец — серная кислота — металл), которые и в разомкнутом состоянии аккумулятора производят разряд катода, переводя губчатый свинец в сульфат с выделением водорода, уходящего в окружающее пространство:



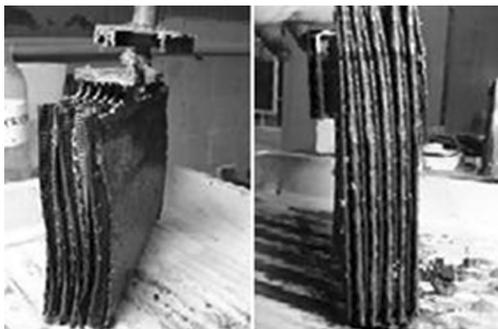


Рис. 17. Фотографии деформированных электродов

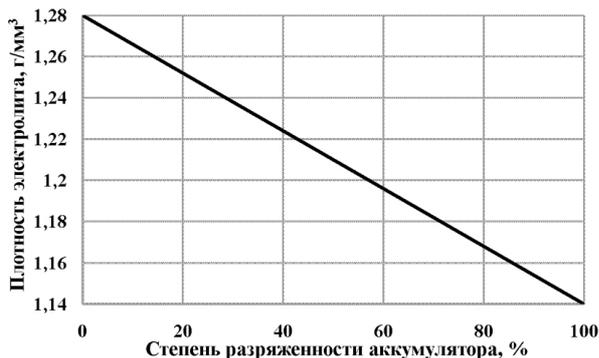


Рис. 18. Зависимость разряженности аккумулятора от плотности электролита

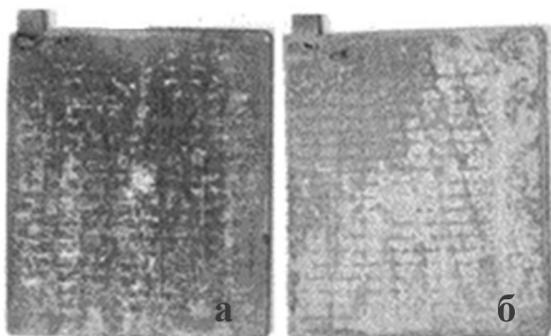


Рис. 19. Внешний вид сульфатированных положительного (а) и отрицательного (б) электродов

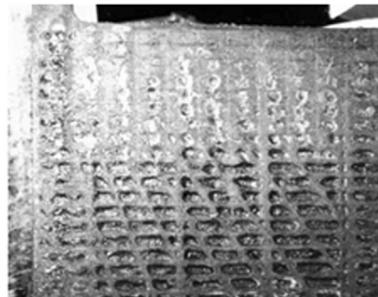


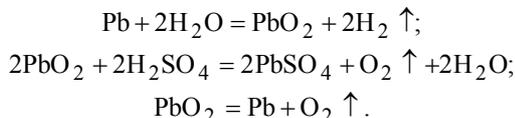
Рис. 21. Отрицательный электрод, имеющего признаки газовыделения



Рис. 20. Фотографии закороченных электродов

Очень вредно действует хлор, соляная, уксусная кислота, алкоголь, все соединения азота, например, аммиак, азотная кислота и т. д.

Переполюсовка аккумуляторов. При переполюсовке активная масса отрицательных пластин переходит частично до диоксида свинца, а аноды сульфатируются и нередко восстанавливаются в губчатый свинец:



Аккумулятор, подверженный переполюсовке, снижает общее напряжение батареи приблизительно на 4 В.

Сурьмяное отравление аккумулятора. Процесс сурьмяного отравления происходит при циклической работе аккумуляторов с большим содержанием сурьмы в материале решетки. Сурьма переходит в раствор в результате коррозии положительного электрода. Осаждаясь на активной массе отрицательного электрода сурьма способствует выделению водорода и увеличивает скорость коррозии свинца (рис. 21). При использовании кальциевых решеток осыпание активной массы и внутреннее сопротивление аккумулятора несколько больше, чем в случае свинцово – сурьмяных. Разрушение пластин происходит при заряде аккумулятора и является одним из важнейших факторов ограничивающих ресурс аккумулятора.

Перезаряд аккумуляторной батареи. При очень длительном заряде аккумуляторной батареи или заряде повышенной силой тока быстро увеличивается температура и плотность электролита, происходит электролиз воды на кислород и водород (выкипание воды). В результате быстро уменьшается уровень электролита. Кислород окисляет решетки положительных электродов и вызывает их коррозию. Происходит разбухание активной массы и образование на поверхности окисной пленки вследствие коррозии металла. В порах активной массы электродов накапливается большое количество кислорода и водорода. Давление газов в порах увеличивается, что вызывает разрыхление и выкрашивание активной массы (рис. 20 и 22).

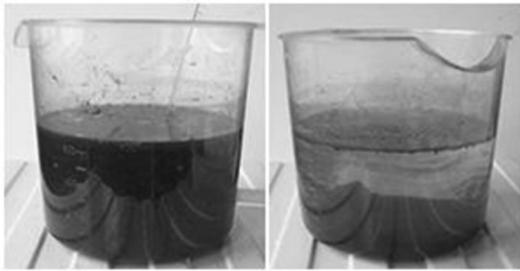


Рис. 22. Раствор осыпавшейся активной массы до и после осаждения

5. Анализ и классификация деградационных процессов, протекающих в электрохимических аккумуляторах

Как видно из приведенной выше информации в электрохимических аккумуляторах, работающих в объектах ракетно-космической техники, протекает большое количество разнообразных процессов, приводящих к деградации их характеристик.

Для простоты анализа этих процессов проведем их классификацию по разным признакам:

- по месту протекания;
- по обратимости и ремонтпригодности;
- по природе протекающих процессов.

По месту протекания все деградационные процессы можно разделить на протекающие: в электролите, на электродах и на сепараторе (рис. 23).

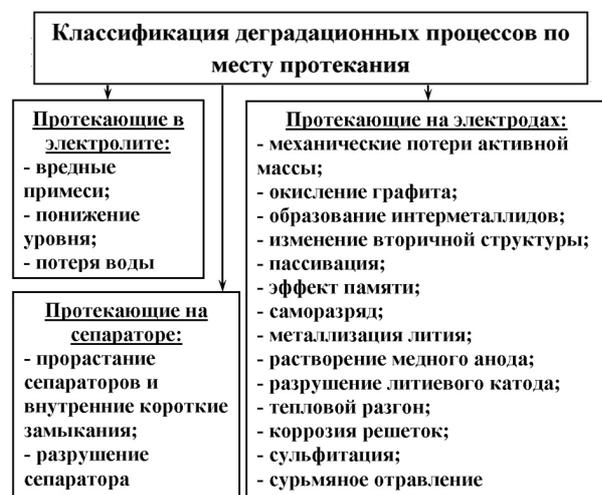


Рис. 23. Классификация деградационных процессов по месту протекания

По обратимости и ремонтпригодности все деградационные процессы можно разделить на: обратимые, не обратимые и условно обратимые (рис. 24).

По природе протекающих процессов все деградационные процессы можно разделить на: электрохимические, химические и механические (рис. 25).

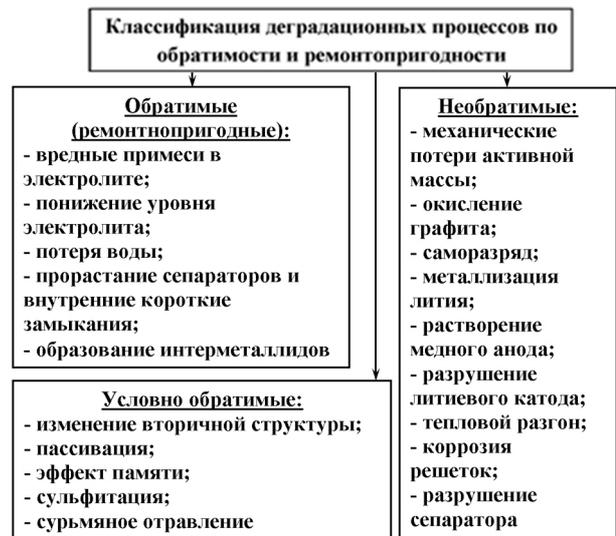


Рис. 24. Классификация деградационных процессов по обратимости и ремонтпригодности

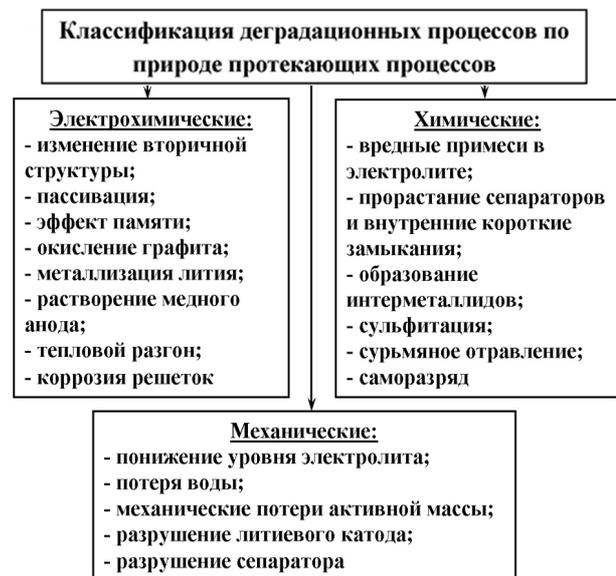


Рис. 25. Классификация деградационных процессов по природе протекающих процессов

Заключение

Как видно из вышесказанного, падение эксплуатационных характеристик электрохимических аккумуляторов при их эксплуатации в объектах ракетно-космической техники вызвано широким спектром деградационных процессов, протекающих в электрохимических аккумуляторах. Причем, интенсивность протекания каждого из них зависит как от режимов, так и от условий эксплуатации.

Литература

1. Варыпаев, В.Н. Химические источники тока [Текст]/ В.Н. Варыпаев, М.А. Дасоян, В.А. Никольский. М.: Высшая школа, 1990. - 238 с.

2. Азарнов, А.Л. Влияние режимов эксплуатации электрохимических аккумуляторов в составе энергоустановок ракетно-космических аппаратов на их ресурс [Текст]/ А.Л. Азарнов, С.В. Ширинский, К.В. Безручко // *Авіаційно-космічна техніка і технологія*. - 2009. - № 10 (67). - С. 175–180.

3. Jayaraman, T.R. Premature failure in Ni-Cd batteries [Text]/ T.R. Jayaraman // *Current science*. - 1989. - vol. 58(17). - P. 944-945.

4. Picciano, N. Battery Aging and Characterization of Nickel Metal Hydride and Lead-Acid Batteries [Text]/ N. Picciano // *The Ohio State University. Department of Mechanical Engineering Honors Theses*. - 2007. - 148 p.

5. Безручко, К.В. Анализ причин снижения ресурса электрохимических аккумуляторов энергоустановок ракетно-космической техники [Текст] / К.В. Безручко, А.О. Давидов, С.В. Синченко, С.В. Ширинский. // *Авіаційно-космічна техніка і технологія*. - 2008. - № 8(55). - С. 145 - 149.

6. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries [Text] / J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit,

K.C. Möller, J.O. Besenhar, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche // *Journal of Power Sources*. - 2005. - Vol. 147 (1–2). - P. 269 – 281.

7. Main aging mechanisms in Li-ion batteries [Text]/ M. Broussely, Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz // *Journal of Power Sources*. - 2005. - Vol. 146 (1–2). - P. 90 – 96.

8. Картуков, А.Г. О проблемах разрушения положительных электродов свинцовых кислотных аккумуляторов [Текст]/ А.Г. Картуков // 65-ая Международная научно-техническая конференция "Приоритеты развития отечественного автотракторостроения и подготовки инженерных и научных кадров". - Москва, 2009. - С. 53 – 61.

9. Кочуров, А.А. О противоречиях в теории работы свинцового кислотного аккумулятора [Текст]/ А.А. Кочуров // 65-ая Международная научно-техническая конференция "Приоритеты развития отечественного автотракторостроения и подготовки инженерных и научных кадров". - Москва, 2009. - С. 169 – 179.

Поступила в редакцию 11.05.2012

Рецензент: д-р техн. наук, проф., проф. каф. 202 В.Н. Доценко, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е.Жуковского «ХАИ», Харьков.

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ТА АНАЛІЗ МЕХАНІЗМІВ ПРОТІКАННЯ ДЕГРАДАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ АКУМУЛЯТОРАХ ПРИ ЇХ ВИКОРИСТАННІ В ОБ'ЄКТАХ РАКЕТНО-КОСМІЧНОЇ ТЕХНІКИ

А.О. Давидов

В статті розглянуто переваги та недоліки акумуляторів, які використовуються в об'єктах ракетно-космічної техніки: літєвих, лужних нікелевих та свинцево-кислотних. Приведено режими роботи електрохімічних акумуляторів в об'єктах ракетно-космічної техніки. Розглянуто, теоретично описані та проаналізовані процеси, які призводять до деградації літєвих, нікелевих та свинцево-кислотних акумуляторів. Приведено класифікацію деградаційних процесів за місцем протікання, природою процесів, що відбуваються, ступенем необоротності та можливості відновлення.

Ключові слова: ракетно-космічна техніка, літєвий акумулятор, лужний акумулятор, свинцево-кислотний акумулятор, деградаційний процес.

THE THEORETICAL DESCRIPTION AND ANALYSIS OF THE MECHANISMS OF DEGRADATION PROCESSES IN ELECTROCHEMICAL BATTERIES FOR USE IN OBJECTS OF SPACE-ROCKET HARDWARE

A.O. Davidov

The advantages and shortcomings batteries used in objects of space-rocket hardware (lithium, nickel-alkaline, lead-acid) discusses in article. Operating modes of electrochemical batteries in objects of space-rocket hardware are given. The processes causing degradation of lithium, nickel and lead-acid batteries are presented, theoretically described and analyzed. A classification of degradation processes at the point of origin, the nature of the proceeding processes, the degree of irreversibility and the restoration possibility are presented.

Keywords: space-rocket hardware, lithium battery, alkaline battery, lead-acid battery degradation process.

Давидов Альберт Оганезович – канд. техн. наук, вед. науч. сотр., Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков.