ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2008. Т. 8, № 1. С.46–50

УДК 541.136

ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ЕМКОСТЬЮ 150 А·Ч В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СИТУАЦИЯХ

А. Н. Кожевников, А. В. Гречинская, В. В. Жданов, А. В. Краснобрыжий

ОАО «Аккумуляторная компания “Ригель”», Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 10.10.07 г.

Приведен краткий обзор процессов, происходящих в литий-ионных аккумуляторах в случае возникновения нештатных ситуаций при их эксплуатации. Представлены и обсуждены результаты испытаний литий-ионного аккумулятора емкостью 150 А·ч в случаях его перезаряда, переразряда, короткого замыкания внутри аккумулятора и короткого замыкания внешней цепи. Предложены рекомендации по минимизации нежелательных последствий.

The brief review of the processes arising in Li-ion cells in the cases of abuse is presented. The results of tests on overcharge, overdischarge, short circuit inside the cell and external short circuit for Li-ion cell having capacity of 150 A·h are shown and discussed. The recommendations to minimize the aftergrowths are suggested.

ВВЕДЕНИЕ

Безопасность правильно эксплуатируемых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) достаточно высока, тем не менее, она остается предметом пристального внимания производителей и потребителей ЛИА, так как при возникновении нештатных ситуаций существует вероятность нанесения морального и материального ущерба потребителю, а также его здоровью и жизни [1]. Особенно остро вопрос безопасности ставится, если речь идет о ЛИА, имеющих значительный запас энергии (аккумуляторы емкостью более 10 А·ч).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Все случаи неправильной эксплуатации (перезаряд, переразряд, внешнее короткое замыкание, внутреннее короткое замыкание и т. д.) неизбежно приводят к росту температуры. Поэтому одним из направлений исследований является глубокое изучение процессов, протекающих на материалах-компонентах литий-ионной системы при повышенной температуре с целью определить границы их термической стабильности. В работе [2] методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучали термическое поведение катодных материалов Li_xCoO_2, Li_xNiO_2, $Li_xMn_2O_4$, сепараторов на основе полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), а также литированного графита в присутствии электролита (пропиленкарбонат (ПК) / этиленкарбонат (ЭК) / диметилкарбонат (ДМК) $1 : 1 : 3_{о.б.}$ + 1M $LiPF_6$) и отмытого. Основные результаты, отражающие вклад различных компонентов в процесс деструкции ЛИА при различных температурах, представлены в таблице.

Как видно из таблицы, основными экзотермическими реакциями, ведущими к повышению температуры, являются взаимодействие частично делитированного катодного материала с электролитом и взаимодействие литированного графита со фторсодержащим связующим. Дополнительные исследования, проведенные в упомянутой работе, показали, что использование связующего, не содержащего фтора, исключает последнюю реакцию.

Таким образом, химия аккумулятора, его размеры (емкость) и конкретная конструкция, отвечающая за отвод тепла, будут играть определяющую роль в поведении аккумулятора при нештатных ситуациях.

Основными нештатными ситуациями, среди прочего, являются перезаряд, переразряд, короткое внешнее замыкание, повреждение корпуса, приводящее к короткому замыканию внутри аккумулятора.

При перезаряде происходит активное взаимодействие положительного электрода с электролитом, сопровождающееся повышением температуры и выделением кислорода, что приводит к разгерметизации аккумулятора, часто с взрывом, в связи с чем вопросам безопасности конкретных конструкций уделяется большое внимание. На основании исследований малогабаритных аккумуляторов различными авторами [2–7] механизмы перезаряда можно свести к следующим стадиям.

1. При перезаряде аккумуляторов до напряжения приблизительно 4.5 В на кривых заряда наблюдают площадку, которая соответствует необратимому удалению лития из положительного электрода и осаждению его на отрицательном электроде. Напряжение аккумулятора с увеличением степени делитирования материала положительного электрода постепенно увеличивается за счет возрастания равновесного потенциала делитированных оксидов

© А. Н. КОЖЕВНИКОВ, А. В. ГРЕЧИНСКАЯ, В. В. ЖДАНОВ, А. В. КРАСНОБРЫЖИЙ, 2008

Процессы, приводящие к деструкции ЛИА

№ п/п	Диапазон температур, °С	Реакция	Протекающий процесс	Энергия, Дж/г	Примечание
1	110–150	Li_xC_6 + электролит	Взаимодействие графита с электролитом	350	Разрушение пассивирующего слоя
2а	130–150	ПЭ-сепаратор	Плавление сепаратора	–190	Эндотермический процесс
2б	160–190	ПП-сепаратор	То же	–90	То же
3а	180–500	$Li_{0.3}NiO_2$ + электролит	Разложение	600	Пик выделения кислорода при 200 °С
3б	220–500	$Li_{0.45}CoO_2$ + электролит	»	450	Пик выделения кислорода при 230 °С
3в	150–300	$Li_{0.1}Mn_2O_4$ + + электролит	»	450	Пик выделения кислорода при 300 °С
4	130–220	Растворители + $LiPF_6$	»	250	Низкая энергия
5	240–350	Li_xC_6/ПВДФ (отмытый)	»	1500	Интенсивное распространение
6	660	Алюминий	Плавление	–395	Эндотермический процесс

и уменьшения их проводимости. Температура аккумулятора растет незначительно и газовыделения не происходит.

2. При сообщении емкости приблизительно 200% от номинальной происходит практически полное удаление лития из положительного электрода и начинается экзотермический процесс окисления электролита, наблюдается рост температуры.

В частности, в работе [3] исследовали поведение призматических аккумуляторов емкостью 1.5 А·ч с положительным электродом из Li_xCoO_2, графитовым отрицательным электродом и 1М раствором $LiPF_6$ в смеси карбонатов. Авторы исследовали влияние соотношения масс катодного и анодного материала на устойчивость к перезаряду током 1 А. Показано, что наиболее устойчивыми к перезаряду являются образцы с повышенным содержанием катодного материала (баланс аккумулятора 3.3), а избыточное количество отрицательного электрода практически не влияет на устойчивость к перезаряду, что связано с критическими реакциями перезаряда делитированного катода.

Аккумуляторы с оптимальным соотношением масс катода и анода перезаряжали различными токами и определяли влияние величины тока на рост температуры корпуса и внутри аккумулятора. Результаты показали, что для аккумуляторов данной конструкции и типоразмера перезаряд при токах 0.1, 0.2 и 0.5С не приводил к разрушению аккумуляторов, а при токе 1 С температура внутри корпуса достигала 199°С (температура на корпусе 106.5°С), что приводило к разгерметизации аккумулятора, вытеканию электролита и опасности взрыва паров электролита.

В работе [4] исследовали поведение образцов коммерческих аккумуляторов типоразмера 18650 с катодом из Li_xCoO_2 фирмы «Sony».

В ходе перезаряда измеряли напряжение на аккумуляторах и определяли отношение теплового потока к электрической энергии, подводимой к аккумуляторам.

Интенсивность тепловыделения существенно зависит от тока заряда. При небольших токах перезаряда существует хороший баланс между выделением тепла и его поглощением, в этом случае теплового разгона аккумулятора не происходит. При перезаряде большими токами (2С и выше) температура аккумулятора может достигнуть критических значений, что приводит к выделению кислорода (см. таблицу), образованию паров электролита, увеличивает вероятность разгерметизации аккумулятора и воспламенения паров электролита.

Аналогичные результаты получены при испытаниях на перезаряд призматических аккумуляторов ICP063448, ICP103448 и цилиндрического ICR18650 с номинальной емкостью соответственно 0.9, 1.3 и 1.5 А·ч [5].

Международный стандарт по испытаниям на безопасность литий-ионных аккумуляторов и батарей [8] и созданный на его основе Российский национальный стандарт [9] хорошо приспособлены к ЛИА небольшого размера, например к аккумуляторам 18650 и батареям на их основе. Однако для аккумуляторов больших размеров (более 10 А·ч) все еще предпринимаются значительные усилия для определения мер безопасности на случай возникновения нештатной ситуации, а также для разработки методик испытаний их на безопасность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По мере увеличения номинальной емкости, т. е. массы и размеров аккумулятора, увеличивается его тепловая напряженность, поэтому поведение аккумуляторов больших размеров в нештатных ситуациях

существенно отличается от поведения малогабаритных аккумуляторов и сильно зависит от конкретной конструкции.

При разработке крупных ЛИА (имеется в виду диапазон емкостей 50–1000 А·ч) первостепенной задачей является обеспечение безопасной их эксплуатации, в связи с чем необходимо определить границы устойчивости аккумулятора к воздействию различных факторов и на этом основании принять все возможные меры для нейтрализации или, по крайней мере, сведения к минимуму нежелательных последствий воздействия этих факторов. Принимаемые меры могут быть как конструктивными, связанными непосредственно с применяемыми материалами и конструкцией аккумулятора, так и схемными — в виде систем управления функционированием по сигналам датчиков состояния (температуры, напряжения, тока и т. п.). Весьма важно также выработать обоснованные правила, учитывающие специфику эксплуатации аккумулятора в составе батареи на объекте потребителя.

В статье рассматривается воздействие нештатных значений тока и нештатной продолжительности его протекания на призматический ЛИА емкостью 150 А·ч — ЛИКГП-15ОС — с положительным электродом на основе литированного оксида кобальта, графитовым отрицательным электродом и электролитом ЭК/ДМК/диэтилкарбонат (1:1:1) + 1M $LiPF_6$, разработанный ОАО «Аккумуляторной компанией “Ригель”».

1. Переразряд

Ситуация характеризуется длительным протеканием разрядного тока через уже разряженный аккумулятор и имитирует наличие в последовательной цепи аккумуляторов одного дефектного, по каким-либо причинам преждевременно потерявшего свой заряд.

На рис. 1 представлены графики изменения напряжения и температуры в процессе переразряда аккумулятора. В начальный период температура растет, а напряжение падает, что является естественным продолжением нормального разряда и, по-видимому, соответствует процессам извлечения остатков лития из анода и разложения слоя твердого электролита на его поверхности. Далее, после непродолжительного переходного процесса, наблюдается стабилизация напряжения около значения 0.2 В, а также снижение температуры. Отметим, что максимум температуры (62°С) не достигает критического значения (80°С). Напряжение на стабильном участке переразряда определяется процессами анодного растворения медной основы отрицательного электрода и осаждения меди на поверхности положительного электрода. При разборке аккумулятора после переразряда на поверхности положительного электрода обнаружен осадок меди. Наблюдаемые факты позволяют сделать заключение, что переразряд ЛИА не приводит к его разрушению или перегреву.

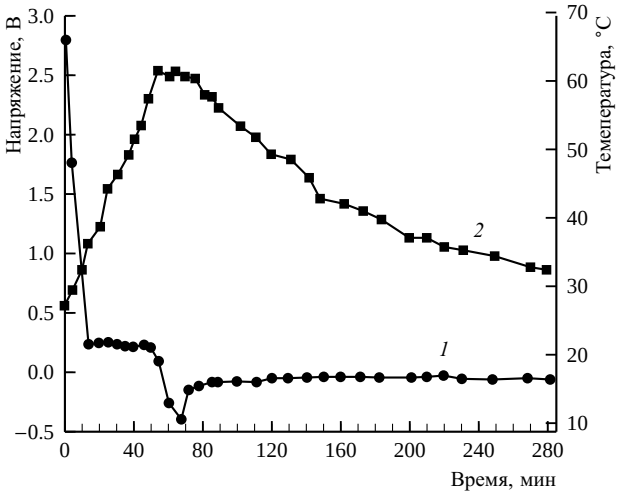

Рис. 1. Изменение напряжения (*1*) и температуры (*2*) при переразряде литий-ионного аккумулятора ЛИКГП-150С

2. Перезаряд

Состояние перезаряда наступает при протекании зарядного тока через полностью заряженный аккумулятор и может произойти при отказе всех ступеней электронной защиты и одновременной ошибке обслуживающего персонала. Подобная ситуация нами была сымитирована.

На рис. 2 представлены графики изменения напряжения и температуры в процессе нормального заряда и дальнейшего перезаряда аккумулятора ЛИКГП-150С.

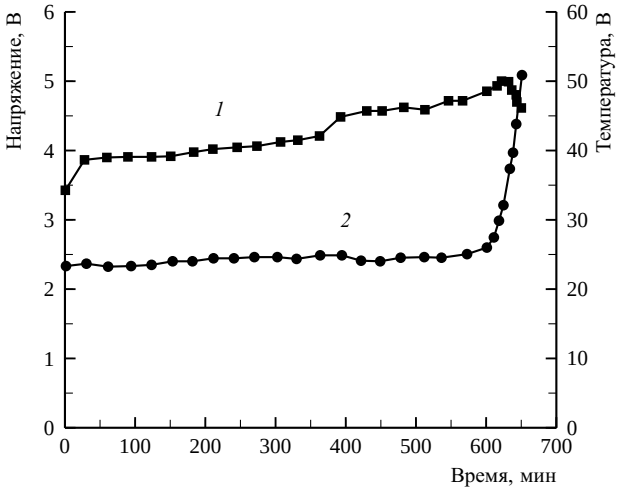

Рис. 2. Изменение напряжения (*1*) и температуры (*2*) при перезаряде литий-ионного аккумулятора ЛИКГП-150С

Заряд проводился током $0.2C_н$ (30 А). К моменту штатного окончания заряда (достижения напряжения 4.2 В) аккумулятор получил 180 А·ч. Избыточный заряд происходил при монотонном росте напряжения и температуры вплоть до сообщения аккумулятору дополнительно к номинальной емкости 120 А·ч (до 600-й минуты заряда), после чего скорость роста температуры резко увеличилась. Напряжение также росло быстрее, достигло максимума 5 В (на 615-й минуте) и стало снижаться. На 630-й минуте заряда произошло разрушение сварного шва между стенкой и днищем аккумулятора, вытекание электролита и его воспламенение. За несколько секунд до вскрытия шва произошло вскрытие предохранительной мембраны на крышке аккумулятора. При этом наблюдалось разбрызгивание электролита через разрушенную мембрану.

3. Внутреннее короткое замыкание

Такая ситуация может наступить при деформации или разрушении аккумулятора в результате нештатного механического воздействия, если это воздействие привело к разрушению сепаратора в межэлектродном зазоре и образованию электронной проводимости между разнополярными электродами.

Внутреннее короткое замыкание (КЗ) было сымитировано путем прокалывания предохранительной мембраны стальным заостренным стержнем и погружением стержня в блок электродов на глубину примерно 30 мм.

На рис. 3–4 представлены графики изменения напряжения и температуры при внутреннем КЗ аккумулятора ЛИКГП-15ОС. Как следует из рис.3, напряжение аккумулятора в течение 90 с упало до 0 В. Пик напряжения между 10 и 20-й с связан, по-видимому, с изменением внутреннего сопротивления (прежде всего электропроводности электролита) по мере развития очага КЗ и повышения температуры. После 90-й секунды КЗ произошла деформация корпуса и его вскрытие по сварному шву между стенкой и крышкой аккумулятора. Наблюдалось интенсивное выделение дыма и дальнейшее повышение температуры. Максимум температуры 156 °С был достигнут на 15-й минуте (рис. 4), три задержки роста температуры коррелируют с тремя эндотермическими реакциями, приведенными в таблице (N2а, 2б, 6) (здесь, как и в других случаях, термопара установлена на наружной поверхности корпуса аккумулятора, в связи с чем ее показания не соответствуют температуре внутри аккумулятора, однако отражают характер её изменения). Далее дымление постепенно прекратилось, аккумулятор начал остывать. Отметим, что вытекания электролита не наблюдалось, открытого пламени также не наблюдалось.

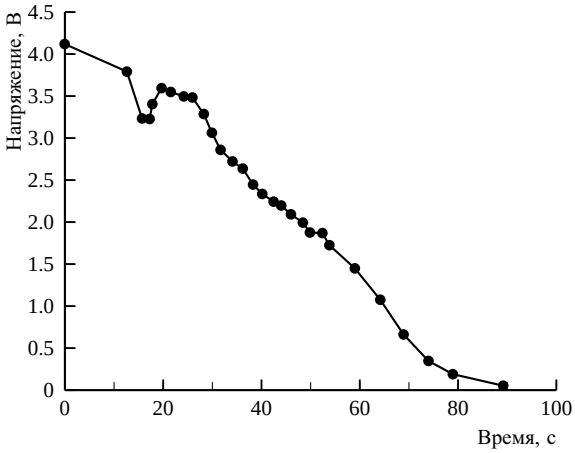

Рис. 3. Изменение напряжения литий-ионного аккумулятора ЛИКГП-150С при внутреннем коротком замыкании

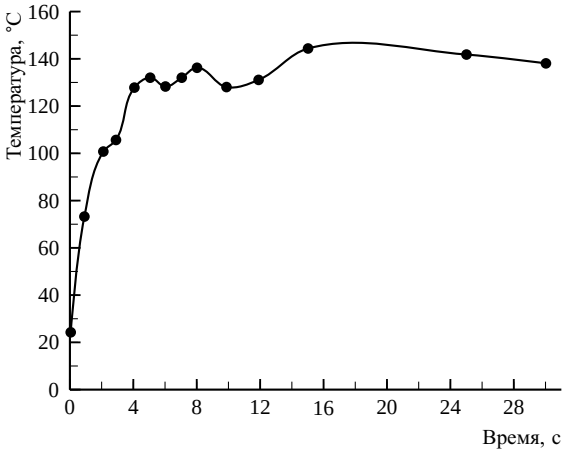

Рис. 4. Изменение температуры литий-ионного аккумулятора ЛИКГП-150С при внутреннем коротком замыкании (термопара установлена снаружи на широкой стенке аккумулятора)

На стенках испытательной камеры обнаружен толстый слой сажи, что характерно для сгорания органических веществ при недостатке кислорода.

4. Внешнее короткое замыкание

Эта ситуация возникает при замыкании металлическим предметом борнов аккумулятора, межэлементных соединений батареи или других точек электрической цепи, между которыми имеется разность потенциалов. Если действие КЗ достаточно продолжительно, то возможно разрушение и возгорание аккумулятора.

Внешнее КЗ сымитировано замыканием борнов аккумулятора ЛИКГП-15ОС электрической цепью, включающей в себя мощный рубильник и шунт на 3000 А/75 мВ. Сопротивление цепи оценивается величиной менее 50 мОм.

Первый испытуемый аккумулятор подвергался КЗ в течение 6 с, после чего цепь была разомкнута. В дальнейшем был проведен контрольный зарядно-разрядный цикл, результаты которого показали, что

кратковременное (до 6 с) КЗ не приводит к потере работоспособности аккумулятора.

Второй аккумулятор был выдержан в состоянии КЗ до разрушения, которое произошло на 35-й с и выражалось в виде раздутия корпуса и отрыва донышка от одной стенки по сварному шву. Предохранительная мембрана также оказалась разрушенной. Разрушение сопровождалось пламенем. Горение и дымление полностью прекратилось на 55-й с, т. е. продолжалось не более 20 с.

На рис. 5 представлены графики изменения тока и напряжения второго аккумулятора при коротком замыкании.

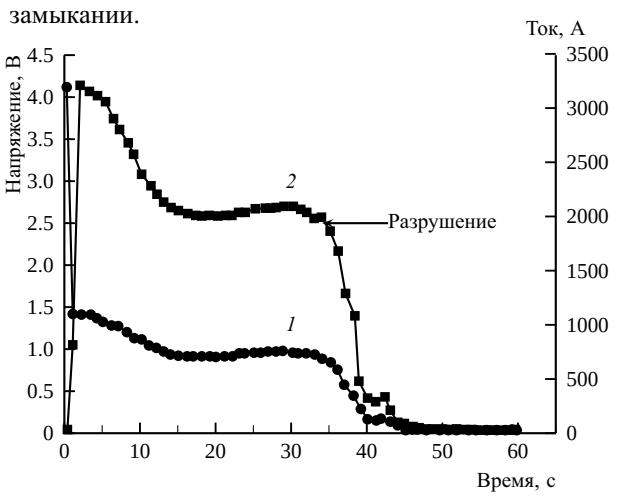

Рис. 5. Изменение напряжения (*1*) и тока (*2*) при внешнем коротком замыкании литий-ионного аккумулятора ЛИКГП-150С

Максимальные значения токов короткого замыкания на обоих аккумуляторах составляли около 3000 А, установившееся значение на втором аккумуляторе — около 2000 А.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из четырех вариантов аварийных ситуаций, связанных с нештатной величиной и нештатной продолжительностью протекания тока, относительно безопасной является лишь переразряд. Максимальная температура, достигнутая при переразряде (62°С), достаточно далеко отстоит от максимально допустимой (80°С), тем более от температуры плавления сепаратора (более 110°С). Несмотря на то, что термопара была установлена на наружной стороне стенки, можно считать, что температура внутри аккумулятора отличается от температуры стенки незначительно (по данным тепловых испытаний — не более, чем на 5°С), так как в течение времени эксперимента было достигнуто динамическое равновесие теплообмена с окружающей средой.

Остальные аварийные ситуации — перезаряд, внутреннее КЗ и внешнее КЗ, не будучи вовремя остановлены, приводят к разрушению аккумулятора. Характер разрушения везде одинаков — раздутие корпуса и разрыв сварного шва между широкой стенкой и донышком или крышкой аккумулятора. Характер разрушения свидетельствует о действии высокого давления, но не взрыва. Вскрытие защитных мембран не предотвращало деформации и разрушения корпуса. Расчет давления, приводящего к наблюдаемой деформации, показал значение около 2 кг/см^2, однако при расчете не учитывалась работа разрушения сварного шва, что дает основание считать величину давления более высокой. Можно предположить, что если бы аккумулятор был зажат, как это имеет место в батарее, деформации корпуса не произошло бы, давление было бы сброшено через открывшуюся, мембрану, вытекания электролита, а следовательно, и воспламенения не было бы, последствия ограничились бы внутрикорпусным горением при недостатке кислорода (аналогично случаю 3 — внутреннее короткое замыкание).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из всех рассмотренных ситуаций наибольшую опасность представляют КЗ вследствие их непредсказуемости и скоротечности, тем не менее своевременное прерывание тока является эффективной защитой. Таким образом, устройства, обеспечивающие отключение по параметрам напряжения и тока, должны быть достаточно быстродействующими (4–5 с). Кроме того, каждый крупный аккумулятор должен иметь плавкий предохранитель или встроенное устройство для необратимого прерывания тока внутреннего и внешнего КЗ как страхующее звено защиты.

В других рассмотренных случаях критические значения температуры, времени и тока значительно отстоят от рабочих значений, что позволяет организовать многоступенчатую автоматическую защиту по параметрам: напряжение, ток, температура, время, емкость. Организация надежной и безопасной эксплуатации ЛИА большой емкости на современном уровне их развития является, безусловно, выполнимой задачей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бухманн И.* // Электрохимическая энергетика. 2007. Т.7, №1. С.51–53.

2. *Biensan Ph., Simon B., Pérès J. P,. Guibert A. de, Broussely M., Bodet J. M., Perton F.* // J. Power Sources. 1996. Vol. 81–82. P.906–912.

3. *Leising R. A., Palazzo M.J., Takeuchi E.S., Takeuchi K. J.* // J. Power Sources. 2001. Vol.97–98. P.681–683.

4. *Saito Y., Takano K., Negishi A.* //J. Power Sources. 2001. Vol. 97–98. P.693–696.

5. *Румянцев А. М., Волжинская Е. Г., Жданов В. В.* // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7, №2. С.73–77.

6. *Tobishima S., Takey K., Sakurai Y., Yamaki J.* // J. of Power Sources. 2000. Vol.90. P.188–195.

7. *Ohsaki T., Kishi T., Tamaki N., Shimura N., Sato Y., Sekino M., Satoh A.* // J. Power Sources. 2005. Vol.146. P.97–100.

8. CEI/IEC 61960, First edition 2003–12.

9. ГОСТ Р МЭК 61960.