

doi:10.15199/48.2022.12.66

Stan naładowania ogniwa litowego i jego wpływ na zapłon oraz przebieg procesu palenia

Streszczenie. Istniejące zagrożenie pożarem magazynów energii i baterii litowych skłania do poszukiwań dróg zmniejszenia niebezpieczeństwa wybuchu pożaru, a w razie jego zaistnienia do ograniczania obszaru. Jednym ze sposobów zapobiegania poważnym skutkom pożaru jest próba opóźnienia jego pełnego rozwoju, dająca czas na uruchomienie systemów gaśniczych. Praca niniejsza przedstawia badania różnic w zaplonie ogniw w zależności od ich stanu naładowania. Badania te mogą być podstawą do budowy modułów baterii o zmniejszonej prędkości rozprzestrzeniania się zagrożenia wewnątrz baterii.

Abstract. The existing fire hazard in energy storages and lithium batteries prompts the search for ways to reduce the risk of fire, and in the event of its occurrence, to limit the area. This paper presents research on the differences in the ignition of cells depending on their state of charge. This research can be the basis for the construction of battery modules with a reduced speed of spreading the threat inside the battery. (**The state of charge of the Li-Ion cell and its influence on the ignition and the course of the burning process.**)

Keywords: burning process in the Li-Ion cell, Thermal runaway, safety of lithium-ion cells

Słowa kluczowe: proces palenia się ogniwa litowego, Ucieczka termiczna, bezpieczeństwo ogniw litowo jonowych.

Wprowadzenie

Rozwój konstrukcji pojazdów elektrycznych jest powszechnie uważany za drogę do zwiększenia ochrony środowiska poprzez zmniejszenie emisji spalin. W tym celu konieczne są duże ilości baterii, aktualnie przede wszystkim litowych. Podobnie intensywnie rozwijane magazyny energii wymagają ogromnej liczby ogniw. Poza niezaprzeczalnymi zaletami takimi jak np. wysoka gęstość energii na jednostkę masy, możliwość przechowywania energii przez relatywnie długi czas, czy mniejszą masę od wcześniej stosowanych konstrukcji. Ogniwa litowe mają niestety również wady. Podstawową z nich to ograniczona prędkość ładowania i mała odporność na nieprawidłowości w procesie ładowania, skutkująca czasami samozapłonem lub wręcz wybuchem [1,2,3]

Cechą ogniw litowych jest powstawanie procesu (thermal runaway) lawinowej degradacji powiązanej ze wzrostem temperatury [1,4]. Proces ten po zainicjowaniu np. przez przekroczenie temperatury rozwija się dalej w sposób samoistny bez potrzeby pobierania tlenu z zewnątrz, aż do stanu wypalenia się włącznie. Ugaszenie ogniwa jest bardzo trudne, a działania gaśnicze prowadzą się głównie do odebrania ciepła od płonącego elementu poprzez intensywnie polewanie środkami gaśniczymi [4]. W pracy [5] badano intensywność palenia się ogniw pryzmatycznych w zależności od stanu naładowania SOC i stwierdzono, że przebieg procesu palenia się ogniwa rozładowanego jest zbliżony w tempie do polipropylenu, natomiast naładowanego przypomina pożar benzyny. Celem głównym niniejszych badań jest próba porównania zależności ilości energii dostarczonej do ogniwa wymaganej do zainicjowania wybuchu przy różnych SOC. Cel dodatkowy to określenie jakościowe przebiegu wybuchu w zależności od SOC. Trzeba podkreślić, że większość opisywanych w literaturze badań opisuje zmiany temperatury ogniw w powiązaniu z prądem czy to dostarczonym do ogniwa w trakcie ładowania, czy też prądem pobieranym w trakcie jego obciążania. Innym nurtem badawczym w tej dziedzinie jest poszukiwanie najlepszych sposobów chłodzenia ogniw w bateriach [6,7,8].

Stanowisko pomiarowe

Przedmiotem badań były ogniwa cylindryczne wykonane w technologii INR rozmiaru 21700, o prądzie maksymalnym

40A, jednego z największych producentów ogniw na świecie. Ogniwa były nowe, z tej samej partii produkcyjnej i można założyć, że były identyczne.

Głównym narzędziem pomiarowym był zestaw przyrządów wirtualnych (VI) opracowanych na bazie systemu LabView. Od strony sprzętowej wykorzystano kasetę cztero stanowiskową współpracującą z komputerem za pomocą interfejsu USB. Kaseca została wyposażona w czterokanałowe moduły pomiaru napięcia stałego, pomiaru prądu, pomiaru temperatur za pomocą zewnętrznych czujników RTD.

Istotą systemu LabView jest jego ogromna uniwersalność i możliwość tworzenia różnych własnych aplikacji pomiarowych przy użyciu posiadanych modułów sprzętowych. Aplikacje te w powiązaniu ze sprzętem nazwane są przyrządami wirtualnymi (VI). Dla potrzeb badań opracowano następujące przyrządy wirtualne.

Układ ładowarki (VI1) Pracował, jako rejestrator w funkcji czasu, napięcia i prądu ładowania z możliwością wyłączania zasilania z zewnętrznego zasilacza czterokanałowego z stabilizacją prądu lub napięcia, po osiągnięciu wymaganego stanu naładowania.

Układ rozładowarki (VI2) Był przeznaczony do kontrolowanego rozładowywania ogniw do poziomu ustawanego w VI. Istotną cechą przyrządu (VI2) podobnie jak (VI1) jest rejestracja napięcia i prądu w każdym z kanałów z jednoczesnym pomiarem czasu, co daje możliwość wyznaczenia mocy chwilowej. W wyniku sumowania mocy chwilowych i mnożenia przez kwant czasowy pomiędzy kolejnymi pomiarami wyznaczano energię sumaryczną przepływającą przez kanał pomiarowy. Daje to możliwość precyzyjnego ładowania (VI1) oraz rozładowania ogniwa (VI2) do wymaganego poziomu stanu SOC. W przeciwieństwie do fabrycznych ładowarek automatycznych, w celach badawczych możliwe jest za pomocą tego przyrządu omińnięcie zabezpieczeń takich jak przed przekroczeniem maksymalnego napięcia ładowania (overvoltage), czy też przekroczenie dozwolonego poziomu napięcia rozładowania (undervoltage) w trakcie procesu rozładowywania.

Rejestrator procesów cieplnych (VI3) W wyniku rekonfiguracji przyrządu VI2 i rozbudowaniu go o moduł do pomiaru temperatur umożliwiono jego wykorzystanie do jednoczesnej rejestracji w czasie: temperatur, mocy grzejnika, oraz napięcia na ogniwie. Przyrząd VI3 był

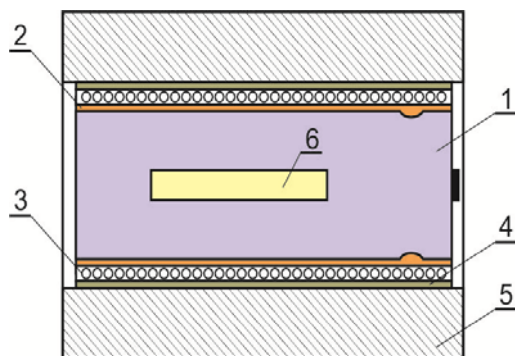
wykorzystany, jako główne narzędzie do pomiarów przekazanej energii w bloku pomiarowym w trakcie eksperymentu.

Istotną zaletą przyrządów wirtualnych jest zdolność jednoczesnej rejestracji aktualnego z pozostałymi pomiarami. To z kolei umożliwia bieżące zliczanie energii dostarczonej do modułu ogniwa oraz pomiarów temperatury, a także napięcia na ogniwie.

Pomiar napięcia na ogniwie był o tyle interesujący, że wskazywał moment zaniku napięcia, który jest związany z zadziałaniem wewnętrznego zabezpieczenia.

Ze względu na brak możliwości dodania do posiadanej kasety LV kolejnego modułu, pozwalającego na pomiary za pomocą termopar, zestaw pomiarowy LV uzupełniono o dodatkowy zewnętrzny w stosunku do niego komputer wraz z przetwornikiem pomiarowym. Jego celem była szybka rejestracja temperatury na obudowie ogniwa za pomocą termopary połączonej ze wzmacniaczem z kompensacją końca zimnego typu MAX6675 i odczytem za pomocą interfejsu szeregowego. Akwizycją wyników odbywała się do do pliku tekstowego wraz z czasem wykonania kolejnego pomiaru. Ponadto wszystkie elementy składowe przyrządu pomiarowego były przed i po pomiarze ważone,

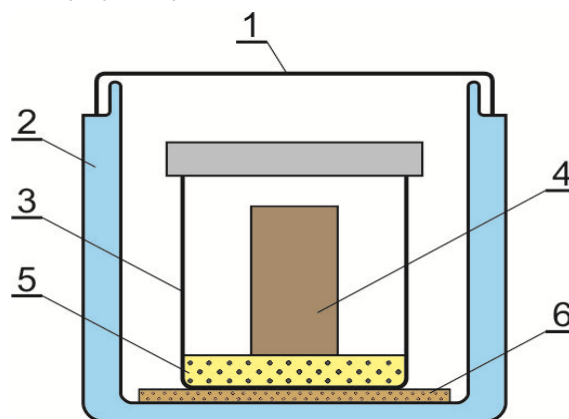
Eksperymenty przeprowadzano w specjalnie skonstruowanym przyrządzie, którego schemat pokazano na rysunkach 1 i 2. Idea konstrukcji przyrządu polega na tym by odizolować cieplnie ogniwo od otoczenia i jednocześnie mierzyć dostarczaną energię oraz temperatury. W związku z tym wykonano moduł ogniwa przedstawionego na rysunku 1. Moduł ten łączy w sobie ogniwo (1) oraz grzejnik (2), dodatkowo bezpośrednio na ogniwie umieszczono miniaturowy czujnik temperatury (6). Grzejnik wykonano poprzez nawinięcie drutu oporowego na ogniwo. Z modułu są wyprowadzone przewody zasilające grzejnik, pobierające sygnał z czujnika i z zacisków ogniwa. Moduł jest owinięty grubą warstwą waty ognioodpornej. W ten sposób do ogniwa trafia cała energia wydzielana przez grzejnik. Straty są niewielkie, polegają na promieniowaniu ciepła przez powierzchnie czołowe ogniwa oraz na grzaniu: samej grzałki, a także przewodów wewnątrz modułu oraz czujnika temperatury. W obecnym etapie badań uznano je za pomijalne.



Rys.1 Schemat modułu ogniwa 1- ogniwo badane; 2-izolacja elektryczna odporna na temperaturę; 3-cewka z drutu oporowego; 4-izolacja zewnętrzna 5-otulina z ognioodpornej waty szklanej 6- czujnik RTD umieszczony bezpośrednio na ogniwie pod izolacją elektryczną

Tak wykonany moduł umieszczony jest w wewnętrznym stalowym naczyniu (3) z pokrywą zamykającym przestrzeń pomiarową. Dno naczynia zostało pokryte warstwą piasku kwarcowego (5) przejmującego ciepło od ogniwa i spalin po wybuchu ogniwa. W piasku oraz w powietrzu w górnej części naczynia są umieszczone kolejne czujniki temperatury. Całość jest zamknięta w termosie stalowym

(1, 2) jak na rysunku 2. Pomiędzy termosem, a wewnętrznym naczyniem (3) umieszczono paski materiału izolującego cieplnie (6), aby uniknąć przewodzenia pomiędzy naczyniami.

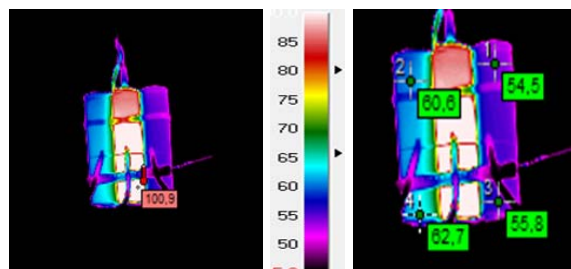


Rys.2 Schemat przyrządu pomiarowego 1-pokrywa górna; 2-dwuścienne naczynie termostatyczne; 3-naczynie wewnętrzne z pokrywą; 4-moduł ogniwa; 5-piasek kwarcowy; 6-paski izolacji cieplnej

Na rysunkach 1 i 2 pominięto połączenia elektryczne w postaci doprowadzeń do czujnika temperatury, zasilania grzejnika, oraz obu zacisków ogniwa.

Przebieg pomiarów

W celu sprawdzenia czy istnieją różnice w ogrzewaniu ogniwa naładowanego oraz rozładowanego wykonano proste doświadczenie polegające na tym, że po jednej stronie cylindrycznego grzejnika umieszczono ogniwo naładowane a po przeciwległej rozładowane. W trakcie podgrzewania wykonywano termogramy za pomocą kamery termowizyjnej przedstawione na fotografii 1.



Fot.1 Termogramy ogniwa oraz grzejnika. Termogramy wykonane za pomocą kamery termowizyjnej VIGO50 i opracowywane przy użyciu programu THERM autoryzowanego przez Vigo System

Fotografia 1 przedstawia z lewej strony ogniwo naładowane, w środku grzejnik a po stronie prawej ogniwo rozładowane. Wyraźnie widać, że ogniwo naładowane posiada temperaturę wyższą. Taka konfiguracja układu pomiarowego jest interesująca ze względu na możliwość obserwacji za pomocą kamery termowizyjnej i rejestracji pola temperatury. Jednak nie jest znana ilość energii przekazywana do ogniwa z grzejnika. Możliwe jest jedynie wyciągnięcie wniosku, że ogniwo naładowane nagrzewa się nieco szybciej. Konieczne jest także zadbanie o bezpieczeństwo zarówno badającego jak i kamery termowizyjnej. Ze względów bezpieczeństwa niemożliwe było ogrzewanie do temperatur znacząco wyższych niż zalecane przez producenta. Wynik ten sugeruje jednak konieczność prowadzenia dalszych badań.

W przyrządzie pomazanym na rys 2 nie jest możliwe uzyskiwanie termogramów dla ogniwa, ze względu na brak

przenikalności dla promieniowania podczerwonego pokryw i otuliny, ale za to poprzez grzanie zewnętrznym grzejnikiem oporowym możliwe było zmierzenie energii dostarczonej do ogniwa w postaci ciepła. Ponieważ ogniwo było odizolowane cieplnie od otoczenia, w uproszczeniu przyjęto, że cała energia z grzejnika trafiła do ogniwa. Jak zaznaczono powyżej straty uznano za pomijalne

Reasumując, za pomocą konstrukcji przedstawionej na rysunkach 1 i 2 jest możliwe podgrzewanie ogniwa z jednoczesnym pomiarem temperatury samego ogniwa, piasku pod nim oraz powietrza pod pokrywą. Ponadto mierzona jest energia dostarczana oraz napięcie ogniwa. Pomiar napięcia ogniwa ma na celu wyznaczenie momentu zadziałania wewnętrznego bezpiecznika. Pomiarom poddawano ogniwa w różnym stanie naładowania SOC.

Ogniwo rozładowane do minimalnego napięcia dopuszczalnego przez producenta oznaczono jako SOC=0.

Ogniwo w stanie rozładowania do ok 30% pojemności oznaczono jako SOC=30%

Ogniwo w pełni naładowane wg standardowej procedury. Do maksymalnego napięcia ładowania ogniwo zasiliły stałym prądem i po osiągnięciu napięcia górnego doładowywane jest prądem malejącym. Oznaczenie SOC=100%.

Ogniwo przeładowane uzyskano poprzez zasilenie go napięciem ładowania o wartości 5V i prowadzono ładowanie stałym prądem. Mimo osiągnięcia dopuszczalnego napięcia górnego ładowanie prowadzono dalej. W efekcie nastąpiło zadziałanie wewnętrznego zabezpieczenia ogniwa. Napięcie mierzone na zaciskach ogniwa wynosi wtedy 0V!. Postępowanie takie jest wysoce niebezpieczne i niedopuszczane przez producenta. Należy jednak mieć na uwadze, że w praktyce takie zdarzenie może wystąpić albo z powodu uszkodzenia ładowarki albo też na skutek nieznanomości zasad postępowania z ogniwami litowymi. Oznaczenie SOC>100

Ogniwo rozładowane skrajnie do napięcia bliskiego 0V. Rozładowanie osiągnięto poprzez dołączenie do zacisków ogniwa rezystora o wartości około 10 Ω. Po Następnie odłączono obciążenie na około 10 minut. Po częściowej samoczynnej regeneracji ponownie rozładowywano ogniwo do 0V. Po trzeciej regeneracji rzędu napięcie ogniwa wynosiło 0,15V i uznano, że ogniwo jest całkowicie rozładowane. Oczywiście takie postępowanie jest niedopuszczalne z punktu widzenia poprawnej eksploatacji i niszczące dla ogniwa. Jednak ogniwo ma wówczas najniższy stan zmagazynowanej energii. I może stanowić punkt odniesienia do badań porównawczych. Oznaczenie SOC<0.

Pomiary rozpoczynano od ważenia masy naczyń, pokryw, czujników oraz przekładek izolacyjnych i traktowano, jako niezmiennie w trakcie badań. Moduł ogniwa ulegał wypaleniu i w związku z tym konieczny był pomiar przed i po eksperymencie. Podobnie piasek wsypywany do każdego eksperymentu mógł mieć różną masę, a po wybuchu częściowo opuszczał naczynie. W związku z tym konieczny był pomiar przed i po doświadczeniu. Ogniwo było tak umieszczane by zacisk dodatni był skierowany w dół, w ten sposób po rozszczelnieniu i rozpoczęciu palenia się, struga spalin uderzała w piasek i oddawała mu ciepło. Ponadto warstwa piasku chroniła naczynie wewnętrzne przed przetopieniem.

Kwestią wyboru była wielkość mocy, z jaką grzano ogniwo. Do wszystkich eksperymentów opisanych w pracy używano mocy najczęściej o wartości 8W, która była kompromisem pomiędzy szybkim ogrzewaniem wywołujących problemy z rejestracją, a przebiegiem wolnym z długotrwałym oczekiwaniem na efekt końcowy. W trakcie badań wstępnych brano pod uwagę moce 5, 8, 10 i

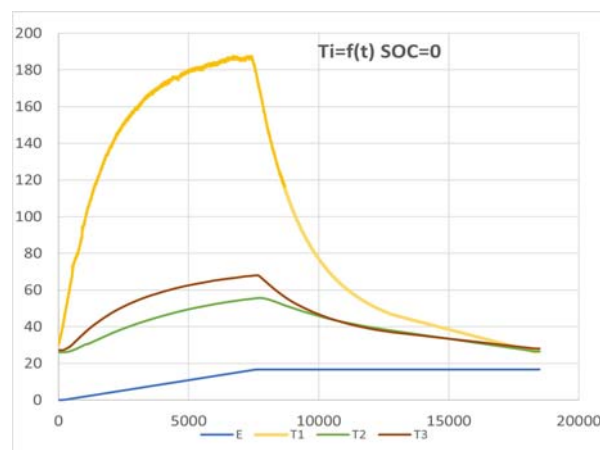
15W. Istotnym jest, że wszystkie pomiary były prowadzone w tych samych warunkach. W ten sposób uniknięto konieczności standaryzacji pomiarów.

Na wszystkich wykresach zamieszczonych w pracy temperatura jest określana w stopniach Celsjusza, czas w sekundach; a Energia w Wh. Ze względu na specyfikę zjawisk nie uniknięto zmiany skal wykresów. Podawane w tekście wartości szczegółowe zostały odczytane bezpośrednio z plików Excela.

Porównanie efektów palenia się dla ogniw w różnym stanie naładowania

Ogniwo rozładowane w sposób dopuszczalny SOC=0

Całkowicie naładowane ogniwo rozładowywano do napięcia 2,5V. Pozostawienie takiego ogniwa w stanie niepodłączonym do obciążenia rozładowującego, ale z jednoczesną obserwacją napięcia na zaciskach pozwala na spostrzeżenie, że ogniwo odbudowuje napięcie do wartości około 3V – próba obciążania takiego ogniwa nie pozwala uzyskać zbyt dużej energii i napięcie ogniwa szybko zmniejsza się. Zjawisko to jest powtarzalne i obserwowane wielokrotnie w różnych egzemplarzach. Ogniwo takie przy ogrzewaniu do temperatury 178°C uległo rozszczelnieniu i jednocześnie jego napięcie zmniejsza się do wartości nieco większej niż 0,10V i w tym stanie się utrzymuje przez dłuższy czas. Zjawisku temu towarzyszył cichy syk i delikatny ulot dymu.



Rys.3 Wykresy zmian temperatury w funkcji czasu t[s] w trakcie ogrzewania oraz dostarczonej energii do modułu ogniwa w stanie SOC=0.

Na rysunkach 3, 4, 5, 6, i 7 oznaczono: T1-temperatura na ścianie ogniwa, T2-temperatura piasku, T3-temperatura powietrza, E- energia dostarczona do układu.

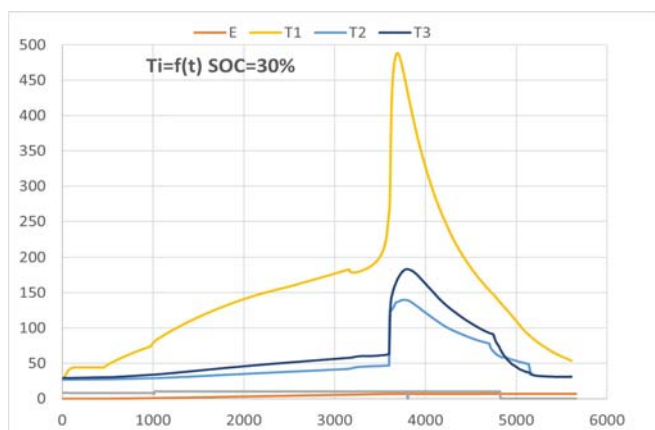
W trakcie eksperymentu czas podgrzewania do momentu zaniku napięcia ogniwa i rozszczelnienia wynosił t=4860s, Energia dostarczona do ogniwa wyniosła 10,46Wh. Dalsze ogrzewanie do czasu 8300 s nie wywoływało efektu palenia się ogniwa Wobec tego wyłączono grzanie i obserwowano sposób stygnięcia i sprawdzano czy jednak nie nastąpi pożar samoistny. Ogniwo po wyjęciu z modułu było optycznie w dobrym stanie bez opaleń, czy zmian koloru plastiku izolacji fabrycznej

Ogniwo naładowane w 30% SOC=30%

Ogniwo rozszczelnione zostało po czasie t=3224s i przy energii pobranej 7,16Wh temperatura wynosiła 182°C. Zjawisku temu towarzyszył syk i ulot dymu koloru białego nieznacznie większy niż przy ogniwie rozładowanym.

Po rozszczelnieniu nastąpiło minimalne zmniejszenie się temperatury o 4°C. Dalsze grzanie przez czas kilkudziesięciu sekund pozwoliło na stwierdzenie, że wzrost temperatury odbywa się szybciej niżby wynikało to z

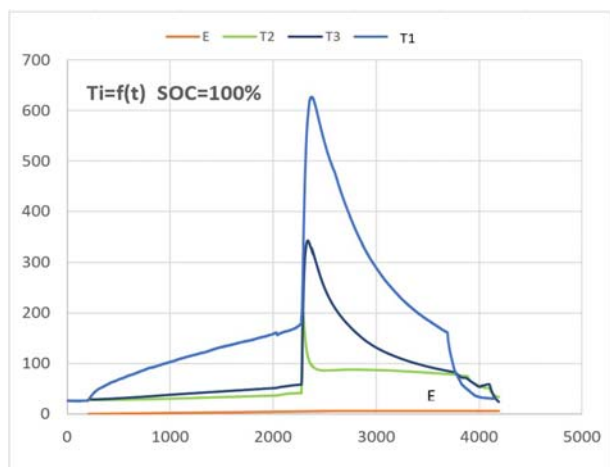
ogrzewania, po czasie 200s wzrost temperatury był lawinowy by po czasie 3726s osiągnąć 488°C przy energii dostarczonej 8,28Wh.



Rys.4 Wykresy zmian temperatury w trakcie ogrzewania oraz dostarczonej energii do modułu ogniw w stanie SOC=30%

Ogniwo naładowane w pełni. SOC=100%

Ogrzewanie do momentu rozszczelnienia i zaniku napięcia trwało 2057s temperatura ogniw wynosiła wówczas 168°C. Energia dostarczona 4,59Wh. Po bardzo krótkim czasie wystąpił lawinowy wzrost temperatury i osiągnęła ona poziom 636°C w czasie 2370s przy energii dostarczonej 5,29Wh. Obserwując przebieg zmian temperatury na ogniwie można przypuszczać, że po rozszczelnieniu nawet wyłączenie grzania nie spowodowałoby zatrzymania wybuchu ze względu na najprawdopodobniej już rozpoczęty proces lawinowego wzrostu temperatury (thermal runaway). Wskazuje to na stromość przebiegu po obniżeniu temperatury w wyniku rozszczelnienia.

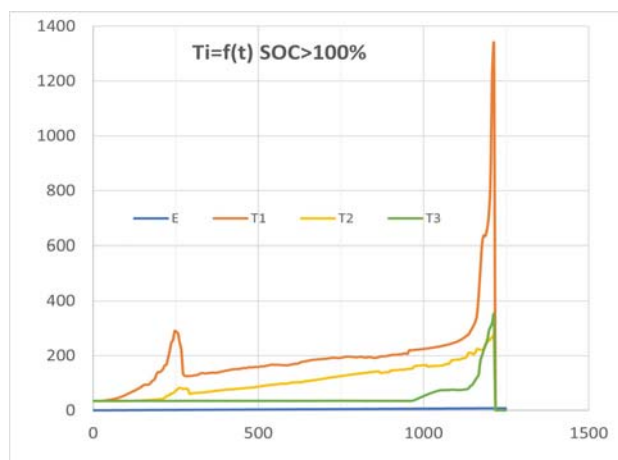


Rys. 5 Wykresy zmian temperatury w trakcie ogrzewania oraz dostarczonej energii do modułu ogniw w stanie SOC=100%

W wyniku wybuchu powstała duża ilość gazów, która uwolniła się z przyrządu poprzez kilkusekundowe gazowanie z dymem koloru białego. Wewnątrz naczynia pomiarowego temperatura wzrosła do ponad 300 stopni i wystąpił skok temperatury piasku do temperatury około 250°C. Do wielkości tych należy jednak podchodzić z ostrożnością gdyż chwilowy pik temperatury może wskazywać na miejscowe przegrzanie lub wręcz odstonięcie piasku przez strumień gazów. O wielkości odebranej energii raczej powinno się wnioskować po kilku, kilkunastu sekundach od chwili wybuchu.

Ogniwo przeładowane (SOC>100)

Jak zaznaczono wcześniej stan taki jest eksploatacyjnie niedopuszczalny i niecelowy – ogniwo wykazuje napięcie zerowe. Jednak wykazują na podstawie doświadczenia taki stan jest niezmiernie niebezpieczny. W trakcie ogrzewania wystąpił już niemal po upływie kilkudziesięciu sekund anormalny wzrost temperatury, większy niż przy takiej samej mocy w innych stanach naładowania. W efekcie już po 248s wystąpił skok temperatury do 288°C z względnie płynnym narastaniem. W pewnym momencie pojawił się biały dym w umiarkowanej ilości, z tempa wzrostu temperatury w czasie widać, że jest on większy zdecydowanie niż w przypadkach poprzednich przyrostów temperatur w czasie. Świadczy to o wydzielaniu się wewnątrz ogniw ciepła, czyli uruchomionym procesie lawinowego wzrostu temperatury. Trudno jest określić jego początek, ale z dużym prawdopodobieństwem przebiegał on już przy temperaturze ok 75 stopni po czasie 130s przy energii pochłoniętej E=0,247Wh.

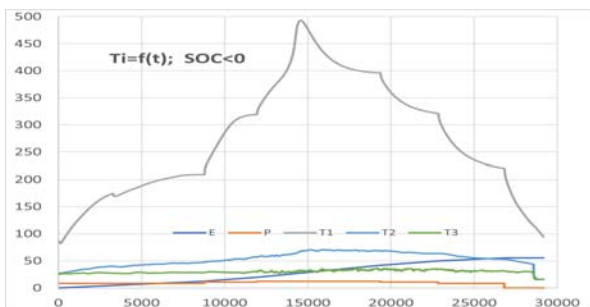


Rys. 6 Wykresy zmian temperatury w trakcie ogrzewania oraz dostarczonej energii do modułu ogniw w stanie SOC>100%. P

Na rysunku 6 przebieg temperatury odczytany z czujnika T3 jest mało wiarygodny – najprawdopodobniej czujnik uległ uszkodzeniu. Po upływie ok 1150s wystąpił bardzo gwałtowny wybuch. Najwyższa zanotowana temperatura wynosiła 1328°C. W następstwie wybuchu ogniwo wzniosło do góry obie pokrywy przyrządu pomiarowego o masie łącznej ponad 250g i uniosło się w powietrze na wysokość około 2m wydzielając bardzo obfite kłęby dymu koloru czarnego ze strugami ognia koloru czerwonego. Oceniając organoleptycznie wybuch ten był wielokrotnie silniejszy aniżeli wszystkie poprzednie. W efekcie końcowym powstały uszkodzenia przyrządu, które wymusiły przekonstruowanie bloku pomiarowego. Kolejnych prób z tego rodzaju uszkodzeniem ogniw nie prowadzono.

Ogniwo całkowicie rozładowane (SOC<0)

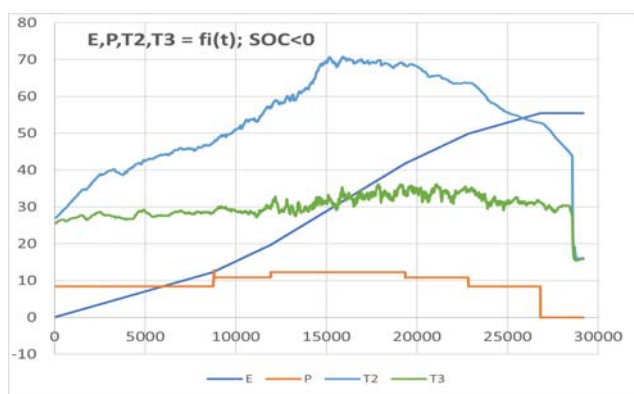
Ogniwo zostało zniszczone w wyniku nadmiernego rozładowania, ale posiadało napięcie o wartości około 0,15V. Ogniwo rozszczelniło się przy temperaturze 171°C i po czasie 3860s. Podgrzewane w dalszym ciągu przez dłuższy czas nie wykazywało objawów intensywnego palenia się. Wzrost temperatury był podobny jak od grzałki, po czasie t=8739s i przy temperaturze 209 stopni nastąpił zapłon jednak bez wybuchu, a palenie się zawartości ogniw przebiegało w sposób spokojny. Dalsze zasilanie energią z zewnątrz spowodowało zapłon kolejnych frakcji wewnątrz ogniw i jego dalsze wypalanie a w efekcie doprowadzono do temperatury zbliżonej do 485°C, poprzez kolejne zwiększenia mocy grzejnej.



Rys. 7 Wykresy zmian temperatury w trakcie ogrzewania oraz dostarczonej energii do modułu ogniwa w stanie SOC<0

Opadający kaskadami wykres temperatury jest związany z stopniowym obniżaniem mocy grzewczej, co można znacznie lepiej zauważyć na wykresie pokazanym na rysunku 8, na którym w powiększeniu pokazano wielkość energii w funkcji czasu oraz mocy.

Z wykresu na rysunku 8 można odczytać, że do pełnego wypalenia ogniwa trzeba było posiłkować się dodatkowo energią ponad 28W i zajęło to ponad 14 tysięcy sekund.



Rys. 8 Wykresy zmian temperatury ogniwa w trakcie ogrzewania oraz dostarczonej energii do modułu ogniwa w stanie SOC<0

Podsumowanie

Jako uzupełnienie przedstawionych doświadczeń warto zwrócić uwagę na to, że ogniwo rozładowane nadmiernie było traktowane w sposób inny niż pozostałe. Poprzez długotrwałe podgrzewanie wymuszono powstanie odpowiednio wysokiej temperatury, w której część składników ogniwa uległa spaleni.

Wyjaśnienia także wymaga zmiana koloru dymu przy wybuchu ogniwa przeładowanego z białego na czarny. Otóż w pozostałościach po wypaleniu się ogniwa w stanie częściowo naładowanym znajdowano resztki folii miedzianej zwiniętej w pakiet. Im większy był stan naładowania ogniwa tych resztek było mniej i w coraz mniejszych strzępach. Po wybuchu ogniwa przeładowanego na dolnej części pokrywy stwierdzono napyłoną warstwę miedzi. W połączeniu z faktem, że zanotowana temperatura wewnątrz naczynia była wyższa od 1300°C (temperatura topnienia czystej miedzi wynosi 1084°C) nie od rzeczy jest przypuszczenie, że w spalinach był po prostu obecny tlenek miedzi, który jest barwy czarnej. Powstał on w wyniku utleniania płynnej miedzi. Wyjaśnia to brak strzępów miedzi w pozostałościach po ogniwie i jednocześnie czarną barwę dymu.

Dokładny pomiar wielkości, powstałej ze spalania ogniwa energii, wymaga jeszcze dalszych badań. Można

jednak zauważyć, że ze wzrostem naładowania występuje zjawisko coraz bardziej intensywnego jej wyzwiania.

Wnioski

Dla ogniwa rozładowanych SOC=0 oraz ogniwa w stanie częściowo naładowanym ciepło dostarczane z zewnątrz było inicjatorem procesu palenia się i trzeba było go mniej dostarczać w porównaniu do ogniwa w wyższym stanie SOC. Stosunek energii wyzwajającej dla ogniwa z SOC=0 i SOC=100 wynosi jak 10,46 : 4,59. W przypadku ogniwa przeładowanego jest on jeszcze większy. Obserwuje się także znaczne skrócenie czasu do zapłonu oraz wzrost intensywności palenia mierzonej wartością temperatury szczytowej.

Przeprowadzone badania dowodzą, że ilość energii pochłoniętej przez ogniwo powodująca jego zapłon jest zależna od stanu naładowania ogniwa.

Spostrzeżenie to jest podstawą do zalecenia by tak konstruować algorytmy BMS (Battery Management Systems) żeby rozładowywać w module przede wszystkim ogniwa zagrożone oraz z nimi sąsiadujące. Ogniwa takie mogą być barierą przed dalszą propagacją wybuchu.

Wniosek kolejny to stwierdzenie, że ogniwo, które ma napięcie na zaciskach bliskie zera może być szczególnie niebezpieczne. Ma to miejsce wtedy, gdy ten stan został wywołany np. przeładowaniem.

Wewnętrzne bezpieczniki ogniwa odcinające elektrodę dodatnią są dla ochrony przed pożarem niewystarczające [7]. Ze względów bezpieczeństwa ogniwa powinny być wyposażane w dodatkową elektrodę pozwalającą na kontrolowane jednokrotne rozładowanie energii ogniwa do zera. Wymaga to jednak decyzji producentów ogniwa.

Autor: dr inż. Andrzej Erd, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Wydział Transportu Elektrotechniki i Informatyki ul. Malczewskiego 29, 26-600 Radom E-mail: a.erd@uthrad.pl

LITERATURA

- [1] Tran M.K., Mevawalla A., Aziz A. Panchal S., Xie Y., Fowler M., A Review of Lithium-Ion Battery Thermal Runaway Modeling and Diagnosis Approaches, *Processes*, 10 (2022), No. 6, 1192
- [2] Erd A., Stokłosa J., Energy Dependencies in Li-Ion Cells and Their Influence on the Safety of Electric Motor Vehicles and Other Large Battery Packs, *Energies* 13 (2020), No. 24, 6738
- [3] Stephens D., Shawcross P., Stout G., Sullivan E., Saunders J., Risser S., Sayre J., Lithium-Ion battery safety issues for electric and plug-in hybrid vehicles, *Washington, DC: National Highway Traffic Safety Administration*, (2017), 261
- [4] Liu X., Ren D., Hsu H., Feng X., Xu G.L., Zhuang M., Gao H., Lu L., Han X., Chu Z., et al., Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries without Internal Short Circuit, *Joule*, 2 (2018), 2047–2064
- [5] Ribièrè P., Grugeon S., Morcrette M., Boyanov S., Laruelle S., Marlair G., Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry, *Energy & Environmental Science*, (2012), No. 5, 5271–5280
- [6] Asef P., Milan M., Laphorn A., Padmanaban S., Future Trends and Aging Analysis of Battery Energy Storage Systems for Electric Vehicles, *Sustainability*, 13 (2021), No. 24, 13779
- [7] Erd A., Stokłosa J., Factors affecting the formation of damage to electronic components and systems in electric vehicles, and actions to reduce their significance, *Przegląd Elektrotechniczny*, 95 (2019), nr 12, 113 – 1162019
- [8] Buidin T.I., Mariasiu F., Battery Thermal Management Systems: Current Status and Design Approach of Cooling Technologies, *Energies*, 14 (2021), No. 16, 4879