

Sikker anvendelse av litiumbatterier

Øistein Hasvold

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

15. januar 2010

FFI-rapport 2010/00215

348101

P: ISBN 978-82-464-1694-6

E: ISBN 978-82-464-1695-3

Emneord

batterisikkerhet

lithium og lithium ion batterier

sekundærbatteri

primærbatteri

god produksjonspraksis

Godkjent av

Roy E. Hansen

Prosjektleder

Nils Størkersen

Forskingssjef

Jan Erik Torp

Avdelingssjef

Sammendrag

Rapporten tar sikte på å gi et minimum av bakgrunn for sikker bruk av batterier, herunder hvilke sikringsmekanismer man kan forvente i cellene og hvilke tiltak man selv må ivareta. En beskrivelse av bruken av de viktigste komponentene som sikringer, dioder, termiske brytere og andre strømbrytere er gitt. Videre har man tatt med et lite kapittel om valg av batterityper.

Den overordnede målsetning er å sikre at valg av celler og sammensetningen av cellene blir slik at bruk av batterier har så lav risiko som mulig.

English summary

The purpose of this report is to give a minimum of information for the safe use and assembling of batteries. The requirements for battery safety circuits are described as well as the most common use of devices such as fuses, thermal fuses and cut-off devices and safety valves as well as the rational for the use of diodes in battery protection.

A small chapter on the dimensioning of a battery for a defined use is also included.

The main goal is to ensure that the choice of cells and the assembling of cells into batteries are done according to best practices.

Innhold

1	Innledning	7
2	Cellegeometrier	9
3	Sikringsmekanismer	12
3.1	Cellenivå	12
3.2	Batteri:	15
3.2.1	Nomenklatur	15
3.2.2	Primærbatterier	16
3.2.3	Sekundærbatterier	17
3.2.4	Ledningsføring	18
3.2.5	Batteribeholdere	18
4	Valg av batteri	19
4.1	Primærbatterier	20
4.1.1	AA og AAA primærceller	22
4.2	Sekundærbatterier	23
5	Lagring	24
6	Avhending	24
7	Dersom ulykken er ute...	24
7.1	Brann	24
7.2	Ventilering / elektrolyttlekkasje	25
	Referanser	26
	Appendix A	27
	Appendix B	29

Forord

Forsvaret var en av de første store brukerne av primære litiumbatterier siden batteriene hadde eksepsjonelt gode egenskaper i kulde. Etter hvert fant man ut at de også ga sikkerhetsmessige utfordringer og etter et par eksplosjoner og branner har FFI hatt aktiviteter på litiumbatterier og sikkerhetsegenskapene til litiumbatterier. FFI har dels hatt rollen som bruker og utvikler (i diverse militært utstyr som radiosett og i autonome undervannsfarkoster), og dels som rådgiver for sivil industri innen batterisikkerhet.

Siden litiumbatteriene ble introdusert på slutten av 70-tallet, har man hatt en jevn strøm av rapporterte branner og eksplosjoner fra hele verden. På tross av dette er faktum at litiumbatteriene har blitt betydelig sikrere og bedre i årene som har gått. At antallet rapporterte branner ikke har gått ned, skyldes den enorme økningen i bruk.

For mange anvendelser er det ikke noen realistiske alternativer til litiumbatterier, men i noen tilfeller med store batterier vil konsekvensene av en batteribrann eller eksplosjon være uakseptable. Dette var bakgrunnen for et utstrakt samarbeid mellom Statoil, Kongsberg Maritime og Forsvaret på batterisikkerhet. Samarbeidet er senere utvidet med Gassco, Kystverket, Direktoratet for samfunnssikkerhet og beredskap (DSB) og Norsk Batteriretur ved dannelsen av Norsk forum for batterisikkerhet. FFI er forumets sekretær og dette arbeidet er utført som ledd i forumets arbeid. Forumets utgifter dekkes av industrien. I mange tilfelle ønsker de som utsettes for en uønsket hendelse minst mulig publisitet omkring hendelsen. Forumet gir en mulighet for fortrolig rapportering av hendelser, samtidig som at man kan offentliggjøre hendelsene i anonymisert form og lære av erfaringene som gjøres.

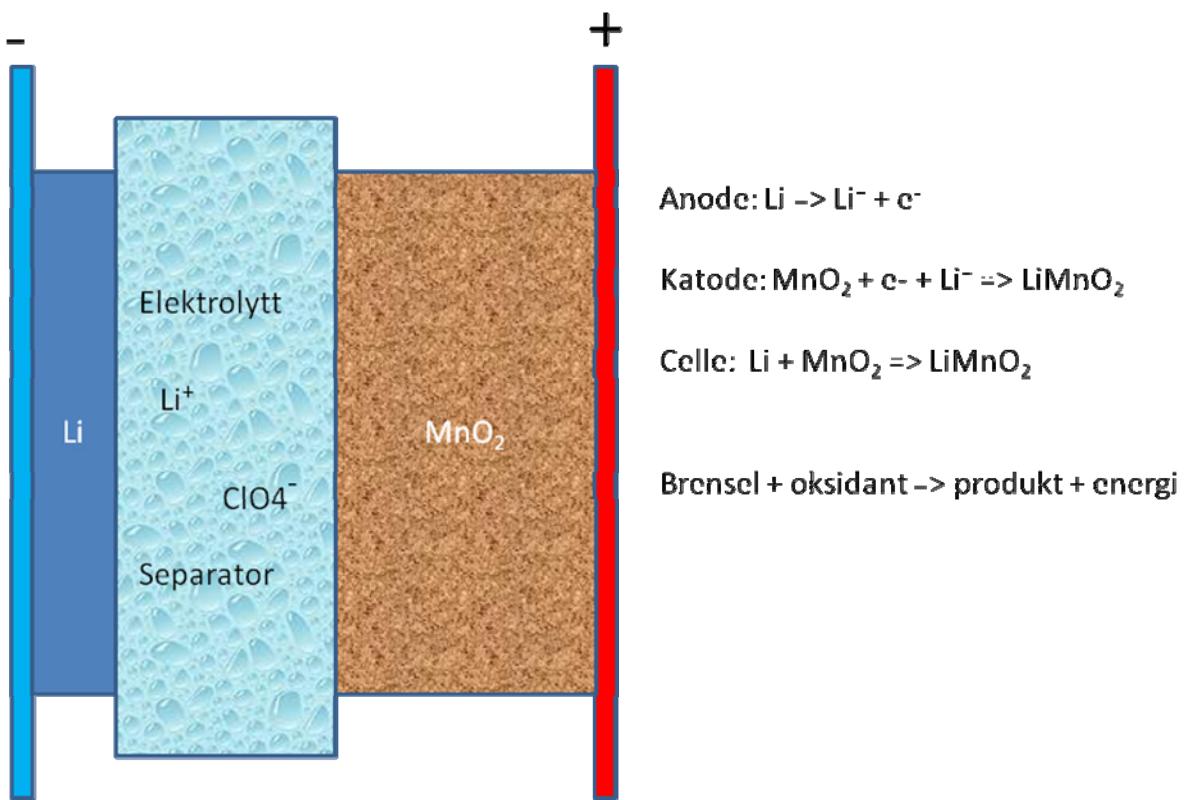
Bakgrunnen for denne rapporten er uhell i de senere år som skyldes overoppheeting, brann, eller eksplosjon i batterier. Fordi litiumbatterier har betydelig høyere spesifikk energi enn de fleste andre batterityper, er også de største sikkerhetsutfordringene knyttet til disse. Noen hendelser er referert i media, andre ikke. Noen hendelser har hatt vanskelig forutsigbare tekniske årsaker, men de fleste skyldes menneskelige feil og kunne vært unngått om kunnskapsnivået hadde vært høyere.

1 Innledning

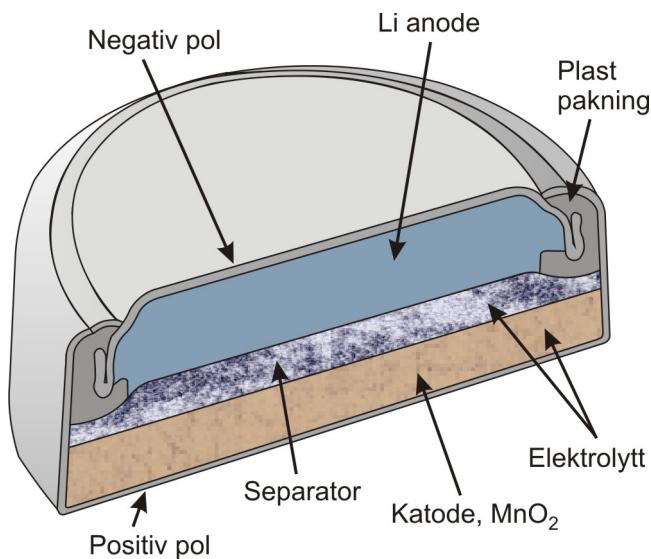
Nesten alle batterier inneholder et brensel og et oksidasjonsmiddel, unntaket er metall/luftbatteriet der oksygen i luften er oksidasjonsmiddelet (f.eks. sink/luft batterier til høreapparater). Brensel og oksidasjonsmiddel er mekanisk og elektrisk adskilt av en separator som er fuktet med en elektrolytt. Elektrolytten leder ioner, men ikke elektroner. Figur 1.1 viser en skjematiske oppbygning mens figur 1.2 viser oppbygningen av en knappecelle. Katoden er cellens positive elektrode og koblet til cellens positive pol, anoden er cellens negative elektrode og koblet til cellens negative pol.

Når et batteri utlades, oksideres brenselet på anoden, oksidasjonsmiddelet reduseres på katoden og elektrisk energi avgis til lasten. På grunn av polarisasjon (spenningsfall ved elektrodene) og batteriets indre motstand avgis også noe energi internt i batteriet som varme. Ved kortslutning (utenfor batteriet eller inne i cellen) avgis all energien som varme.

Et primærbatteri er et batteri som ikke er konstruert med henblikk på å lades opp etter bruk, mens et sekundærbatteri (også kalt akkumulator) kan lades. Mens energitetheten til de tradisjonelle batteriene med vannbasert elektrolytt ligger fra 30 til 80 Wh/kg inneholder et typisk litium ion batteri (sekundærbatteri) ca 100 til 200 Wh/kg og et litium primærbatteri ca 200 til 600 Wh/kg ($400\text{Wh/kg} = 1440\text{ kJ/kg}$). Litiumbatteriene har en typisk varmekapasitet på ca $1\text{kJ/(K}\cdot\text{kg)}$ mens vannbaserte batterier har minst dobbelt så høy varmekapasitet. For en gitt energiavgivelse blir følgelig temperaturstigningen dobbelt så høy i et litiumbatteri. Hvis man tenker seg at batteriets energi avgis som varme i et fullstendig termisk isolert litiumbatteri (adiabatisk system) og så beregner sluttemperaturen for systemet, kommer man langt over 1000°C , en tilstand man for en hver pris må unngå ved å konstruere batteriet på en formuflig måte.



Figur 1.1 Skjematisk beskrivelse av en celle. Lithium mangandioksidbatteriet er brukt som eksempel. Separator og katode er porøse og fylt med elektrolytt. Elektrolytten består av et lithiumsalt løst i en organisk væske.(f.eks. litiumperklorat i tetrahydrofuran)



Figur 1.2 Oppbygning av en litium / mangandioksid knappcelle.

Dersom temperaturen lokalt i cellen blir høy nok, kan oksidasjonsmiddelet reagere med brenselet direkte og energien avgis som varme svært raskt. Vanligvis er lithiummetallet beskyttet av et tynt belegg av litiumsalter. Belegget er en isolator for elektroner, men er en leder for lithiumioner. Dersom lithium smelter, kan belegget ødelegges og metallet reagere direkte med elektrolytten. På grunn av metallets lave tetthet, kan det også flyte opp i cellen og kortslutte cellen. Lithium smelter ved 180°C. Polypropylen og polyetylen som begge benyttes mye i separatører, smelter ved enda lavere temperatur, noe som også kan resultere i en intern kortslutning i cellene. Ekspertimentelt ser man at eksplosjoner i lithiumbatterier er vanlig dersom celletemperaturen bringes over lithiums smeltepunkt.

Det aktive materialet i elektrodene kan også reagere direkte med elektrolytten. Feks vil lithiumkoboltoksid oksidere elektrolytten ved oppvarming eller overlading.

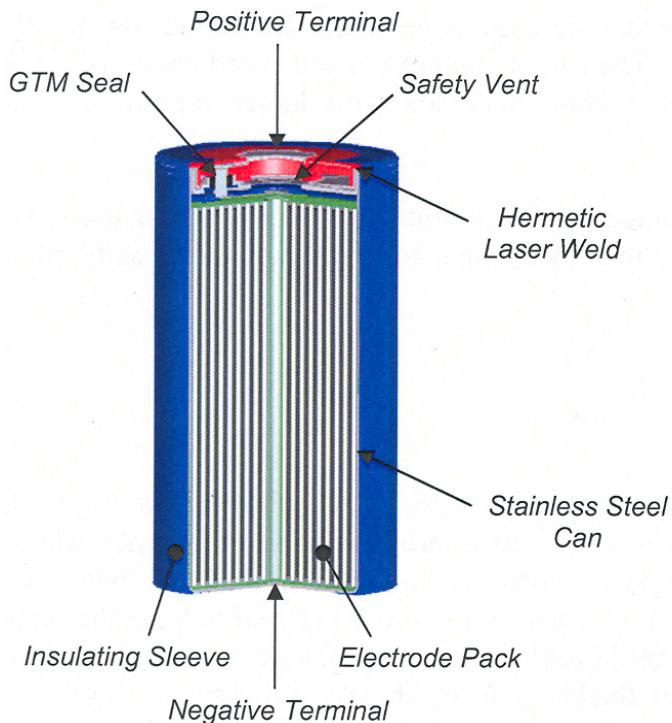
Batteritemperaturen er en funksjon av hvor fort varme genereres internt og hvor fort varme avgis til omgivelsene. Da små batterier har større overflate i forhold til volumet enn store, vil varme kunne avgis raskere og generelt gjelder at problemet med temperaturkontroll øker med størrelsen på batteriet og med avtagende indre motstand i batteriet.

I den senere tid har man sett flere eksempler på tvilsomme batterikonstruksjoner på markedet. Dårlig produksjonskvalitet er ikke alltid lett å avdekke ved testing: F.eks. er en ”normal” frekvens for utvikling av indre kortslutning i en celle under bruk i størrelsesordenen en per en million fra velrenomerte produsenter, mens den kan være 10 til 1000 ganger større for mer tvilsomme produsenter. En test som kunne avsløre dette, vil være prohibitivt kostbar på grunn av det store antall celler man måtte teste. I siste instans blir det dels et spørsmål om tillit til produsenten, dels en evaluering av hvilke sikringsmekanismer som er bygget inn i celler og batterier.

Til slutt må nevnes at i motsetning til vannbaserte batterier, inneholder mange lithiumbatterier en brennbar væske som ved tilstrekkelig oppvarming, avgis fra cellen i form av en brennbar gass. Denne brenner omtrent som parafindamp. Ved siden av det høye elektriske energiinnholdet må lithiumbatterier med organisk elektrolytt også sees på som en hvilken som helst annen beholder med brennbar væske. Dersom denne tar fyr, bidrar brannen til at energiavgivelsen blir langt større enn batteriets elektriske energi.

2 Cellegeometrier

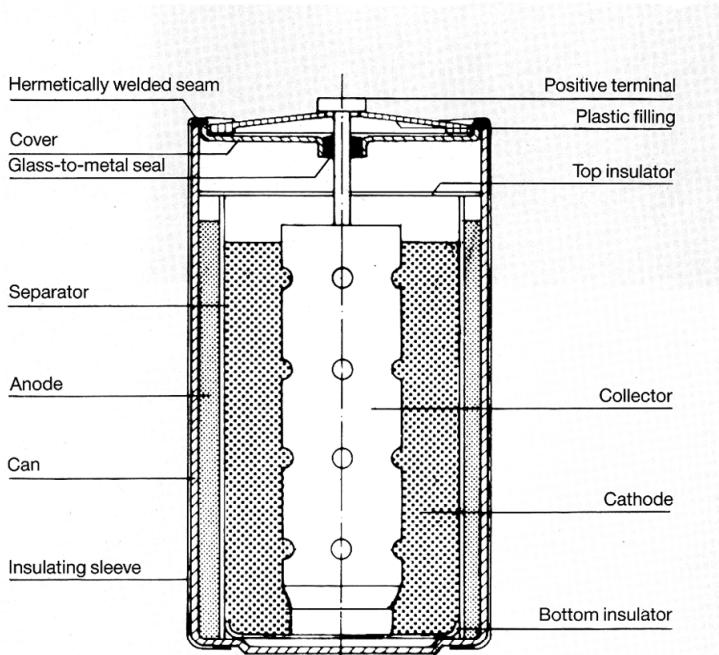
Mekanisk deles batteriene inn i fire hovedtyper: Prismatiske, spiralviklede, ”bobbin” og knappceller. I batterier som skal levere høy strøm, må cellens indre motstand være så lav som mulig. Det oppnås ved at avstanden mellom elektrodene gjøres så liten som mulig (tynne separatører), ved at elektrodene gjøres tynne slik at de får en stor overflate å fordele strømmen på og ved å gjøre ledningsevnen i elektrodene høy ved å presse den aktive massen på en metallfolie eller nett med god ledningsevne samt ved å tilsette f.eks. karbonpulver til den aktive massen. Slike ”høystrømceller” leveres enten med spiralviklet eller prinsipial geometri.



Figur 2.1 Spiralviklet celle (lithium ion celle fra AGM Ltd)

Figur 2.1 viser en lithium ion celle fra AGM Ltd. GTM, ”glass to metal” er en isolert og hermetisk tett elektrisk gjennomføring. Cellen er hermetisk forseglet. Brenselet er en legering av lithium i karbon, oksidasjonsmiddelet er lithium kobolt oksid og elektrolytten er en oppløsning av lithiumsalter i en blanding av estere. For å ta opp volumforandringer av den aktive massen under bruk, inneholder alle celler i metallkanner et lite gassfylt volum slik at trykkøkningen ved volumøkning av den aktive massen blir moderat. Derved bestemmes trykket inne i cellen av gasstrykket over elektrolytten.

I celler som skal levere lite strøm over lang tid, benyttes tykkere elektroder, f.eks. i knappceller eller bobbinceller. Disse cellene benytter en mindre del av totalvolumet til inerte komponenter som separator, elektrolytt og strømledere og har gjerne noe høyere spesifikk energi ved lave utladestrømmer. Figur 2.2 viser en bobbin celle.



Figur 2.2 Bobbin celle. (litium tonylklorid fra Tadiran)

Figuren viser en typisk lavstrøm lithium / tonylklorid celle. Anoden er en sylinder av lithium, katoden en porøs klump av karbon og oksidasjonsmiddelet er tonylklorid (SOCl_2). Elektrolytten er lithium aluminiumklorid løst i tonylklorid. Elektrolytten fungerer både som elektrolytt og oksidasjonsmiddel ("liquid cathode"). Denne cellegeometrien har forholdsvis høy indre motstand og er bare egnet for lave strømmer over lang tid.

Prismatisk geometri benyttes blant annet i lithium (ion) polymerceller og i store lithium ion celler. Figur 2.3 viser forskjellige prismatiske polymerceller og batterier fra Kokam. Polymerceller er vanligvis pakket i en metallisert plastfolie og inneholder vanligvis ingen hulrom. Man må følgelig selv sette av tilstrekkelig plass i batterirommet til utvidelse av batteriet ved aldring. I motsatt fall kan det bli vanskelig å ta ut batteriet fra f.eks. mobiltelefonen eller batteriet kan kortslutte.



Figur 2.3 Prismatiske polymer celler og batterier.

3 Sikringsmekanismer

For å unngå at batterifeil eller brukerfeil medfører et sikkerhetsproblem, er celler og batterier som oftest utstyrt med et antall sikringsmekanismer. Både kvalitet i produksjon og valg av sikringssystemer variere mellom fabrikanter. Man kan derfor ikke uten forbehold si at f.eks. lithium jernsulfid-cellene er sikrere enn for eksempel lithium svoveldioksid celler.

3.1 Cellenivå

Sikkerhetsventil

Dette er ofte bare en svekkelse av kanne eller lokk som medfører åpning når det innvendige trykket overskridet en viss grense. Ut fra elektrolyttens sammensetning beregnes styrken i ventilen slik at den åpner ved en temperatur trygt under 180°C (smeltepunktet for lithium). Ved en riktig konstruert ventil fjernes flyktige komponenter fra cellen før varmeavgivende kjemiske reaksjoner kan finne sted. F.eks. vil oksidasjonsmiddelet i koboltoksidbaserte lithium ion batterier avgi oksygen over ca 200°C. Det er da greit da at elektrolytten (en blanding av organiske estere) er dampet av lenge før cellen blir så varm. I noen batterier (Li / tonylklorid, Li / sulfurylklorid og Li / svoveldioksid) er elektrolytten også oksidasjonsmiddel. En ventilering er ubehagelig da gassene er både korrosive og giftige, men er å foretrekke da en eksplosjon har et langt større skadepotensial.

Trykkbryter

Noen celler inneholder en mekanisk sikring som bryter strømmen dersom innvendig trykk overskridet en viss grense (CID, current interrupt device). Denne er irreversibel. Se figur 3.2.

Sikringer

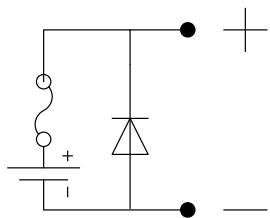
Vanlig smeltesikring: Brytes dersom strømmen overskridet en satt grense. Denne er irreversibel.

Polymersikring: Motstanden (R) øker kraftig over en viss temperatur. Reagerer på temperatur og indirekte også på strøm via ohmsk oppvarming ($I^2 \cdot R$). Denne sikringen er reversibel, dvs at hvis lasten fjernes kan cellen benyttes etter at den er kjølt ned.

Termosikring: (Thermal Cut-Off device (TCO)). Bryter irreversibelt dersom temperaturen overskridet en grense gitt av smeltepunktet til sikringstråden. På grunn av egenoppvarming må merkestrømmen for komponenten ikke overskrides. Vanlig cut-off temperatur er 93°C.

Shuntdiode

Noen celletyper har den egenskap at de kan eksplodere dersom de overutlades (cellespenningen reverseres). For å hindre dette settes en diode i parallel med cellen. Dioden begrenser da reversspenningen til ca 0.3V (Shottky diode).



Figur 3.1 Skjematisk fremstilling av celle med innebygget smeltesikring og shunt diode (f.eks. Electrochem CSC 93).

Seriediode

Noen primærceller har den egenskap at de kan eksplodere dersom de lades. For å hindre dette monteres en diode i serie med cellen. I en seriekobling (streng) er det tilstrekkelig med bare en diode i strengen. For å redusere energitapet benyttes Shottky dioder.

Elektronisk cellebeskyttelse

De fleste litium ion og lithium polymer celler (ladbare) har den egenskapen at de ødelegges om de lades ut under en viss spennin (typisk 2,5V) eller lades opp over en viss spennin (typisk 4,3V). Mange fabrikant velger derfor å legge elektronikk inn i cellene for å hindre overladning (som også kan lede til brann), overutlading og overstrøm (kortslutning). Elektronikken er ikke nødvendigvis synlig, men kan f.eks. være integrert i lokket i cellen. Integrerte kretser for batteribeskyttelse er tilgjengelig fra mange større IC-leverandører. I den senere tid er også mikroprosessorbaserte systemer tilgjengelige. Disse muliggjør kodete ladere og batterier noe som sikrer mot bruk av "piratbatterier". Bruk av kodete batterier er foreløpig mest vanlig i kameraer og mobiltelefoner. "Smarte batterier" gir også mulighet til å lagre sykeltall, bruksmønster, etc samt til diagnostisering av batteriets helsetilstand og til estimering av restenergi.

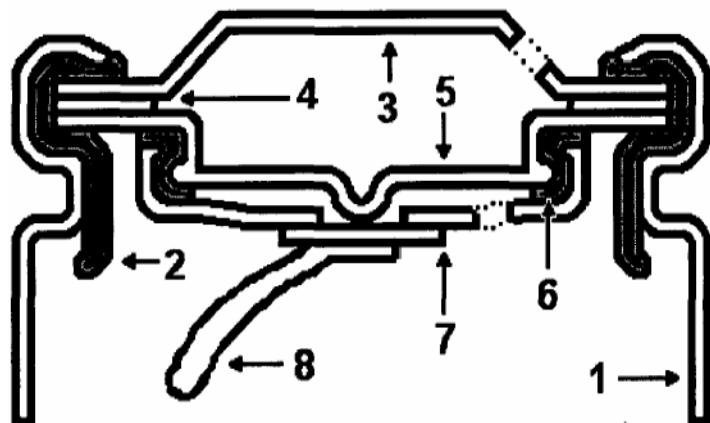
Elektronikk i batterier har ikke bare vært til fordel; elektronikkfeil har også resultert i overutladede og ødelagte batterier, i enkelte tilfeller også brann.

Separator

Separatoren er en meget viktig komponent i en celle. Den skal hindre elektrontransport mellom anode og katode og samtidig bremse minst mulig for transport av ioner mellom elektrodene. Vanligvis består separatoren av en eller flere porøse plastfolier med en tykkelse på 20 til 100 μm . Hvis det går hull eller plasten smelter, kan man få intern kortslutning i cellen. Noen komposit-separatorer inneholder en anorganisk komponent med høyt smeltepunkt for å øke robustheten. En shut-down separator har den egenskapen at de lukker porene over en viss temperatur. Derved stiger cellens indre motstand kraftig. Denne prosessen er irreversibel.

En stor del av økningen i spesifikk energi i de senere år skyldes at separatorene er blitt tynnere og utgjør en mindre del av cellens totale volum. Samtidig er cellene blitt mer følsomme for intern kortslutning som skyldes fremmedlegemer som penetrerer separatoren.

Figur 3.2 viser sikringsmekanismene i toppen av en typisk celle for PC anvendelse:



1	Kanne
2	Isolerende pakning
3	Topp (plusspol)
4	Polymersikring (PTC), skiveformet
5	Strømbryter (bevegelig, aktiveres av overtrykk)
6	Isolator
7	Strømbryter (fast kontakt)
8	Tilkobling til katoden (plusspol)

Figur 3.2 Topp av en typisk 18650 lithium ion PC battericelle. Diameter 18mm. (Fra E Darcy et al, Proceedings of the 433d Power Sources Conference, pp 15-18, 2008).

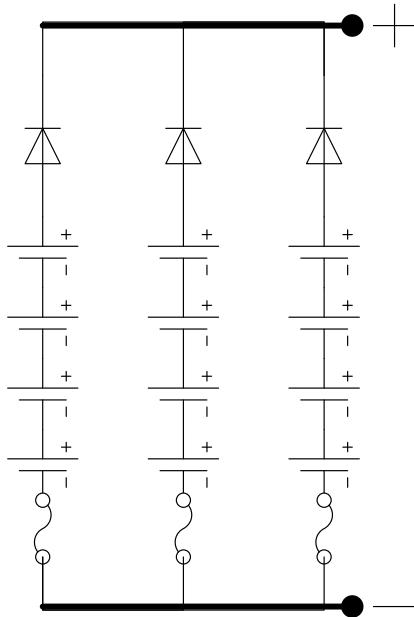
Legg merke til at dersom ventilen fylles med støpemasse, vil den ikke lenger fungere som forutsatt.

3.2 Batteri:

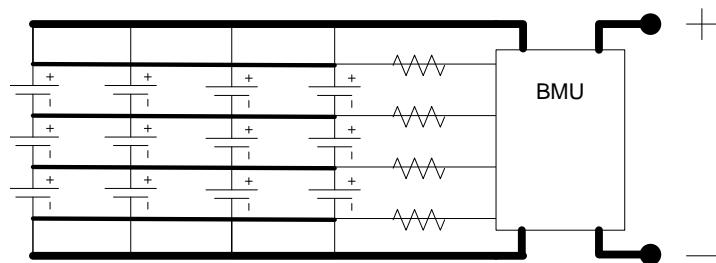
3.2.1 Nomenklatur

Kapasitet og energiinnhold: Kapasiteten til en celle er ladningen (i coulomb eller Ah) man kan trekke fra cellen innen cellespenningen faller under en satt grense (f.eks. 0.9V for en nikkel metallhydridcelle og 2.75V for en lithium ion celle). Energiinnhold er energien (i Wh eller J) cellen kan levere innen spenningen faller under en satt grense. Både kapasitet og energiinnhold varierer med strømstyrke og med temperatur (avtar vanligvis med fallende temperatur og med økende strøm). Strømenheten 1C er batteriets nominelle kapasitet delt på 1 time. Et batteri med en kapasitet på 5Ah som belastes med 10A, belastes med 2C. Dersom batteriets belastes med 1A er belastningen 0.2 C eller C/5. Fordi batteriers elektriske egenskaper er lineært skalarbare, benyttes ofte antall C som mål på belastningen.

Batteri: Et batteri er en sammenkobling av en eller flere celler (identiske elementer). (*I henhold til IEC er en celle et batteri dersom den har terminaler for tilkobling og en etikett som angir type og polaritet*). Dersom man har f.eks. 5 celler i parallel er batterispenningen lik cellespenningen, men batteriets kapasitet er øket med en faktor 5 og det gjør også batteriets evne til å levere strøm. (Indre motstand avtar med en faktor 5). En parallelkobling av n celler skrives **nP**. Tilsvarende gir 5 celler i serie en 5-dobling av cellespenningen, men kapasiteten (i Ah) er uendret. En seriekobling av n celler betegnes **nS**. Et typisk PC batteri på 10.8V / 10Ah kan være satt sammen av UR18650F celler på 2.5 Ah i en **4P3S** kobling. **4P3S** betyr at 4 og 3 celler er koblet i parallel, deretter er de parallellkoblede blokkene koblet sammen i serie. Se figur 3.4. En kobling **4S3P** (figur 3.3) betyr derimot 3 strenger, med 4 celler i serie i hver streng. Strengene er så parallellkoblet. Energiinnholdet (i Wh) er det samme i de to tilfellene, bare gitt av antall celler (12), men sikkerhetsmessig og kontrollmessig oppfører de to koblingene seg meget forskjellig. (For eksempel vil en intern kortslutning i en celletype uten sikringer i en 4P kobling medføre at også energien fra de tre gode cellene tømmes i cellen med intern kortslutning).



Figur 3.3 4S3P kobling av celler i et primærbatteri med polymersikringer og seriedioder. Vanligvis legger man også inn en termosikring (TCO) og en smeltesikring foran en av polene.



Figur 3.4 Kobling av celler i en 4P3S konfigurasjon med elektronisk batteriovervåkning (BMU). Cellespenningene måles via motstander som begrenser strømmen ved feil i BMU kretsen. Temperatursensorer og sikringer i cellene er ikke vist.

Levetid for et sekundærbatteri er vanligvis definert til at batteriet har 80% av nominell kapasitet, mens sykeltall er antall ganger et batteri kan lades opp og ut før batteriets kapasitet faller under 80% av nominell verdi. Både levetid og sykeltall avhenger sterkt av batteriets bruk og lagringsforhold.

3.2.2 Primærbatterier

I primærbatterier bør hver streng utstyres med en sikring og en seriediode. God praksis er å legge en sikring i negativ tilkobling og en diode i positiv tilkobling. Ved flere strenger i et batteri, parallellkobles strengene **etter** seriediodene. (Se figur 3.3). Direkte parallellkobling av primærceller er forbudt!

Dersom ikke polymersikringer anvendes, **må** man ha en annen form for overtemperaturbeskyttelse. Dette kan være en temperaturbryter, (TCO). Denne monteres med god termisk kontakt til batteriet. Alle sikringer har en maksimal spenning. Verifiser at batterispenningen er mindre enn maksimal brytespenning.

Kabel til lasten sikres med en sikring så nær batteriet som praktisk mulig. Benyttes senseledninger, f.eks. for å måle cellespenningene i kritiske batteriapplikasjoner, skal de være sikret mot kortslutning, f.eks. med $1k\Omega$ motstander nær cellen. Kortslutning av senseledninger er en velkjent årsak til batteribranner. Kabler skal være av god kvalitet og for større batterier anbefales isolasjon som tåler høy temperatur.

Batteripakken skal være solid med henblikk på vibrasjon (utmatning) og sjokk. Ved innstøping **må** man påse at sikkerhetsventilenes funksjon ikke hindres.

Batteribeholdere skal være solide og slik konstruert at en ventilering, brann eller eksplosjon i batteriet ikke medfører splinter.

Batteritemperatur er en funksjon av omgivelsestemperatur, varmeproduksjon, varmekapasitet og varmeledning. Med andre ord spiller batteriets størrelse, konstruksjon og geometri en stor rolle for temperaturutviklingen lokalt i batteriet. Dersom man passerer litiums smeltepunkt (180°C) noe sted i batteriet, er sannsynligheten stor for at man får en eksplosjon.

For store batteripakker anbefales en egen ”Batteriovervåkningsenhet / Battery Management Unit, BMU” som overvåker batteritemperatur, strøm og spenning og kobler batteriet fra lasten dersom noen av disse verdiene er utenfor tillatt vindu. (”Life support” systemer kobler man **ikke** fra, men gir en alarm).

3.2.3 Sekundærbatterier

Elektrisk energi som tilføres et batteri under lading blir

- enten lagret som **kjemisk energi**
- eller overført til **varmeenergi**
- eller begge deler

En ladestrøm I gir alltid opphav til ohmsk varmeutvikling ($R \cdot I^2$), der R er batteriets indre motstand. Entropi-endringer kan også gi også varmeutvikling, men energimengden er vanligvis for liten til å spille noen sikkerhetsmessig rolle.

Varmeenergi frigjøres dersom et produkt dannes på den ene elektroden og fjernes på den andre. For eksempel dannes oksygen (O_2) på den positive elektroden og fjernes på den negative elektroden i forseglete blybatterier og i NiCd og NiMH batterier under overladning. Disse batteritypene tolererer følgelig en konstant overladestrøm over tid gitt at temperaturen holdes tilstrekkelig lav.

For litium ion batterier finnes ingen tilsvarende mekanismer. Overlading medfører kjemiske forandringer som medfører ødeleggelse av batteriet og i verste fall brann eller eksplosjon.

En vesentlig forskjell mellom litium ion og konvensjonelle vannholdige batterier (NiCd, NiMH og NiZn) er at disse ikke bør parallellkobles. Under den siste delen av ladingen er ladefirkningsgraden lav og mesteparten av energien man tilfører går til varme. Batterispenningen til NiCd og NiMH faller ved økende temperatur med det resultat at den varmeste cellen tar brorparten av ladestrømmen, blir varmere etc. Problemet kan omgås ved at strengene lades hver for seg, men kobles sammen via dioder under utlading.

Litium ion celler blir normalt parallellekoblet i batterier og uten unntak utstyrt med en batteriovervåkning (BMU) som kontrollerer både lade- og utladeforløp (alle cellespenninger måles og holdes innen tillatte grenser). Industripraksis er at batteriet utstyrer med et antall sikkerhetssystemer slik at feil på ett nivå tolereres (stor grad av redundans). Temperaturmålingene må legges slik at man ikke risikerer at man kan få lokal høy temperatur i en del av batteriet uten at dette registreres av batteriovervåkningen.

3.2.4 Ledningsføring

Overslag mellom kabler og celler er en vanlig årsak til batteribrann. Ved kobling direkte mot kannen i cellen omgår man sikringene i batteriet. Det bør unngås å legge kabler over cellekanter og mellom celler og man bør tilstrebe å feste kabler slik at vibrasjon ikke medføre skade på kabel. Spesielt ladbare batterier kan bli utsatt for sjokk og vibrasjon over et langt liv og dette må reflekteres i en robust konstruksjon.

Om mulig skal bare punktsveiste kontakter benyttes og man skal ALDRI lodde rett på en celle. De fleste celler leveres enten med loddetags eller de må punktsveisnes til nikkelstrips. Der batteriet skal være ikke-magnetisk, kan strips i austenittisk rustfritt stål anvendes. (Sjekk at cellene også er ikke-magnetiske).

3.2.5 Batteribeholdere

Avhengig av type batteri og anvendelse settes det bestemte krav til beholderens styrke og ventilering. Celler med vannbasert elektrolytt vil alltid avgi noe hydrogen under lagring. Problemet øker med økende temperatur og skyldes korrosjon av anoden i elektrolytten. Dette gjelder også vanlige alkaliske batterier og sink/karbon batterier (LeClanche og alkaliske Zn/MnO₂). Hydrogenkonsentrasjonen i batteribeholderen må holdes under den nedre grensen for eksplosjon av hydrogen i luft (LEL) på 4%. I praksis sikres dette ved at batteribeholderen er ventilert. For ladbare batterier som bly, nikkel/kadmium og nikkelmetallhydrid øker hydrogendannelsen under ladning og vanlige blybatterier vil på slutten av oppladingen inneholde knallgass i batteriet. I fravær av en tennkilde (gnist) er dette ufarlig. Dersom rommet hvor batteriene oppbevares er tilstrekkelig tett, kan atmosfæren i hele rommet bli eksplosiv og eksplosjon i store batterirom (f.eks. i fyrlykter og nødstrømsanlegg) er ikke uvanlig.

Litiumbatterier avgir normalt ikke gasser, men ved feiltilstander kan man få en eksplosjonsartet brann eller eksplosjon. Derfor er et krav til batteribeholdere for litiumbatterier at de har en svekkelse som sikrer en kontrollert ventilering med minst mulig skade på omgivelsene.

For batteribeholdere som må være tette, f.eks. for undervannsapplikasjoner, har man to opsjoner:

1. Å lage beholderen så solid at den tåler en batterieksplosjon.
2. Å utstyre beholderen med en sikkerhetsventil med tilstrekkelig tverrsnitt til å ventilere gassene fra eksplosjon raskt nok.

Alternativ 1 er ofte en god løsning for beholdere hvor fritt luftvolum i beholderen er i samme størrelsesorden eller større enn batterivolumet og hvor beholderen uansett må være solid for å tåle trykket på store havdyper. For å sikre at beholderen ikke har et innvendig overtrykk under åpning, må beholderen ha en lufteskrue.

Batterieksplosjoner er i forhold til andre eksplosjoner forholdsvis langsomme, men gassen som kommer fra den eksploderende cellen kan ha høy temperatur, noe man bør ta hensyn til ved dimensjonering av beholdere av aluminium eller plast.

De kraftigste eksplosjonene FFI har klart å lage, er med litiummetallbatterier med flytende katode (SO_2 , SOCl_2 og SO_2Cl_2), mens Li batterier med faste katoder (MnO_2) har gitt mer brann. Vi har ikke observert eksplosjoner i lithium ion og lithium polymerbatterier, bare ekspljosjonsartede branner. For utladete lithium-ion batterier er også brannfaren liten. De studerte batteriene hadde alle koboltbaserte katoder. Det er sannsynlig at andre katodematerialer (f.eks. jernfosfat) gir betydelig mindre brannrisiko, men uheldigvis gir de også mindre energi.

4 Valg av batteri

For å velge et riktig batteri til en bestemt applikasjon må spenningsvinduet applikasjonen fungerer i, bestemmes og man må kjenne til hvordan applikasjonen belaster batteriet (dvs strøm/tid kurven). Ved noen applikasjoner er belastningen i form av konstant effekt, dvs at strømmen øker med fallende batterispennning. Ved en ohmsk last faller strømmen med fallende batterispennning. Videre må man ha klart for seg hvor ofte det er akseptabelt å skifte eller lade opp batteriet og sist, men ikke minst, temperaturområdet batteriet skal anvendes i.

Ved valg av et batteri bør man også se om et eksisterende batteri som produseres i et høyt antall, kan benyttes. Dette vil vanligvis gi betydelige lavere kostnader.

Som eksempel kan man ta en tenkt målestasjon med følgende krav:

Spenningsvindu / V _{min} , V _{max}	4,5V til 9,0V
Strøm/tid (A)	2,0 A i 10 sek, 0,2 A i 90 sek, periodisk
Beregnet gjennomsnittlig strømtrekk	0,38 A
Temperaturområde T _{min} , T _{max}	-20 °C til +50 °C
Minste skiftintervall	1 døgn, dvs 24 timer
=> Kapasitetsbehov	9,12 Ah

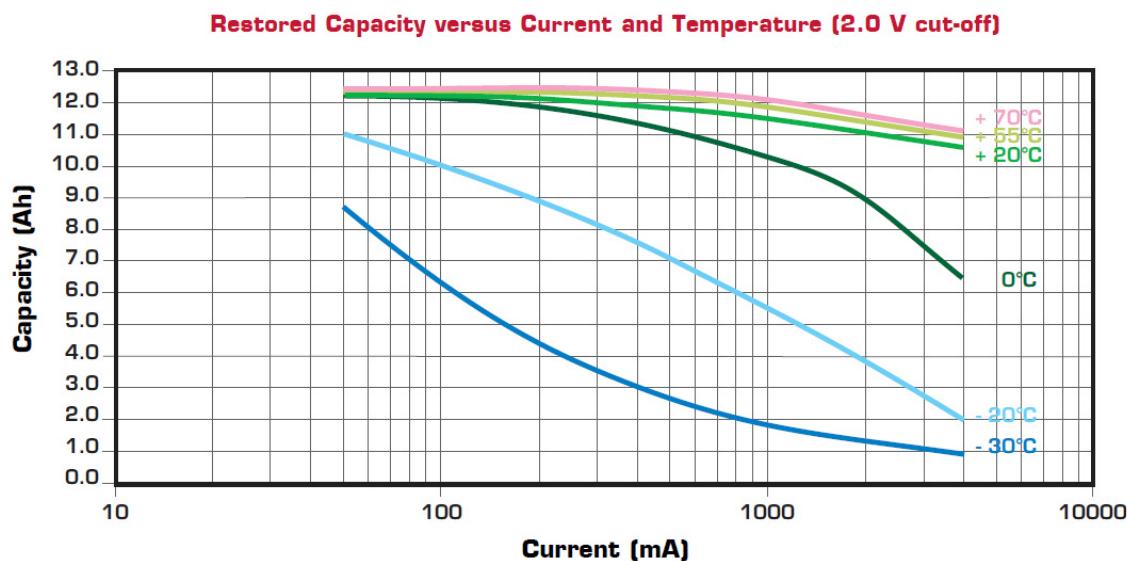
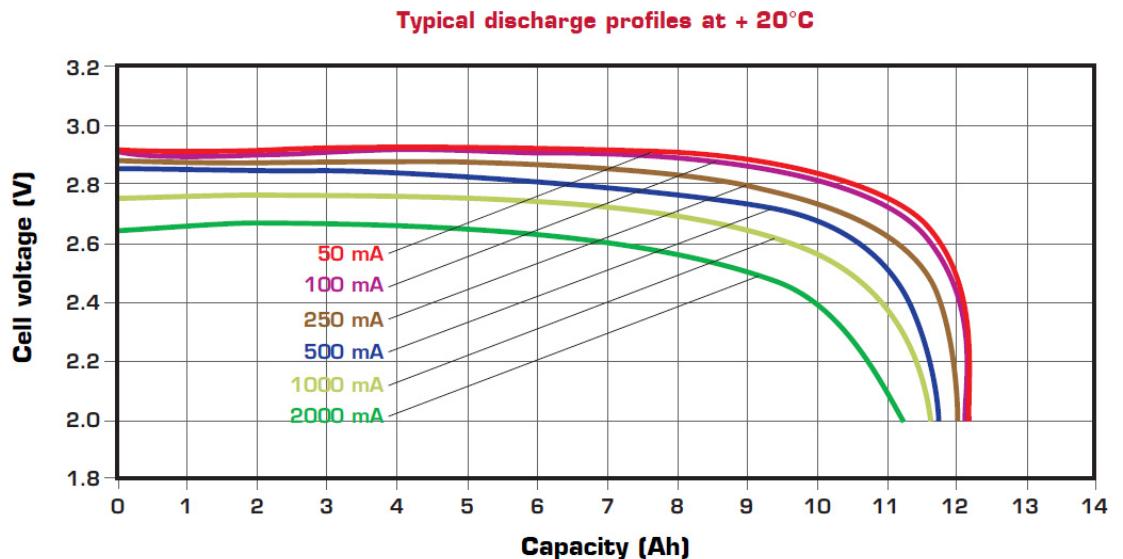
Tabell 4.1 Kravspesifikasjon for en hypotetisk applikasjon

4.1 Primær batterier

Ut i fra spenningsvinduet er en **4S** løsning med Li/FeS₂, en **2S** eller **3S** løsning med Li/SO₂ eller Li/MnO₂, og en **2S** løsning med Li/SOCl₂ eller Li/SO₂Cl₂ mulig å benytte.

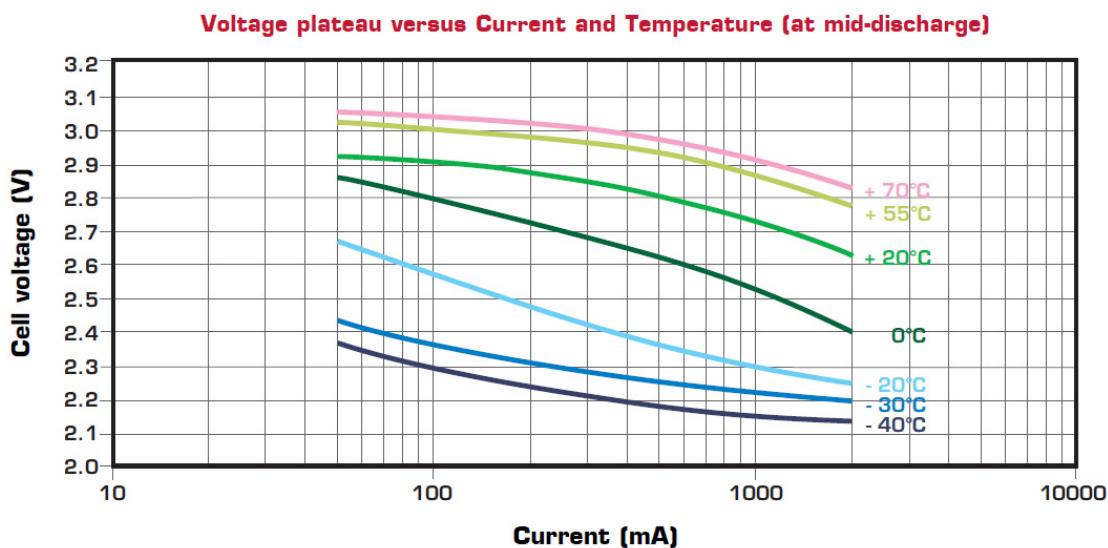
En konservativ løsning vil være å ta utgangspunkt i 2A ved -20°C og se hvor stort batteri man måtte ha for å oppnå dette. Gitt at man tar utgangspunkt i databladene for LM 33550, (en LiMnO₂ celle fra SAFT, se Fig 4.1 og 4.2), ser man at kapasiteten er ca 10Ah ved utlading til 2,4V ved romtemperatur, men faller til ca 4 Ah ved -20°C og 2A strøm. For å tilfredsstille behovet til kapasitet ved -20°C må man følgelig koble celler i både parallell og serie. En gjetning kan være en **2S2P** kobling. Her er strømmen per celle redusert til 1A og i følge databladet kan man da ta ut ca 5,5Ah ved 2,0V cut-off slik at batteriets kapasitet ved -20°C er 11Ah (dvs >9,12Ah). Ved romtemperatur vil batteriet ha en kapasitet på ca 23Ah, tilstrekkelig for mer enn to døgns drift.

Med bare 2 celler i serie vil man ut fra figur 4.2 få for lav spenning på slutten av utladingen og må i så fall benytte 3 i serie. (Ved parallellkobling av strenger MÅ man ha en seriendiode i hver streng). Et problem som må avklares dersom man går for en **3S2P** kobling, er om batteriets ubelastede spenning blir for høy. Spenningsfallet over Shottky seriendioden er bare ca 0,3V og med en ubelastet spenning på 3,2V per celle vil batterispennningen være ca $3 \cdot 3,2V - 0,3V = 9,3V$. Om dette er akseptabelt må avklares med produsenten av utstyret som skal strømforsynes. (Ved tilkobling faller spenningen nesten umiddelbart).



Figur 4.1 Øverst midlere spenning som funksjon av strøm og temperatur. Nederst kapasitet til 2V cut-off som funksjon av strøm og temperatur. Fra datablad for SAFT LM33550 LiMnO₂ celle.

I dette tilfellet er gjennomsnittsstrømmen betydelig lavere enn maksimalstrømmen og ovennevnte **3S2P** løsning blir (unødvendig?) stor. Om mulig anbefales å teste batteriforslaget mot utstyret eller en elektronisk last som kan simulere utstyret og verifisere ytelsen ved målinger. Da pulsene er av kort varighet og den midlere strømmen lav, bør man eksperimentelt verifisere om en **2S2P** løsning faktisk kan fungere ved -20°C. Dataene i figur 4.1 og 4.2 er basert på konstant utladestrøm, men tar ikke hensyn til økning i indremotstand og tap av kapasitet ved lagring.



Figur 4.2 Midlere utladespenning for SAFT LM33550 LiMnO₂ celle

En tilsvarende vurdering av andre celletyper viser at Li/SO₂ (f.eks. SAFT LO26SHX i en 3S2P konfigurasjon) gir omtrent samme ytelse ved – 20°C, lavere vekt, men også betydelig lavere kapasitet ved romtemperatur.

Også alkaliske batterier (Zn/MnO₂) kunne vært benyttet, men kravet til ytelse ved -20°C vil i så fall kreve et veldig stort batteri.

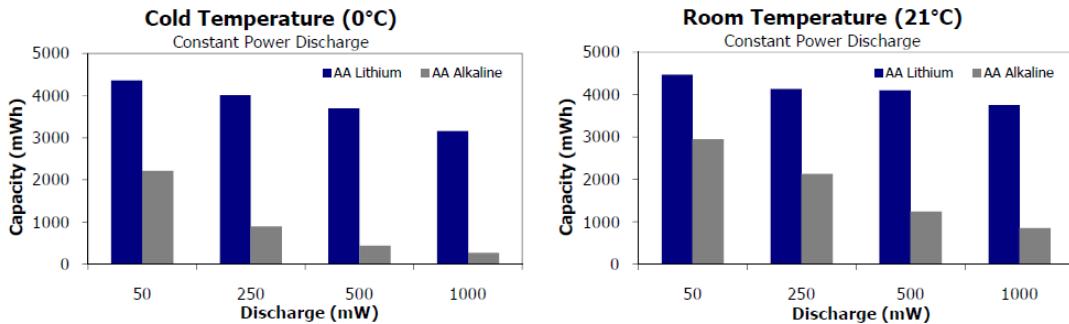
Til slutt kommer en vurdering av pris mot energiinnhold inn, men det er en vurdering som overlates leseren. I den forbindelse kan nevnes at en indikator for ladetilstand som flere batterier leveres med, kan gi store besparelser ved at ikke delvis utladete batterier kastes.

4.1.1 AA og AAA primærceller

De uten sammenligning mest benyttede batterier er basert på en eller flere alkaliske AA eller AAA celler. De er billige, tilgjengelige nesten over alt og ved romtemperatur gir de en brukbar ytelse, men ved høy strøm eller lav temperatur er de veldig dårlige. Figur 4.3 viser forskjellen mellom alkaliske AA-cellere og litium jernsulfid AA celler ved romtemperatur og ved 0°C. Ved siden av høyere energiinnhold er litumbatteriene lettere og har betydelig bedre lagringsegenskaper. Avhengig av belastning kan de benyttes i meget kaldt klima. For kritiske anvendelser er litium jernsulfid batteriene en meget god investering.

Milliwatt-Hours Capacity at Cold/Room Temperature

Constant Power Discharge to 1.0 Volts at 0°C and 21°C



Figur 4.3 Sammenligning mellom Energizer L91Li/FeS₂ og Energizer alkaliske (Zn/MnO₂) AA celler. (IEC betegnelse LR6).

4.2 Sekundærbatterier

Sekundærbatterier vil i mange tilfelle være et både bedre og billigere alternativ enn primærbatterier. Nikkel/kadmium (NiCd) celler har gode lavtemperaturegenskaper, men lav energitetthet. Kadmium er nylig forbudt i småbatterier av miljøhensyn og vil etter hvert fases helt ut. Bly kan fortsatt benyttes, det er billig, men tungt. Nikkel/metallhydridceller (NiMH) vil vanligvis være en bedre løsning i mindre systemer. Vær oppmerksom på at det er store forskjeller i lavtemperaturytelse og i selvutlading for forskjellige NiMH batterier.

Noen lithium ion og litium ion polymer står i en særstilling når det gjelder energitetthet, lavtemperatur- og høystrømsegenskaper. F.eks. har en SAFT MP celle nesten samme kapasitet ved -20°C som ved +20°C (6,8Ah til ca 6,0Ah ved en belastning på C/5), men på grunn av lavere cellespenning under utladingen er reduksjonen i energi ca 10% større enn reduksjonen i kapasitet. Tilsvarende gode data har også andre fabrikanter av høystrømceller som f.eks. KOKAM og AGM, mens reduksjonen i energiinnhold ved -20°C er tildels stor for jernfosfatbaserte lithium ion celler.

Gitt kravene i tabell 4.1 er et lithium ion batteri i **2P2S** konfigurasjon sannsynligvis den beste løsningen. Selv etter aldring til 80% av nominell kapasitet vil et batteri bestående av f.eks. 4 MP176065 celler tilfredsstille kravene med god margin. Batteriet vil både være lettere og ta mindre plass enn primærbatteriet foreslått tidligere. Batterier basert på denne cellen benyttes i nyere norsk militært utstyr (f.eks. multirolleradio MRR og lett feltradio LFR). Databladet er vist i Appendiks A.

Sylinderiske lithium ion celler i 18650 format (18 mm i diameter og 65 mm høye) er cellen med størst produksjonsvolum i dag. De benyttes mange steder, f.eks. i bærbare PCer (se fig 3.4) og til elbil, f.eks. i form av blokker i en 20P12S konfigurasjon (48V / 50Ah) på grunn av cellenes relativt lave pris. Appendiks B gir datablad på en typisk 18650 celle.

5 Lagring

Batterier er ferskvare. De skal lagres tørt og ikke for varmt. For batterier med vandig elektrolytt har frysela gring vært en effektiv måte å forlenge lagringstiden. For større mengder lithiumbatterier bør man ha en egen bygning som lager. Både brannfarene og skadepotensalet til røkgassen tilsier at de ikke bør oppbevares sammen med annet utstyr. Lageret bør utstyres med rør for brannslukking slik at man kan slukke uten å måtte gå inn i bygningen. For å unngå vannskader skal rørsystemet være tomt for vann inntil det aktiveres. For eksempel medførte stikkflammer fra en brann i et tysk militært batterilager sviskader 40m unna døråpningen. (I lageret var det hovedsakelig lithium mangandioksid batterier). Forsøk på FFI har vist at splinter (i form av battericellekanner) kan ha tilstrekkelig hastighet til å penetrere 2 mm tykke aluminiumsplater.

6 Avhending

Etter at batteriet er utbrukt eller et ladbart batteri ikke lenger fungerer som det skal, må det avhendes. Uheldigvis er skrapverdien for lithium primær batterier negativ, men de utgjør heller ingen permanent miljøtrussel. Lokalt kan de dog gi skader i form av giftige og korrosive gasser (svoveldioksid, tonylklorid og sulfurylklorid batterier) og batterier med organisk elektrolytt utgjør en brannrisiko (f.eks. lithium ion, mangandioksid og jernsulfid batterier). Brenning i en dertil egnet ovn (stort antall små eksplosjoner) eller mekanisk destruksjon under vann gir sikker destruksjon for begge grupper.

Lithium ion batterier med kobolt- eller nikkeloksidskatoder ("PC batterier") har en positiv, men lav skrapverdi. De har en viss miljøtoksitet. Toksisiteten skyldes primært koboltforbindelser i katoden og lithiumheksafluorofosfat i elektrolytten. De nyere batteriene som er basert på jernfosfat eller manganokside, har negativ skrapverdi.

Det er sannsynlig at dette vil endre seg dersom etterspørselen av lithium øker vesentlig, f.eks. i forbindelse med øket bruk av elektriske biler.

Innsamling av batterier foregår i Norge ved AS Batteriretur. Se www.batteriretur.no

7 Dersom ulykken er ute...

Så burde man ha sett videoen "Lithium Batteries – A matter of safety". Denne kan lastes ned fra www ffi.no og www mil.no/multimedia/archive/00110/Lithium_Battery_Saf_110961a.wmv

7.1 Brann

Dersom en batteribrann oppstår, skal vann eller vannbasert skum benyttes som slukkemiddel. Dette gjelder uavhengig av batteritype. Hensikten er å kjøle ned batteriet så raskt som mulig. Røyken er sannsynligvis helseskadelig, så bruk åndedrettsvern. For større batteripakker eller batterier i trykkbeholdere er eksplosjoner sannsynlig. Evakuer til sikker avstand.

Etter at brannen er slukket, bør utstyr som har blitt eksponert mot røyken, vaskes med vann. Dette skyller bort adsorbert saltsyre og svovelsyre (fra litium tional- og sulfurylkloridbatterier) og flussyre fra litium ion og litium polymerbatterier. Dersom dette ikke gjøres, risikerer man at ting blir stående å korrodere (ruste/irre).

7.2 Ventilering / elektrolyttlekkasje

Ved ventilering / lekkasje skal batteriet tas ut og kastes i henhold til forskriftene. Vask utstyr som er blitt eksponert. Unngå hudkontakt og bruk hansker. Karbonatesterne som benyttes i litium ion og litiumpolymer lukter meget sterkt og karakteristisk (godt), men unngå berøring da flussyre (HF) dannes ved hydrolyse av fluorofosfat (LiPF_6). Skyll godt med vann om man har vært uheldig.

Utstyr som er eksponert for gass fra svoveldioksid-, tionalklorid- og sulfurylkloridbatterier må vaskes skikkelig for å unngå korrosjonsskader. (Det dannes et tynt lag av metallsalter og syre på overflaten av de fleste metaller som må fjernes). Slå av utstyret og ta ut batteriene slik at utstyret ikke er spenningsførende og vask det umiddelbart.

Natriumhydrogenkarbonat (NaHCO_3) er et universalpulver ved sør av elektrolytt fra litumbatterier uansett type.

Referanser

Linden D and Reddy T B (2002) Handbook of Batteries, third edition. McGraw-Hill. ISBN 0-07-135978-8.

Hasvold Ø, Forseth S, Johannessen T C, Lian T (2007): "Safety aspects of large lithium batteries". FFI-rapport 2007/01666 (Kan lastes ned fra www ffi.no)

Forseth S, Johannessen T C, Hasvold Ø (2006): "Oppvarming av litium- og litium- ionceller". FFI-rapport 2006/02358

Ø Hasvold, G Nilsson, R Day, N Størkersen (1984) "Noen sikkerhetsmessige effekter ved laveffekt lithiumthionylklorid batterier". FFI/NOTAT-84/4028

Mathiesen S (2008): "Valg av kraftforsyning til bærbart utstyr". Forsvarets laboratorietjeneste (FOLAT) EMC / Kraftforsyningslaboratorium. www mil no/flo/lhk

IEEE Standard for Rechargeable Batteries for Multi-Cell Mobile Computing Devices. **IEEE Std 1625 – 2008.**

S9310-AQ-SAF-010 TECHNICAL MANUAL FOR BATTERIES, NAVY LITHIUM SAFETY PROGRAM RESPONSIBILITIES AND PROCEDURES. NAVSEA 2004.

RECOMMENDATIONS ON THE TRANSPORT OF DANGEROUS GOODS, Manual of Tests and Criteria, ST/SG/AC.10/11/Rev.4 United Nations, New York and Geneva, 2003 (always look up the last revision)

www.batteriretur.no (her finnes også linker til ADR regler etc)

Appendix A

Rechargeable lithium-ion battery MP 176065 Integration™

High performance
Medium Prismatic cell

Saft always supplies MP cells
in assemblies or as customized
battery system constructions



Benefits

- A broad operating temperature range
- Extended autonomy and life for mobile systems
- Recommended for ruggedized designs
- Easy integration into compact and light systems
- Used in potentially explosive atmospheres
- Reliability and peace of mind
- Aluminium casing
- Very high energy density (375 Wh/l and 178 Wh/kg)
- Unrivalled low temperature performance

Key features

- Excellent charge recovery after long storage, even at high temperature
- Maintenance-free
- Long cycle life (over 70 % initial capacity after 600 cycles, C charge rate, C/2 rate 100 % DoD at 20°C)
- Restricted for transport (Class 9)
- Compliant with IEC 61960 standard
- Underwriters Laboratories (UL) Component Recognition (File Number MH 12609)

Main applications

- Mobile asset tracking
- Rack-mount telecom batteries
- Small UPS
- Future soldier equipment
- Portable radios
- Portable defibrillators
- Professional portable lighting
- Electric bikes and personal mobility

Electrical characteristics

Nominal voltage (1.4 A rate at 20°C)	3.75 V
Typical capacity 20°C (at 1.4 A 20°C 2.5 V cut-off)	6.8 Ah
Nominal energy	26 Wh

Mechanical characteristics (sleeved 100 % charged cell)

Thickness <i>(Thickness tends to increase with cycling, typically obtained after 600 cycles. Consult Saft) (At beginning of life 18.6 mm)</i>	20.3 mm
Width max	60.5 mm
Height max (including protection circuit)	70 mm
Typical weight (including protection circuit)	143 g
Lithium equivalent content	2.04 g
Volume	68 cm³

Operating conditions

Charge method	Constant Current/Constant Voltage
End charge voltage	4.20 +/- 0.05 V
Maximum recommended charge current**	7.0 A (~C rate)
Charge temperature range*	-20°C to +60°C
Charge time at 20°C	To be set as a function of the charge current: C rate → 2 to 3 h C/2 rate → 3 to 4 h C/5 rate → 6 to 7 h

Maximum continuous discharge current** 14 A (~2C rate)

Pulse discharge current at 20°C up to 30 A (~4C rate)

Discharge cut-off voltage 2.5 V

Discharge temperature range* -50°C to +60°C

* For optimized charging below 0°C, 60°C and discharging at -50°C, consult Saft.

** Electronic protection circuits within battery packs may limit the maximum charge/discharge current allowable. Consult Saft.



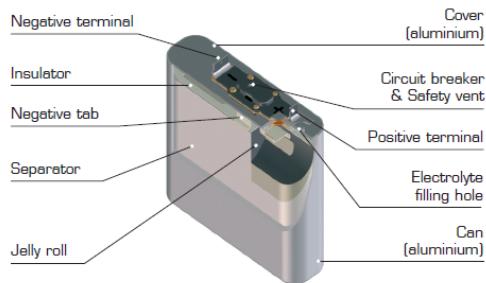
MP 176065 IntegrationTM

Battery assembly

In order to operate properly, individual Li-ion cells are mechanically and electrically integrated in battery assemblies specific to each application. The battery assembly incorporates electronics for performance, thermal and safety management.

Technology

- Graphite-based anode
- Lithium Cobalt oxide-based cathode
- Electrolyte: organic solvents
- Built-in redundant safety protections (*shutdown separator, circuit breaker, safety vent*)
- Batteries assembled from MP cells feature an electronic protection circuit



Built-in protection devices ensure safety in case of:

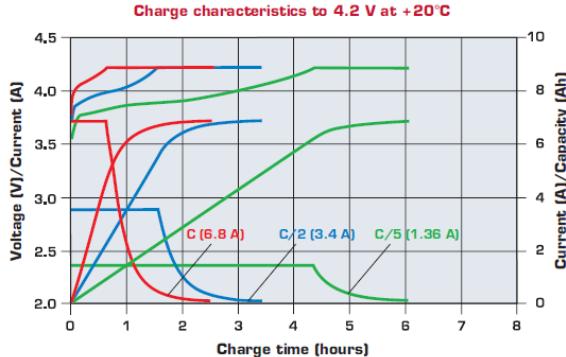
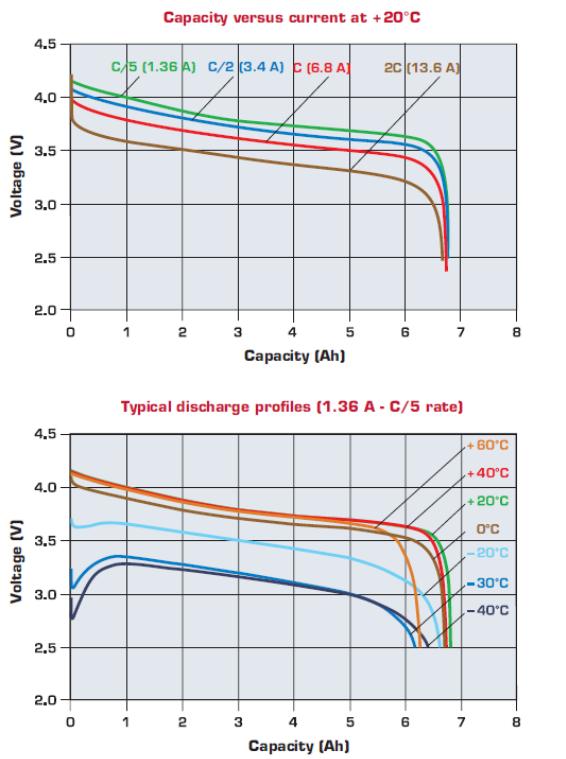
- Exposure to heat
- Exposure to direct sunlight for extended periods of time
- Short circuit
- Overcharge
- Overdischarge

When handling Saft MP batteries:

- Do not disassemble
- Do not remove the protection circuit
- Do not incinerate

Transportation and storage:

- Store in a dry place at a temperature preferably not exceeding 30°C
- For long-term storage, keep the battery within a 30 ± 15 % state of charge



Saft

Specialty Battery Group

12, rue Sadi Carnot
93170 Bagnolet - France
Tel.: +33 (0)1 49 93 19 18
Fax: +33 (0)1 49 93 19 69

313 Crescent Street
Valdese, NC 28690 - USA
Tel.: +1 (828) 874 41 11
Fax: +1 (828) 879 39 81

www.saftbatteries.com

Doc. N° 54049-2-0909

Information in this document is subject to change without notice and becomes contractual only after written confirmation by Saft.

Published by the Communications Department.

Photo credit: Saft.

Société anonyme au capital de 31 944 000 €
RCS Bobigny B 383 703 873

Produced by Arthur Associates Limited.



Appendix B



May. 2007

Cell Type UR18650F Specifications

Dimensions(Typ.) of Bare Cell
H
64.7 mm
D
18.05 mm
d
9.0 mm

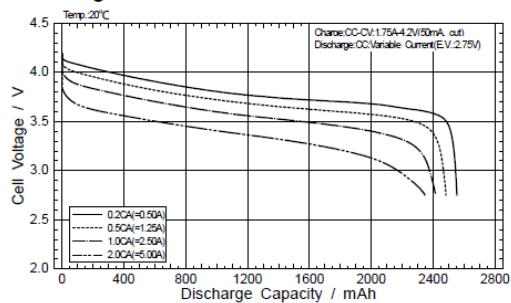
Nominal Capacity	Min.2500m Ah
Nominal Voltage	3.7V
Charging Method	Constant Current -Constant Voltage
Charging Voltage	4.2V
Charging Current	Std.1750mA
Charging Time	3hrs.
Ambient Temperature	Charge 0~+40°C Discharge -20~+60°C Storage -20~+50°C
Weight (Max.)	47.0g
Dimensions (Max.)	(D) 18.10mm (H) 64.80mm
Volumetric Energy Density	554Wh/l
Gravimetric Energy Density	196Wh/kg

Maximum size without tube

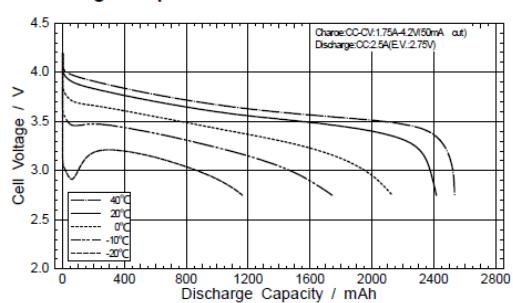
*When designing a battery pack, get the precise information on a cell battery drawing

Typical Characteristics

Discharge rate characteristics



Discharge temperature characteristics



Charge characteristics

