

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Балобан А. П.

*Управление Государственного комитета судебных экспертиз
Республики Беларусь по городу Минску
ул. Фабрициуса, 12, 220007, г. Минск, Беларусь, uksd_minsk@sudexpert.gov.by*

Как один из наиболее перспективных новых источников энергии, литий-ионный аккумулятор и связанные с ним проблемы безопасности вызывают большой исследовательский интерес. Литий-ионные аккумуляторные батареи благодаря своей высокой плотности энергии, стабильной производительности, длительному сроку службы, низкому саморазряду, быстрой зарядке и долговечности нашли широкое применение в повседневной жизни. Особенно актуален вопрос их применения с экологической стороны в области автомобилестроения. Однако, несмотря на защиту данного типа батарей с помощью механизмов обеспечения безопасности, пожары от них являются относительно частым явлением. В статье автором рассматриваются теоретические и практические вопросы, связанные с пожарной опасностью литий-ионных аккумуляторных батарей, описан принцип их работы, приведен обзор случаев возгорания литий-ионных аккумуляторных батарей из экспертной практики, обоснована необходимость полного и всестороннего исследования факторов, провоцирующих пожарную опасность литий-ионных аккумуляторных батарей, послуживших источником возникновения пожара, а также привлечения для проведения судебной пожарно-технической экспертизы по данным фактам специалистов в области экспертизы радиоэлектронных устройств. Актуальность данной статьи обусловлена ростом количества судебных пожарно-технических экспертиз в ходе проведения которых объектами исследований выступают потребители электрического тока, в которых источником электрической энергии являются именно литий-ионные аккумуляторные батареи.

Ключевые слова: пожар; пожарная безопасность; исследование; литий-ионный аккумулятор; короткое замыкание; тепловой разгон; портативное устройство; интеркаляция; деинтеркаляция; литиевый дендрит

Сложно представить себе жизнь современного человека без мобильного телефона, планшета, ноутбука, электросамоката, электромотоцикла и прочих портативных гаджетов. В свою очередь их работа невозможна без качественного источника питания. Одним из наиболее распространенных вариантов на сегодняшний день является литиевый аккумулятор.

Работы по созданию аккумулятора на основе лития были начаты еще в 1912 году, а первые коммерческие образцы были выпущены только в 1991 году, что связано с проблемой обеспечения их безопасной эксплуатации. Одной из основных явилось образование дендритов, игольчатых кристаллов лития, растущих между электродами. Их рост приводил к внутреннему короткому замыканию аккумулятора и выходу его из строя (порой с воспламенением и взрывом). Однако достоинства литиевых аккумуляторов оказались настолько очевидны, что их разработка продолжилась и был достигнут разумный компромисс между эксплуата-

ционными характеристиками и требованиями безопасности, в частности, за счет создания литий-ионных аккумуляторных батарей (Li-ion). В 2019 году ученые С. Уиттингем, Дж. Гуденаф и А. Есино удостоены Нобелевской премии по химии с формулировкой «За развитие литий-ионных аккумуляторов».

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы используются во множестве мобильных электротехнических устройств и завоевывают новые ниши применения – электромобили и автомобили с гибридной энергоустановкой, как альтернативные источники энергии [1, с. 1, 2. с. 1].

В связи с широким применением литий-ионных аккумуляторов в портативных изделиях и электромобилях, перевозкой последних, в том числе, воздушным пассажирским транспортом, проблема их пожарной безопасности стала на сегодняшний день актуальной и значимой темой для исследований. Следует отметить, что общедоступной статистики по причине и количеству возгораний литий-ионных аккумуляторных батарей на данный момент не ведется [1, с. 3]. Не исключено, что такую статистику ведут сами производители в случаях обращений по гарантийным обязательствам.

Превалирующее большинство литий-ионных аккумуляторных батарей конструктивно производится в цилиндрическом и призматическом вариантах (рисунок 1). В цилиндрических аккумуляторах свернутый в виде рулона пакет электродов и сепаратора помещен в стальной или алюминиевый корпус, с которым соединен отрицательный электрод (анод). Положительный электрод (катод) аккумулятора выведен через изолятор на контактную площадку.

Призматические аккумуляторы производятся складыванием прямоугольных пластин друг на друга. Призматические аккумуляторы обеспечивают более плотную упаковку в аккумуляторной батарее, но в них труднее, чем в цилиндрических, поддерживать сжимающие усилия на электроды. В некоторых призматических аккумуляторах применяется рулонная сборка пакета электродов, который скручивается в эллиптическую спираль. Это позволяет объединить достоинства двух описанных выше модификаций конструкции.

Необходимо отметить, что одним из недостатков рулонной сборки является плохой теплоотвод от электродов к корпусу аккумулятора из-за наличия сепаратора и электродных масс. Теплоотвод осуществляется в основном на узкий торец аккумулятора. Эта область ячейки более склонна к старению и деградации. Данное обстоятельство необходимо учитывать при проведении исследований.

Безопасная эксплуатация литий-ионных аккумуляторов учтена в их конструкции: большинство корпусных аккумуляторов снабжены предохранительными клапанами. При превышении давления внутри корпуса клапан (при его исправности) разрывается и сбрасывает давление наружу, предотвращая накопление давления внутри и разрушение корпуса. Также, с учетом того, что литий-ионные аккумуляторы чувствительны к перезаряду и разряду, последние снабжаются системами контроля заряда-разряда – BMS (Battery Management System) платами управления, обеспечивающими защиту и балансировку элементов питания в сборе.

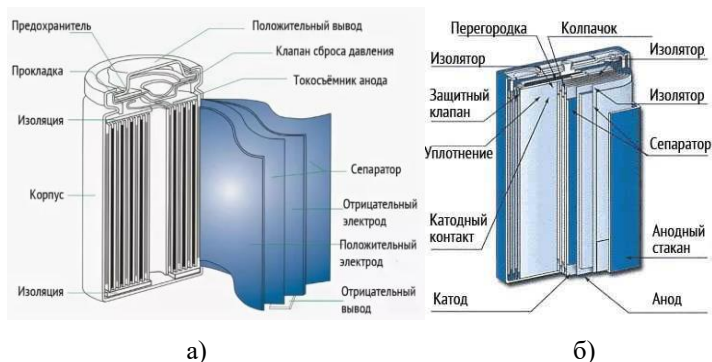
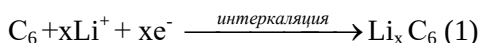


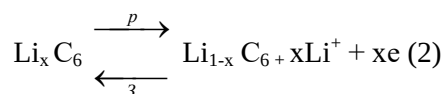
Рис. 1. Устройство литий-ионного аккумулятора
а) цилиндрический вариант
б) призматический вариант с рулонной скруткой электродов

Далее необходимо остановиться на принципах работы, в том числе процессах заряда-разряда, литий-ионной аккумуляторной батареи.

Отрицательный электрод (анод). В литий-ионных аккумуляторах отрицательный электрод изготовлен из углерода (графита). Литий-ионные аккумуляторы собирают в разряженном состоянии. Для приведения аккумуляторов в действие их заряжают. При первом заряде происходит формирование отрицательно-го электрода – ионы лития внедряются (интеркалируют) в графит:



При разряде отрицательного электрода ионы лития извлекаются обратно (деинтеркалируют) и снова внедряются (интеркалируют) при заряде:



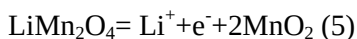
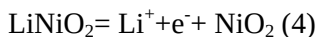
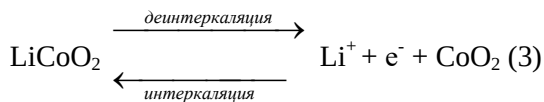
Использование углеродной матрицы частично сняло проблему катодного восстановления лития в виде дендритов. Однако и в этом случае, как и при использовании сплавов, циклируемость достигается за счет очень существенной потери в удельной емкости и энергии. Для LiC_6 теоретическая удельная емкость составляет всего лишь 372 А•ч/кг (для чистого лития 3860 А•ч/кг).

Предельный состав интеркалята LiC_6 определяется кристаллографическими особенностями графита: каждый внедренный атом лития занимает определенное место против центра углеродного кольца в межслойном пространстве кристаллической решетки графита.

Кроме углеродных материалов в качестве матрицы отрицательного электрода изучаются структуры на основе оксидов олова (SnO , SnO_2 , $SnO_2 - TiO_2$ (10%) и др.), серебра и его сплавов, фосфориды кобальта, композиты углерода с наночастицами кремния, кремниевые и углеродные нанопровода и нанотрубки.

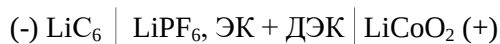
Положительный электрод (катод). В качестве материала положительного электрода в литий-ионных аккумуляторах применяются в основном литированные оксиды переходных металлов, такие как LiCoO_2 , LiNiO_2 и LiMn_2O_4 с удельной емкостью 120-140 А•ч/кг.

Работа положительного электрода сводится к деинтеркаляции лития из литированных оксидов при заряде аккумулятора и к его интеркаляции в оксид при разряде:

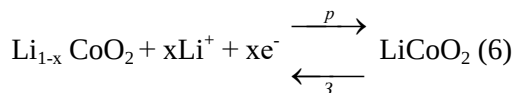


Применение LiCoO_2 , LiNiO_2 и LiMn_2O_4 обусловлено тем, что они имеют наиболее высокий (среди других литиевых соединений внедрения) положительный потенциал, что обуславливает большее суммарное напряжение аккумулятора. Практический выбор зависит от производителя.

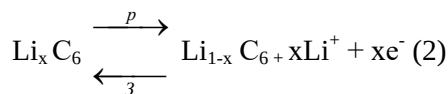
Электролит. Выбор электролита, который во многом определяет стабильность работы литий-ионного аккумулятора, зависит от электродных материалов. Обычно используется смесь органических растворителей, основой которой является этиленкарбонат (ЭК) и диэтилкарбонат (ДЭК). В смесь вводят различные литиевые соли, например LiPF_6 , тип которых определяет проводимость электролита, состав и морфологию пассивного слоя на положительном и отрицательном электродах. Электролит находится в порах матричного сепаратора из полиолефина. Высокая агрессивность, токсичность и пожароопасность органического электролита в литий-ионных аккумуляторах требует надежной герметизации источника тока. Для исключения термического разгона используют специальный сепаратор, который при температуре 110⁰С претерпевает фазовые изменения и закрывает поры, в результате чего значительно увеличивается его внутреннее сопротивление и уменьшается токовая нагрузка. Электрохимическая система литий-ионных аккумуляторов может быть записана следующим образом:



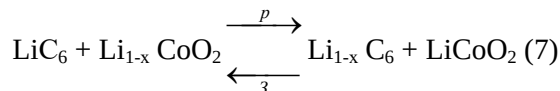
При разряде и заряде литий-ионных аккумуляторов на электродах протекают процессы, связанные с частичной интеркаляцией / деинтеркаляцией ионов лития. На положительном электроде:



На отрицательном:



Суммарная реакция:



Таким образом, токообразующая реакция сводится к непрерывной перекачке (интеркаляции/деинтеркаляции) ионов Li^+ через раствор: при заряде из положительного электрода в отрицательный, а при разряде в обратном направлении. Такой тип аккумуляторов часто называют «креслом-качалкой».

Упрощенная схема заряда-разряда литий-ионного аккумулятора приведена на рисунке 2.

Из-за воздействия агрессивных факторов стабильная структура литий-ионного аккумулятора может быть повреждена, что спровоцирует пожарную опасность [3, с. 2]. Эти факторы можно свести к нескольким основным типам: физические, электрические и тепловые факторы, а также производственный дефект и старение батареи. Каждый из них необходимо детально рассматривать при проведении пожарно-технических исследований.

Физический фактор. Деформация батареи, вызванная приложенной внешней силой, является главной чертой физического фактора, где основным условием является именно механическое воздействие и, как следствие, повреждение батареи. Многие происшествия, связанные с литий-ионными аккумуляторами, произошли после их деформации. Известно, что во время аварии с участием электромобиля одна батарея или батарейный блок могут деформироваться под действием внешней силы. Деформация батареи может привести к опасным последствиям:

- электроды могут соприкоснуться, вызывая внутреннее короткое замыкание;
- воспламеняющийся электролит протекает, что может привести к пожару.



Рис. 2. Схема заряда-разряда литий-ионного аккумулятора

При проведении пожарно-технических исследований, с целью установления природы образования механических повреждений литий-ионных аккумуляторных батарей (в результате внешнего воздействия или внутренних сил) предлагается привлечение специалистов в области трасологических исследований.

Электрический фактор. Внешнее короткое замыкание, перезаряд и чрезмерный разряд являются основными чертами электрического фактора, где внешнее короткое замыкание батареи происходит после того, как электроды с разницей напряжений соединены проводниками. Во время внешнего короткого замыкания аккумулятор находится в состоянии быстрого разряда, и ток разряда может быть намного больше, чем в нормальном состоянии. После этого батарея подвергается сильному повышению температуры (за счет выделения Джоулевого тепла), что может привести к серьезным последствиям, таким как возгорание.

Когда напряжение разомкнутой цепи батареи заряжается выше допустимого, происходит перезаряд. Отказ системы управления батареями является обычной причиной перезаряда, так что зарядка батареи будет продолжаться непрерывно. В результате увеличивается внутреннее давление батареи, происходит деформация батареи и утечка электролита. Кроме того, в процессе перезаряда также наблюдается сильное выделение тепла и газа, а чрезмерная потеря ионов лития на катоде при перезаряде приводит к структурному разрушению катода и последующему выделению кислорода. Выделяющийся кислород ускоряет разложение электролита, после чего образуются газы. Следовательно, пожарная опасность, связанная с перегруженной батареей, значительно повышается.

Аналогично, в случае отказа системы управления батареями, возможен разряд ниже допустимого напряжения. Чрезмерный разряд приводит к чрезмерной потере ионов лития на аноде, что разрушает стабильную структуру анода и вызывает необратимые повреждения. Между тем, такие газы, как CO и CO₂, также могут генерироваться, что приводит к набуханию батареи. Кроме того, чрезмерный разряд приведет к растворению медного коллектора. Растворенная медь мигрирует и осаждается на поверхности анода, который повреждает сепаратор, вызывая короткое замыкание.

Тепловой фактор. Помимо перегрева, вызванного физическими или электрическими факторами, термический сбой также может быть вызван внешней высокой температурой и перегревом. Тепловой фактор приводит к резкому повышению температуры батареи, плавлению сепаратора, разложению электродов/электролита и многочисленным побочным реакциям и т. д. Другими словами, тепловое воздействие является основной причиной теплового разгона батареи. Следует отметить, что как физические, так и электрические факторы, так же, в конечном счете, вызывают тепловой разгон. Это происходит, когда катод и анод контактируют друг с другом из-за выхода из строя сепаратора батареи.

Производственный дефект и старение. Помимо внешних факторов, внутренние дефекты батареи: некачественный сепаратор, загрязнение материала и неправильно расположенные компоненты – могут привести к выходу батареи из строя и созданию пожароопасных условий. Дефекты катодного материала снижают производительность батареи и повышают риск термической опасности. Кроме того, низкокачественный сепаратор снизит эффективность прохожде-

ния Li^+ через сепаратор и приведет к серьезному покрытию его литием, который в дальнейшем проникнет в сепаратор и вызовет внутреннее короткое замыкание. Неправильное расположение компонентов также вредно для работы батареи, ухудшает тепловыделение и, следовательно, снижает пожарную безопасность батареи. Наконец, из-за ухудшения качества, связанного со старением батареи, ее пожарная опасность соответственно возрастет. Старая батарея будет терять большое количество лития и активных веществ. По мере прогрессирования старения батареи степень покрытия Li будет постепенно увеличиваться и впоследствии образуется дендрит (рисунок 3). Дендрит может проникнуть в сепаратор и образовать мостик между электродами, что вызовет микроразмыкание внутри батареи и в конечном итоге приведет к выходу батареи из строя и, возможно, пожару/взрыву.

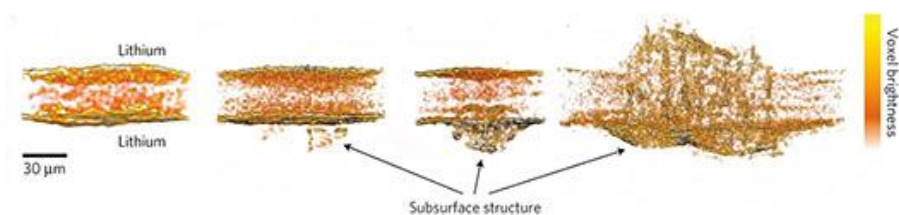


Рис. 3. Механизм образования литиевых дендритов

Экспертная практика. В управлении Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь по г. Минску проводились судебные пожарно-технические экспертизы, объектами исследования которых являлись потребители электрического тока, в которых в качестве источника энергии выступали литий-ионные аккумуляторы: электросамокаты, ноутбуки, мобильные телефоны, портативное зарядное устройство (пауэрбанк), налобный фонарик.

Электросамокат. В коридоре одной из квартир г. Минска произошел пожар. Из обстоятельств происшествия установлено, что на момент возникновения пожара люди в квартире отсутствовали, квартира была заперта. В коридоре находился электросамокат «Speed Way mini 4 Pro», подключенный к электрической сети квартиры (заряжался). Последний был предоставлен на исследование.

Проведенным экспертным исследованием установлено, что зона наибольших термических повреждений расположена в аккумуляторном отсеке самоката «Speed Way mini 4 Pro». Дека самоката механических повреждений не имела, батареи аккумуляторного отсека уничтожены в результате термического воздействия пожара. Характер пластических деформаций корпуса дека, а также сквозных прогаров в ее стенках указывали на направленный характер распространения горения из внутреннего объема аккумуляторного отсека наружу (рисунки 4, 5, 6).

В общем доступе сети интернет продемонстрировано множество видеороликов, наглядно демонстрирующих момент возгорания аккумуляторного отсека электросамокатов. Как правило, данный аварийный режим происходит в момент зарядки его аккумулятора, при этом скорость экзотермической реакции во внут-

реннем объеме аккумуляторного отсека деки самоката, ввиду ее герметичности, приводит к выбросу струй открытого пламени из технологических отверстий длиной до нескольких метров, а нарастающее при этом давление способно привести к взрыву.



Рис. 4. Вид прожига в торцевой части деки



Рис. 5, 6. Вид прожигов в боковых стенках деки

В рассматриваемом случае проведенным экспертным исследованием доказана причастность аварийных режимов работы элементов питания электросамоката к возникновению пожара в квартире.

Ноутбук. Из обстоятельств происшествия установлено, что пожар возник в помещении кухни квартиры, расположенной в многоквартирном жилом доме. Произошло возгорание ноутбука, находившегося на поверхности стола. Возгорание ликвидировал собственник квартиры. На исследование был предоставлен ноутбук с блоком питания.

В результате проведенных исследований установлено, что ноутбук на момент возникновения пожара был подключен к электрической сети. Анализ характера и степени термических повреждений ноутбука показал, что зона наибольших термических повреждений находится в месте штатного расположения блока аккумуляторной батареи (рисунок 7).

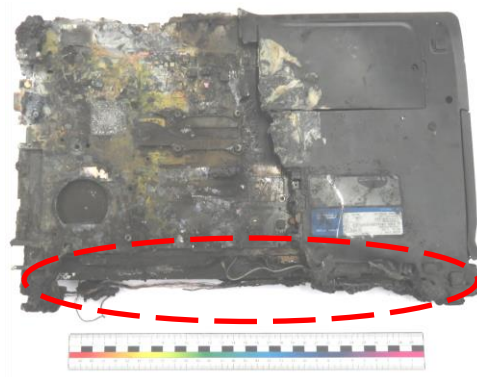


Рис. 7. Вид термических повреждений ноутбука. Овалом обозначена зона с наибольшими термическими повреждениями – место установки аккумуляторной батареи

В ходе осмотра составляющих аккумуляторного блока было установлено, что металлическая поверхность фрагмента элемента питания типоразмера «18650» имеет следы высокотемпературного воздействия пожара. В его торцевой части на поверхности металла усматривается наличие высокотемпературных оксидных пленок (цвета побежалости) и сквозной прожиг корпуса наибольшими размерами 12×9 мм (рисунки 8, 9). При механической разборке и извлечении содержимого металлического корпуса было установлено:

- металлизированная лента батареи имеет следы термического воздействия со следами разрывов и образованием высокотемпературной оксидной пленки;
- практически полное выгорание катодного и анодного материала, а также пористого сепаратора (сохранились отдельные переугленные фрагменты);
- металлический корпус со стороны внутреннего объема закопчен.

Характер термических повреждений батареи указывал на протекание тепловых процессов в его внутреннем объеме, что является признаком его аварийного режима работы - короткого замыкания во внутреннем объеме аккумуляторной батареи.



Рис. 8. Вид элемента питания типоразмера «18650»



Рис. 9. Вид прожига в элементе питания типоразмера «18650»

Выводы. Данный обзор показал, что проблема, связанная с пожарной безопасностью литий-ионных аккумуляторных батарей по-прежнему является одной из основных, препятствующих их крупномасштабному применению во многих областях.

В целях повышения качества судебно-экспертной деятельности при проведении судебных пожарно-технических экспертиз считаю необходимым дальнейшее изучение и обобщение экспертным сообществом вопросов, касающихся пожарной опасности современных источников энергии, в частности литий-ионных аккумуляторных батарей. При проведении экспертных исследований необходимо в полном объеме изучать и отражать факторы, которые могли привести к возникновению пожаровзрывоопасных процессов в источниках питания. При необходимости осуществлять проведение комплексных экспертиз с привлечением специалистов в области исследования радиоэлектронных устройств и трасологии.

Библиографический список

1. Елисеев, Ю. Н. Анализ пожарной опасности литий-ионных аккумуляторных батарей / Ю. Н. Елисеев, А. В. Мокряк. – СПб: Санкт-петербургский ун-т ГПС МЧС России, 2021. – Вып. 1. – С. 14–17.
2. Плотников, В. П. Пожарная опасность литий-ионных аккумуляторов и низковольтных источников питания на их основе / В. Г. Плотников, И. Д. Чешко, С. А. Кондратьев // Расследование пожаров. – 2014. – Вып. 4. – С. 53–58.
3. Мельник, А. А. Основные факторы, провоцирующие пожарную опасность литий-ионных аккумуляторов / А. А. Мельник, А. В. Мокряк, Ю. Н. Елисеев. – СПб: Санкт-петербургский ун-т ГПС МЧС России, 2021. – Вып. 2 (31). – С. 117–120.