



Litiumbatterier, är de så farliga som vi tror ?



Petra Andersson
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

SP Fire Research



Sverige (ca 100 personer):

- Borås
- Lund, Västerås, Umeå,
Göteborg, Jönköping, Karlstad

Norge (ca 30 personer):

- Trondheim

1/1 2017 SP byter namn till RISE



Litiumbatterier, är de så farliga som vi tror?

Börjar med en film från engelska transportstyrelsen

<https://www.youtube.com/watch?v=dEWOYjSYBLI>

Litium batterier

Primär cell/batteri
Ej laddningsbar

Litium-metal batteri
(Litium batteri)



t.ex. knappceller
CR2032
Sitter i brandvarnare,
äldre kameror



Sekundär cell/batteri
Laddningsbar

Lithium-jon batteri
Li-jon batteri
Li-polymer batteri



Sitter i
kameror
laptops mm,
mm.

Primärceller – Litium metall

- Typiskt små batterier av knappcellstyp men finns även i form av cylinder
- Lång hållbarhetstid, t.ex. 10 år
- Sitter t.ex. i brandvarnare, kameror (främst äldre), väckarklockor
- Skulle tro att de är avtagande i konsument produkter som man har med sig, mer och mer går över till laddbart



Litium-jon, Litium Polymer batterier - laddningsbara

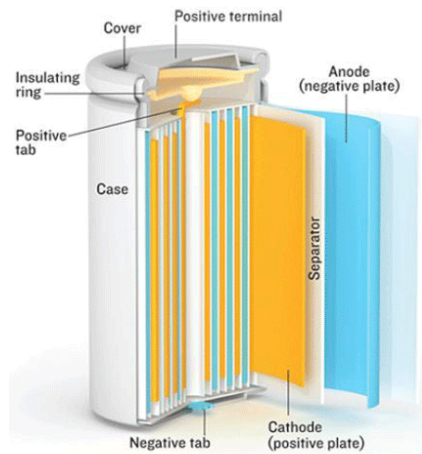
- Typiskt lite större batterier som finns i många olika format
- Laddas
- Sitter i telefoner, kameror, laptops, olika verktyg, leksaker, hoverboards, etc.
- Ökar i konsumentprodukter. Förr var t.ex. batterier i verktyg NiMH men är numera Li-jon
- Fokus i denna presentationen



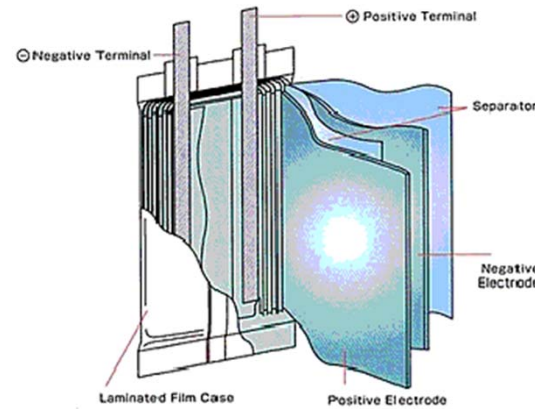
Li-jon celler/batteri – finns i olika format ”packaging”



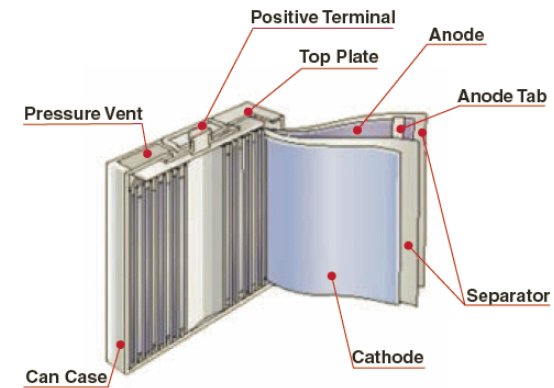
Cylindrical



Pouch



Prismatic hard / soft



Li-jon – ett familjenamn



Electrode	Formula	Abbreviation	Safety*
Li- Cathodes			
Cobalt	LiCoO_2	LCO	★
Cobalt-mix	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	NMC	★★★
	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ $x + y + z = 1$	NCA	
Manganese spinel	LiMn_2O_4	LMO	★★★
Iron phosphate	LiFePO_4	LFP	★★★★
Li- Anodes			
Carbon / Graphite	C	C	★★★
Titanate	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LTO	★★★★

* rough simplified comparison

Alla har de en brännbar elektrolyt som består av lösningsmedel och ett flourbaserat Li-jon salt

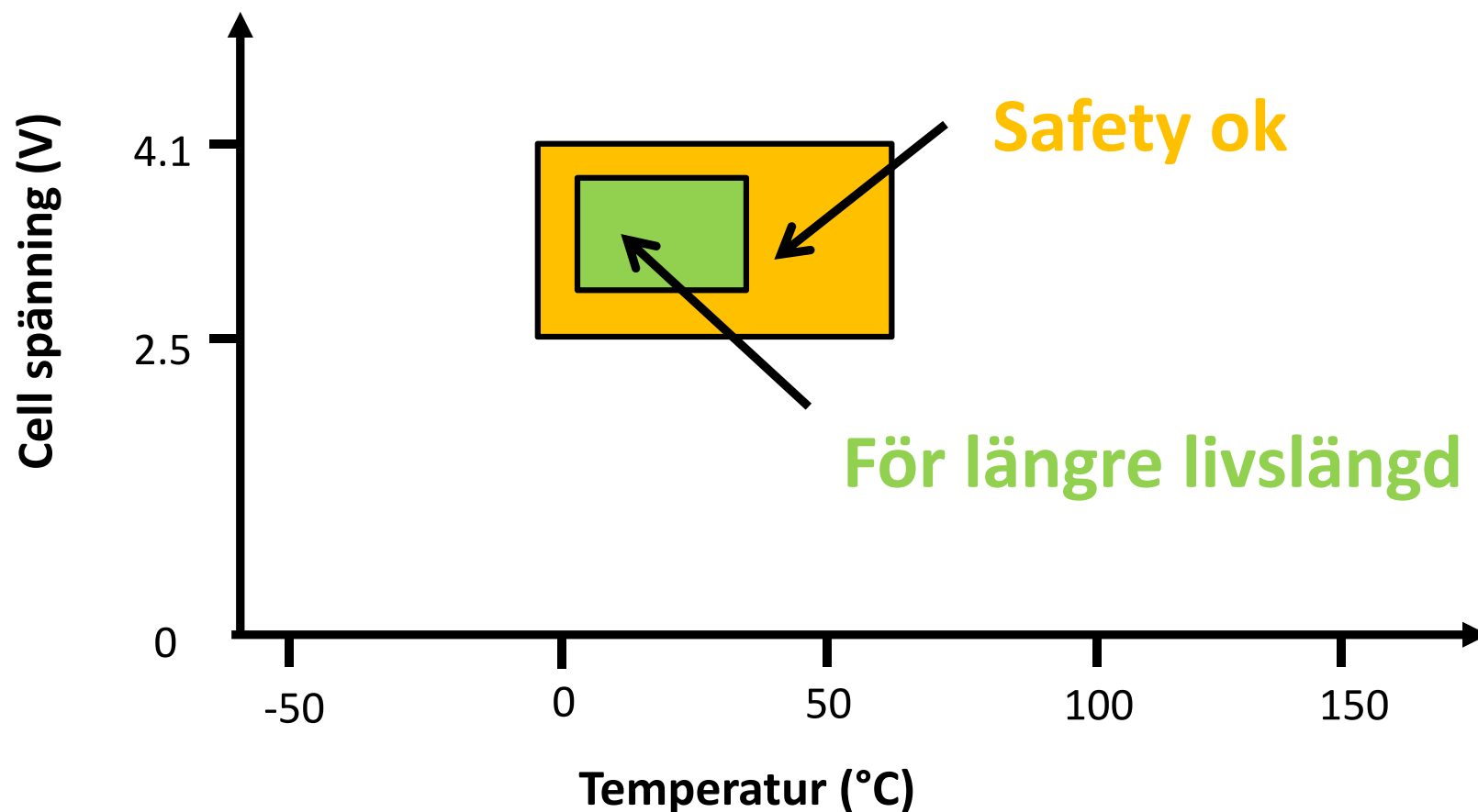


Exempel på ämnen som kan förekomma i elektrolyten

Solvent	Name	Kokpunkt °C
EC	Ethylene Carbonate	238
PC	Propylene Carbonate	242
DMC	Dimethyl Carbonate	90
EMC	Ethyl Methyl Carbonate	109
DEC	Diethyl Carbonate	126
DME	Dimethoxyethane	85



Är endast stabila inom ett visst område - exempel



Risker - Vad kan hända

- Sväller upp-
elektrolyten
kokar



- Släpper ut
elektrolyt
“Venting”



- Brand



- Ruptur /
Explosion



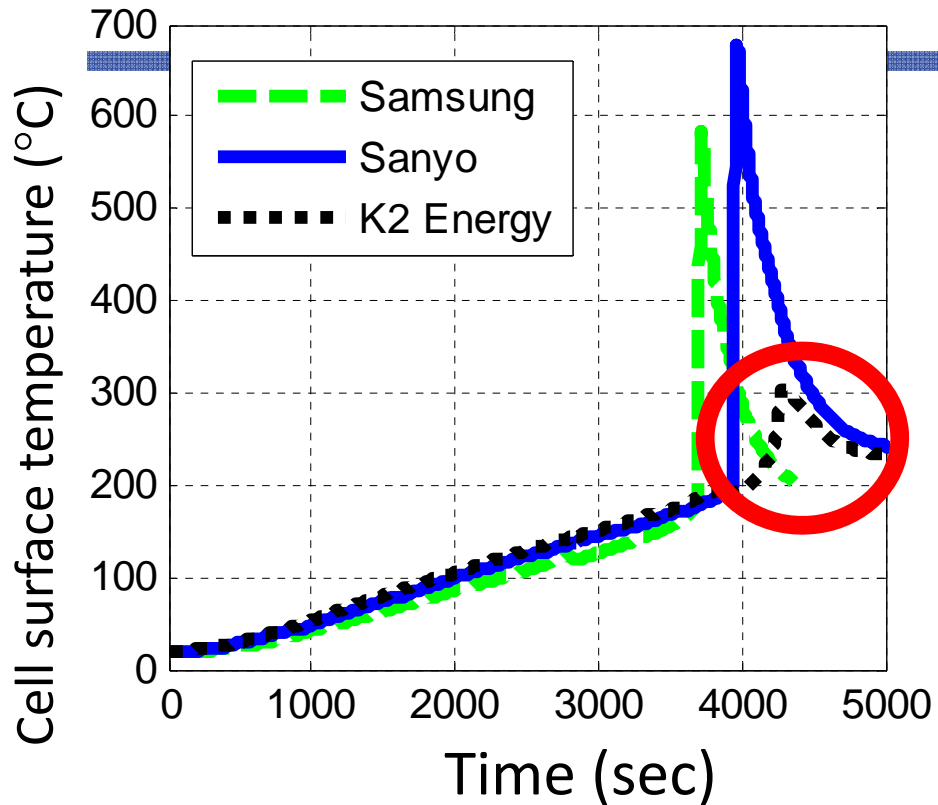
Li-ion Thermal runaway -- värmer sig själv utanför stabila fönstret



- Start, Definition – “därom tvista de lärde”
- Redan vid temperatur på $> ca 80\text{ °C}$ kan elektrolyten börja koka
- Sväller, eventuellt gas ut (brännbar gas). En vätska som kokar expanderar kraftigt, t.ex. vatten 1700 ggr, ger tryckökning i cellen
- SEI lagret bryts ner vid $\sim 120\text{ °C}$
- “Point of no return” $\sim 200\text{ °C}$
- Snabb temperatur ökning
- Exoterm reaktion – mer värme – eventuell brand



Exempel på Thermal runaway skapad mha uppvärmning i ugn



Iron-phosphate (LFP):

- Less reactive
- Lower temp.
- No fire

Säkerhet – Li jon

- Finns inget Li-jon batteri som är helt säkert
- Förutom fel pga extern påverkan finns alltid en viss sannolikhet för single cell failure, ~ ppm
- Olyckor och incidenter sker varje år





BATTERIES & BATTERY-POWERED DEVICES

Aviation Cargo and Passenger Baggage Incidents Involving Smoke, Fire, Extreme Heat or Explosion

As of January 15, 2016, 171 air/airport incidents involving batteries carried as cargo or baggage that have been recorded since March 20, 1991

Note: These are recent cargo and baggage incidents that the FAA is aware of. This should not be considered as a complete listing of all such incidents. The incident summaries included here are intended to be brief and objective. They do not represent all information the FAA has collected, nor do they include all investigative or enforcement actions taken. This list does not include three major aircraft accidents where lithium battery cargo shipments were implicated but not proven to be the source of the fire: An Asiana Airlines 747 near South Korea on July 28, 2011, a UPS 747 in Dubai, UAE on September 3, 2010 and a UPS DC-8 in Philadelphia, PA on February 7, 2006

Majoriteten av
dessa händelser
är Li-jon
batterier

Date	Source	Type of Battery	Device (if applicable)	Carrier	Aircraft Type (Passenger or Cargo)	Incident Summary
1/15/2016	Carrier	Lithium-ion	Laptop	Delta	Passenger	As DL flight 1961 from Minneapolis, MN-Atlanta, GA arrived at the gate in Atlanta, a flight attendant notified the captain that they had smoke in the cabin. The captain opened the cockpit door and confirmed heavy smoke in the cabin. The passengers were told to continue deplaning out of the boarding door. After a few minutes, the captain observed that the smoke had dissipated and he was informed that passengers had opened the over wing exits and were standing on the wings. The ramp personnel assisted several passengers off of the wings while other passengers returned to the cabin and exited the boarding door. During the deplaning, it was determined that a passenger bag in an overhead bin at row 13 was on fire. Flight attendants used a halon and a water fire extinguisher in the bin and the fire extinguished. Aircraft rescue and firefighting (ARFF) personnel arrived and



Date	Source	Type of Battery	Device (if applicable)	Carrier	Aircraft Type (Passenger or Cargo)	Incident Summary
12/27/2015	Carrier	Lithium-ion	E-cig (spare)	JetBlue	Passenger	A passenger's carry-on bag on a JetBlue flight departing San Juan, PR airport caught fire at the gate while boarding. The flight was deplaned and the fire was extinguished, no injuries or fatalities. Actual cause of fire was one of a total of two (2) 9 watt lithium ion batteries with unprotected terminals loosely placed within a small metal box that also contained an e-cigarette (vaporizer) and other non-hazardous items. It was apparent that the lithium ion battery experienced a thermal runaway
10/12/2015	Carrier	Lithium-ion	iPhone 6+ inserted into a GuestLogix XPDA-IP6	Alaska	Passenger	Alaska airlines flight 17 from Newark, NJ- Seattle, Washington diverted to Buffalo, NY when a Point of sale device/credit card reader, an iPhone 6+ inserted into a GuestLogix XPDA-IP6 ("sleeve") which is powered by a 3.7V 3100 mAh (11.507 Wh) li-ion battery overheated and began to burn. Flight attendant extinguished it with a fire extinguisher.
10/12/2015	Carrier/TSA Report	Lithium-ion	E-cig	Delta	Passenger	DL flight 304, from Montego Bay, Jamaica to Atlanta, GA received a cargo fire warning as it was preparing for takeoff. The flight crew aborted takeoff and activated the cargo compartment fire suppression system and evacuated passengers via emergency slides. 7 bags were found to have fire damage, one bag contained an e-cigarette which overheated and caused the burning.
9/28/2015	Carrier	Lithium-ion	E-cig	Mesa	Passenger	Mesa flight 5092, from Washington Dulles-Greenville Spartanburg, SC, declared an emergency at the gate due to smoke in the cabin. Passengers evacuated at gate. Fire department extinguished a passenger carry-on bag. It contained jewelry, a kindle, numerous battery chargers and 1 lithium-ion battery for an e-cig. Battery was burnt beyond recognition.
9/24/2015	Carrier	Lithium-ion	Powerpack	United	Passenger	United flight 925 from London Heathrow – Washington Dulles, VA, the passenger in seat 29K had a Battery Pack incident in flight. A 5600mAh battery pack overheated and began to emit smoke, but there was no fire. The device was placed in water and cooled, no injury or damage were

34 Li-jon i transport
Li-metall i 1 i transport

8 Li-jon i incheckat bagage
24 Li-jon carry on

17 Li-metall, varav 9 i incheckat bagage, 8 i carry on



Batterier som ska transporteras testas enligt UN 38.3

- Test T1 Altitude
 - Batterierna lagras vid 11.6 kPa eller mindre i sex timmar vid $20 \pm 5^\circ\text{C}$
 - Krav: inget läckage, venting, ruptur eller brand. Cellspänningen får inte heller ha minskat mer än 10%

- Test T2 Temperatur
 - Lagras vid $72 \pm 2^\circ\text{C}$ i 6 (eller 12) timmar följt av 6 (eller 12) timmar i $-40 \pm 2^\circ\text{C}$
 - Repetera 10 ggr
 - Lagra i $20 \pm 5^\circ\text{C}$ i 24 timmar
 - Krav: inget läckage, venting, ruptur eller brand. Cellspänningen får inte heller ha minskat mer än 10%



Batterier som ska transporteras testas enligt UN 38.3

- Test T3 Vibration
 - Vibrationsbänk, lite olika vibration för batterier under 12 kg mot de över 12 kg
 - Krav: inget läckage, venting, ruptur eller brand. Cellspänningen får inte heller ha minskat mer än 10%
- Test T4 Stöt/Shock
 - Krav: inget läckage, venting, ruptur eller brand. Cellspänningen får inte heller ha minskat mer än 10%
- Test T5 Extern kortslutning
 - Utförs vid ytttemperaturen 55°C
 - Krav ytttemperaturen får inte överstiga 170°C, ingen ruptur eller brand inom 6 timmar efter test



Batterier som ska transporteras testas enligt UN 38.3

- Test T6 Crush
 - Tryck ihop cellen tills antingen 13 kN, cellspänningen går ner eller cellen har deformerats med 50%
 - Krav: yttemperaturen får inte överstiga 170°C, ingen ruptur eller brand inom 6 timmar efter test

- Test T7 Överladdning
 - Ladda med dubbla laddströmmen
 - Krav: ingen ruptur eller brand inom 7 dagar.

- Test T8 Forced discharge (tvingad urladdning)
 - Krav: ingen ruptur eller brand inom 7 dagar.



Batterier som ska transporteras testas enligt UN 38.3

- Räcker inte dessa tester?
- Möjliga "luckor"
 - Testen görs utan last dvs batteriet används inte medan det utsätts för t.ex. altitude
 - Det är endast en påverkan i taget dvs inte altitude och temperatur samtidigt
 - 170°C kriteriat, farligt nära thermal runaway och kokpunkten för Li-jon batterier kan vara lägre än så. Dessutom 170 på ytan innebär sannolikt högre temperatur inne i cellen
 - Testens utförande, t.ex. dubbla laddströmmen, en del batterier har skydd mot t.ex. för höga strömmar, det kan vara att det är farligare att köra med endast lite större ström
 - Väntar inte särskilt länge efter en del test, endast 6 timmar, jfr t.ex. Chevrolet Volt som händer efter 3 veckor
 - Transporttest, inte användningstest (ingen last, ej åldrade och "wear and tear" som när passagerare har dem med sig)
 - Inget krav på accrediterat lab, egentest tillåtna



Finns det några tecken att något ska hända?

- Ser batteriet skadat ut på utsidan är risken större än om det är oskadat
- Blir det varmt kan det vara en varningssignal
- Risken är större vid laddning eller stort kraftuttag, blir lättare varmt då, mindre vid avstängt
- Om batteriet utsätts för mekanisk påverkan, t.ex. kommer i kläm
- Om batteriet sväller upp eller börjar ge ifrån sig gaser
- Kortslutning kan orsaka skada



Vad kan man göra om något händer

- Farorna:
 - Batteriet ger ifrån sig mycket värme även utan brand vid thermal runaway och det sprider sig lätt till nästa cell (en laptop har t.ex. i regel 6 celler)
 - Elektrolyten är brännbar, det är ett kolväte, i gasfas är det som t.ex. gasol, i vätskefas som t.ex. bensin
 - Gaserna som avges är giftiga. Framförallt bildas vätefluorid, HF

Exempel 2 full-laddade laptops batteri utsätts för en extern brand

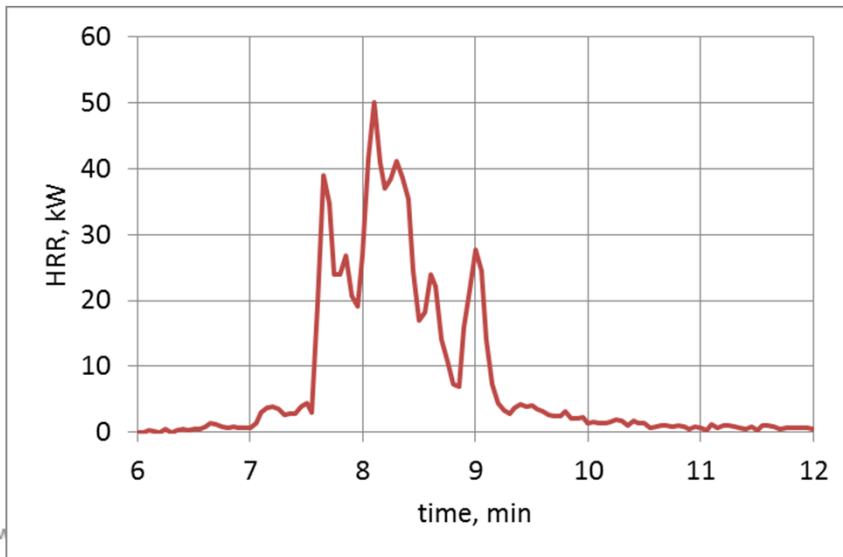


Endast
brännaren



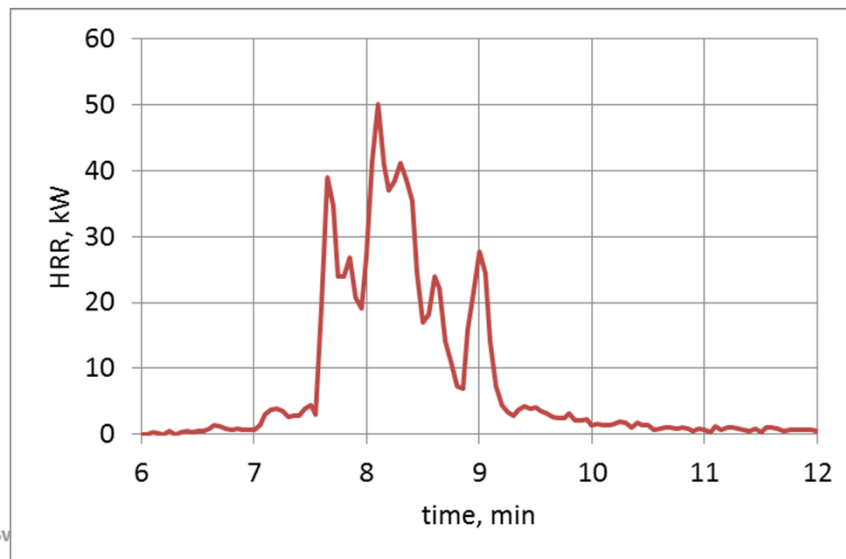
Batteri på
plats

Effekt från
batteri
(brännare
bortdraget)



Brännarstart
5 min

Exempel 2 full-laddade laptops batteri utsätts för en extern brand



Effekt från batteri (brännare bortdraget)

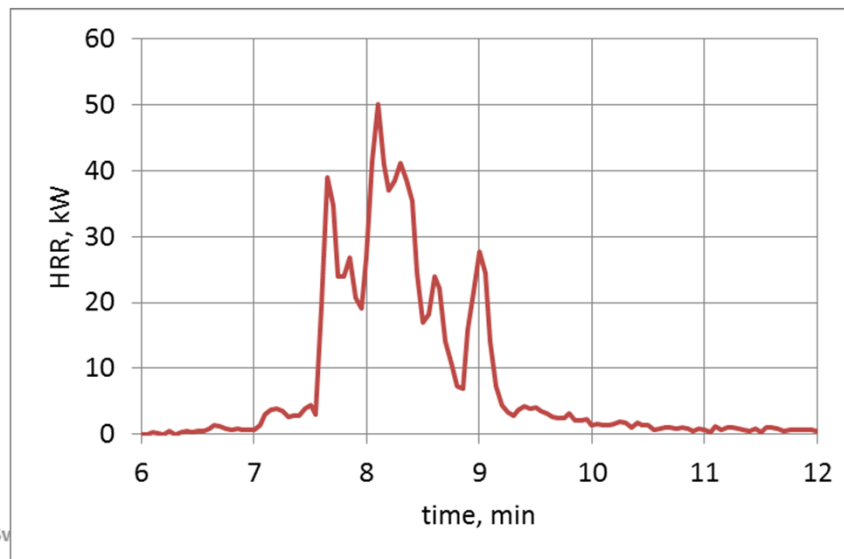
Brännarstart 5 min

Exempel 2 full-laddade laptops batteri utsätts för en extern brand



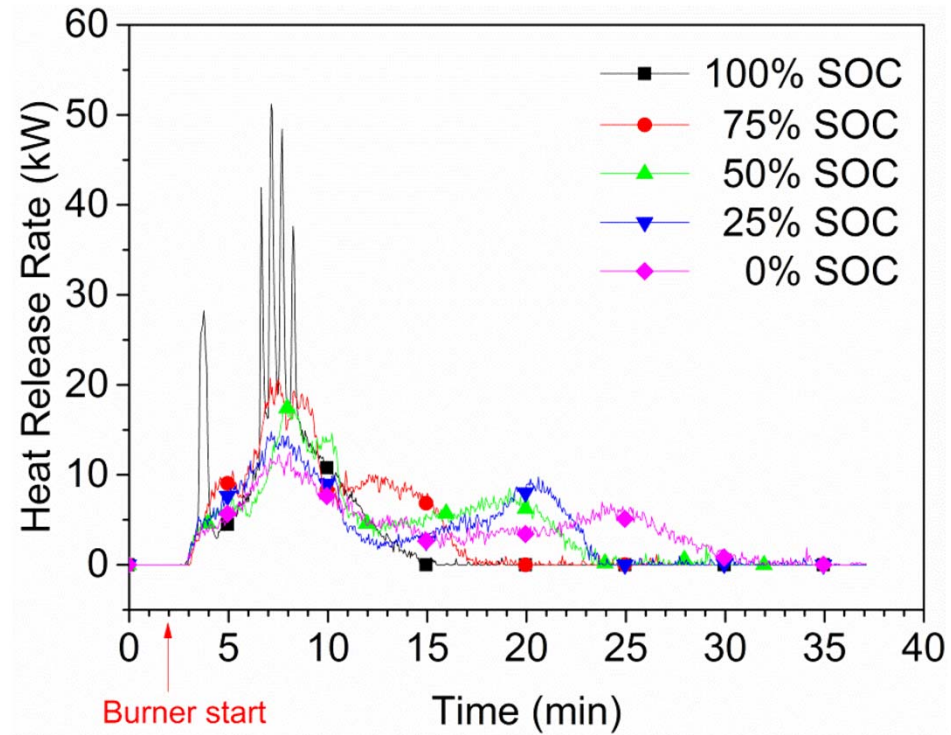
Effekt från
batteri
(brännare
bortdraget)

Brännarstart
5 min



Mätte 2 g HF vid detta försöket, vilket motsvarar IDLH nivån för HF i 40 m³ stort utrymme per laptop i detta fallet om det är stängt utrymme utan ventilation.

Andra batteri/produkter kan ge mer eller mindre HF



Hur häftig branden är beror på laddstatus (SOC),
häftigast vid 100% laddat



Vad kan man göra om något händer?

- Få bort folk som visades på filmen
- När man närmar sig är det viktigt med skyddsutrustning, både mask för att skydda mot gaserna och värme/stänkskydd, helst långärmat, det kan spruta och skvätta
- Halonsläckaren kan släcka gasflammorna ytterst temporärt men kyler inte thermal runaway
- För att kyla behövs vatten (eller vätska), ganska mycket vätska. Bästa är att få ner det i ett bad
- Att lägga datorn/paddan i en brandpåse förhindrar inte att hela datorn/paddan brinner upp och de giftiga gaserna kommer antagligen att komma ut.



Vad kan man göra om något händer?

- Få bort folk som visades på filmen
- När man närmar sig är det viktigt med skyddsutrustning, både mask för att skydda mot gaserna och värme/stänkskydd, helst långärmat, det kan spruta och skvätta
- Halonsläckaren kan släcka gasflammorna ytterst temporärt men kyler inte thermal runaway
- För att kyla behövs vatten Inte säkert att det är lika lämpligt med vatten på Li metall batteri



Vad/hur kan man informera passagerarna i förebyggande syfte?

- Sprid info om vilken risk batterierna utgör innan de är passagerare
- T.ex.
 - Batterier i incheckat bagage
 - De incidenter/olyckor som har hänt
- På planet:
 - Be folk att vara observanta på sina grejor, se upp så de inte kommer i kläm etc.
 - Om något blir varmt, stäng av det, plocka ur batteriet om möjligt, tillkalla personal och lägg i en skål t.ex.
 - Samma om något börjar svälla eller gasa



Vad kan man informera flygfraktsparter om?

- Sprid info om vilken risk batterierna utgör
- Var uppmärksamma på ”odeklarerade” batterier
- Berätta att förpackningen är mycket viktig, batterier får inte ligga oskyddade. Poler måste vara skyddade. Batterierna/förpackningarna får inte tappas etc. Vid minsta skada på förpackningen ska de inte tas med
- Informera om att de släcksystem som finns ombord inte släcker en batteribrand

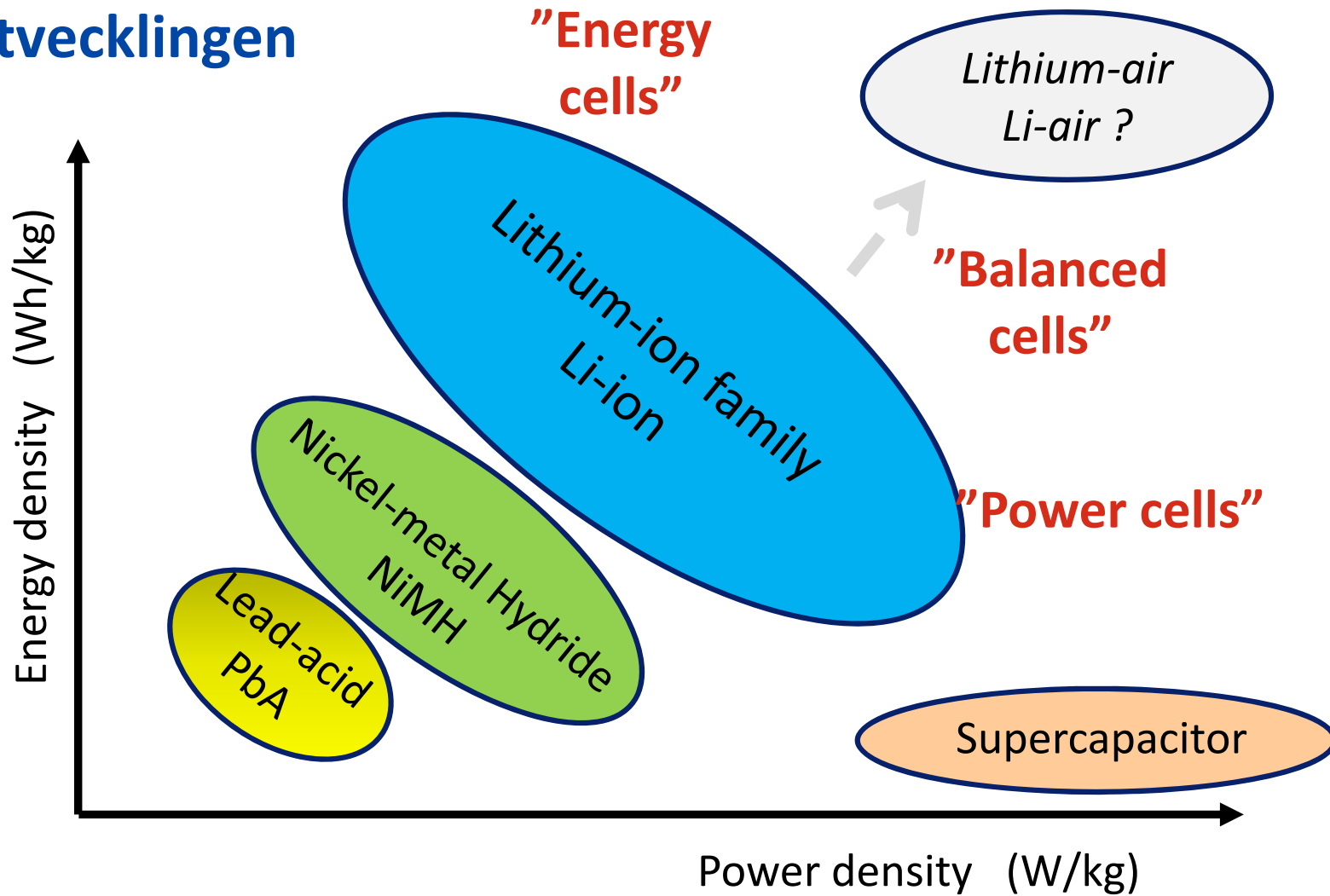


Fokus här har varit på Li-jon batterier

- Li-jon är de som har orsakat mest problem och användningen av dem ökar
- Li-jon batterierna är också i regel något större och kan därigenom orsaka större skada
- Dock:
- Li-metall batterier innehåller väldigt mycket energi i förhållande till sin storlek och är mer svårsläckta än Li-jon



Utvecklingen





Utvecklingen

- Förhoppningsvis säkrare batterier
- ...Men pengarna styr
 - Galaxy
 - Hover boards



Tack!

De försök som visas i presentationen har bekostats av Energimyndigheten genom FFI programmet och Brandforsk