

Analiza požarne varnosti litij ionskih akumulatorjev pri mehanskih poškodbah

Assessment of lithium-ion batteries fire safety under mechanical abuse

Avtor:
Peter Kočman

POVZETEK:

Litij ionski akumulator je vrsta polnilnega akumulatorja, ki se pogosto uporablja kot vir energije v prenosni elektroniki in električnih vozilih. Varnostne analize, ki zadevajo litij ionske akumulatorje, upravičujejo nezgodni dogodki v preteklih letih in želja po vsesplošni uporabi v transportnem sektorju. V namen simuliranja mehanskih poškodb na litij ionskih akumulatorjih smo zasnovali pripravo za prebojno testiranje s katero umetno vsilimo preboj separatorja. Omejili smo se na testiranje ene vrste celic, in sicer na cilindrične litij ionske akumulatorje, ki se pogosto uporabljajo v električnih vozilih, kot so električna kolesa in avtomobili. Pri eksperimentu smo nameravali raziskati odziv litij ionskih akumulatorjev v primeru prometne nesreče, zaradi česar smo za testne celice izbrali predvsem tiste z višjo gostoto energije. Testirali smo 25 litij ionskih celic različnih proizvajalcev tipa 18650 in 26550, ki so bili izbrani na podlagi izločilnih kriterijev. Vse celice tipa 18650 za katere je značilna visoka gostota energije so se takoj po prebodu vžgale. Najvišja izmerjena temperatura na površini celice je bila 905 °C pri celici Sanyo/Panasonic NCR18650GA, ki ima izmed izbranih celic tudi najvišjo kapaciteto. Na drugi strani se nobena od testnih celic tipa 26650 ni vžgala. Celica Energig 26650 se je po prebodu znatno segrela do najvišje izmerjene temperature 150 °C. Celica LiFePO₄ se je pri tem segrela le na 80 °C. Rezultati nakazujejo, da celice z višjo gostoto energije predstavljajo visoko tveganje nastanke vžiga v primeru mehanske poškodbe, zaradi česar je njihova varnost v aplikativni uporabi odvisna predvsem od sekundarnih varnostnih ukrepov. Glede na tržne trende se predvideva, da bo varnost še vedno eden izmed glavnih omejitvenih dejavnikov pri iskanju sprejemljivega kompromisa glede splošne učinkovitosti in stroškov litij ionskih polnilnih akumulatorjev v prihodnosti. Litij ionski akumulatorji skratka predstavljajo edinstven varnostni izziv, saj so neprimerljiv prenosni vir vžiga, ki v obliki električnih vozil in prenosne elektronike vstopajo v kompleksne požarne scenarije.

ABSTRACT:

Lithium ion battery is a type of rechargeable battery that is widely used as a power source in portable electronics and electric vehicles. Safety assessments concerning lithium-ion batteries are justified by accidents in recent years and the desire for universal use in the transport sector. For the purpose of simulating mechanical abuse to lithium ion batteries, we designed a device for puncture testing to illustrate the mechanical damage to the battery in which we artificially force the puncture of the separator. We limited ourselves to one type of cell, namely cylindrical lithium-ion batteries used in electric vehicles such as electric bicycles and cars. In the experiment, we intended to investigate the response of lithium-ion batteries in the event of a traffic accident, which is why we chose for test cells mainly those with higher energy density. We tested 25 lithium ion cells from different manufacturers of type 18650 and 26550, which were selected based on the excluded criteria. All 18650 cells are characterized by a high energy density and they ignited immediately after the piercing. The highest measured temperature on the cell surface was 905°C for Sanyo/Panasonic NCR18650GA cells, which is also the highest performance among the selected cells. On the other hand, none of the 26650 type test cells ignited. The Energig 26650 cell was significantly warmed up to a maximum measured temperature of 150°C after the puncture. The LiFePO₄ cell was heated to 80°C. The results show that cells with higher energy density represent a high level of stress in case of mechanical damage, which is why their safety in application depends mainly on secondary safety measures. Given the projected market trends, safety will be one of the main constraints in finding an acceptable compromise on the overall efficiency and cost of lithium-ion rechargeable batteries in the future. Lithium-ion batteries, in short, pose a unique safety challenge, as it is such an incomparable portable ignition source that enters complex fire scenarios in the form of electric vehicles and portable electronics.

Ključne besede: ahilova tendinopatija, fizioterapija, vadba, tekači

Key words: Fire safety, Lithium-ion battery

UVOD

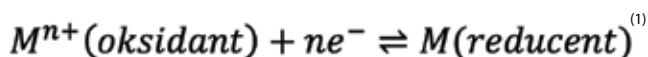
Litij ionski akumulatorji so sestavni del našega vsakdana, saj poganjajo mobilne telefone in prenosnike, brez katerih si danes modernega sveta ne predstavljamo. Sedaj so na robu preoblikovanja prometnega sektorja z električnimi avtomobili, avtobusi in kolesi. Prav tako želimo, da bodo v prihodnosti litij ionski akumulatorji omogočili učinkovitejšo izrabo obnovljivih virov energije, kot sta sončna in vetrna energija. Tovrstna optimizacija obnovljivih virov električne energije bi bila lahko v prihodnosti ključnega pomena za zagotavljanje čistejšega in bolj trajnostnega planeta.

Akumulator je naprava, ki hrani kemijsko energijo, katero lahko pretvorimo v elektriko^[1]. V bistvu so akumulatorji majhni kemijski reaktorji, ki z elektrokemijsko reakcijo proizvajajo elektrone, ki lahko stečejo skozi zunanjo napravo in pri tem opravijo delo. V primeru, da se hranjena energija sprosti na način, ki ni predviden za normalno delovanje akumulatorja, temu pravimo odpovedno stanje. Odpovedna stanja litij ionskih akumulatorjev predstavljajo potencialna požarna tveganja, ki so z načini obvladovanja le teh obravnavana v tem magistrskem delu.

ZGODOVINSKI PREGLED

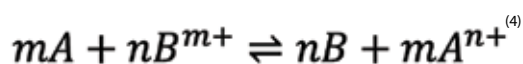
Leta 1780 je Luigi Galvani odkril, da ko sta dve različni kovini (npr. baker in cink) povezani med seboj in če se obe kovini hkrati dotakneta različnih delov žabje noge, se le ta pokrči. Fenomen je poimenoval "živalska elektrika"^[1]. Voltaični kup, ki ga je v 19. stoletju izumil Alessandro Volta, je podoben galvanski celici. To odkritje je utrla pot akumulatorjem, kot jih poznamo danes.

Galvanska celica je sestavljena iz dveh polcelic. Vsaka polcelica je v svoji najpreprostejši obliki sestavljena iz kovine in raztopine kovinske soli. Solna raztopina vsebuje kation kovine in anion za uravnoteženje naboja na kationu^[2]. V bistvu polcelica vsebuje kovino v dveh oksidacijskih stanjih, elektrokemijska reakcija v polcelici pa je oksidacijsko-redukcijska (redoks) reakcija, zapisana simbolično v redukcijski smeri kot:



V galvanski celici lahko ena kovina reducira kation druge ter nasprotno lahko drugi kation prav tako oksidira prvo kovino. Dve polcelici morata biti fizično ločeni, da se raztopini ne mešata. Za ločitev obeh raztopin se uporablja solni mostiček ali porozna plošča^[2].

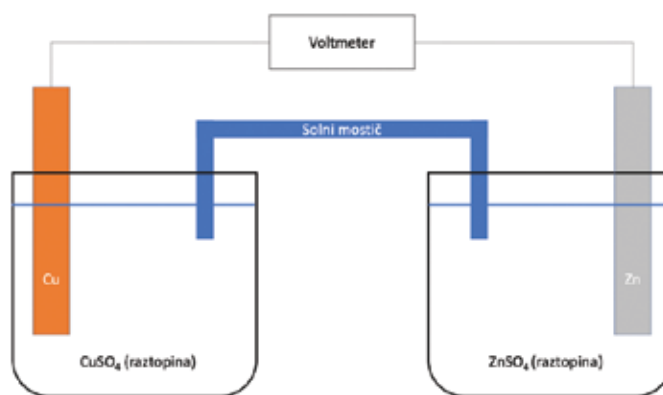
Število elektronov, ki se prenašajo v obe smeri, mora biti enako, zato je seštevek delnih reakcij poda skupno elektrokemijsko reakcijo celice^[2]. Za dve kovini A in B lahko zapišemo naslednje:



To seveda ni vse, saj v kolikor želimo, da je tokokrog sklenjen, moramo anione prenesti iz ene polcelice v drugo. Ko je kovina v eni polcelici oksidirana, je potrebno v to polcelico prenesti anione, da uravnotežimo električni naboj nastalega kationa. Solni most ali porozna membrana služi tako, da raztopine drži narazen in omogoča pretok anionov v smeri nasprotno toku elektronov v žici, ki povezuje elektrodi^[2].

Napetost galvanske celice je vsota napetosti obeh polcelic. Izmerimo jo lahko s priključitvijo voltmetra na obe elektrodi. Voltmeter ima velik upor, zato je trenutni tok skozi zanemarljiv. Ko je na elektrode pritrjena naprava, kot je elektromotor, tok steče in v obeh polcelicah pride do redoks reakcij. Proces se odvija vse dokler koncentracija kationov, ki sodelujejo v reakciji, omogoča potek redoks reakcije na elektrodah^[2].

Za Danielovo celico, prikazano na sliki 1, sta značilni kovini cink in baker, soli pa sulfati ustreznih kovine.



Slika 1: Galvanski člen

Cinkova elektroda se v procesu raztopi in baker se odloži na bakreno elektrodo. Po definiciji je katoda elektroda, kjer poteka redukcija (pridobivanje elektronov), zato je bakrena elektroda katoda. Katoda privlači katione, zato ima negativni naboj. V tem primeru je baker katoda, cink pa anoda^[3].

Galvanske celice se običajno uporabljajo kot vir električne energije. Po svoji naravi proizvajajo enosmerni tok. Na primer svinčni akumulator vsebuje številne galvanske celice. Obe elektrodi sta učinkovito svinec in svinčev oksid^[3].

Westonova celica je bila sprejeta kot mednarodni standard za napetost leta 1911, ki se je uporabljala za kalibracijo voltmetrov. Leta 1990 je Westonovo celico zamenjal Josephsonov napetostni standard. Anoda v Westonovi celici je amalgam kadmijevega živega srebra, katoda je narejena iz čistega živega srebra, elektrolit je (nasičena) raztopina kadmijevega sulfata, depolarizator pa pasta živosrebrovega sulfata. Ko je raztopina elektrolita nasičena, je napetost celice relativno ponovljiva, zato jo uporabljamo kot standard.

LITIJ IONSKI AKUMULATOR

Prve izvedbe litij ionskega akumulatorja je zasnoval britanski kemik in soprejemnik Nobelove nagrade za kemijo 2019, M. S. Whittingham, medtem ko je v 70-ih letih delal za Exxon. Whittingham je za elektrode uporabil titanov (IV) sulfid in kovino litija. Vendar ta litijev akumulator, ki ga je bilo mogoče polniti, ni bil praktičen. Titanov disulfid je bil slaba izbira, saj ga je potrebno sintetizirati v popolnoma zaprtih pogojih in

je relativno drag (približno 800 eur/kg za surovino titanovega disulfida v sedemdesetih letih). Prav tako predstavlja določena zdravstvena tveganja, saj ob izpostavljenosti zraku titanov disulfid reagira s kisikom in tvori spojine vodikovega sulfida, ki imajo neprijeten vonj in so strupene za večino ljudi in živali.

Med zabeleženimi incidenti so bili eden izmed razlogov za okvaro akumulatorja notranji kratki stiki, ki so nastali zaradi tvorbe litijevih dendritov. Litijevi dendriti so kovinske mikrostrukture, ki nastanejo na negativni elektrodi med polnjenjem litij ionske celice. Pojav se zgodi, ko se litijevi ioni kopičijo na površini anode zaradi slabe absorpcije le teh v anodo. Zaradi svoje trdnosti in oblike, se je izkazalo, da lahko dendriti preдреjo separator in povzročijo kratki stik, ki privede do okvare litij ionske celice.

Iz tega in drugih razlogov je Exxon ustavil razvoj litij-titan disulfidnih akumulatorjev. Prav tako so akumulatorji, ki vsebujejo kovinske litijeve elektrode varnostno pomanjkljivi, saj kovina litija reagira z vodo in sprošča pri tem vodik, ki je eksploziven plin. Kot posledica omenjenih pomanjkljivosti so se raziskave osredotočile na razvoj akumulatorjev, v katerih so namesto kovinskega litija prisotne le litijeve spojine, ki lahko sprejmejo in sproščajo litijeve ione. Komercialno obliko litij ionskega akumulatorja sta v 90-ih letih razvili japonski podjetji Sony in Asahi Kasei pod vodstvom Yoshia Nishia^[1].

ODPOVED LITIJ IONSKEGA AKUMULATORJA

Zaradi povečane prodaje električnih vozil in prenosne elektronike na svetovnem trgu pogosto prihaja do požarov, ki so posledica odpovedi litij ionskega akumulatorja. Tovrstne nesreče predstavljajo izziv za popolni prehod s prevoznih sredstev, katerih delovanje je osnovano na izgorevanju fosilnih goriv, na tista z električnim pogonom. V tem poglavju je opisan obsežen pregled požarnih nevarnosti litij ionskih akumulatorjev in varnostne strategije, ki zadevajo nevarnosti odpovedi litij ionskih akumulatorjev. Osnovni mehanizem odpovedi litij ionskega akumulatorja je neželena tvorba toplotne energije in z njo povezane verižne reakcije, kot so razgradnja trdne elektrolitske faze, reakcije med anodo in elektrolitom, razpad elektrolita in reakcije med elektrodami^[4].

Med vsakodnevno uporabo litij ionskega akumulatorja so možne različne oblike škodljivega ravnanja, na primer prekomerno polnjenje ali prekomerno praznjenje, povišana temperatura akumulatorja zaradi okvare hladilnega sistema, povišana temperatura okolice. Prav tako imajo vpliv na integriteto akumulatorjev mehanske obremenitve, kot so vibracije, udarci ipd. [5]. Na ravni pakiranja litij ionskega akumulatorja je glavni krivec za odpoved t. i. toplotni pobeg, kjer se toplotna energija širi na sosednje komponente in akumulatorje. Širjenje toplotne energije deluje sinergično v odpovednih stanjih. Za zmanjšanje toplotnih nevarnosti litij ionskih akumulatorjev se v litij ionske akumulatorje vgrajuje zaščitna ločila, signalizatorje, zaviralce gorenja in pasivne hladilne naprave. Vendar vsi omenjeni ukrepi znatno povečujejo volumen izvedbe in ceno akumulatorja, zaradi česar mora biti njihova uporaba skrbno in učinkovito načrtovana pred komercialno izvedbo^[4, 6].

METODE

V sklopu eksperimentalnega dela smo se omejili na testiranje ene vrste celic, in sicer na cilindrične litij ionske akumulatorje, ki se uporabljajo v električnih vozilih, kot so električna kolesa in avtomobili. Pri eksperimentu smo želeli raziskati predvsem kaj se zgodi z litij ionskih akumulatorjem v primeru prometne nesreče. V ta namen smo zasnovali pripravo za prebojno testiranje litij ionskih akumulatorjev s katero ponazorimo mehansko poškodbo akumulatorja pri kateri pride do preboja separatorja.

Statistično gledano lahko pričakujemo povečano število mehanskih poškodb litij ionskih akumulatorjev. Evropska komisija poroča, da je bilo v Evropski uniji leta 2020 aktivnih okoli 3,26 milijona električnih vozil. Število električni vozil bo v prihodnjih letih še dodatno naraščalo pri čemer je potrebno poudariti, da so vsa ta vozila dovzetna za prometne nesreče, kjer je verjetnost preboda akumulatorskega paketa, kot posledica mehanske deformacije akumulatorja, zelo verjetna. Dolgotrajno delovanje akumulatorja je že od nekdaj želja potrošnikov. Proizvajalci akumulatorjev so se odzvali tako, da so v celico zapakirali več aktivnega materiala in stanjšali separator. To je omogočilo podvojitev gostote energije od uvedbe prvega litij ionskega akumulatorja leta 1991. Visoka gostota energije ima svojo ceno. Postopek izdelave postaja vse bolj varnostno kritičen, tem bolj postajajo celice energijsko gostejše.

IZBIRA TESTNIH CELIC

Izbor reprezentativnih litij ionskih celic je bil za nas ključnega pomena. Najpogostejše 'pouch' celice so velikosti 200 x 150 x 7 mm in kapacitete med 20 in 30 Ah. Cilindrične celice se najpogosteje pojavljajo v velikosti 18650 (premer = 18 mm, dolžina = 65 mm) ali 26550 (premer = 26 mm, dolžina = 55 mm) in imajo nazivne kapacitete med 2,5 ter 5 Ah. Seznam testiranih akumulatorjev je razviden v tabeli 1. Vse celice so bile pri testiranju polno napolnjene.

Naziv celic:	Elektrokemijske specifikacije:
LG INR18650HG2	Nazivna napetost: 3,6 V Kapaciteta: 3,0 Ah
Sanyo/Panasonic NCR18650GA	Nazivna napetost: 3,6 V Kapaciteta: 3,5 Ah
LG INR18650 MH1	Nazivna napetost: 3,6 V Kapaciteta: 3,2 Ah
Energic 26650	Nazivna napetost: 3,7 V Kapaciteta: 3,4 Ah
Akumulator LiFePO ₄	Nazivna napetost: 3,0 V Kapaciteta: 3,4 Ah

Tabela 1: Seznam testnih celic

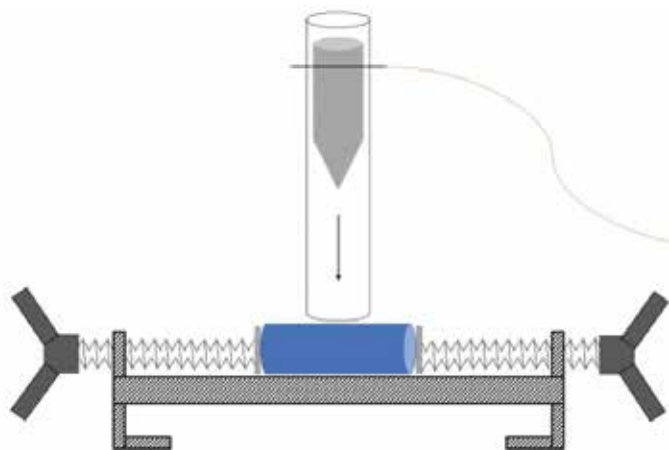
Kot že omenjeno, smo nameravali testirati predvsem celice z visoko gostoto energije, ki se uporabljajo v električnih vozilih, kjer so mehanske poškodbe litij ionskih akumulatorjev najbolj verjetne. Izbrana tipa celic brez ovoja sta razvidna na sliki 2.



Slika 2: Izbrana tipa celic (18650 in 26550)

PRIPRAVA ZA TESTIRANJE

Stojalo za testiranje vpliva mehanskih deformacij na litij ionske akumulatorje je namensko zasnovana platforma za varno vpetje litij ionskih akumulatorjev s tremi M16 vijaki. Stojalo je sestavljeno iz masivnega valjanega železa in je ročno varjeno. Zaradi narave predvidenih eksperimentov na napravi ni plastičnih komponent, ki bi se ob vžigu testirancev lahko stalile ali vžgale. Zasnovano stojalo nam tako omogoča varno izvedbo testiranja mehanskih deformacij na litij ionskih akumulatorjih z varne razdalje. Podrobnejše dimenzije in specifikacije priprave so razvidne na sliki 3.



Slika 3: Skica eksperimenta

POSTOPEK TESTIRANJA

Pri izvedbi testa na predstavljenem stojalu, se na testirance spušča ošiljeno kovinsko utež. Utež je zasnovana na način, da se lahko uporablja za test preboja ohišja litij ionskih akumulatorjev z namensko oblikovano konico, ki je brušena pod kotom 20 stopinj. Zaradi trdega ohišja litij ionskih akumulatorjev je potrebno konico uteži med testiranjem večkrat ošiliti.

Za varno izvedbo eksperimenta je izredno pomembno, da je litij ionski akumulator čvrsto vpet na platformo, v nasprotnem

primeru bi lahko goreč litij ionski akumulator zaradi eksplozije poletel skozi prostor.

Kot je razvidno na sliki 3, je stojalo odprto na sprednji strani, kar nam omogoča spremljanje litij ionskega akumulatorja s termično kamero in "slow motion" kamero tekom testa. Za vodilo uteži se uporablja cev, ki na vrhu omogoča pritrditev uteži in sprostitev z razdalje. Med testiranjem se obvezno umaknemo na varno razdaljo in eksperiment spremljamo preko kamere. Med testiranjem ročno merimo temperaturo z EXTECH VIR50 digitalnim video laserskim IR termometrom po času 60 s, ko je merjenje varno.

Prav tako moramo biti izredno pozorni na strupene pline in aerosole, ki se sproščajo pri gorenju litij ionskih akumulatorjev in si zagotoviti ustrezno prezračevanje prostora, kjer poteka eksperiment. Preden umaknemo celico v negorljivo embalažo, moramo počakati dovolj časa, da preneha goreti; nato sprostimo vpetje in s kleščami odstranimo testirano celico in jo shranimo v negorljivo embalažo. Po testiranju smo uničene celice potopili v dva litra 5-% raztopine natrijevega klorida, ki celice ohladi in jih izprazni. Izredno pomembno je, da se celice takoj po odstranitvi s stojala shrani v negorljivo embalažo. V našem primeru smo v ta namen uporabili kovinsko posodo.

REZULTATI IN RAZPRAVA

Testirali smo 25 litij ionskih celic različnih proizvajalcev tipa 18650 in 26550, ki so bili izbrani na podlagi izločilnih kriterijev. Vse celice tipa 18650 za katere je značilna visoka gostota energije so se takoj po preobodu vžgale. Najvišja izmerjena temperatura na površini celice je bila 905 °C pri celici Sanyo/Panasonic NCR18650GA, ki ima izmed izbranih celic tudi najvišjo kapaciteto. Na drugi strani se nobena od testnih celic tipa 26650 ni vžgala. Celica Energig 26650 se je po preobodu znatno segrela do najvišje izmerjene temperature 150 °C. Celica LiFePO₄ se je pri tem segrela le na 80 °C. Rezultati nakazujejo, da celice z višjo gostoto energije predstavljajo visoko tveganje nastanka vžiga v primeru mehanske poškodbe, zaradi česar je njihova varnost v aplikativni uporabi odvisna predvsem od sekundarnih varnostnih ukrepov.

Pri testiranju smo na polne testne celice spuščali ošiljeno utež z maso 0,8 kg z višine 113 cm. Utež je pri padcu na testne celice povzročila preboj litij ionskega akumulatorja, premera 5 mm in globine 4–5 mm, na način, ki je razviden na sliki 4. Izračunana povprečna sila udarca uteži znaša 10 kN, kar pri površini konice 0,1 mm znaša točkovno napetost 100 MPa. Obseg preboda se med testiranimi akumulatorji ni bistveno razlikoval, saj so bila vsa ohišja testiranih litij ionskih akumulatorjev iz istega materiala, in sicer iz nerjavnega jekla. Na sliki 4 je prav tako razvidna odprtina na celici Energig 26650, ki jo je povzročil spust uteži. Če bolj natančno pogledamo isto sliko, lahko vidimo mehurček, ki nas opominja, da iz celice izhajajo plini.

Vse celice tipa 18650 so se takoj po preobodu vžgale, kot je to razvidno v tabeli 3. Burna reakcija litij ionskega akumulatorja, ki je pri celicah tipa 18650 sledila po preobodu, nas je presenetila, saj smo pričakovali bolj enakomerno segrevanje na točki preboda in bistveno manjši obseg gorenja. Najvišja izmerjena temperatura je bila 905 °C pri

celici Sanyo/Panasonic NCR18650GA, ki ima izmed izbranih celic tudi najvišjo kapaciteto. Prisotnost zaviralcev gorenja pri celicah tipa 18650 ne moremo potrditi, vendar lahko z zagotovostjo trdimo, da niso bili učinkoviti. Rezultati testov so bili neposredno odvisni od tipa celice in kapacitete, kot je to razvidno na sliki 4.



Slika 4: Prikaz vbodne poškodbe na celici Energig 26650

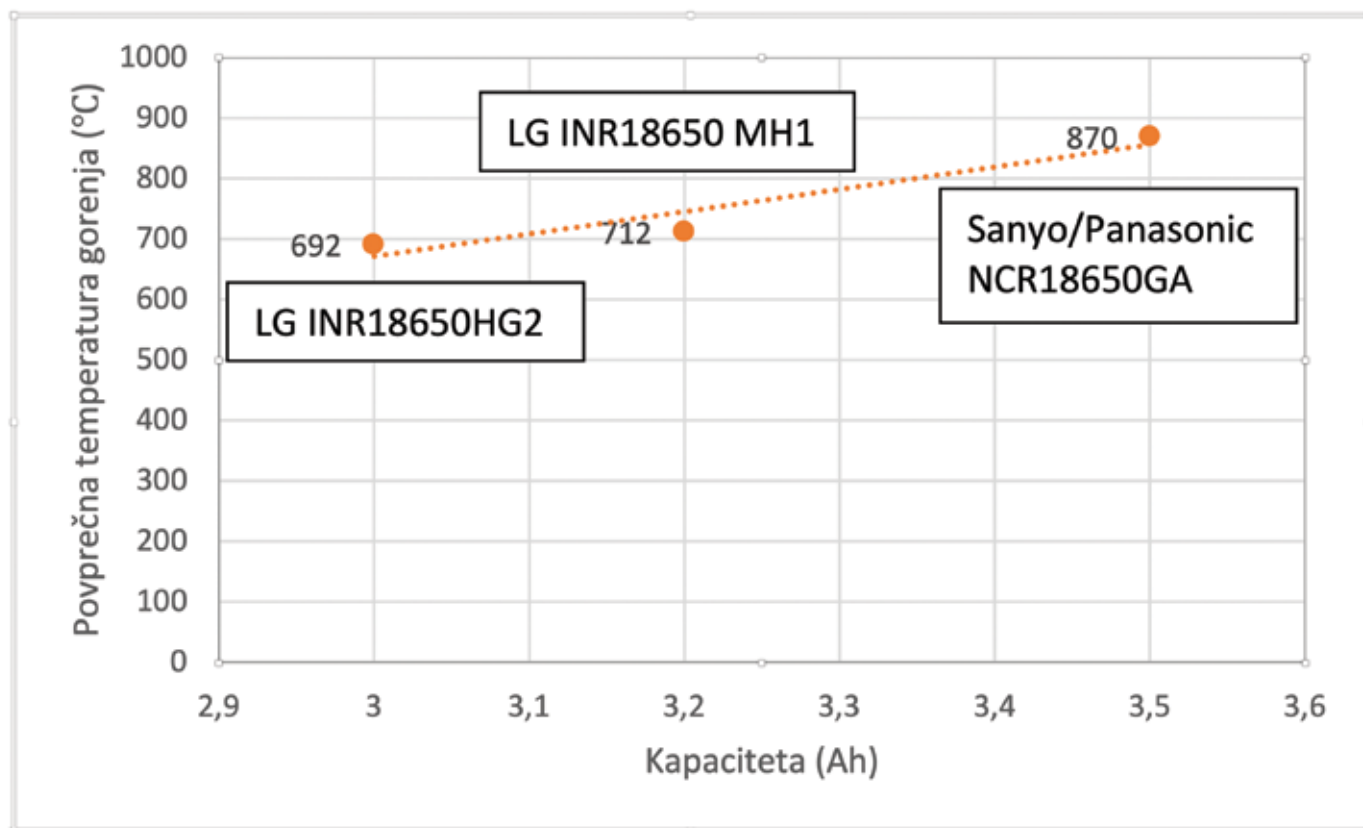
Na drugi strani se nobena od testnih celic tipa 26650 ni vžgala. Celica Energig 26650 se je po preobodu znatno segrela do najvišje izmerjene temperature 150 °C. Celica LiFePO₄ se je pri tem segrela le na 80 °C. Točnega razloga zakaj se celice 26650 niso vžgale ne moremo podati, saj ne poznamo točne kemijske sestave testiranih celic. J. Herman je v svojem magistrskem delu prikazal, da se kemijska sestava celic zelo spreminja od proizvajalca do proizvajalca. Na podlagi teoretičnega znanja lahko ugibamo, da je na potek vžiga pri celicah tipa 26650 imela vpliv nižja gostota energije, ki je pri večjih celicah v našem primeru nižja, kot pri 18650. Prav tako

so bili najverjetneje dodani zaviralci gorenja, ki so v primeru celic 26550 učinkovito ustavili gorenje. Obstaja tudi možnost, da lahko gre za LiFePO₄ akumulator za katere je znano, da so temperaturno bolj obstojni. V LiFePO₄ akumulatorjih je kisik vezan na fosfor in težje sodeluje pri reakciji kot v primeru NMC akumulatorja.

Primerjava med celicami Energig 26650 (3,4 Ah) in Sanyo/Panasonic NCR18650GA (3,5 Ah) nam je pokazala, kakšno ceno nosi varnost v primeru litij ionskega akumulatorja. Celica Energig, ki je tipa 26550 in se pri testiranju ni vžgala, ima pri skoraj enaki kapaciteti dvakrat večji volumen kot celica Sanyo/Panasonic NCR18650GA, ki je tipa 18650. Zaradi tega je celica Energig 26650 bistveno manj primerna za uporabo v električnih vozilih, ker iz ekonomskih razlogov želimo lahko vozilo z dolgim dometom. Medtem ko bi lahko na starejših celicah 18650 s kapaciteto 1,35 Ah tolerirali posledice preboja, kot to navajajo nekateri viri, današnja 3,0 Ah 18650 celica z visoko gostoto energije pri istem testu preboja postane bomba.

Če povzamemo, so eksperimenti preboja na litij ionskih akumulatorjih pokazali burno sproščanje energije v obliki toplotnega pregrevanja akumulatorja v primeru, ko je ohišje poškodovano in se celica predre. Testirana celica se običajno pregreje in se po udarcu hitro odzrači oz. izvrže notranjo vsebino celice, vključno s staljeno kovino, kot je to razvidno na sliki 5.

Zaščito za akumulatorje in akumulatorske sisteme je potrebno zaradi tveganj mehanskih poškodb ustrezno izbrati glede na vrsto in namembnost celice, ki jo želimo zaščititi. Slednje velja še posebej za električna vozila, kjer je verjetnost trkov večja. Dodatna zaščita pred mehanskimi poškodbami vsekakor



Slika 4: Povprečna temperatura gorenja v odvisnosti od kapacitete akumulatorja



Slika 5: Uničena 18650 celica po toplotnem pobegu

prispeva k volumnu in ceni akumulatorskega sistema, kar v končni fazi pomeni nižjo gostoto energije v izbranem volumnu akumulatorskega sistema.

Z našim eksperimentalnim delom smo potrdili, da se litij ionski akumulatorji začnejo pregrevati na točki poškodbe separatorja. Opazimo lahko buren odziv in lokalno pregrevanje celice, ki povzroči, da se elektrolit znotraj celice vžge in brizgne v okolico. Prav tako smo ugotovili, da ne predstavljajo vse litij ionske celice enakega tveganja. Tveganje litij ionskega akumulatorja je neposredno povezano z energijsko gostoto celice in njene kemije. Celice z visoko energijsko gostoto, ki temeljijo na NMC kemiji so bistveno bolj nevarne kot LiFePO_4 celice, ki se v našem primeru niso vžgale.

Hitra in intenzivna reakcija litij ionske celice na mehansko poškodbo predstavlja povečano tveganje za vse uporabnike električnih vozil, ki imajo v primeru prometne nesreče bistveno manj časa za evakuacijo kot v primeru navadnega motornega vozila. V strokovni literaturi se v zadnjem času vse pogosteje pojavljajo podobna testiranja, ki prav tako opozarjajo na tveganja, ki jih predstavljajo litij ionski akumulatorji.

Na podlagi ugotovitev, ki so navedena v tem poglavju, zaključujemo, da litij ionski akumulatorji predstavljajo tveganje za nastanek požara ali eksplozije v kolikor pride do nekontroliranega izpusta skladiščene energije. Do požara ali eksplozije lahko pride v primeru mehanske deformacije preobremenitve, ki povzroči poškodbo separatorja in s tem interni kratki stik. V tem procesu se v krajšem časovnem intervalu sprosti zadostna količina energije, ki pri tem vžge elektrolit, ki je po navadi organske zasnove in povzroči vžig ali eksplozijo. Akumulatorji z nižjo gostoto energije so manj požarno nevarni kot tisti z višjo. Prav tako velja omeniti, da predstavljeni pasivni varnostni ukrepi, ki so predstavljeni v tem magistrskem delu, učinkovito zmanjšujejo tveganje

požara litij ionskega akumulatorja, vendar s tem neposredno vplivajo na velikost in ceno litij ionskega akumulatorja. Pri litij ionskih akumulatorjih z visoko gostoto energije pasivni varnostni ukrepi niso bili zadostni.

UGOTOVITVE

Litij ionski akumulatorji z vidika znanosti predstavljajo izjemen dosežek, ki je in bo v prihodnosti zarisoval pot transportu in prenosni elektroniki. V sklopu te raziskave smo dokazali, da litij ionski akumulatorji predstavljajo unikaten varnostni izziv, saj so neprimerljiv prenosni vir vžiga, ki v obliki električnih vozil in prenosne elektronike vstopajo v kompleksne požarne scenarije. Primeri takšnih scenarijev so: požari električnih vozil v tunelih ali znotraj objektov, požari prenosne elektronike na letalih in v drugih javnih prevoznih sredstvih.

Ugotavljamo, da se litij ionski akumulatorji pojavljajo v treh različnih oblikah in imajo različne kapacitete, ki sovpadajo z namembnostjo akumulatorjev. Za akumulatorje z večjo gostoto energije, ki se uporabljajo predvsem v električnih vozilih je značilna NMC kemija, ki predstavlja večje požarno tveganje. Ta podatek bo v bližnji prihodnosti izredno pomemben, saj lahko pričakujemo v uporabi povečano število električnih vozil. Prav tako je iz tega stališča izredno pomembno razviti varnostne strategije obvladovanja omenjenih tveganj ter zagotoviti ustrezno opremo in usposobljenost gasilcev.

Z eksperimentalnim delom smo uspeli zajeti predvsem požarna tveganja, ki jih predstavljajo litij ionski akumulatorji v primeru, ko se mehansko poškodujejo oz. predrejo. V našem eksperimentalnem delu smo prebijali celice z utežjo mase 0,8 kg, kar pomeni da se akumulatorji lahko poškodujejo že pri manjših trkih električnih vozil ali padcih z višine, kadar sila udarca presega 700 MPa. Kljub temu, da bi bila potrebna obsežnejša raziskava požarne varnosti komercialnih akumulatorjev, lahko z našimi rezultati opozorimo na visoko verjetnost nastanka vžiga ali eksplozije v primeru mehanske poškodbe litij ionskega akumulatorja.

Primerjava med celicami Energic 26650 (3,4 Ah) in Sanyo/Panasonic NCR18650GA (3,5 Ah) nam je pokazala, kakšno ceno nosi varnost v primeru litij ionskih akumulatorjev. Celica Energic, ki je tipa 26550 ima pri skoraj enaki kapaciteti dvakrat večji volumen kot celica Sanyo/Panasonic NCR18650GA, ki je tipa 18650. Iz tega lahko zaključimo, da ima varnost eno izmed ključnih vlog pri razvoju celic in bistveno vpliva na ceno in velikost litij ionskih akumulatorjev.

LITERATURA

1. B. Scrosati. (2011) History of lithium batteries. *Journal of solid state electrochemistry* 15. Str. 1623–1630.
2. T. Crompton. (2000) *Battery reference book*, 3rd edition. Elsevier, London. Str. 1–18.
3. S. Panero. (2009) *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Energy storage*. Elsevier. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chem. Engineering. Str. 1–7.
4. J. Wen, Y. Yu, C. Chen., (2012) A review on lithium-ion batteries safety issues: existing problems and possible solutions mater. Str. 197–212.
5. L. Kong, C. Li, J. Jiang, M.G. Pecht. (2018) Li-ion battery fire hazards and safety strategies. *Energies* 11. Str. 2191.
6. L.H. Saw, A. A. O. Tay, W. Zhang. (2015) Thermal Management of Lithium-Ion Battery Pack with Liquid Cooling, 31st SEMI-THERM Symposium. Str. 298–302.