

УДК 629.78.064.52

Исследования литий-ионных аккумуляторов космического назначения на пожаровзрывобезопасность

Ребров С.Г.*, Янчур С.В., Мансуров В.С.***, Московкин С.А.******

*Исследовательский центр имени М.В. Келдыша, 8, ул. Онежская, 125438,
Россия*

**e-mail: rebrov_sergey@mail.ru.*

***e-mail: s99962@yandex.ru.*

****e-mail: mvs742009@yandex.ru.*

*****e-mail: sergey.a.moskovkin@mail.ru.*

Аннотация

Проведены экспериментальные исследования на пожаровзрывобезопасность как одиночных литий-ионных аккумуляторов, так и аккумуляторов в составе аккумуляторной батареи, которые включали испытания на стойкость к возгоранию и взрыву аккумулятора при внешнем коротком замыкании и при ударном воздействии металлическим пробойником.

Ключевые слова: короткое замыкание, литий-ионный аккумулятор, надежность, пожаровзрывобезопасность, температурный режим

Введение

Аккумуляторные батареи являются одной из составных частей системы электроснабжения космических аппаратов и поэтому их энергомассовые и ресурсные характеристики во многом определяют показатели эффективности применения космических аппаратов. Условия работы батареи в космосе существенно отличаются от работы в наземных условиях и в авиации: батарея не допускает ремонта или замены в период эксплуатации, работает в условиях

космического вакуума, что существенно изменяет ее тепловой режим.

В настоящее время основное внимание уделяют аккумуляторным батареям на основе литиевых электрохимических систем и, в частности, литий-ионным аккумуляторам. По своим энергомассовым и мощностным характеристикам аккумуляторы этого типа значительно превосходят аккумуляторы, обычно используемые в космической технике – никель-кадмиевые, никель-водородные и никель-металлгидридные [1]. Наряду с исследованиями энергетических и ресурсных характеристик аккумуляторов важным является и вопрос их безопасного использования.

В ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» проведены исследования и испытания отечественных призматических литий-ионных аккумуляторов на пожаровзрывобезопасность.

Методика проведения экспериментов

Испытаниям подвергались литий-ионные аккумуляторы призматической формы: ЛИКГП-50С (ОАО АК «Ригель», г. Санкт-Петербург) и ICNP 30/133/207/HE (ОАО «НИИЭИ», г. Электроугли). Внешний вид аккумуляторов представлен на рисунке 1, а их основные энергетические и массогабаритные характеристики в таблице 1.



а)



б)

Рис. 1. Внешний вид литий-ионных аккумуляторов

а) ЛИКГП-50С (ОАО АК «Ригель») и б) ICNP 30/133/207/HE (ОАО «НИИЭИ»)

Таблица 1

Основные характеристики аккумуляторов

Параметры	ЛИКГП-50С	ICNP 30/133/207/HE
номинальная емкость, А·ч	50	60
номинальный ток разряда, А	20	20
максимальный ток разряда, А	40	60
диапазон рабочих температур, °С	-20...+50	-20...+50
масса, кг	1,74	1,85
высота, мм	187	207
ширина, мм	133	133
толщина, мм	30	30
диаметр борна, мм	8	8

При проведении испытаний использовались универсальный измерительный модуль E-270 и измерительный комплекс LTR-EU-2-5 с мезонинной системой на базе субмодулей H-27X разработки фирмы «Л-КАРД». В качестве зарядного устройства использовался программируемый источник питания XLN-3640. Также осуществлялась видеосъемка процесса испытаний на видеокамеру и фиксация уровня температуры посредством тепловизора (DALI). В процессе испытаний проводились измерения параметров (ток, напряжение, температура аккумулятора) и сбор аналоговых данных контрольно-измерительной аппаратурой с последующей их записью в цифровом виде в памяти персонального компьютера. Перечень контролируемых параметров и средств контроля при проведении испытаний представлен в таблице 2.

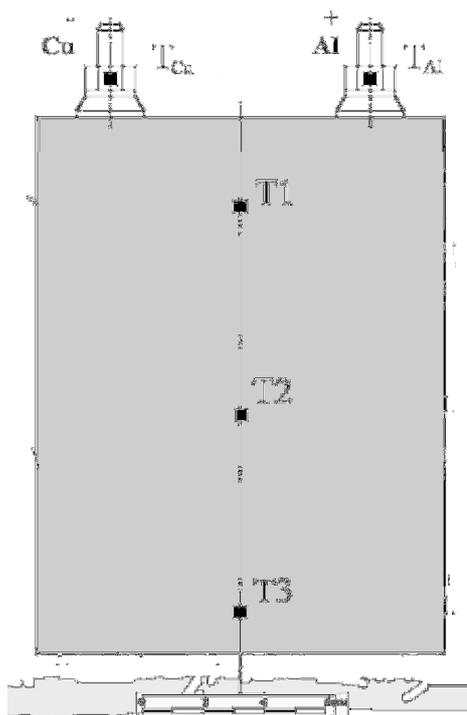
Таблица 2

Перечень контролируемых параметров и средств контроля при проведении испытаний литий-ионных аккумуляторов

№	Наименование контролируемого параметра	Пределы изменения параметра	Погрешность измерения	Средства измерения
1	Напряжение на борнах аккумуляторов при заряде и разряде, В	0-4,2	±0,15%	E-270, LTR27

2	Сила тока заряда и разряда, А	0-1500	$\pm 0,15\%$	образцовые шунты 500 А/75 мВ
3	Электрическая емкость при заряде и разряде, А·ч	0-200		определялась расчетным путем
4	Энергоемкость при заряде и разряде, Вт·ч	0-3000		определялась расчетным путем
5	Температура аккумулятора, °С	0-550	$\pm 0,1$ °С	терморезисторы HEL-775, HEL-700
		-20...600		тепловизор DALI
6	Время с начала испытаний, сек	10^5	$\pm 0,01$	системный таймер ПК
7	Видеофиксация	25 кадров/сек		Sony Handycam

На рисунке 2 схематически приведено расположение терморезисторов на поверхности аккумулятора при проведении испытаний на внешнее короткое замыкание.



T_{Cu} – датчик температуры отрицательного (медного) борна;

T_{Al} – датчик температуры положительного (алюминиевого) борна;

T_1, T_2, T_3 – датчики температуры лицевой поверхности аккумулятора в трех точках

Рис. 2. Расположение терморезисторов на поверхности аккумулятора

Перед проведением испытаний литий-ионные аккумуляторы заряжают постоянным током 20 А до достижения напряжения на борнах 4,2 В. При проведении короткого замыкания борны аккумулятора переключались медным проводником с сопротивлением ~ 100 мОм.

При проведении испытаний на стойкость к возгоранию и взрыву при ударном воздействии металлическим пробойником использовалась «Установка для испытания аккумуляторов на пробой» с энергией в ударе до 120 Дж, достаточной для протыкания насквозь аккумуляторов толщиной до 60 мм (толщина стального корпуса 0,6 мм). Схема установки представлена на рисунке 3.

Перед проведением испытаний литий-ионные аккумуляторы заряжают постоянным током силой 20 А до достижения напряжения на аккумуляторе 4,2 В и закрепляют на установке. Пробойник представляет собой заостренное цилиндрическое тело диаметром $d = 4$ мм и радиусом закругления $r = 1$ мм с жестко присоединенной массой, которая может регулироваться для увеличения или уменьшения энергии удара. Ударное воздействие пробойником производится по широкой боковой стороне аккумулятора. По скорости и массе пробойника определяется энергия пробойника в момент удара.

Во время этого испытания контролировались следующие параметры:

- напряжение на аккумуляторе;
- температура аккумулятора;
- температура окружающей среды.

Также осуществлялось видеонаблюдение за состоянием аккумулятора.

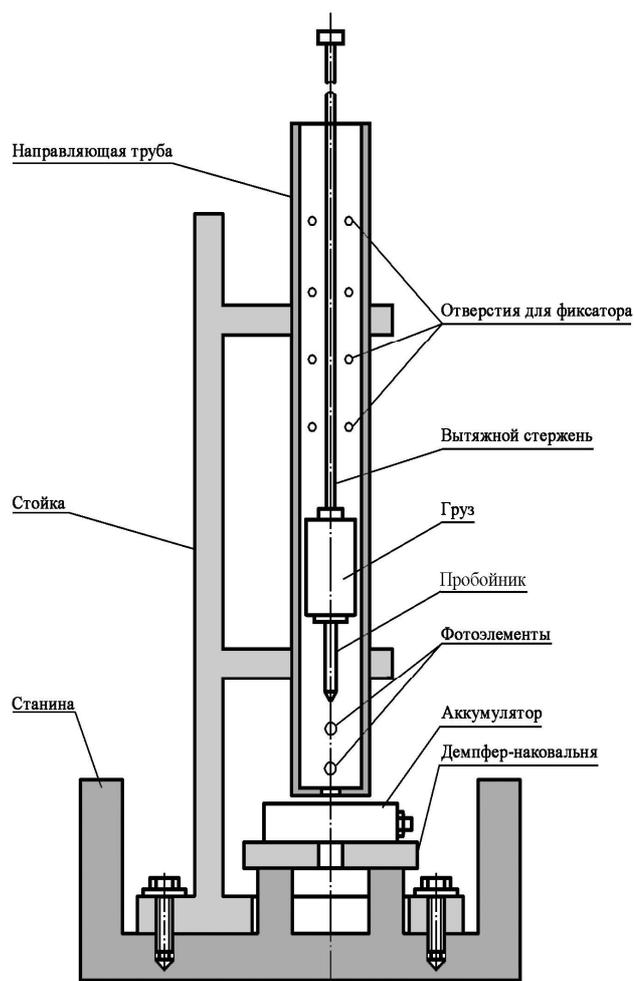


Рис. 3. Схематическое изображение установки для пробы аккумулятора

Результаты экспериментов и их анализ

Перед проведением эксперимента на внешнее короткое замыкание литий-ионный аккумулятор ЛИКГП-50С (ОАО АК «Ригель») был полностью заряжен током 20 А. Внесенная емкость составила 55 А·ч (запасенная энергия – 220 Вт·ч). Как было сказано выше, короткое замыкание осуществлялось переключением борнов аккумулятора медным проводником. Общая продолжительность испытания составила 1,5 часа. На рисунках 4 и 5 приведены графики изменения параметров аккумулятора за первые 10 минут, а на диаграммах, представленных на рисунке 6, приведены термо-изображения аккумулятора в разные моменты времени, зафиксированные с помощью тепловизора.

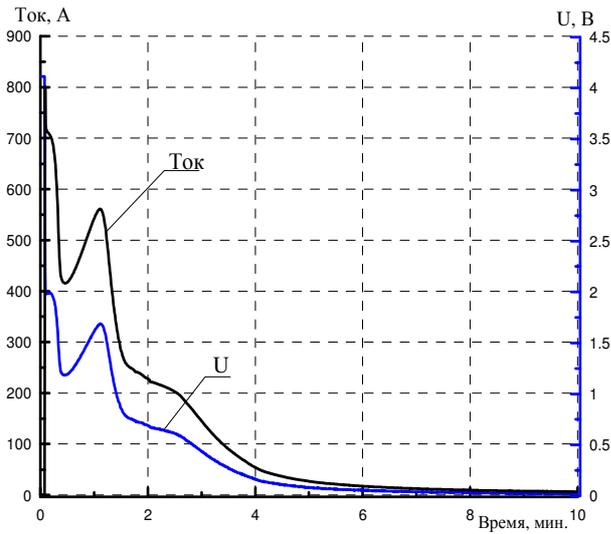


Рис. 4

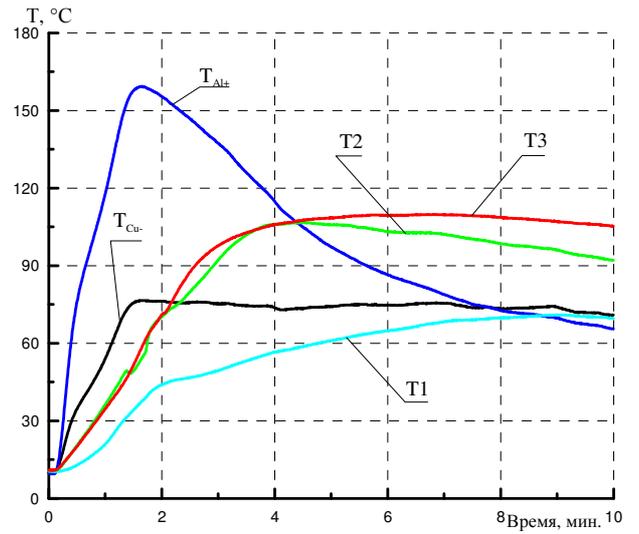
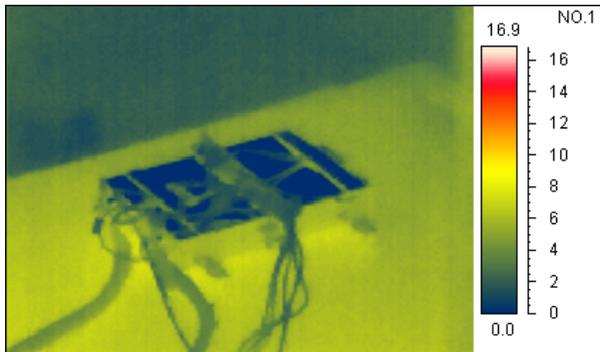
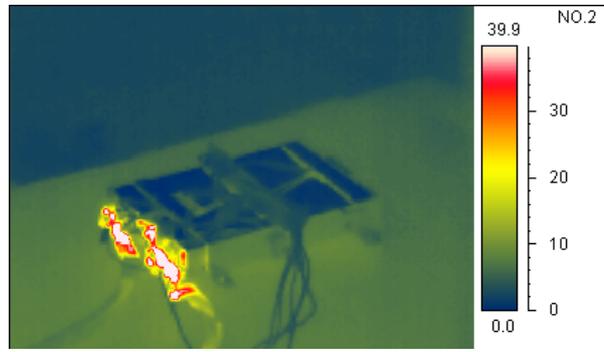


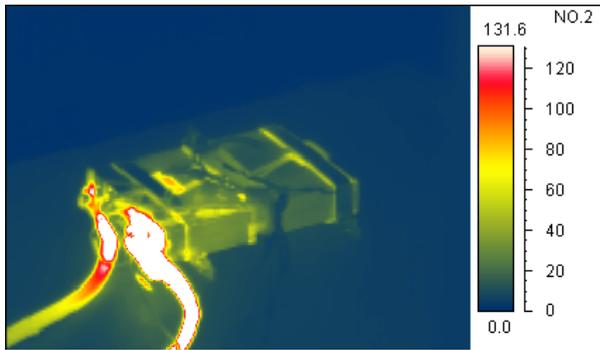
Рис. 5



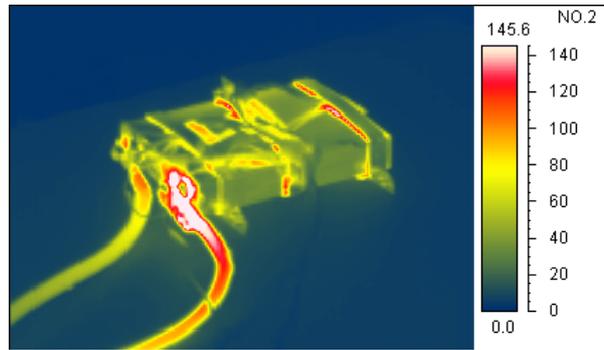
$\tau = 0$



$\tau = 0,5$



$\tau = 2,5$



$\tau = 6,0$

τ – время с начала испытания, мин.

Рис. 6. Термо-изображения аккумулятора в разные моменты времени (мин.), зафиксированные с помощью тепловизора

Как можно видеть из приведенных графиков внешнее замыкание заневоленного призматического аккумулятора привело к значительному его нагреву (до 110-150 °С). Внешний осмотр аккумулятора показал, что нарушения целостности поверхности аккумулятора и резьбы на борнах отсутствуют, имеется значительное распухание аккумулятора (3-5 мм) по его широкой стороне в зоне электродной сборки (рисунок 7), но существенной деформации и разрушения корпуса не произошло, и, как следствие этого, отсутствовало заметное влияние на окружающее оборудование.



Рис. 7. Вид аккумулятора после проведения короткого замыкания

Испытания на стойкость к возгоранию и взрыву при коротком замыкании литий-ионных аккумуляторов ICNP 30/133/207/HE (ОАО «НИИЭИ») проводились в составе разработанного и изготовленного в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» опытного образца литий-ионной аккумуляторной батареи. Также как и на предыдущем испытании, короткое замыкание производилось непосредственно замыканием борнов одного из аккумуляторов, соприкасающегося с силовой торцевой стенкой аккумуляторной батареи. Замыкаемый аккумулятор предварительно был полностью заряжен до напряжения 4,2 В, внесенная емкость составила 90,25 А·ч (запасенная энергия – 339,3 Вт·ч). Общая продолжительность испытания составила 0,5 часа. На рисунках 8 и 9 приведено изменение параметров за первые 10 минут.

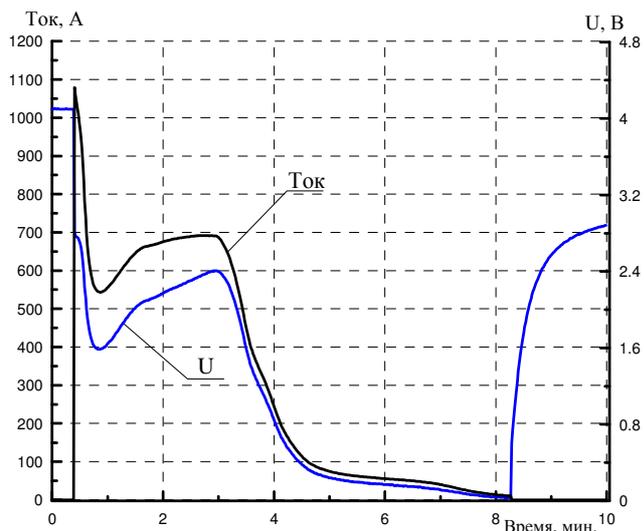


Рис. 8

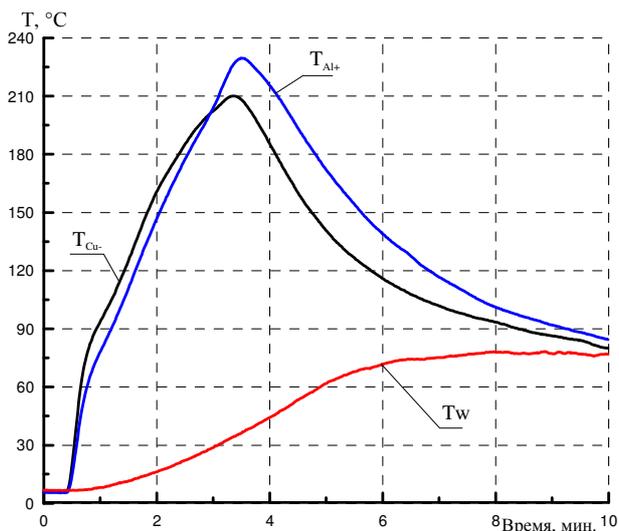


Рис. 9

U – напряжение, В;

T_{Al+} – температура положительного (алюминиевого) борна;

T_{Cu-} – температура отрицательного (медного) борна;

T_w – температура торцевой стенки аккумуляторной батареи.

Во время испытания осуществлялся разряд аккумулятора, отданная аккумулятором емкость составила 41,4 А·ч (энергия – 77,5 Вт·ч). После прекращения испытания напряжение на аккумуляторе достаточно быстро восстановилось до 3,6 В. Как и в первом случае короткое замыкание заряженного заневоленного в батарее аккумулятора привело к значительному его нагреву, однако и здесь существенной деформации и разрушения корпуса не произошло и, как следствие этого, не было ни взрыва, ни пожара.

Последующая дефектация выявила нарушение целостности резьбы и незначительное натекание электролита из-под уплотняющей прокладки положительного борна замыкаемого накоротко аккумулятора (рисунок 10 а), а также появление трещин на внешней поверхности торцевой стенки аккумуляторной батареи, примыкающей к замыкаемому аккумулятору (рисунок 10 б). Стоит отметить, что соседние аккумуляторы в батарее повреждений не имели.



а)



б)

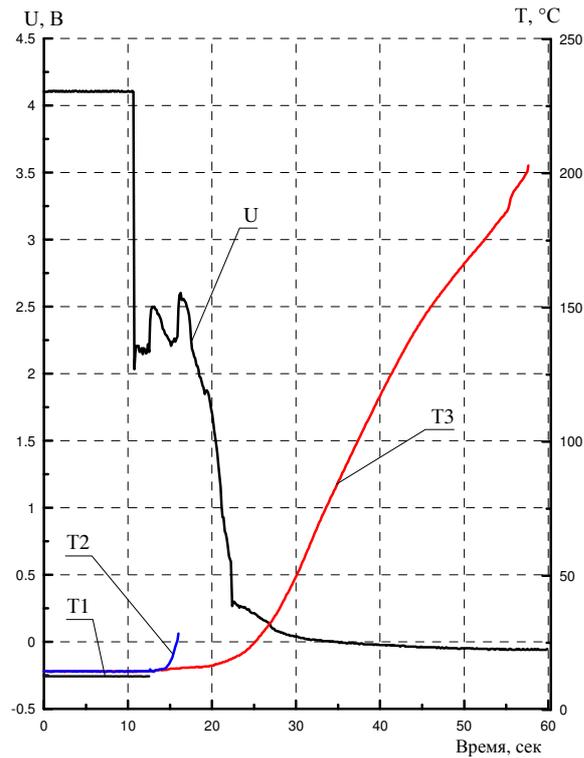
Рис. 10. Вид аккумуляторов в составе батареи после испытаний

Следующий вид испытаний был проведен на стойкость к возгоранию и взрыву при ударном воздействии металлическим пробойником.

Здесь необходимо отметить, что ударное воздействие металлическим пробойником на аккумулятор на основе литий-никель-кобальт-оксидной электрохимической системы является критическим испытанием, приводящим к невозможности дальнейшего его функционирования по своему назначению.

Литий-ионный аккумулятор ЛИКГП-50С был предварительно полностью заряжен до напряжения 4,2 В, внесенная емкость составила 55 А·ч (запасенная энергия – 220 Вт·ч).

На рисунке 11 приведено изменение напряжения на борнах аккумулятора и температуры поверхности аккумулятора. Общая продолжительность испытания составила около 60 сек.

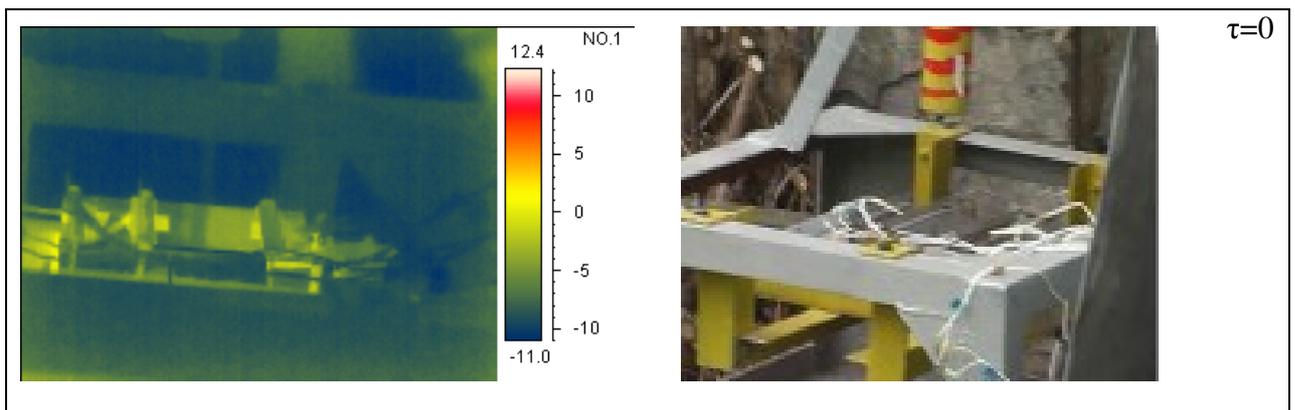


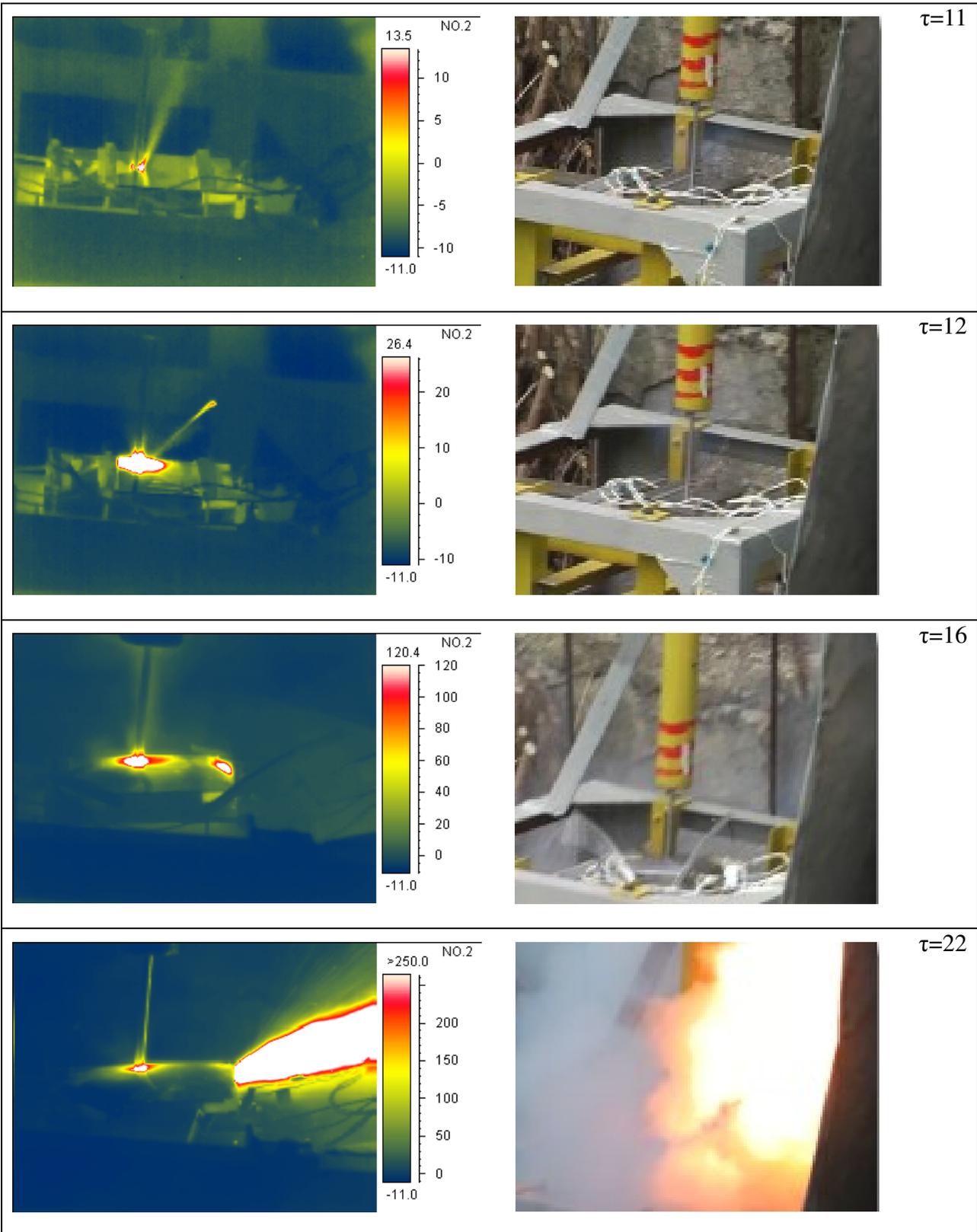
U – напряжение, В;

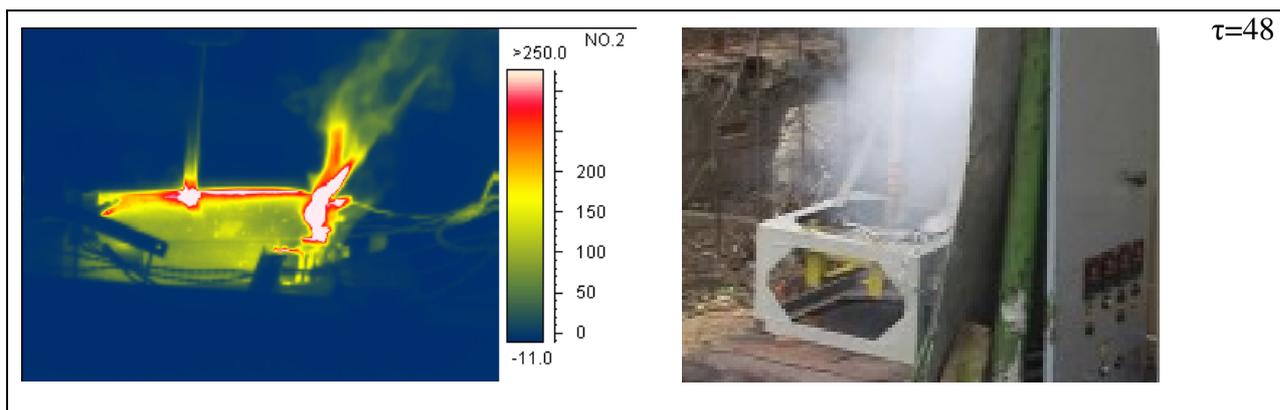
T₁, T₂, T₃ – температура в верхней, средней и нижней части аккумулятора соответственно.

Рис. 11. График изменения напряжения на борнах аккумулятора и температуры поверхности аккумулятора

На рисунке 12 представлены термо-изображения аккумулятора и его состояние в разные моменты времени при испытании.







τ – время с начала испытания, сек.

Рис. 12. Термо-изображения аккумулятора и его состояние в разные моменты времени при испытании (сек.)

В процессе эксперимента имели место слабые хлопки, шипение выходящих газов, но взрыва и длительного горения не наблюдалось.

Внешний осмотр аккумулятора после прекращения испытания показал следующее:

При ударе пробойником по широкой поверхности предварительно заряженного незаневоленного аккумулятора произошла разгерметизация внутреннего объема аккумулятора с двух сторон. Образовалось сквозное отверстие, через которое выходил испаренный вследствие внутреннего короткого замыкания электролит. В результате повышения внутреннего давления и температуры произошла деформация корпуса аккумулятора, которая привела к разрушению сварного шва между верхней крышкой и широкой боковой поверхностью.

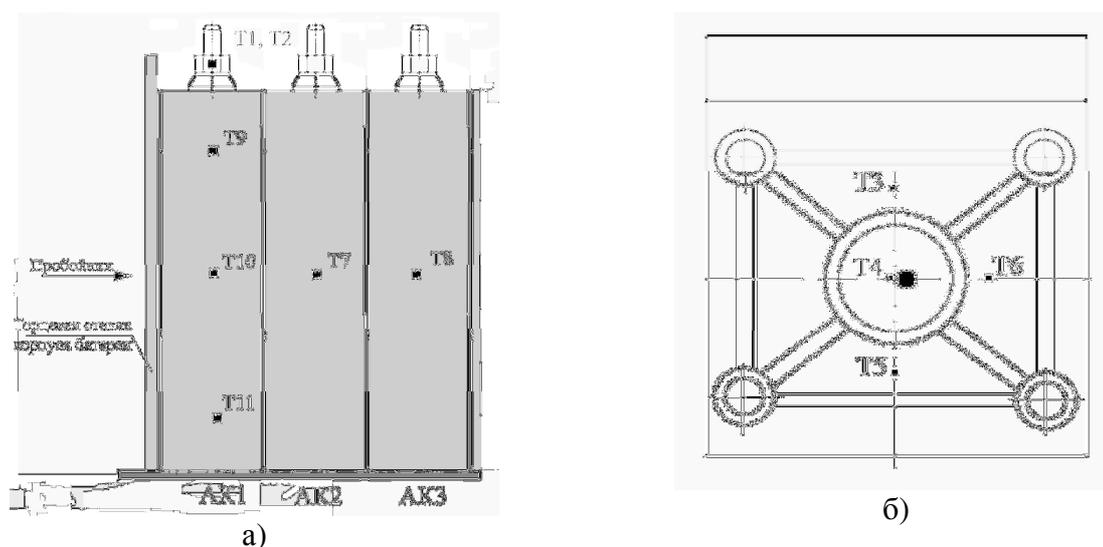
Вследствие внутреннего короткого замыкания большая часть запасенной энергии выделилась внутри объема аккумулятора, что привело к его значительному нагреву (более 200 °С), разрушению сварного шва и выходу наружу испаренного электролита и материала электродов (наиболее нагретые части (места выхода газов) имели температуру около 500 °С).

Испытание на стойкость к возгоранию и взрыву при ударном воздействии аккумулятора ICNP 30/133/207/HE проводилось в составе опытного образца литий-ионной аккумуляторной батареи. Перед проведением испытания

аккумуляторы в батарее были полностью заряжены до напряжения 4,2 В. Внесенная емкость в ближайший к торцевой стенке аккумулятор составила 85 А·ч, что соответствует запасенной в нем энергии 320 Вт·ч (~ 1,15 МДж). Запасенная энергия в остальных аккумуляторах примерно на 40% меньше.

Использованная при испытании «установка» была настроена таким образом, что ударному воздействию металлическим пробойником могут быть подвержены только торцевая стенка корпуса батареи и ближайшие к ней два аккумулятора.

Терморезисторы располагались на борнах протыкаемого аккумулятора, на узкой боковой поверхности первых трех аккумуляторов (рисунок 13 а) и с внешней стороны протыкаемой торцевой стенки корпуса аккумуляторной батареи (рисунок 13 б).



T_1, T_2, \dots, T_{11} – датчики температуры на аккумуляторной батарее;

AK1, AK2, AK3 – аккумуляторы в составе батареи

Рис. 13. Расположение терморезисторов на испытываемом аккумуляторе в составе аккумуляторной батареи

Во время проведения испытания осуществлялся разряд аккумуляторной батареи постоянным током силой 10 А. Общая продолжительность наблюдения за состоянием аккумуляторов и измерения параметров составила более 2000 с. Ниже (рисунок 14) представлены кадры видеофиксации ударного воздействия

пробойника на батарею. Начало отсчета времени – запуск программы измерений.



$\tau=19,78$ с



$\tau=20,22$ с



$\tau=20,30$ с



$\tau=20,42$ с



$\tau=20,58$ с

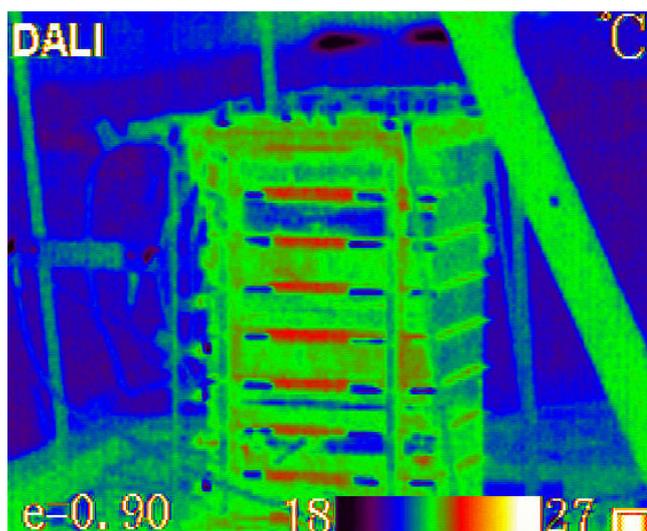


$\tau=28,36$ с

τ – время с начала испытания, сек.

Рис. 14. Кадры видеofиксации ударного воздействия пробойника на батарею

Как можно видеть из представленных видеок кадров после ударного воздействия металлического пробойника на батарею имеет место выделение значительного количества энергии при высокой температуре. Об уровне температуры можно судить по термограммам, полученным с помощью тепловизора DALI. На рисунке 15 представлены одномоментные видео- и термо- изображения до и после воздействия пробойника.



$\tau=19,8$ с

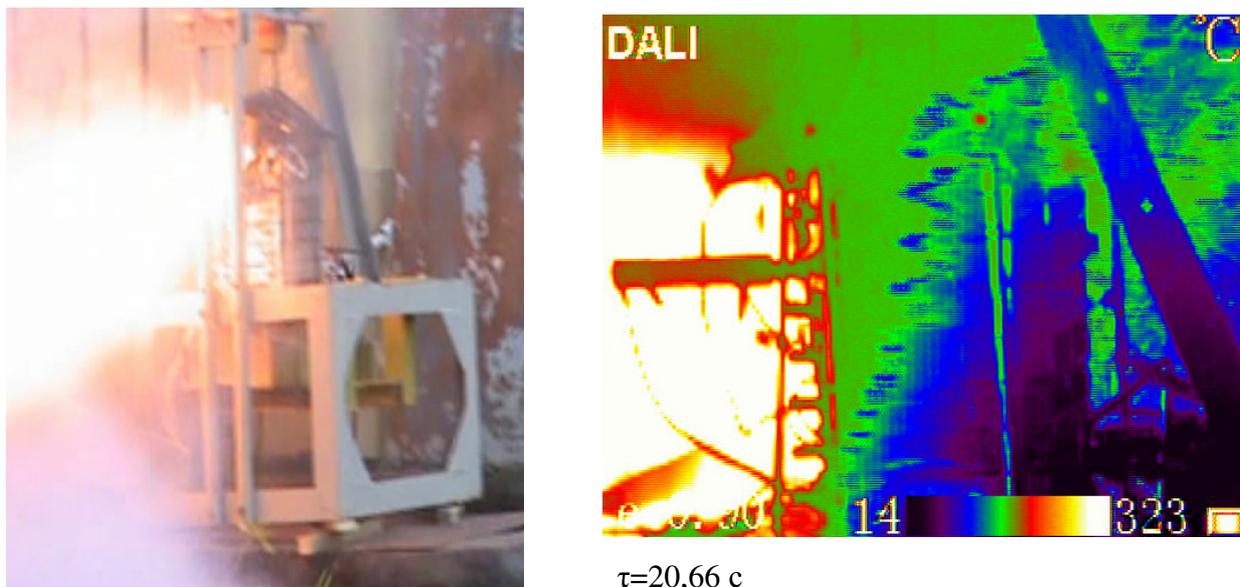


Рис. 15. Видео- и термо-изображения до и после воздействия пробойника

При проведении эксперимента наряду с разрушением батареи происходило нарушение работы датчиков температуры (терморезисторов). В силу особенностей измерения температуры этими датчиками не всегда удается определить вышла ли измеряемая температура за пределы диапазона измерений (550 °С) или произошел обрыв цепи.

На рисунке 16 приведено изменение температуры поверхности узкой стороны первого аккумулятора в верхней части в течение всего эксперимента. Как можно видеть, температура в этой точке в течение минуты поднялась выше 500 °С. Резкие скачки значений этой температуры в период со 120 по 360 секунду вызваны периодическим применением средств пожаротушения (песок, углекислотный огнетушитель).

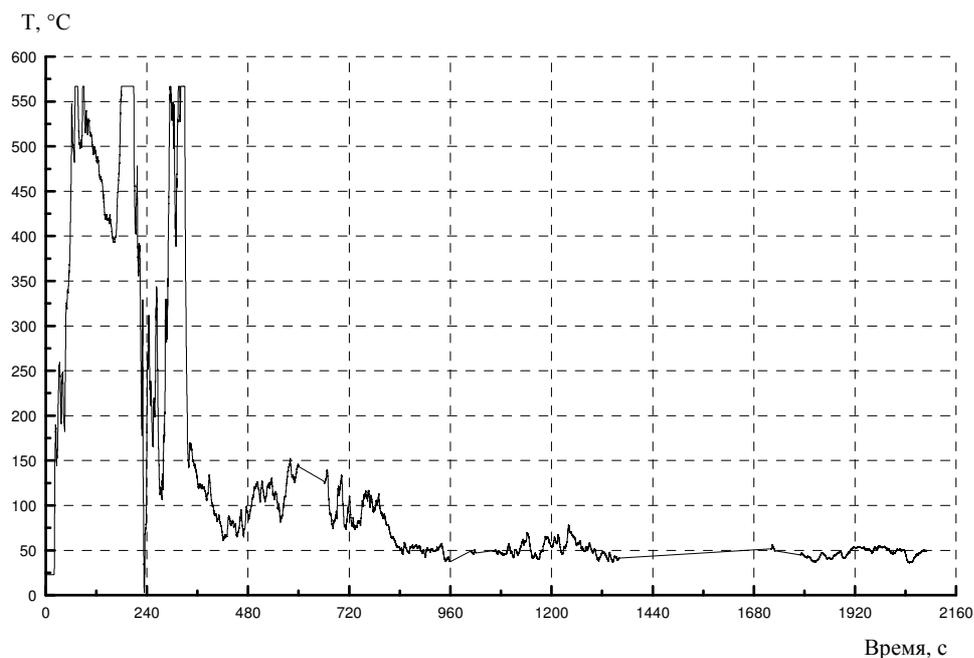


Рис. 16. Изменение температуры первого аккумулятора во время эксперимента

На рисунке 17 приведено изменение температуры в различных точках первого аккумулятора – T9 и T10 за первые три минуты. Видно, что температура в средней части узкой поверхности аккумулятора (T10) несколько ниже, чем в точке, расположенной ближе к борнам (T9), но тем не менее она также приближается к 500 °С. Также видно, что после 120 секунды этот датчик начинает давать неадекватные показания (скорее всего произошел обрыв измерительной цепи).

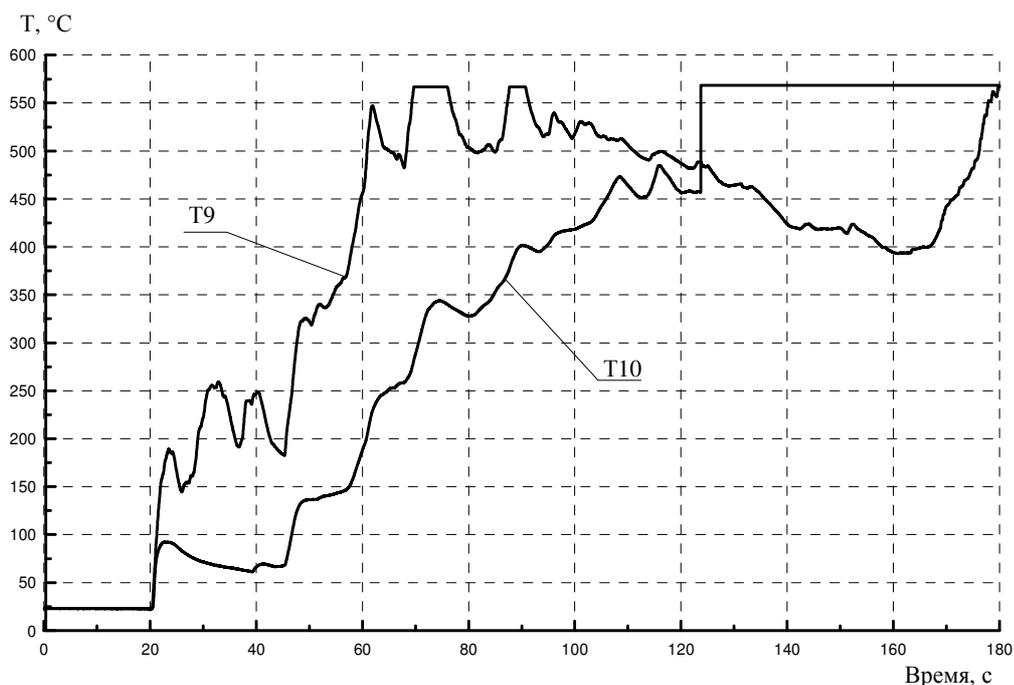


Рис. 17. Изменение температуры первого аккумулятора в различных точках

Ниже представлено изменение температуры в срединных точках узкой стороны следующих двух аккумуляторов в батарее. На рисунке 18 показано изменение температуры (Т7) и напряжения второго аккумулятора. Как можно видеть, по мере прогрева аккумулятора от соседнего аккумулятора напряжение на нем начинает снижаться и при достижении температуры более 50 °С начинается резкое падение напряжения и интенсивный рост температуры, что, скорее всего, вызвано тепловым разгоном самого аккумулятора. Третий аккумулятор также нагревается истекающими горячими газами и от контакта с более нагретым вторым аккумулятором, но темп роста температуры (Т8) (рисунок 19) относительно невысок, что не приводит к его тепловому разгону.

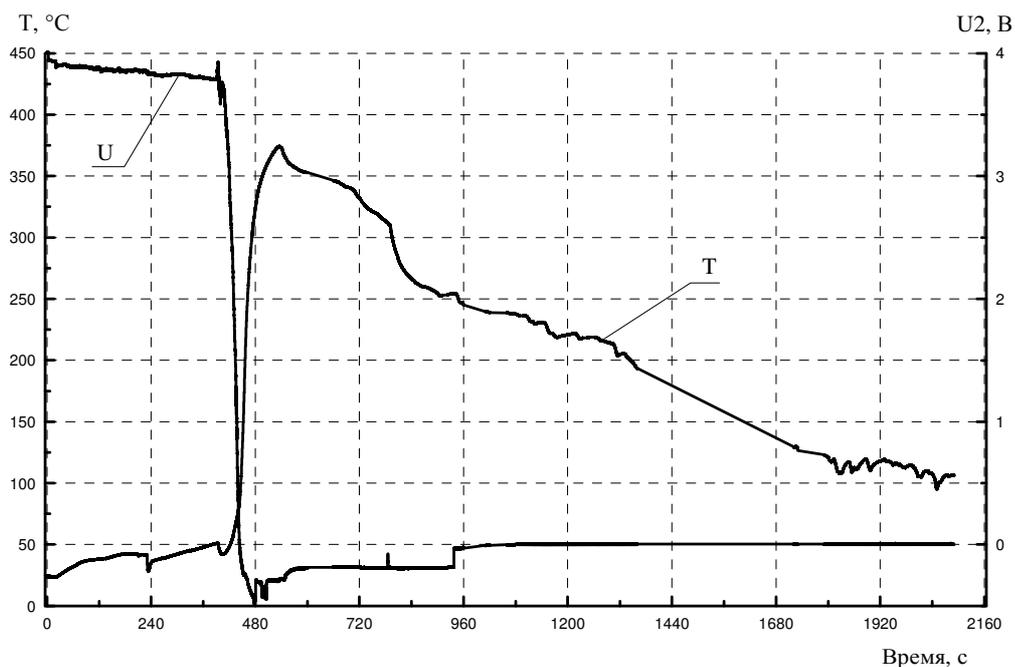


Рис. 18. Изменение температуры поверхности и напряжения второго аккумулятора

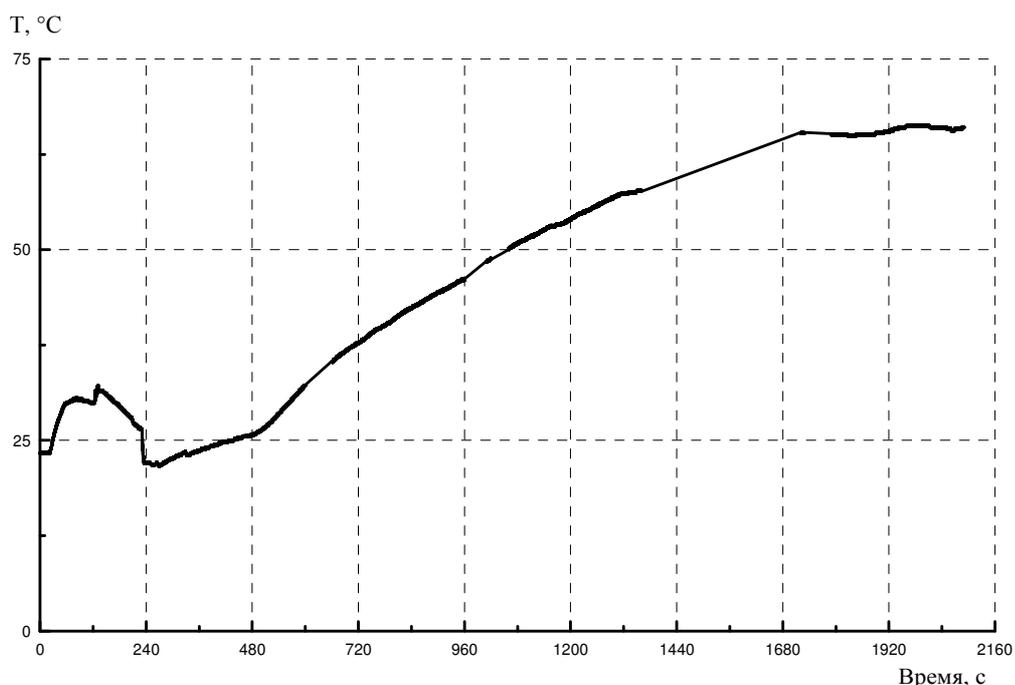


Рис. 19. Изменение температуры поверхности третьего аккумулятора

Показания датчиков температуры, расположенных на внешней поверхности торцевой стенки корпуса батареи (Т3-Т6, см. рисунок 13 б) в значительной степени схожи с показаниями датчика Т1 (положительный алюминиевый борн). По-видимому, это вызвано нарушением работы этих датчиков из-за разрушения целостности торцевой стенки корпуса батареи. Исключение представляют показания датчика Т6 (рисунок 20), который

некоторое время продолжал фиксировать текущую температуру в этой точке торцевой стенки корпуса батареи. Всплески температуры на графике, скорее всего, вызваны попаданием раскаленных газов на датчик.

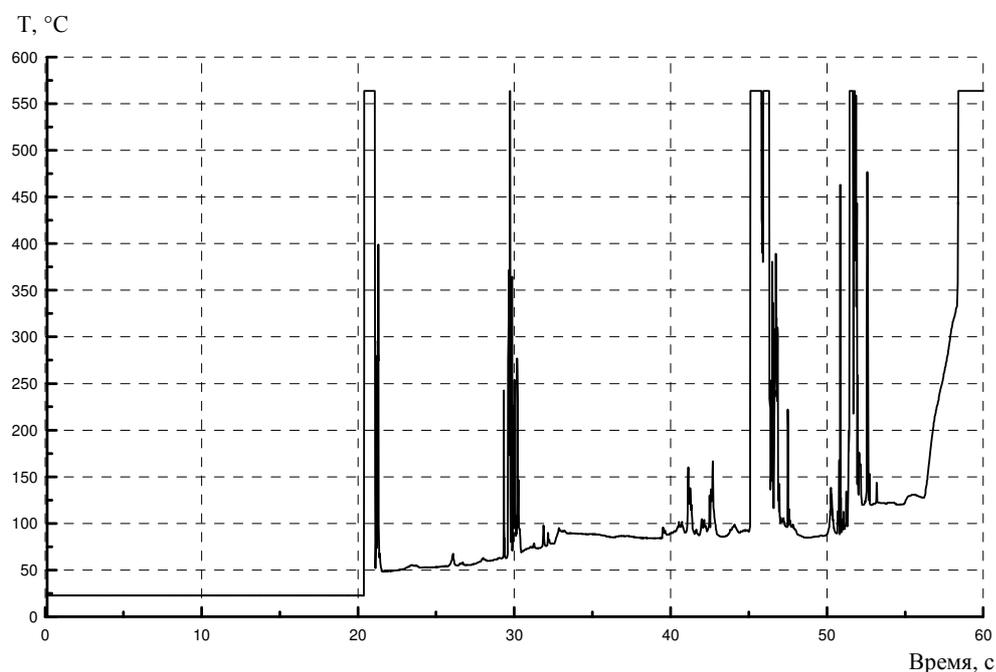


Рис. 20. Изменение температуры поверхности торцевой стенки корпуса батареи

Визуальный осмотр аккумуляторной батареи после ударного воздействия металлического пробойника показал, что она получила значительные повреждения, которые не позволят ей работать по функциональному назначению.

В результате ударного воздействия пробойником у первого аккумулятора произошло срабатывание предохранительной мембраны, но этого оказалось недостаточно для сброса давления внутри аккумулятора, и произошло разрушение сварного шва между верхней крышкой и боковой стенкой аккумулятора с выбросом наружу газообразных продуктов.

Второй аккумулятор в батарее не был подвергнут непосредственному ударному воздействию пробойника. Однако он контактировал с нагретым до высокой температуры первым аккумулятором, в результате чего он по прошествии некоторого времени стал нагреваться, (см графики изменения напряжения и температуры второго аккумулятора, рисунок 18). Содержимое активной зоны аккумулятора претерпело физико-химические изменения,

температура и давление внутри аккумулятора возросли и произошло разрушение сварного шва между нижней торцевой крышкой аккумулятора и широкой боковой стенкой, через который в газообразном виде выходили перегретый электролит и продукты химических реакций. Необходимо отметить, что предохранительная мембрана на этом аккумуляторе не сработала.

Третий по счету аккумулятор в направлении пробоя имел только повышенную температуру из-за контакта с горячим вторым аккумулятором. Остальные аккумуляторы батареи, начиная с четвертого, не претерпели существенных изменений, и их температура находилась на уровне температуры окружающей среды.

Заключение

1 Внешнее короткое замыкание заряженных призматических аккумуляторов, находящихся как в заневоленном, так и в незаневоленном состоянии, приводит к их значительному нагреву (до 200 °С), однако существенной деформации и разрушения корпуса не происходит, и, как следствие этого, отсутствует заметное влияние на окружающее оборудование.

2 В результате испытания на стойкость к возгоранию и взрыву одиночного незаневоленного призматического аккумулятора при ударном воздействии металлическим пробойником вследствие внутреннего короткого замыкания большая часть запасенной энергии выделилась внутри объема аккумулятора, что привело к его значительному нагреву (более 200 °С), разрушению сварного шва и выходу наружу испаренного электролита и материала электродов. При этом испытании оказывалось существенное воздействие на окружающее оборудование (высокая температура конструкции, поток горячего газа).

3 В результате испытаний на стойкость к возгоранию и взрыву аккумулятора, входящего в состав аккумуляторной батареи, при проникновении металлического пробойника внутрь заряженного аккумулятора, также произошло его внутреннее короткое замыкание, в результате которого большая

часть запасенной энергии выделилась внутри объема аккумулятора, что привело к его значительному нагреву (более 500 °С), прорыву предохранительной мембраны, разрушению сварных швов и выходу наружу испаренного электролита и материала электродов. Разрушение носит взрывной характер и оказывает существенное воздействие на окружающее оборудование (высокая температура конструкции, поток горячего газа).

4 Входящие в состав батареи аккумуляторы, не подверженные ударному воздействию пробойника, но контактирующие в тепловом отношении с аккумулятором, испытавшим такое воздействие, могут в результате теплового разгона стать дополнительным источником быстрого выделения энергии при высокой температуре.

Библиографический список

1.И.А. Кедринский, В.Г. Яковлев. Литий-ионные аккумуляторы. Красноярск, ИПК «Планета», 2002, 266 с.