
Вопросы безопасности литий-ионных аккумуляторных батарей

Алексей Недолужко

Сколковский институт науки и технологий

11.04.2023

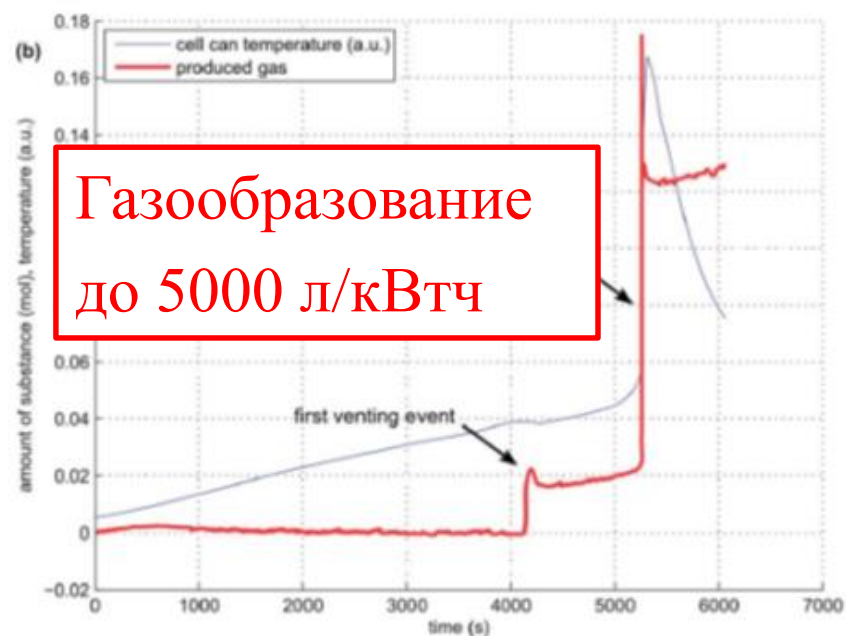
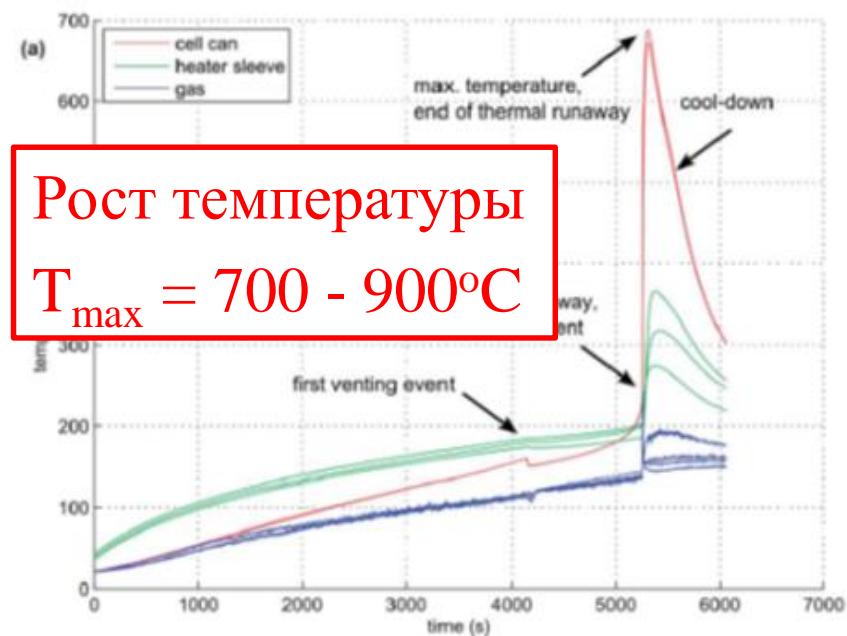
Пожары ЛИАБ : примеры

- **412 случаев** возгораний ЛИАБ на авиационном транспорте (на декабрь 2022, 62 случая только в 2022 году).
- **52 пожара электромобилей** только в США в течение 2022 года.
- **23 пожара** стационарных систем хранения энергии в Южной Корее с августа 2017 года по апрель 2019.
- Опрос на конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» в 2021 году показал, что **15% пользователей** сталкивались с возгораниями ЛИАБ в бытовых условиях.



Рост температуры и газообразование при температурном разгоне

Температурный разгон - процесс неконтролируемого роста температуры аккумулятора, вызванный генерацией тепла в ходе протекания химических реакций между его компонентами

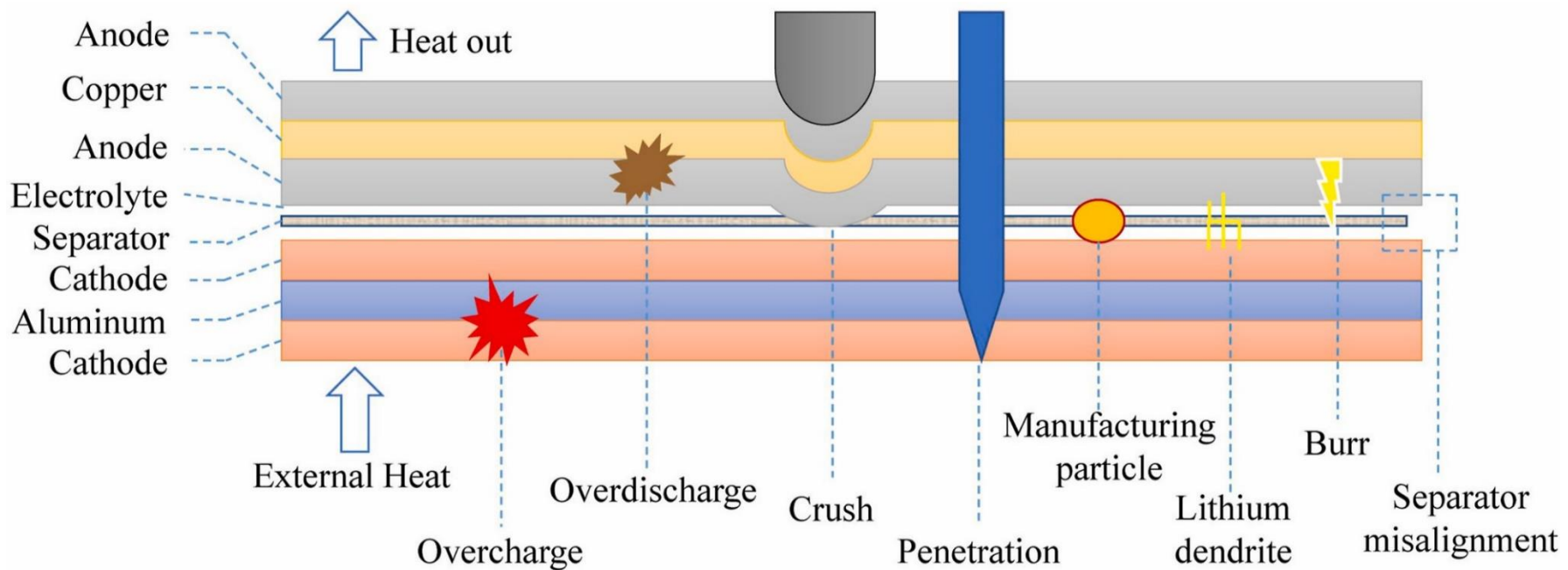


Изменение температуры (слева) и кинетика образования газа (справа) при температурном разгоне ЛИА 18650 с катодом NMC-45/45/10

- Основные газообразные продукты: CO_2 , H_2 , CO
- Также – токсичный фтороводород HF

Причины температурного разгона

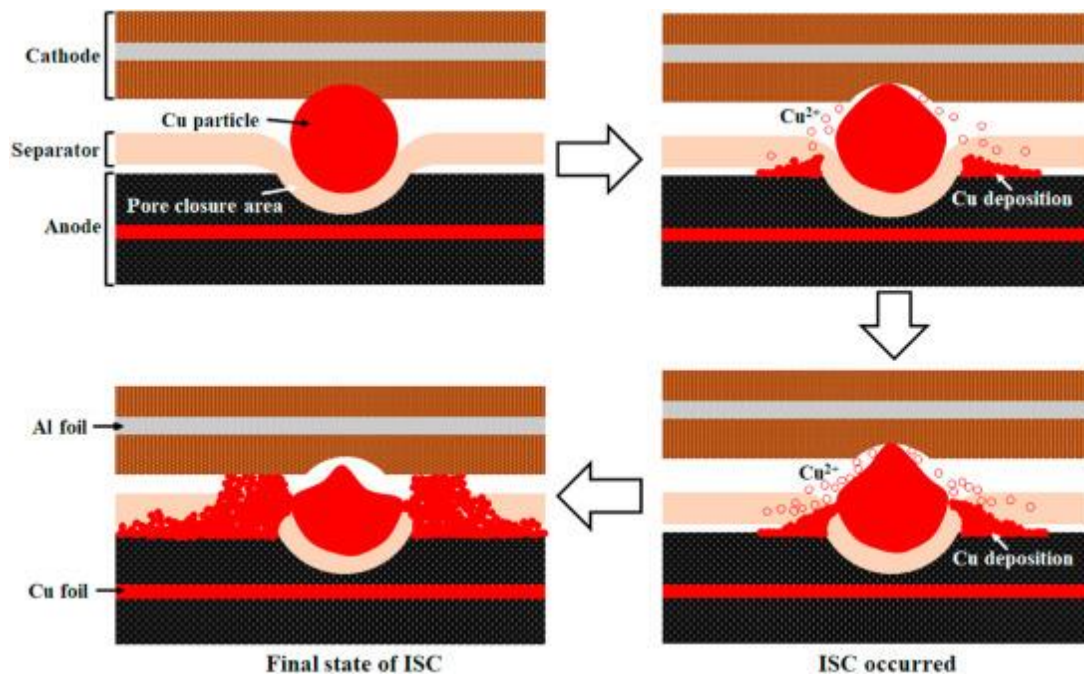
- **Нарушение режимов эксплуатации**
(нагрев выше 140-170°C, перезаряд, короткое замыкание, механические повреждения, заряд высоким током или при низкой температуре)
- **Производственные дефекты**
- **Ошибки в конструкции аккумуляторов**



Производственный дефект: частица металла в электроде

Самый известный дефект, ответственный за возгорание – **частица металла на катоде**.

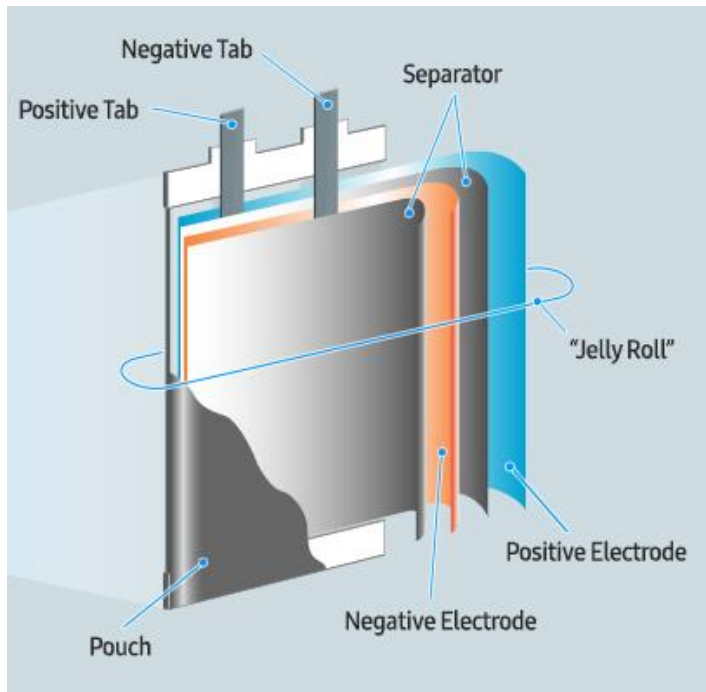
Причина отзыва 340 тысяч ноутбуков с ЛИАБ Sony в 2006 году.



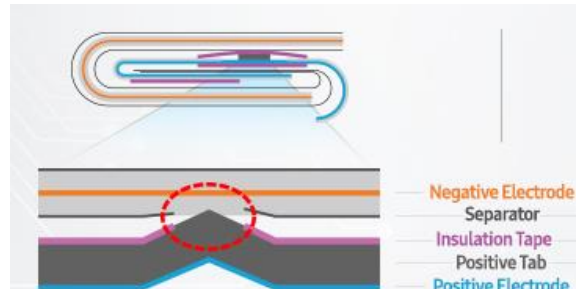
Sun et al. eTransportation, vol. 13, August 2022, 100183

- Растворение частицы с **осаждением металла на аноде**
- Локальный дефект, внутреннее короткое замыкание и **температурный разгон**
- **Полностью избавиться от инородных частиц невозможно!**

Ошибки в конструкции: Samsung Galaxy Note 7 (2016)



The negative electrode was deflected in the upper-right corner of the battery



High welding burrs on the positive electrode resulted in the penetration of the insulation tape and separator which then caused direct contact between the positive tab with the negative electrode



A number of batteries were missing insulation tape

Полный отзыв Galaxy Note 7 (убыток \$17 млрд)

Основные выявленные дефекты :

- Заусенцы в месте приварки (+) токосъемника
- Отсутствие изоляции на (+) токосъемнике

Ошибки в конструкции:

- Слишком тесный корпус => Деформация электродов
- Ультратонкий (5 мкм) PE сепаратор

Количество и источники образующейся энергии

Отношение образующейся энергии к номинальной энергоёмкости аккумулятора

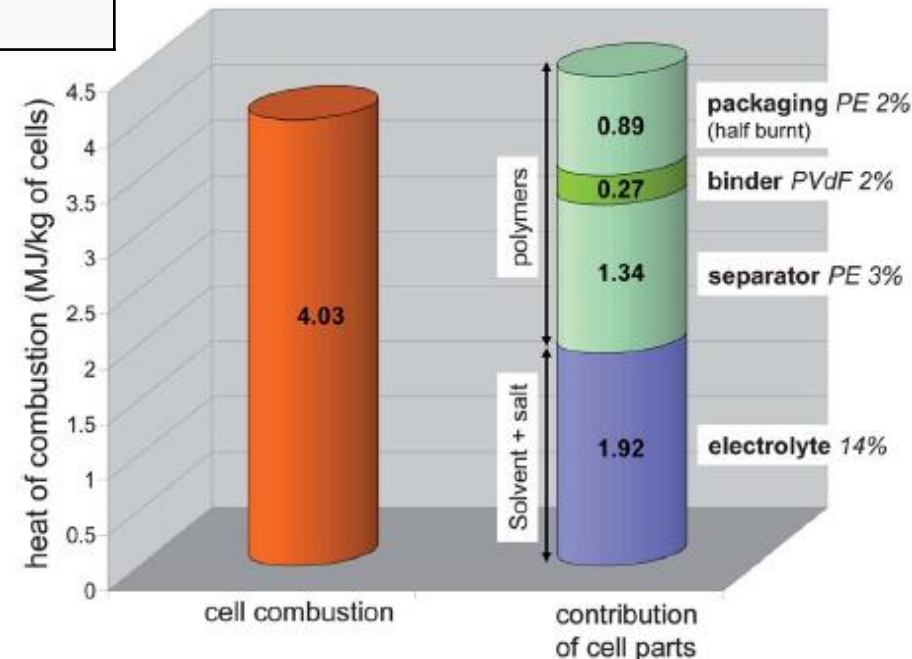
LCO/C, 6.8 Ач, призма	5
LFP/C, 3.2 Ач, цилиндр	7-8
LFP/C, 20 Ач, пакет	12-14
LFP/C, 7 Ач, пакет	20

Larsson et al. Scientific Reports vol.7, Article no.10018 (2017)

- Выделяется энергия до 20 номиналов ЛИА, примерно 1-2 кВтч/кг
- Зависит, прежде всего, от массы ячейки
- Не зависит от состояния заряда ЛИА

Что горит в аккумуляторе?

- Электролит
- Сепаратор
- Плёночный корпус
- Связующее



Ribiere et al. Energy Environ. Sci., 2012, 5, 5271

Защита аккумулятора от возгорания

Три уровня защиты

1. Материалы аккумулятора

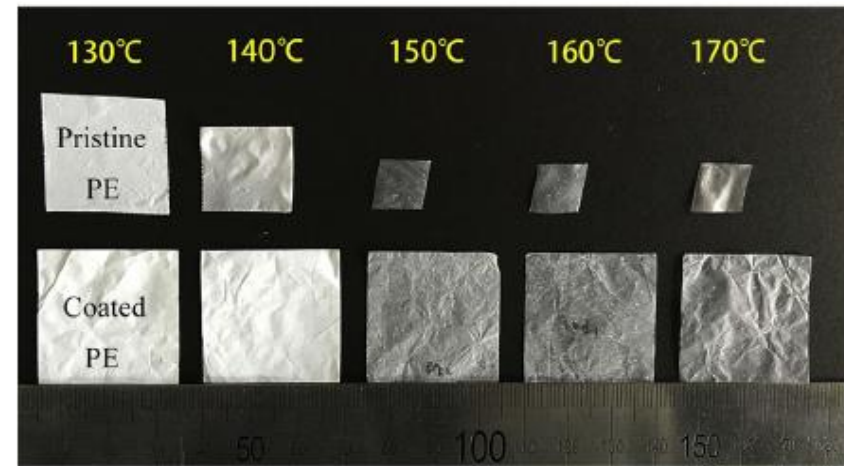
- PE/PP и PP/PE/PP сепараторы
- Сепаратор с керамическим покрытием
- Противопожарные добавки в электролит

2. Элементы конструкции аккумулятора

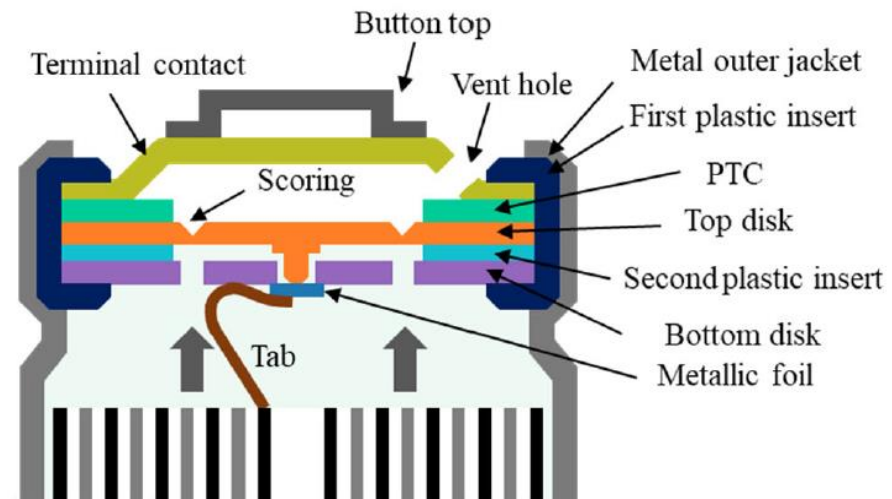
- Предохранители (CID, PTC)
- Предохранительные клапаны

3. Электронные устройства

- Электронное устройство отключения ячейки
- Система контроля и управления ЛИАБ (battery management system)



PE (16 мкм) чистый и с покрытием AlOOH / PVA (2x1.15 мкм)



Эффективность защиты аккумуляторов

Фактор риска	Уровень 1	Уровень 2	Уровень 3
Нагрев (до 140°C)	Green	Green	Green
Перезаряд	Red	Green	Green
Короткое замыкание (внешняя цепь)	Red	Green	Green
Заряд при низкой температуре	Red	Red	Green
Заряд высоким током	Red	Red	Green
Переразряд	Red	Red	Green
Переполюсовка	Red	Red	Green
Механические повреждения	Yellow	Red	Red
Внутреннее короткое замыкание в результате производственных дефектов	Yellow	Red	Red

Причины практически всех возгораний коммерческих ЛИАБ:

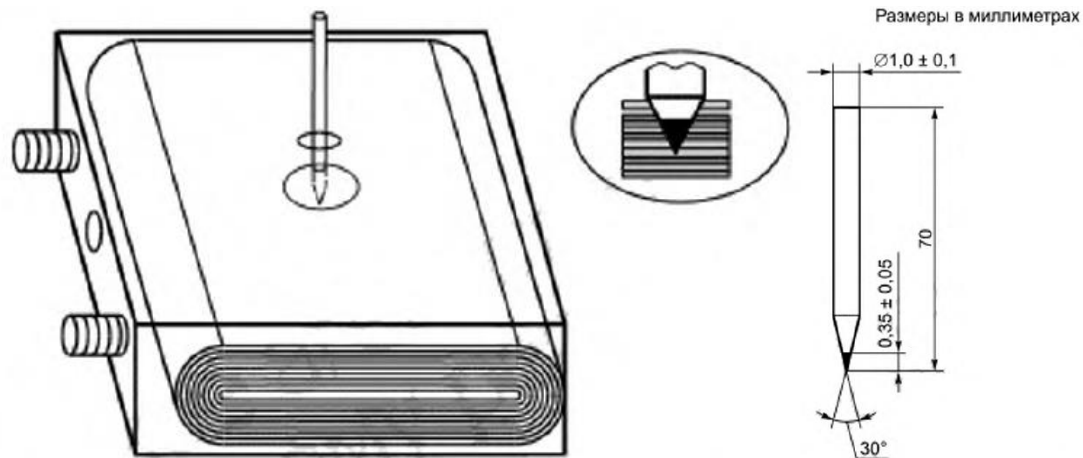
- Механические повреждения
- Производственные дефекты
- Проблемы электрики и электронных устройств

Оценка пожароопасности ЛИА по ГОСТ

ГОСТ Р МЭК 62660-2-2020

ГОСТ Р 58366-2019

- Прокол
- Вибрация
- Механический удар
- Раздавливание
- Воздействие высокой температуры
- Внешнее короткое замыкание
- Перезаряд



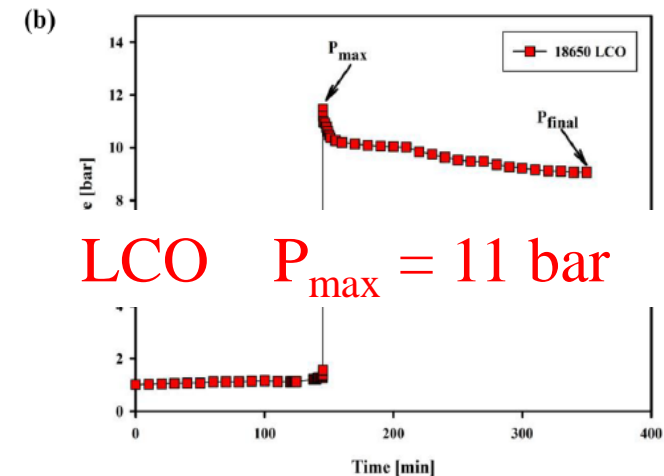
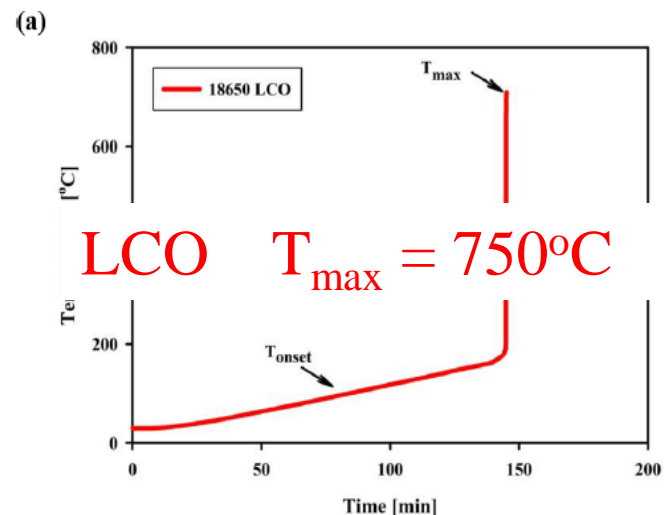
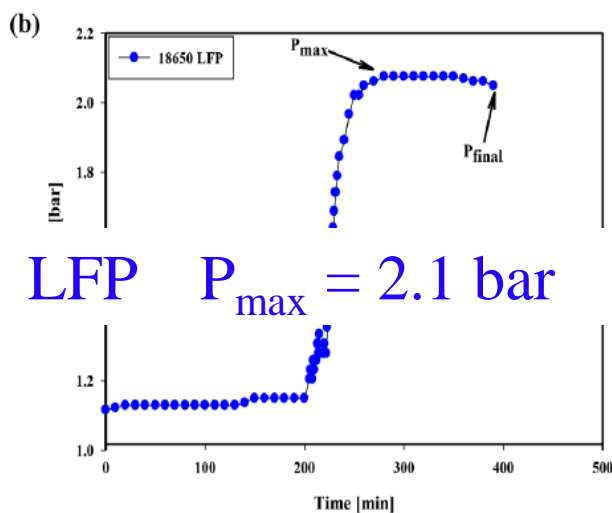
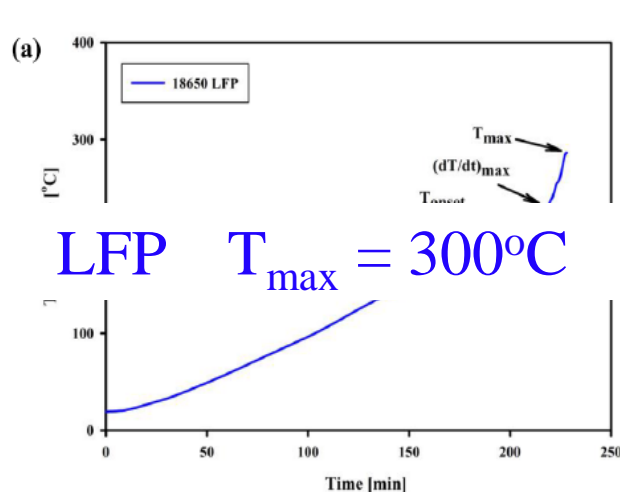
Шкала оценки результатов

0	Нет изменений	Отсутствует какой-либо эффект
1	Деформация	Вспучивание или другое изменение внешнего вида
2	Сброс	Утечка из клапана
3	Течь	Утечка электролита через уплотнения или клеммы
4	Дымление	Выход дыма из клапанов
5	Разрыв	Повреждение корпуса без выброса компонентов
6	Горение	Выброс пламени в течение более 1 с
7	Взрыв	Разрушение с выбросом компонентов аккумулятора

ЛИА с LFP катодом более безопасны?

Температурный разгон ЛИА с LFP катодом:

- Ниже температура
- Меньше газообразование (ниже давление)



Duh Y-S. Journal of Energy Storage, 2021, Vol. 41. P. 102888.

Температурный разгон ЛИА типоразмера 18650 с LFP катодом (слева) и LCO катодом (справа)

Резюме по безопасности LFP/C

**LFP/C : менее активная реакция при температурном разгоне
но больше тепла и HF на кВтч аккумулятора!**

	LFP/C	LCO/C, NMC/C, etc	Ссылка
Общее количество тепла	7~20 Q _{НОМ}	5 Q _{НОМ}	Larsson et al. Scientific Reports vol.7, Article no.10018 (2017)
	4.6 Q _{НОМ}	1.3 Q _{НОМ}	Wang et al Energy Sci Eng. 2019;7:411–419
Максимальная температура	386°C	615°C	Sturk et al Batteries 2019, 5(3), 61
	404°C	678°C, 853°C	Golubkov et al RSC Adv., 2014, 4, 3633
	535°C	659°C	Wang et al Energy Sci Eng. 2019;7:411–419
Скорость нагрева	12°C/мин	1390°C/мин	Sturk et al Batteries 2019, 5(3), 61
	18°C/мин	65°C/мин	Wang et al Energy Sci Eng. 2019;7:411–419
Общее количество газа (CO₂, H₂, CO, ...)	420 л/кВтч	5300 л/кВтч	Sturk et al Batteries 2019, 5(3), 61
Содержание СО в газе	5%	13%, 28%	Golubkov et al RSC Adv., 2014, 4, 3633
Количество HF	16~36 г/кВтч	6~23 г/кВтч	Sturk et al Batteries 2019, 5(3), 61
	20~200 г/кВтч	20 г/кВтч	Larsson et al. Scientific Reports vol.7, Article no.10018 (2017)

Чем тушить литий-ионные аккумуляторы?

Тушители, рекомендованные производителями ЛИА и ЛИАБ

Компания	Год	Катод	Вода	CO ₂	Пена	Порошок	Азот	Песок	Хладон	Что угодно
Yuka Energy, Китай	2011	LCO		X	X	X		X		
Makita, США	2013	NCO	X		X	X				
Enertech, Корея	2017	NMC	X			X		X		
Samsung, Корея	2011	NMC	X			X				
Samsung, Корея	2016	NMO	X	X	X	X	X			
Saft, Франция	2009	LCO	X	X		X			X	
Вipower, США	2017	LCO	X	X		X				
LG Chem, Корея	2013	NMC								X
Motorola, США	2017	LCO	X	X	X	X				
Ideal, США	2010	LCO		X	X	X				
SDPT, Китай	2016	LCO	X	X						
Bren-Tronics, США	2013	LCO	X	X	X	X				
Advance Energy, США	2011	LCO								X
Leo Energy, Сингапур	2014	NMC	X		X					
IDX, Япония	2016	LMO	X	X	X	X	X			
Panasonic, США	2015	NMC	X	X	X	X				

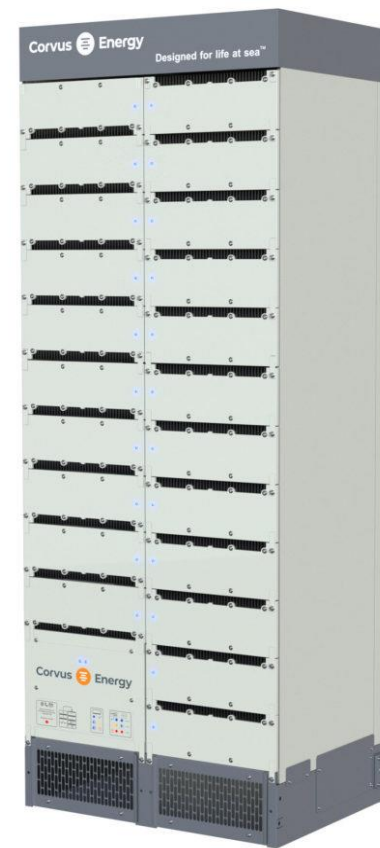
Пожарная безопасность больших батарей

Организация ЛИАБ в виде вертикальных секций, разделённых промежутками (слева), огнеупорными стенками (в центре)



Трудности при тушении больших ЛИАБ:

- **Отсутствие доступа тушителя к ячейкам,** находящимся в закрытых неразборных модулях.
- **Необходимость поглощения большого количества выделяющегося тепла.** Для тушения ЛИАБ понадобится количество тушителя, кратно превышающее вес батареи.



Вертикальные секции корабельной ЛИАБ Orca Energy фирмы Corvus

Пожарная безопасность больших батарей

Решение: система пожаротушения, обеспечивающая направленное тушение модуля ЛИАБ с подачей тушителя непосредственно в закрытый модуль

Система пожаротушения компании **FIFI4Marine** (Нидерланды).

- Трубопроводы для подачи тушителя в модули
- Датчики обнаружения пожара в модулях
- При срабатывании датчика активируется впрыск пены в модуль
- Пенообразование при помощи сжатого воздуха



Система пожаротушения фирмы FIFI4Marine

Спасибо за внимание!

a.nedoluzhko@skoltech.ru