

УДК 621.355
EDN: NIYUXI

Е.Ю. Карманов¹, Л.И. Розум², С.В. Шедько²

¹ ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека»,
гп Кузьмоловский, Ленинградская обл., Россия

² ФГУП «Крыловский государственный научный центр», Санкт-Петербург, Россия

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ-ЖЕЛЕЗА ФОСФАТА

Объект и цель научной работы. В статье рассматриваются экспериментальные средства и методики испытаний литий-ионных аккумуляторов по определению выделяемой ими парогазовой среды при тепловом разгоне. Цель работы – создать научный задел в обеспечение разработки стандартных методик испытаний по определению химического состава парогазовой среды, выделяемой литий-ионными аккумуляторами (ЛИА) при тепловом разгоне.

Материалы и методы. Материалы статьи подготовлены на основании опыта проведения испытаний литий-ионных аккумуляторов на тепловой разгон в Крыловском государственном научном центре.

Основные результаты. Помимо описания средств и методов испытаний в статье анализируются полученные результаты и даются рекомендации по совершенствованию способов исследования литий-ионных аккумуляторов в части обеспечения их безопасности.

Заключение. Материалы статьи могут быть полезными для организаций разработчиков ЛИА и испытательных центров, производящих оценку безопасности таких аккумуляторов.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, литий-железо фосфат, тепловой разгон, безопасность.

Авторы заявляют об отсутствии возможных конфликтов интересов.

UDC 621.355
EDN: NIYUXI

E.Yu. Karmanov¹, L.I. Rozum², S.V. Shedko²

¹ Research Institute of Hygiene, Occupational Medicine and Human Ecology, settlement Kuzmolovsky,
Leningrad Region, Russia

² Krylov State Research Centre, St. Petersburg, Russia

GAS EMISSIONS OF LFP BATTERIES: EXPERIMENTAL STUDIES

Object and purpose of research. This paper discusses equipment and procedure for tests of Li-ion batteries to identify their vapour and gas emissions in thermal runaway conditions. This work was intended to provide research background for development of standard test procedures intended to determine chemical composition of gases and vapours emitted by Li-ion batteries in thermal runaway conditions.

Materials and methods. The study relies on Krylov State Research Centre experience of testing Li-ion batteries in thermal runaway conditions.

Main results. The paper not only describes test equipment and test procedures but also analyses test results and gives recommendations on possible ways to improve safety of Li-ion batteries.

Для цитирования: Карманов Е.Ю., Розум Л.И., Шедько С.В. Экспериментальные исследования газовыделений литий-ионных аккумуляторов на основе литий-железа фосфата. Труды Крыловского государственного научного центра. 2026; 1(415): 103–114.

For citations: Karmanov E.Yu., Rozum L.I., Shedko S.V. Gas emissions of LFP batteries: Experimental studies. Transactions of the Krylov State Research Centre. 2026; 1(415): 103–114 (in Russian).

Conclusion. This paper could be useful for designers of Li-ion batteries and for testing organizations in charge of Li-ion safety assessment.

Keywords: Li-ion battery, LiFePO₄ (LFP), thermal runaway, safety.

The authors declare no conflicts of interest.

Введение

Introduction

Для решения задач обеспечения пожарной и токсикологической безопасности заказов, оснащенных аккумуляторными батареями с литий-ионными аккумуляторами, необходимо располагать данными о химическом составе и количестве выделяемой аккумуляторами парогазовой среды при тепловом разгоне, который рассматривается как один из возможных случаев аварии с ЛИА. С использованием этих данных и принятых сценариев развития проектной аварии в аккумуляторных помещениях может быть произведена расчетная оценка безопасности заказа с выработкой рекомендаций и требований к средствам защиты.

Учитывая сложность процессов, протекающих при тепловом разгоне литий-ионного аккумулятора, объективные данные по химическому составу выделяемой среды могут быть получены только на основе натуральных испытаний аккумуляторов. В настоящее время стандартные методики испытаний по определению химического состава среды при тепловом разгоне ЛИА отсутствуют [1], поэтому разработчики аккумуляторов проводят испытания по собственным методикам, согласованным с заказчиком.

Материалы, представленные в настоящей статье, подготовлены на основании опыта испытаний на тепловой разгон литий-ионных призматических аккумуляторов в жестком корпусе электрической емкостью ок. 100 А·ч с катодным материалом на основе литий-железа фосфата и графитовым анодом, которые проводились в Крыловском государственном научном центре. Данная статья может быть полезной для организаций, решающих аналогичные задачи, а также при разработке стандартной методики проведения таких испытаний в будущем.

1. Особенности испытаний ЛИА на тепловой разгон

1. Peculiarities of thermal-runaway tests with Li-ion batteries

При создании испытательной камеры исходили из следующего.

1) Для решения задачи по определению объема парогазовой смеси, выделяемой аккумулятором при

тепловом разгоне, было признано целесообразным использовать герметичную испытательную камеру. Зная объем камеры и измеряя температуру и давление в ней, можно определить расчетным путем объем выделившейся парогазовой смеси, приведенный к нормальным условиям (25 °С, 107 кПа).

2) Поскольку цель проводимых испытаний состояла в определении состава веществ, генерируемых непосредственно ЛИА, а также учитывая возможность возникновения дефлаграционных взрывов выделяемых ЛИА легковоспламеняющихся веществ в воздушной среде, испытания проводились в среде азота.

3) Следующим вопросом стало обеспечение корректного взятия проб, при котором максимальное количество продуктов, выделяемых образцом, присутствуют в пробе. Как показали результаты теоретических исследований [2], вещества, входящие в состав парогазовой среды, формируемой при тепловом разгоне аккумулятора, существенно отличаются по плотности. В состав среды входит значительное количество водорода плотностью 90 г/м³, который в 12 раз легче воздуха (плотность 1129 г/м³). В ней находятся также оксид углерода, этан, этилен и другие вещества с плотностью от 1180 г/м³ до 1340 г/м³, примерно равной плотности воздуха, а такие «тяжелые» вещества, такие как диоксид углерода, пары пропена, пропана, 2-метилпропена, фторэтана с плотностью от 1980 г/м³ до 5640 г/м³. Столь существенное различие в плотности веществ может приводить к расслоению исследуемой парогазовой среды в испытательной камере большого объема. Поэтому для получения гомогенной среды в пробе объем камеры был ограничен величиной не более 100 л. Для перемешивания среды первоначально внутри камеры предполагалось установить вентилятор. Однако результаты отладочных испытаний, представленные на рис. 1 (см. вклейку), показали, что при выходе из аккумулятора часть парогазовой смеси забрасывается в нижний объем камеры, но уже через 5 мин поднимается вверх и остается там весь остальной период испытаний. Учитывая высокую динамику выброса смеси из аккумулятора в относительно небольшой объем испытательной камеры, было принято решение ограничиться забором среды в пробоотборную систему из верхней части у крышки камеры.

4) Еще одна особенность исследуемой среды состоит в том, что большинство продуктов в ее составе находятся в парообразном состоянии. Первая стадия конденсации паров происходит при адиабатическом расширении парогазовой смеси в процессе выхода через отверстия, образовавшиеся в корпусе аккумулятора. Вторая – при перемешивании смеси с относительно холодным воздухом и контакте с конструкциями испытательной камеры. И наконец, третья стадия – при остывании испытательной камеры. При конденсации паров уменьшается плотность их газовой фазы, а также образуется жидкий конденсат, который также является опасным фактором теплового разгона аккумулятора, состав которого должен исследоваться. Чтобы получить конденсат в пробе, необходимо в максимальной степени снизить степень конденсации среды на второй стадии конденсации. Для решения этой задачи была максимально уменьшена масса внутреннего насыщения камеры, а сама камера внутри изолирована теплоизоляционным покрытием. Эти мероприятия, превратившие испытательную камеру в подобие калориметра, позволили также решить задачу по расчетному определению количества тепла, выделяемого аккумулятором при тепло-вом разгоне.

Созданная с учетом перечисленных особенностей испытательная камера показана на рис. 2 (см. вклейку).

Корпус испытательной камеры представляет собой стальной цилиндр с приварным дном высотой 1200 мм, внутренним диаметром 300 мм, толщиной стенки 10 мм, закрывающейся сверху съемной стальной крышкой. Внутренний объем камеры равен 90,6 л. В крышке камеры установлены газоплотные штуцеры для прохода кабелей и трубопроводов подачи газа и пробоотборной системы. Трубопровод подачи газа внутри камеры одновременно используется в качестве стойки для размещения термопар, измеряющих температуру среды в камере. Изнутри испытательная камера изолирована ламельными матами толщиной 20 мм из базальтовой ваты с наружным покрытием из усиленной алюминиевой фольги. Пред каждым испытанием изоляция подлежала замене.

Держатель образца изготовлен из стальных лент шириной 15 мм и толщиной 1,5 мм, (рис. 2, 4). Сверху ленты прикреплены к крышке испытательной камеры. В состав измерительного оборудования помимо термопар входит цифровой манометр, обеспечивающий непрерывное измерение давления в камере в ходе испытаний. Из средств безопас-

ности камера оборудована предохранительным клапаном. Сбоку к корпусу камеры, на кронштейнах, прикреплен пробоотборный коллектор с несколькими пробоотборными клапанами. Предполагалось, что такая конструкция позволит присоединять к коллектору одновременно несколько сорбционных колонок и тем самым ускорять процесс забора проб. Однако на практике эта технология оказалась трудно реализуемой. В результате забор проб осуществлялся только из верхних клапанов пробоотборной колонки.

Перезаряд аккумулятора обеспечивался с помощью поставляемого заказчиком анализатора химических источников тока АСК 150.24.1750.1 с встроенным модулем защиты. С помощью этого же прибора осуществлялось измерение тока и напряжения на аккумуляторе в ходе испытаний. Существенным недостатком данного прибора стало то, что он автоматически отключался по сигналу от модуля защиты и включить его повторно не удавалось. Для подобных испытаний следует использовать более простые зарядные устройства.

Для контроля температуры внутри испытательной камеры термопары устанавливались по схеме, представленной на рис. 3 (см. вклейку). С целью исключения помех, создаваемых зарядным устройством, температуры на борне и боковой стенке аккумулятора измерялись термопарами с изолированным горячим спаем (Т1, Т2).

После установки на монтажном столе аккумулятора в держатель образца и присоединения к нему термопар и электрических кабелей зарядного устройства крышка с образцом переносилась на испытательную камеру. Вид аккумулятора, готового к установке в испытательную камеру, показан на рис. 4 (см. вклейку).

2. Методика испытаний

2. Procedure of tests

Испытания проводились в соответствии с [3]. Готовую к испытаниям камеру продували азотом, периодически контролируя газоанализатором количество кислорода в газовой среде (ГВС) испытательной камеры. При объемной концентрации, равной или менее 2 % об., продувку прекращали и выполняли забор «0» пробы для определения исходного химического состава ГВС внутри камеры. После выполнения этой операции давление в камере стравливали до атмосферного и подавали ток на клеммы аккумулятора. Теплового разгона ЛИА обеспечивали путем перезаряда аккумулятора постоян-

ным током 150 А при напряжении 4–5 В. Отбор проб начинался в момент, когда наблюдалось устойчивое падение температуры на термопаре, установленной на борне аккумулятора (Т1), что указывало на завершение экзотермических реакций в аккумуляторе.

3. Методы химического исследования среды

3. Methods of environmental chemistry analysis

Исследование химического состава парогазовой среды, полученной в испытаниях, осуществлялось специалистами ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России (ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России) в соответствии с [4].

Принятый метод исследования химического состава парогазовой среды был основан на следующих принципах:

- газохроматографическое разделение на капиллярной колонке PLOT-Q и детектирование на масс-спектрометрическом детекторе для легколетучих органических соединений;
- газохроматографическое разделение на капиллярной колонке TR-5MS и детектирование на масс-спектрометрическом детекторе для конденсата;
- анализ простых газов на газоанализаторах;
- определение фторид-иона селективным электродом.

Количественное определение летучих органических соединений и соединений в конденсате проводилось методом абсолютной калибровки.

При организации взятия проб возник ряд проблем, требующих решения. К ним относятся высокое избыточное давление в испытательной камере, которое в испытаниях доходило до 2,5 кг/см², высокая температура парогазовой смеси до 240 °С, наличие в парогазовой смеси значительного содержания паров. В этих условиях было принято решение о взятии пробы через поглотительный сосуд (поглотитель Рихтера), который также выполнял функции холодильника. Поглотительный сосуд конденсировал компоненты жидкой фазы из парогазовой смеси и одновременно остужал парогазовую смесь до температуры, позволяющей отобрать пробу в пробоотборный пакет. В качестве пробоотборных пакетов использовались фторопластовые мешки емкостью 10 л. Максимальная допустимая температура среды для них составляет 150 °С. Краны, устанавливаемые на пробоотборных мешках,

также должны быть из фторопласта, поскольку иные по истечении непродолжительного времени теряли герметичность.

Для хроматографических исследований летучих органических соединений среда отбиралась из пробоотборных мешков в лабораторных условиях предприятия.

Для исследования конденсата на месте проведения испытаний перед фторопластовым мешком последовательно соединяли поглотительный стеклянный сосуд (для сбора конденсата) и ротаметр для измерения объема отобранного воздуха (скорость подачи парогазовой смеси установили на 5 л/мин, время отбора 6 мин). Собранный в поглотительный сосуд конденсат составлял приблизительно 500 мг. Перед анализом отобранную фракцию конденсата разводили в 100 раз ацетонитрилом.

Для анализа водорастворимых соединений, содержащих фтор-ион, из пробоотборной колонки производили отбор газовой смеси в отдельный фторопластовый мешок, который присоединялся встык к пробоотборному штуцеру испытательной камеры. В помещении лаборатории из этого мешка с помощью аспирационного устройства отбирали 1 л парогазовой смеси (скорость отбора 0,2 л/мин, время отбора 5 мин), пропуская пузырьки парогазовой смеси через раствор, состоящий из 20 мл дистиллированной воды и 4 мл буферного раствора. Смесь пропускали через фторопластовые трубочки, которые исключали поглощение фтор-ионов. Затем в поглотительный раствор погружали ионоселективный электрод ЭЛИС-131F и проводили измерения. В испытаниях, в которых предусматривалось определение соединений, содержащих фтор-ионы, тепловая изоляция в испытательной камере не устанавливалась, чтобы исключить поглощение фтора кремнием, содержащимся в ее составе.

Анализ простых газов осуществлялся непосредственно на месте испытаний с использованием газоанализатора с датчиками на H₂ (диапазон измерений от 0,1 до 4 % об.), NO (диапазон измерений от 0,2 до 1000 мг/м³) и NO₂ (диапазон измерений от 0,1 до 200 мг/м³), а также и газоанализатора с датчиком на O₂ (диапазон измерений 0–21 % об.), CO (диапазон измерений 0–10 % об.) и CO₂ (диапазон измерений 0–17 % об.). Отбор пробы газоанализатором на водород производился из стеклянного шприца, вместимостью 100 см³. Шприцем отбирали 10 см³ парогазовой смеси из пробоотборной колонки и доводили до 100 см³ атмосферным воздухом. Далее шприц подсоединяли к газоанализатору и производили измерение.

4. Основные результаты испытаний

4. Main results of tests

Всего в данной работе было проведено 8 испытаний. Их результаты отражены в [5]. Три образца ЛИА поступили непосредственно со склада предприятия-изготовителя и пять – после испытаний, в которых они подвергались нагреву до 70 °С и разряду максимальным током. Для образцов со склада получена высокая сходимость результатов по физическим параметрам (температура, давление, время наступления характерных событий). Предельное отклонение контролируемых параметров в этих испытаниях от их средних значений не превысило 6 %. В испытаниях образцов, прошедших предварительные испытания, разброс значений контролируемых физических параметров доходил до 100–150 %. Причины такого различия в работе не установлены.

Ниже в табл. 1 представлены граничные значения результатов измерений контролируемых физических параметров по всем проведенным испытаниям ЛИА.

Динамика изменения контролируемых физических параметров во времени на примере одного из испытаний показана на рис. 5 (см. вклейку).

Внешний вид ЛИА после испытаний приведен на рис. 6.

Комментируя представленные результаты, можно отметить следующее.

1) В процессе теплового разгона температура на внешней стенке аккумулятора достигает 390 °С.

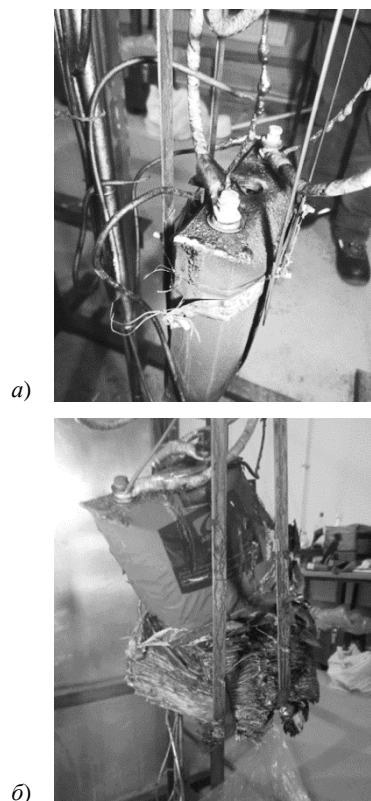


Рис. 6. Внешний вид литий-ионного аккумулятора после испытаний: а) при срабатывании предохранительного устройства; б) при разрушении корпуса

Fig. 6. General view of Li-ion battery after tests: a) after fuse tripping; b) casing damage

Таблица 1. Предельные результаты измерений контролируемых физических параметров при тепловом разгоне литий-ионного аккумулятора

Table 1. Limit measured values of target parameters during thermal-runaway tests of Li-ion battery

| № п/п | Контролируемые параметры | Значения параметров |
|-------|---|---------------------|
| 1 | Максимальная температура на положительном борне аккумулятора (Т1), °С | 335–378 |
| 2 | Максимальная температура на корпусе аккумулятора (Т2), °С | 368–423 |
| 3 | Максимальная температура среды, выходящей из аккумулятора (Т3), °С | 224–370 |
| 4 | Максимальная средняя температура в испытательной камере (Т4, Т5, Т6), °С | 160–180 |
| 5 | Максимальное приращение давления в испытательной камере, кг/см ² | 2,68–2,69 |
| 6 | Продолжительность выхода парогазовой среды (ПГС), с | 6–90 |
| 7 | Продолжительность теплового разгона, с | 400–780 |
| 8 | Объем выделившейся парогазовой среды, приведенный к НКУ (25 °С, 107 кПа), л | 97–126 |
| 9 | Количество тепла, выделенного аккумулятором при тепловом разгоне, кДж | 58–67 |
| 10 | Потеря массы аккумулятора в ходе испытаний, г | 427–443 |

За 20 мин испытаний она снижается до 280 °С, с интенсивностью примерно 9 °С/мин. Значения этих параметров превышают температуру и время, необходимые для введения в тепловой разгон такого же ЛИА путем его внешнего нагрева. Как показали испытания, инициирование теплового разгона в рассматриваемом аккумуляторе происходит при нагреве боковой стенки до температуры 189 °С. Для ЛИА различных типов задержка с временем входа в тепловой разгон смежного аккумулятора составляет ок. 120 с, если аккумуляторы размещены вплотную, и ок. 500 с, если между ними установлена тепловая изоляция, наиболее эффективная из поставляемых в настоящее время. Все это указывает на высокую вероятность входа в тепловой разгон всей аккумуляторной сборки при тепловом разгоне одного из рассматриваемых ЛИА.

2) Момент начала и завершения теплового разгона устанавливался по графикам изменения температур на борне и корпусе аккумулятора (термопары Т1 и Т2). Ниже на рис. 7 (см. вклейку), в дополнение к графикам, представленным на рис. 5, приведены графики температур, измеренных этими термопарами до момента разгерметизации аккумулятора в других испытаниях.

Из представленных данных видно, что скорость нарастания температуры до значений (60–90) °С близка к линейной. На этом участке разогрев аккумулятора происходит под действием омического тепла зарядного тока (150 А). Далее интенсивность роста температуры заметно возрастает. Согласно [2], дополнительными источниками тепла при такой температуре могут быть экзотермические химические реакции рекомбинации атомарного водорода на поверхности анода, протекающие с выделением тепла 218 Дж/г, и разложения соли электролита LiPF_6 – 260 Дж/г соответственно. Если эти предположения справедливы, то следует учитывать, что с каждым зарядом аккумулятора количество водорода в нем возрастает [2]. Поэтому к испытываемым ЛИА должны предъявляться требования по их циклированию при подготовке к испытаниям.

Рассматривая тепловой разгон ЛИА как **цепь неуправляемых экзотермических химических и электрохимических реакций, скорость которых экспонентно возрастает с повышением температуры, сопровождающихся кипением электролита и термическим разрушением сепаратора**, за начало теплового разгона можно принять первую точку перегиба на графиках температур, измеренных на борне или боковой стенке аккумулятора. Тогда момент завершения теплового разгона будет

соответствовать началу спада температуры, измеряемой термопарой Т1, что соответствует прекращению экзотермических реакций в аккумуляторе. Из этих условий определена продолжительность теплового разгона, указанная в табл. 1 и показанная на графике рис. 5.

3) На совмещенных графиках, представленных на рис. 6, видно, что резкий рост температуры на термопарах Т1 и Т2 начинается с момента разгерметизации корпуса аккумулятора. Причиной разгерметизации корпуса аккумулятора может быть повышение давления в аккумуляторе вследствие кипения диметилкарбоната (DMC) – одного из растворителей электролита. Температура его кипения составляет 90,6 °С. Данное предположение подтверждается расчетами, выполненными в [2], согласно которым для электролита, состоящего в равных долях из растворителей этиленкарбоната (EC) и DMC, давление насыщенных паров внутри аккумулятора при температуре 150 °С может составлять ок. 6,0 атм, что достаточно для срабатывания защитного устройства. При разрыве мембраны защитного устройства или разрушении корпуса аккумулятора давление в нем будет снижаться скачкообразно. В этих условиях электролит будет буквально вскипать, изменяя свое агрегатное состояние и очищая поверхность анода от поврежденного к этому моменту SEI слоя. Все это может быть причиной резкой активизации химических реакций теплового разгона, фиксируемого на графиках.

Влияние падения давления внутри аккумулятора на активацию процессов теплового разгона (правда, в несколько иной форме) было отмечено в одном из испытаний, результаты которого представлены на рис. 8 (см. вклейку).

В этом испытании на 500-й секунде произошло раскрытие мембраны предохранительного устройства, что подтверждается ростом давления в испытательной камере и температуры на термопаре, расположенной над выходным отверстием предохранительного устройства (Т3). В этот момент измеритель напряжения показал скачок напряжения на борнах аккумулятора, что соответствовало оплавлению сепаратора с прерыванием ионной проводимости в аккумуляторе. Подача тока на перезаряд аккумулятора прекратилась. Давление в испытательной камере и соответственно внутри разгерметизированного аккумулятора продолжало расти. На 800-й секунде оно достигло 0,5 атм, а затем начало снижаться. До этого момента температура на стенке аккумулятора (термопара Т2) медленно росла, а температура над предохранительным устройством

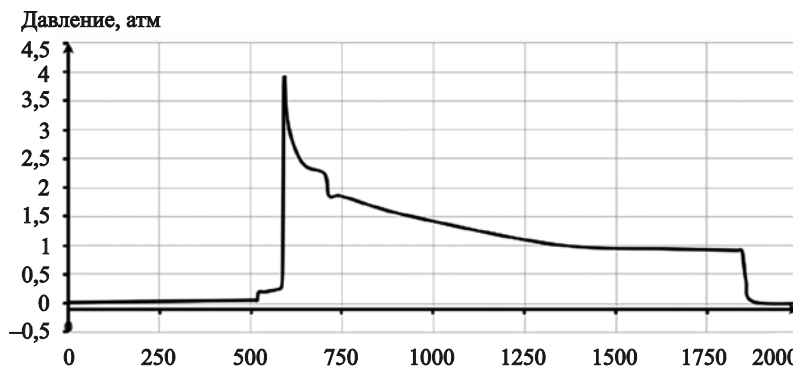
(термопара Т3) снижалась примерно с одинаковой интенсивностью. В момент начала спада давления в испытательной камере было принято решение произвести отбор пробы среды. При продувании пробоотборной колонки давление в испытательной камере быстро снизилось до 0,35 атм, и практически сразу же начался рост температур на боковой стенке и над выходным отверстием предохранительного устройства, что указывало на активацию экзотермических реакций внутри аккумулятора. Последующее развитие теплового разгона прошло так же, как и в других испытаниях. Но в этих испытаниях продолжительность активной фазы роста температур была наибольшей (100 с вместо, например, 39 с в испытаниях, результаты которых показаны на рис. 5). Кроме того, активный рост температур начинался при более высокой температуре на стенке аккумулятора (Т2) (160 °С вместо примерно 100 °С в остальных испытаниях). Возможно, имело место случайное наложение двух процессов. Исследований по влиянию изменения давления в аккумуляторе на характер развития химических и электрохимических реакций теплового разгона в данной работе не предусматривалось. При необходимости такие исследования могут быть проведены путем испытаний на тепловой разгон аккумуляторов с корпусами различной прочности.

4) Резкий рост температуры после разгерметизации аккумулятора может быть обусловлен не только экзотермическими реакциями теплового разгона, но и внутренними короткими замыканиями в случае нарушения изоляционных свойств сепаратора под воздействием образующегося тепла. Сепаратор рассматриваемого аккумулятора, выполненный из полиэтилена, который при температуре свыше (80–120) °С размягчается, затем при температурах (120–150) °С расплавляется и при температуре 320 °С в инертной среде переходит в стадию термического разложения. При расплавлении сепаратора (120–150) °С возможно нарушение его це-

лостности, что может приводить к местным внутренним коротким замыканиям. Однако при этом возможно и заполнение пор сепаратора, приводящее к разрыву электрической цепи, как это произошло в испытаниях, результаты которых показаны на рис. 8. Полное разрушение сепаратора, при котором возможно короткое замыкание на большой площади активных пластин, может происходить при температурах 320 °С и выше, т.е. на завершающей стадии теплового разгона. При оценке силы тока в таких коротких замыканиях следует учитывать, что начиная с температуры (150–200) °С в химических и электрохимических реакциях теплового разгона начинает активно участвовать интеркалят Li_xC_6 . Данное соединение образуется на аноде при заряде аккумулятора. Оно имеет отрицательный электрический потенциал, который лишь на 0,2 В положительнее потенциала чистого лития, и совместно с положительным потенциалом катода формирует напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) аккумулятора. В обычных условиях при разряде аккумулятора интеркалят распадается, обеспечивая рабочий цикл аккумулятора. При тепловом разгоне данное соединение расходуется не по назначению. В результате его участия в химических реакциях теплового разгона происходит снижение емкости аккумулятора и в конечном итоге падение напряжения на его борнах, которое ошибочно можно принять как следствие короткого замыкания. Таким образом, мощные по тепловыделению короткие замыкания маловероятны на начальном этапе теплового разгона и тем более не могут быть основным источником резкого роста температур, в момент разгерметизации корпуса аккумулятора. Последнее подтверждается сравнением графиков температур, измеренных в других испытаниях, с графиками, представленными на рис. 8, где имело место оплавление сепаратора с разрывом электрической цепи аккумулятора. Указанные графики близки по своим значениям.

Рис. 9. График изменения давления в испытательной камере без тепловой изоляции

Fig. 9. Change of pressure inside the testing chamber without thermal isolation



5) На графиках изменения давления в испытательной камере, приведенных на рис. 5 и 8, после достижения максимальных значений отмечается более интенсивное его падение, чем это происходит далее при остывании. Увеличенная скорость снижения давления на этом участке графика происходит за счет 2-й стадии конденсации горячих паров парогазовой смеси, вышедших в холодный объем испытательной камеры. Данное предположение подтверждается результатами измерений давления в испытательной камере со снятой тепловой изоляцией, показанными на рис. 9.

Видно, что интенсивность снижения давления в этом испытании существенно выше, чем в камере, оборудованной изоляцией. Основная масса конденсата в этом случае осела на стенках испытательной камеры, в результате чего получить его в пробе не удалось. Таким образом, целесообразность установки тепловой изоляции в испытательной камере была подтверждена экспериментально.

5. Основные результаты химического исследования парогазовой среды

5. Main results of vapour & gas emission chemistry analysis

Результаты исследования химического состава парогазовой среды и конденсата приведены в табл. 2–4.

Как уже упоминалось, испытания проводились в среде азота. Вместе с тем известно, что при выходе парогазовой среды с температурой (120–150) °С и выше в воздушную среду аккумуляторного помещения возможны реакции радикально-цепного окисления ее отдельных компонентов с кислородом воздуха, которые могут приводить к образованию новых веществ в составе смеси. Согласно табл. 1 температура парогазовой среды на выходе из аккумулятора составляет 224–370 °С, что подтверждает

возможность протекания таких реакций. Для решения этого вопроса были проведены испытания аккумулятора в воздушной среде. Результаты испытаний показали, что состав веществ в парогазовой смеси в обоих случаях остался практически одинаковым. При испытаниях в воздухе заметно возросла только концентрация диоксида углерода.

Обобщая результаты исследований химического состава выделяемой парогазовой среды, можно отметить следующее.

1) В составе парогазовой смеси рассматриваемого ЛИА идентифицировано 33 различных соединения, из которых 22 относятся к газам и 11 – к парам. Идентифицированные химические вещества включают в себя следующие классы органических соединений: *алканы* (этан, пропан, пентан), *алкены* (этилен, пропен, 1,3-бутадиен, 2-метилпропен, транс-2-бутен, цис-2-бутен, пентен-1, пентен-2), *алкины* (ацетилен, пропин, 1,3-бутадиин), *галогеналканы и алкены* (1,1-дифторэтан, фторэтан, 3-фторпропен), *простые и сложные эфиры* (диметиловый эфир, метилформиат, метоксизтан, этилформиат, диэтиловый эфир, диметилкарбонат, метилэтилкарбонат, диэтилкарбонат), *альдегиды* (ацетальдегид), *ароматические углеводороды* (бензол, толуол, 1,2,4-трифторбензол, этилбензол, стирол), *гетероциклические углеводороды* (2-метил-1,3-диоксалан, 1,3-диоксолан-2-он, 1,3-диоксолан-2-он-4-метил). Значительное количество различных эфиров и гетероциклических углеводородов свидетельствует о термической деструкции электролита.

Все продукты, входящие в состав этой среды, кроме диоксида углерода, относятся к классу горючих веществ, большинство из которых являются легковоспламеняющимися горючими газами или легколетучими горючими жидкостями, а такие вещества, как водород, диметиловый эфир, ацетальдегид и бензол, способны образовывать с воздухом взрывоопасные смеси.

Таблица 2. Состав простых газов

Table 2. Chemistry of elementary gases

| Количественное содержание, % об. | Идентифицированное соединение | Характеристика взрывопожароопасности | Токсикологический класс опасности |
|----------------------------------|-------------------------------|---|-----------------------------------|
| 25,3–36,3 | Водород | Пожаровзрывоопасный, воспламеняющийся газ | 4 |
| 2,97–10,35 | Оксид углерода | Пожаровзрывоопасный газ | 4 |
| 9,62–17,65 | Диоксид углерода | Негорючий газ | 4 |
| 0,02–0,09 | Кислород | Окислитель | 4 |

Таблица 3. Состав органических соединений

Table 3. Chemistry of organic compounds

| № п/п | Количественное содержание, мг/л | Идентифицированное соединение | Характеристика взрывопожароопасности | Класс ток. опасности |
|-------|---------------------------------|-------------------------------|---|----------------------|
| 1 | 1,59–25,55 | Этилен | Пожаровзрывоопасный газ | 4 |
| 2 | 0,12–0,40 | Ацетилен | Пожаровзрывоопасный газ | 4 |
| 3 | 0,20–7,99 | Этан | Пожароопасный газ | 4 |
| 4 | 0,04–0,15 | 1,1-дифторэтан | Пожаровзрывоопасный, легковоспламеняющийся газ | 2 |
| 5 | 0,06–3,60 | Фторэтан | Пожаровзрывоопасный, легковоспламеняющийся газ | 4 |
| 6 | 0,04–5,72 | Пропен | Пожаровзрывоопасный газ | 4 |
| 7 | 1,24–1,64 | Пропан | Пожаровзрывоопасный газ | 4 |
| 8 | 0,03–0,10 | 1,3-бутадиин | Пожаровзрывоопасный, легковоспламеняющийся газ | 2 |
| 9 | 0,08–0,28 | Пропин | Пожаровзрывоопасный, легковоспламеняющийся газ | 4 |
| 10 | 0,51–5,05 | Диметиловый эфир | Пожаровзрывоопасный газ | 3 |
| 11 | 0,01–0,04 | 3-фторпропен | Пожаровзрывоопасный, легковоспламеняющийся газ | |
| 12 | 0,8–9,79 | Ацетальдегид | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | 3 |
| 13 | 1,42–3,17 | 2-метилпропен | Пожаровзрывоопасный, легковоспламеняющийся газ | 4 |
| 14 | 2,03–2,29 | 1,3-бутадиен | Пожаровзрывоопасный газ | 4 |
| 15 | 0,07–0,82 | Транс-2-бутен | Пожаровзрывоопасный, легковоспламеняющийся газ | 4 |
| 16 | 0,57–0,76 | Цис-2-бутен | Пожаровзрывоопасный, легковоспламеняющийся газ | 4 |
| 17 | 0,49–1,76 | Метилформиат | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | 3 |
| 18 | 0,07–3,79 | Метоксиэтан | Легко воспламеняющийся газ | 3 |
| 19 | 0,81–1,25 | Пентен-1 | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | 3 |
| 20 | 0,51–0,58 | Пентан | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | 4 |
| 21 | 0,28–0,35 | Пентен-2 | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | 3 |
| 22 | 0,20–0,48 | Этилформиат | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | 3 |
| 23 | 0,13–0,64 | Диэтиловый эфир | Пожаровзрывоопасный, легковоспламеняющийся газ | 3 |
| 24 | 0,81–32,79 | Диметилкарбонат | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | 4 |
| 25 | 0,77–8,08 | Бензол | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | 2 |
| 26 | 0,36–37,75 | Метилэтилкарбонат | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | |
| 27 | 0,25–1,59 | Толуол | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | |
| 28 | 0,12–5,35 | Диэтилкарбонат | Пожаровзрывоопасные, легковоспламеняющиеся пары | |
| 29 | 0,00027–0,0012 | Фторид-ион | Негорючий газ | |

Таблица 4. Органические соединения в конденсате

Table 4. Organic compounds in the condensate

| Количественное содержание, мг/л | Идентифицированное соединение | Характеристика взрывопожароопасности |
|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 0,32–1,8 | Дифтордиметилсилан | – |
| 0,36–1,35 | 1,2,4 трифторбензол | Горючая жидкость |
| 38,2–122 | Диметилкарбонат | Легковоспламеняющаяся жидкость |
| 3,1–5,37 | 2-метил-1,3 диоксолан | Легковоспламеняющаяся жидкость |
| 1,4–1,75 | Бензол | Легковоспламеняющаяся жидкость |
| 3,25–251 | Метилэтилкарбонат | Легковоспламеняющаяся жидкость |
| 1,26–2 | Толуол | Легковоспламеняющаяся жидкость |
| 0,56–104 | Диэтилкарбонат | Легковоспламеняющаяся жидкость |
| 0,81–1,49 | Этилбензол | Легковоспламеняющаяся жидкость |
| 1,2–4,69 | Стирол | Легковоспламеняющаяся жидкость |
| 94,7–383 | 1,3-диоксолан-2-он | Горючая жидкость |
| 7,8–43,7 | 1,3-диоксолан-2-он-4-метил | Горючая жидкость |

2) Выделяемая среда является токсичной. **Оксид углерода**, входящий в ее состав, способен приводить к летальному исходу, а **бензол, диметилкарбонат, метилэтилкарбонат** и другие летучие и среднелетучие органические соединения (ЛОС, СЛОС) – оказывать наркотическое действие, раздражать кожу, слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Учитывая, что при тепловом разгоне выделяется большое количество ЛОС, обладающих наркотическим и раздражающим действием, можно предположить, что будет наблюдаться эффект суммации, который может приводить к поражению и гибели личного состава.

3) С позиций обеспечения противопожарной защиты следует отметить, что аккумулятор, вошедший в тепловой разгон, формирует одновременно газообразную, жидкую и твердую горючую нагрузку.

Значимыми по количеству компонентами *газообразной горючей нагрузки* являются: **водород**, объемная концентрация которого достигает более 30 % об., **оксид углерода, этилен, ацетальдегид, бензол**, а также **пары органических карбонатных растворителей электролита**. Последние занимают 60 % от общей массы выделившейся среды, а сам электролит составляет ок. 20 % от веса аккумулятора. Следует отметить, что потеря веса аккумулятора в ходе теплового разгона примерно равна весу электролита. Данная горючая нагрузка стабильна по составу, но не стабильна по концентрациям компонентов, которые зависят от полноты протекания реакций и степени конденсации входящих в ее со-

став паров. При выполнении оценок пожарной безопасности объектов с ЛИА данного типа можно считать, что при тепловом разгоне одного аккумулятора в атмосферу выделяется ок. 130 л газообразной горючей нагрузки с составом и максимальной концентрацией продуктов, указанных в табл. 2, 3. Особенностью ЛИА на основе литий-железа фосфата является то, что выделяемая им парогазовая смесь хоть и является взрывопожароопасной, но она не воспламеняется в аккумуляторе, прежде всего, из-за недостаточного количества кислорода в его объеме. При выходе в атмосферу отсека и при наличии в нем источника воспламенения эта смесь может загораться с образованием дефлаграционных взрывов, что налагает особые требования к обеспечению герметичности аккумуляторных помещений. Подтверждением сказанному является поджиг выходящей из испытательной камеры парогазовой смеси от пламени спирта, горение которой показано на рис. 10. Как уже упоминалось, испытания проводились в среде азота.

Жидкая горючая нагрузка формируется из конденсата паров, оседающего на корпусе аккумулятора и рядом расположенных конструкциях в виде пленок и подтеков, а также из остатков электролита в самом аккумуляторе. Значимыми компонентами этой горючей нагрузки являются **растворители электролита**, а также **1,3-диоксолан-2-он и 1,3-диоксолан-2-он-4-метил**.

Твердая горючая нагрузка состоит из горючих элементов **конструкции ЛИА, включая сепара-**

торы, изоляторы, связующие и пр. Данная го-
рячая нагрузка составляет примерно 10 % от веса
аккумулятора.

В представленных таблицах серым фоном вы-
делены вещества, которые были установлены при
проведении аналитических исследований по опре-
делению перечня стабильных продуктов, выделяе-
мых при тепловом разгоне рассматриваемых аккумуля-
торов. Результаты этой работы приведены в [2, 6].
Из 29 продуктов, установленных в работе, экспери-
ментально подтверждено 17 продуктов. Все эти
продукты имеют значимые концентрации в составе
смеси, что подтверждает правильность выбранной
модели развития процессов при тепловом разгоне
ЛИА, рассмотренной в [2].

Заключение

Conclusion

- 1) Созданная испытательная камера и разработан-
ная методика испытаний позволяют получить
необходимые данные для оценки безопасности
различных объектов, оснащаемых литий-
ионными батареями. В число этих данных вхо-
дит: приведенный к нормальным условиям объ-
ем парогазовой смеси, выделяемой каждым
аккумулятором при тепловом разгоне, химиче-
ский состав смеси и концентрации веществ
в выделенном объеме, количество тепла, гене-
рируемое аккумулятором при тепловом раз-
гоне. В созданной испытательной камере могут
производиться испытания ЛИА различной кон-
струкции, с различными катодными и анодными
материалами и электролитами.
- 2) Полученный по результатам испытаний со-
став парогазовой среды стабилен по составу
продуктов, но существенно отличается по их
концентрациям, зависящим от конкретных
условий испытаний и состояния испытываемого
образца. При разработке стандартной мето-
дики испытаний ЛИА на тепловой разгон
необходимо исследовать степень влияния на
стабильность результатов различных состоя-
ний ЛИА и разработать требования к испы-
тываемым образцам.
- 3) В процессе теплового разгона аккумуляторы
разогреваются и поддерживают температуру
выше значений, необходимых для инициирова-
ния теплового разгона таких ЛИА внешним
нагревом. Это указывает на высокую вероят-
ность последовательного входа в тепловой раз-
гон всех аккумуляторов в сборке и, возможно,
- 4) При тепловом разгоне ЛИА формируется три
вида горючей нагрузки: газообразная, жидкая
и твердая. Особенностью ЛИА на основе литий-
железа фосфата является то, что в ходе теплово-
го разгона данная горючая нагрузка не воспла-
меняется. Наибольшую опасность представляет
газообразная горючая нагрузка, которая может
распространяться в смежные помещения заказа
и вызывать там взрывы и пожары. В ее составе
все вещества, кроме диоксида углерода, относят-
ся к горючим и легковоспламеняющимся веще-
ствам. Особую опасность представляет водород,
объемная концентрация которого может превы-
шать 30 % объемных долей (при нижнем кон-
центрационном пределе воспламенения в возду-
хе 4 % объемных долей). Имея малый удельный
вес, этот газ может скапливаться в верхней части
помещений. Основной составляющей жидкой го-
рючей нагрузки являются карбонатные раство-
рители электролита. Твердую горючую нагрузку
формируют горючие вещества, входящие в кон-
струкцию аккумулятора.
- 5) Выделяемая при тепловом разгоне газообразная
среда является токсичной. Оксид углерода в ее



Рис. 10. Горение парогазовой смеси, выделяемой
литий-ионным аккумулятором на основе
литий-железа фосфата при тепловом разгоне

Fig. 10. Combustion of thermal-runaway vapour & gas
emissions of LFP Li-ion battery

в аккумуляторном модуле при тепловом разгоне
любого одного аккумулятора. Время противопо-
жарной защиты таких сборок может быть
увеличено путем установки теплоизоляцион-
ных прокладок между аккумуляторами.

составе способен приводить к летальному исходу, а большинство летучих и среднелетучих органических соединений – оказывать наркотическое действие, раздражать кожу, слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Учитывая большое количество таких веществ в выделяемой среде, не исключен синергетический эффект от их совместного действия, способный приводить к летальному исходу. Для защиты от воздействия такой среды необходимо использовать как средства защиты органов дыхания, так и средства защиты кожных покровов.

Список использованной литературы

1. ГОСТ Р МЭК 62619–2020. Аккумуляторы и аккумуляторные батареи, содержащие щелочные или другие не-кислотные электролиты. Требования безопасности для литиевых аккумуляторов и батарей промышленных применений. Москва : Стандартинформ, 2020. III, 23 с.
2. ИБНШ.440142.001ПЗ1. Результаты аналитических исследований по определению химического состава веществ, выделяемых аккумулятором при тепловом разгоне : пояснительная записка по этапу работ : ч. 1 / Крыловский государственный научный центр. Санкт-Петербург, 2024.
3. ИБНШ.440142001ПМ. Рабочая программа и методика испытаний ОО ЛИА ЛИП-104М / Крыловский государственный научный центр. Санкт-Петербург, 2024.
4. Метод исследования химического состава парогазовой среды, выделяемой литий-ионной аккумуляторной батареей, в ходе испытаний в герметичной камере / Т.А. Кузнецова, Е.Ю. Карманов, В.С. Михайленко, Н.В. Кириллова // Вестник МАНЭБ. 2023. Т. 28, № 4. С. 33–39.
5. ИБНШ.440142.001ПЗ2. Результаты аналитических исследований по определению химического состава веществ, выделяемых аккумулятором при тепловом разгоне : пояснительная записка по этапу работ : ч. 2 / Крыловский государственный научный центр. Санкт-Петербург, 2024.
6. Молдавский Д.Д., Николаев А.И., Розум Л.И. Определение состава конечных продуктов при тепловом разгоне литий-ионного аккумулятора на основе литий-железа фосфата // Труды Крыловского государственного научного центра. 2024. Вып. 4(410). С. 163–178.
2. Document ИБНШ.440142.001ПЗ1. Results of analytical studies. Chemical analysis of thermal-runaway products of the battery. Explanatory Note. Stage 1 of Work / Krylov State Research Centre. St. Petersburg, 2024 (in Russian).
3. Document ИБНШ.440142001ПМ. Working program and procedure of tests for LIP-104M Li-ion battery / Krylov State Research Centre. St. Petersburg, 2024 (in Russian).
4. Chemistry analysis method for vapour and gas emissions of Li-ion battery during the tests in gas-tight chamber / T.A. Kuznetsova, E.Yu. Karmanov, V.S. Mikhailenko, N.V. Kirillova // Vestnik IAELPS. 2023. Vol. 28, No. 4. P. 33–39 (in Russian).
5. Document ИБНШ.440142.001ПЗ2. Results of analytical studies. Chemical analysis of thermal-runaway products of the battery. Explanatory Note. Stage 2 of Work / Krylov State Research Centre. St. Petersburg, 2024 (in Russian).
6. Moldavsky D.D., Nikolaev A.I., Rozum L.I. Identification of thermal runaway products for LiFePO₄ (LFP) batteries // Transactions of Krylov State Research Centre. 2024. Vol. 4(410). P. 163–178 (in Russian).

Сведения об авторах

Карманов Евгений Юрьевич, научный сотрудник ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России. Адрес: 188663, Россия, Ленинградская обл., Всеволожский р-н, гп Кузьмолловский, Заводская ул., д. 6/2, корп. 93. E-mail: Karmanov@gpech.ru.

Розум Лев Иванович, главный специалист ФГУП «Крыловский государственный научный центр». Адрес: 196158, Россия, Санкт-Петербург, Московское шоссе, д. 44. Тел.: +7 (812) 415-48-05.

Шедько Сергей Владимирович, начальник сектора ФГУП «Крыловский государственный научный центр». Адрес: 196158, Россия, Санкт-Петербург, Московское шоссе, д. 44. Тел.: +7 (812) 415-49-27.

About the authors

Evgeniy Yu. Karmanov, Researcher, Institute of Hygiene, Occupational Medicine and Human Ecology, Federal Medical & Biological Agency of Russia. Address: 93, Kapitolovo station, Kuzmolovsky settlement, Leningrad Region, Russia, post code 188663, E-mail: Karmanov@gpech.ru.

Lev I. Rozum, Chief Researcher, Krylov State Research Centre. Address: 44, Moskovskoye sh., St. Petersburg, Russia, post code 196158. Tel.: +7 (812) 415-48-05.

Sergey V. Shedko, Head of Sector, Krylov State Research Centre. Address: 44, Moskovskoye sh., St. Petersburg, Russia, post code 196158. Tel.: +7 (812) 415-49-27.

References

1. GOST R IEC 62619–2020. Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes. Safety requirements for secondary lithium cells and batteries, for use in industrial applications. Moscow : Standartinform, 2020. III, 23 p. (in Russian).

Поступила / Received: 30.09.25

Принята в печать / Accepted: 02.10.25

© Карманов Е.Ю., Розум Л.И., Шедько С.В., 2025

Рис. 1. Характер изменения температур в испытательной камере при тепловом разгоне литий-ионных аккумуляторов

Fig. 1. Variations of temperature in the testing chamber during thermal runaway tests of Li-ion batteries

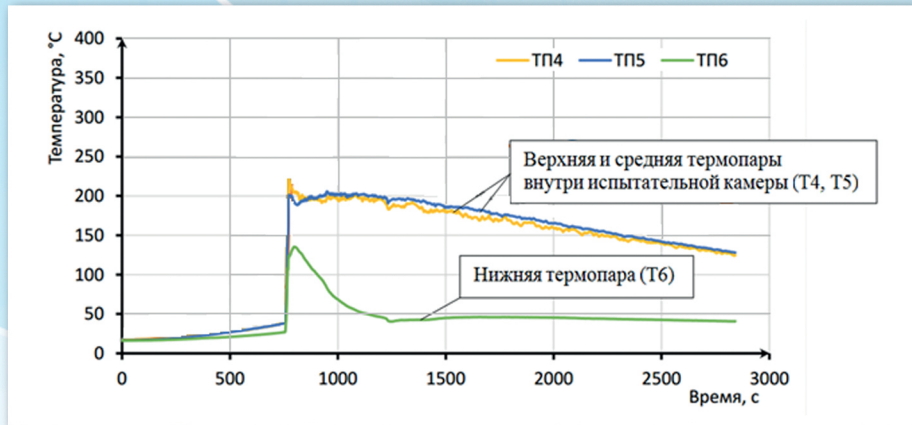
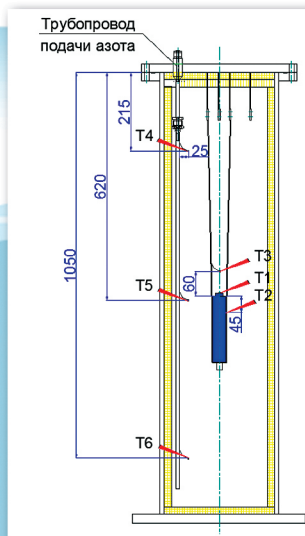
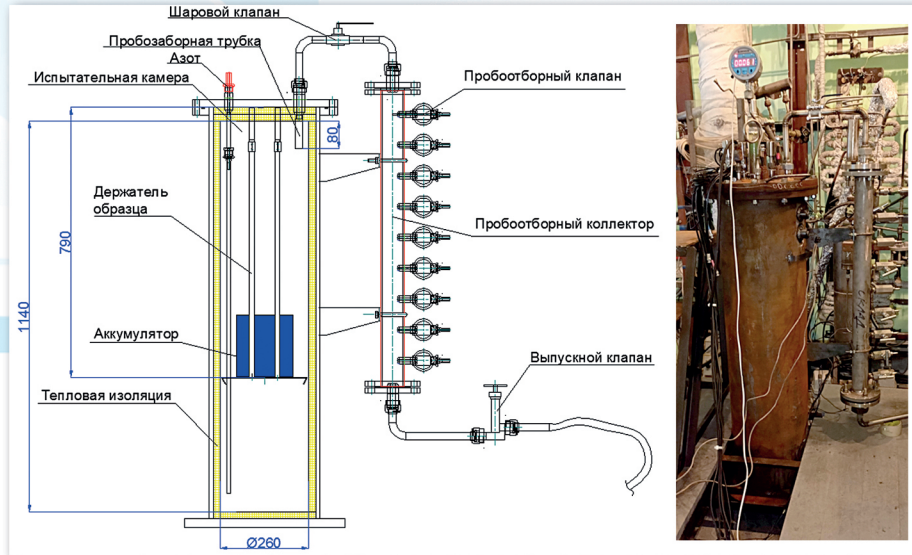


Рис. 2. Испытательная камера для испытаний литий-ионных аккумуляторов на тепловой разгон

Fig. 2. Chamber for thermal-runaway tests of Li-ion batteries



T1 – термопара на положительном борне литий-ионного аккумулятора

T2 – термопара на стенке литий-ионного аккумулятора

T3 – термопара над предохранительным клапаном ЛИА

T4–T6 – термопары для измерения газовой среды внутри испытательной камеры

Рис. 3. Схема размещения термопар при испытаниях
Fig. 3. Arrangement of thermocouples during the tests



Рис. 4. Аккумулятор, готовый к установке в испытательную камеру
Fig. 4. Li-ion battery ready for installation to testing chamber

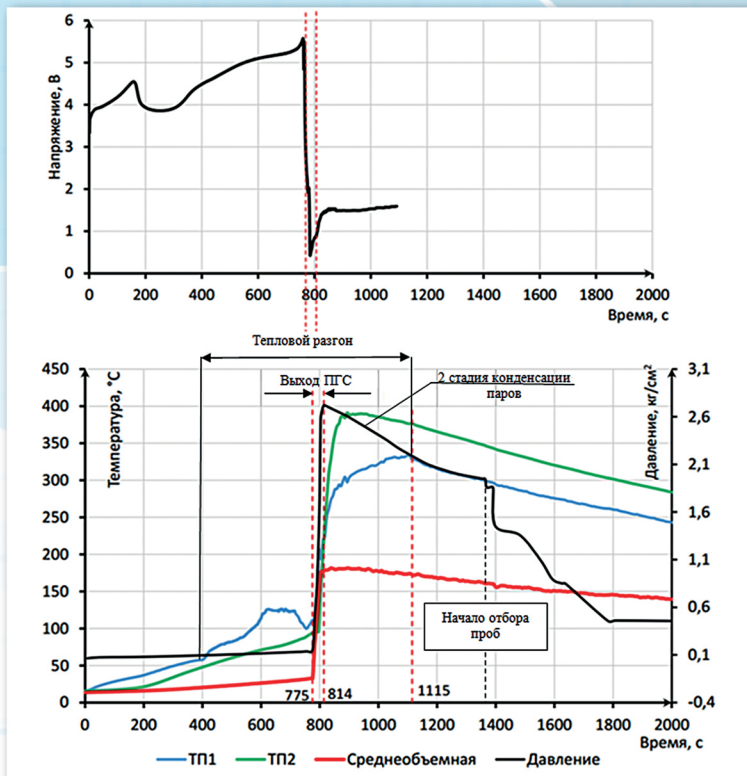


Рис. 5. Совмещенные графики изменения контролируемых параметров теплового разгона литий-ионного аккумулятора в процессе испытаний

Fig. 5. Summary plot of target parameters during thermal-runaway tests of Li-ion battery

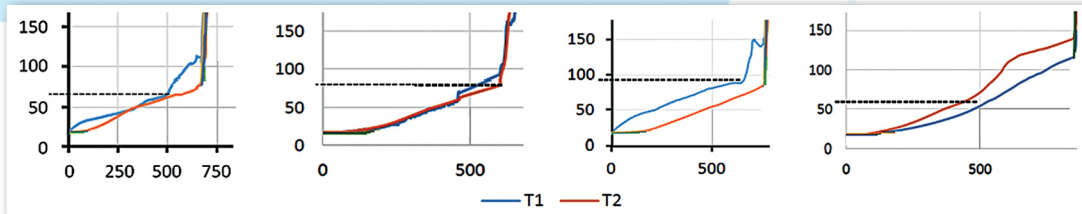


Рис. 7. Графики изменения температуры на борне аккумулятора (Т1) и его боковой стенке (Т2) до момента разгерметизации аккумулятора

Fig. 7. Temperatures of the terminal (T1) and side wall (T2) of Li-ion battery up to its blow-up

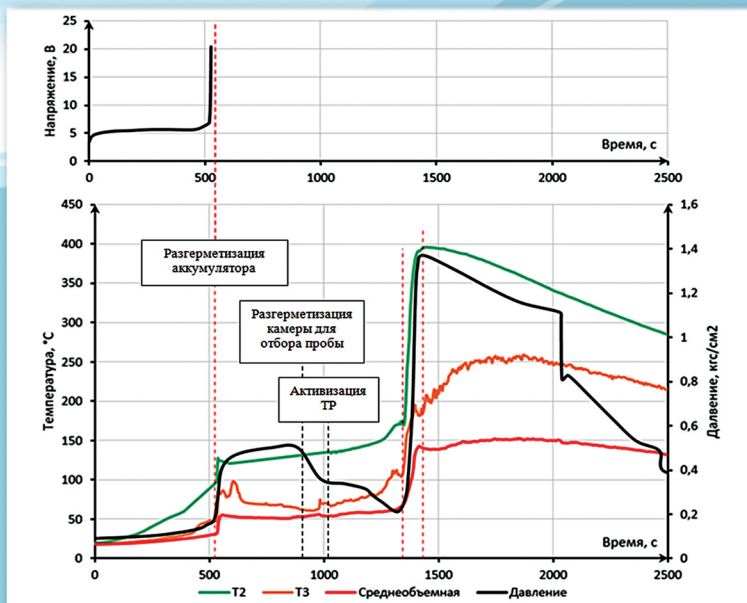


Рис. 8. Совмещенные графики изменения контролируемых параметров теплового разгона литий-ионного аккумулятора в процессе испытаний, протокол № 10.8.10/1

Fig. 8. Summary plots of target parameters during thermal-runaway tests of Li-ion battery (Test Record No. 10.8.10/1)