

Lityum İyon Bataryaları İçin Güvenlik Riskleri ve Çözüm Önerileri

Safety Risks and Solution Recommendations for Lithium Ion Batteries

Murat Buldu*¹, Serdar Altın², Fatih Bulut²

¹ Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Doktora Programı, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

² Fizik Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada lityum iyon bataryalarda gerçekleşen arıza türleri ve nedenleri incelenerek olumsuz koşulları ortadan kaldıracak veya etkilerini azaltacak çözüm önerileri sunulmuştur. Buna göre bataryanın harici arızaları mekanik, elektriksel ve termal olarak kategorize edilerek bu arızaların birbiriyle olan ilişkileri üzerinde durulmuştur. Daha sonra arızaların büyüyen oluşumuna sebep olduğu termal kaçak durumu ve bu durumun sonuçları incelenmiştir. Yine raporlanan batarya kaynaklı elektrikli araç kazalarının verileri ışığında arızaların tehlike boyutları ele alınmıştır. Ayrıca bu arızalara karşı geliştirilen yeni nesil önleyici tedbirlerin literatürdeki son haline değinilmiştir

Anahtar Kelimeler: Lityum iyon, batarya, elektrikli araç, termal kaçak

ABSTRACT

In this study, the types and causes of failures in lithium-ion batteries are examined and solution suggestions are presented to eliminate the negative conditions or reduce their effects. Accordingly, external faults of the battery are categorized as mechanical, electrical and thermal, and the relationships between these faults are emphasized. Then, the thermal runaway situation that the faults cause to grow and the consequences of this situation were examined. Again, in the light of the reported data on battery-related electric vehicle accidents, the danger dimensions of the malfunctions are discussed. In addition, the latest version of the new generation preventive measures developed against these malfunctions in the literature is mentioned.

Keywords: Lithium ion, battery, electric vehicle, thermal runaway

Başvuru: 07.07.2024 Son Revizyon: 03.09.2023 Kabul: 02.10.2024

Doi: 10.51764/smutgd.1511977

1*Sorumlu yazar: İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Malatya, Türkiye; E-mail: muratbuldu44@gmail.com; ORCID: 0009-0004-8005-1007

2 E-mail serdar.altin@inonu.edu.tr; ORCID: 0000-0002-4590-907X

3 E-mail: fatih.bulut@inonu.edu.tr; ORCID: :0000-0001-6603-2468

1. GİRİŞ

Günümüzde otomotiv sektörü; içten yanmalı ve fosil yakıtla çalışan motorların yerine elektrikli araçlar ve sıfır emisyonlu araçların kullanılmasını popüler hale getirerek çevresel negatif etkileri ve fosil yakıtlardaki kaynak sorunundan etkilenme problemlerini çözmeye çalışmaktadır (Tran vd.,2021;Cunanan vd.,2021) . Bu yönde yapılan çalışmalarda mevcut durumda elektrikli araç yapılarını Lityum-iyon batarya (LİB) yapıları oluşturmaktadır. Bunun nedeni çevrim sayısındaki uzun ömür, kendiliğinden deşarj olma durumunun düşük oranı, hafifliği, hızlı şarj yetenekleri ve geniş sıcaklık çalışma aralığı gibi yapısal özelliklerdir (Sun vd.,2020;Pfrang vd.,2017). Tüm bu sebepler ile ortaya koyulan son verilerde LİB sistemlerini bataryalı elektrikli cihazlar ve hibrit elektrikli araçların popüleritesinin Avrupa, Amerika ve Çin piyasasında önemli ölçüde artmaktadır (Spotnitz ve Franklin.,2003;Bandhauer vd.,2011).

Otomotiv sektörünün kronolojik olarak ilk ciddi LİB teknolojisiyle ilgili gelişmelerinden birisi Çin’de taksi olarak kullanılan BYD e6 serisinin bataryalarıdır. Bu seri yapısında Lityum demir fosfat (LiFePO_4) kompozisyonunu kullanmıştır (Wang vd.,2006). İlerleyen süreçlerde bataryalar farklı kompozisyonların varyasyonlarıyla otomotiv sektöründe yer bulduğu görülmektedir. Mevcut elektrikli araçlar içerisinde NMC 111, NMC 333, NMC 523, NMC 622, NMC 811 ve NCA katot malzemelerinden oluşan batarya sistemleri tercih edilmektedir (Pedro L. -2020). Burada isimlendirme $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ katot malzemesinde NMC genel ismi diğer üç rakam ise Ni, Mn ve Co oranlarını göstermektedir. Örnek olarak NMC 622, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ kompozisyonunu temsil etmektedir.

Lityum iyon bataryalar fosil yakıtlara alternatif olma yolunda ilerlerken batarya arızaları bu sektör için aşılması gereken önemli bir sorun haline geldi. Bu bağlamda yapılan çalışmalarda EV Fire Safe verilerine göre 2010 ile 2024 Haziran ayı dönemlerinde 511 raporlanmış elektrikli araç batarya yangını gözlenmiştir (EV Fire Battery Data 2024).

Bu çalışma kapsamında lityum iyon bataryalarının arıza türlerini harici arızalar ve batarya kazaları olarak iki ana başlıkta ele alarak bu arızaların birbirleriyle olan tetikleyici ilişkilerini ve bu arızalara dair çözüm önerilerini inceleyeceğiz. Buna göre harici arızalar; bataryanın dışarıdan yaşadığı fiziksel arızalardır ki bunları mekanik, termal ve elektriksel arızalar olarak nitelendirebiliriz. Bunun yanında harici arızalardan veya batarya içi koşullardan kaynaklanan batarya kazaları söz konusudur. Bu kazalar Şekil 1 içerisinde şema haline getirilmiştir.



Şekil 1. Termal kaçak sürecine giren lityum iyon batarya arızasının aşamalarının detaylı şematik hali

Şekil 1 ile batarya arızalarının aşamalarını ve bu aşamaların birbirleriyle olan ilişkilerini görmekteyiz. Buna göre mekanik arızalar sonucunda ortaya elektriksel ve termal arızalar çıkar ki bunun sonucunda patlama ve yanma gibi ciddi sonuçların olduğu termal kaçak durumu ortaya çıkabilmektedir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Mekanik Arızalar

Mekanik arızalar bataryanın dışarıdan aldığı darbelerin sonucunda ortaya çıkar. Genellikle araç çarpışmaları ile ortaya çıkan bu arızalar sonucunda bataryada deformasyon, ezilme ve delinme gibi durumlar oluşur.

2.1.1 Çarpışma ve Ezilme

Araç çarpışmaları esnasında batarya deformasyonlarına oldukça sık rastlanır. Bu esnada elektrikli araçtaki batarya paketinin yerleşimi, batarya paketinin çarpışma karşısındaki davranışını etkiler (Zhang vd.,2017) Batarya paketinin deformasyonu tehlikeli sonuçlara yol açabilir. Bu sonuçların ilki membran yırtılır ve dahili kısa devre (ISC) meydana gelir ikincisi ise yanıcı elektrolit sızar ve potansiyel olarak yangına neden olur.

Batarya paketinin ezilme davranışının incelenmesi için birçok araştırma malzeme düzeyinden hücre düzeyine ve paket düzeyine kadar çok ölçekli yapılmalıdır. Buna göre hücrelerin ezilmelerine dair mekanik testler tasarlanarak çalışmalar yapıldı (Sahraei vd.,2012; Greve ve Fehrenbach,2012; Lai vd.,2014; Ali vd.,2015; Sahraei vd.,2014; Xia vd.,2014).

2.1.2 Penetrasyon

Penetrasyon, araç çarpışması sırasında meydana gelebilecek diğer bir yaygın olaydır. Buna göre çivi penetrasyonunun bataryada oluşturduğu tahribat bataryayı elektrikselsel ve termal arıza sürecine sürükler. Ezilme koşullarıyla karşılaştırıldığında şiddetli ISC, delme başladığında anında tetiklenebilir. Böyle bir durumda mekanik tahribat ve elektrikselsel kısa devre aynı anda meydana gelir ve bu basit mekanik veya elektrikselsel kötüye kullanımdan daha şiddetli sonuçları olabilmektedir. Bu olumsuz durumlardan dolayı çivi penetrasyonuna dair araştırmalar ve testler literatürde geniş bir şekilde yer almaktadır.

Bu yönde yapılan araştırmalarda penetrasyonun neden olduğu ISC'nin boşalma hızını araştırılmış ve 60 saniye içerisinde %70'e kadar enerjinin yoğun bir şekilde salındığını ve bunun da kayda değer sıcaklık artışına yol açtığı görülmüştür (Maleki ve Howard.,2009). Penetrasyon sırasındaki termal tehlike çivinin konumundan etkilenebilir. Isı dağılımının yetersiz olduğu elektrotun kenarından nüfuz edilmesi daha tehlikeli olacaktır.

Ayrıca Comsol Multiphysics® programı kullanarak prizmatik bir hücrenin nüfuz etme süreci üzerine bir 2 boyutlu model oluşturulmuştur (Zavalis vd.,2012). Yapılan çalışmada lityum iyonlarının elektrolit içinde kütle taşınmasının, tepe akımını ve dolayısıyla maksimum sıcaklık artışını sınırlayan en kritik özellik olduğunu göstermişlerdir. Penetrasyon sırasında iki akım yolu vardır: birinci yol çividen veya ISC'den geçen akım iken ikinci yol elektrotlardan geçen akım veya harici kısa devre olarak verilebilir. Simülasyon sonuçları, 2 numaralı güzergahtan geçen akımın, geçiş esnasında toplam akımın yaklaşık %75'ini oluşturduğunu göstermiştir.

2.2. Elektrikselsel Arızalar

2.2.1 Harici Kısa Devre

Harici kısa devre, aşırı şarj ve aşırı deşarj, elektrik arızasının yaygın koşullarından biridir. Pilin harici kısa devresi, voltaj farkı olan elektrotların iletkenlerle bağlanmasıyla meydana gelir. Genellikle pilin deformasyonu, suya batması, iletkenin yaşlanması, yanlış kullanım ve uzun süre şarj edilmesi vb. nedenlerden kaynaklanır. Harici bir kısa devre sırasında batarya hızlı deşarj durumundadır ve deşarj akımı normal durumdan çok daha büyük olabilir. Penetrasyonla karşılaştırıldığında, genellikle harici kısa devresinde açığa çıkan ısı hücre sıcaklığında önemli bir artış oluşturmaz.

LCO katot ve anodu grafit olan bir lityum iyon pilin harici kısa devre davranışı ile ilgili yapılan araştırmada kısa devre esnasında bir gazın üretildiğini göstermiştir (Leising vd.,2001). Termal kaçak mekanizmasının harici kısa devreden kaynaklandığı ve yine aşırı sıcaklığında kısa devre sırasında oluşan ohmik ısıdan kaynaklandığını göstermişlerdir (Spotnitz ve Franklin, 2003). Harici kısa devre, en yüksek akımın lityum iyonun kütle aktarım hızıyla sınırlı olduğu hızlı bir deşarj işlemine benzediği gözlemlenmiştir.

Bu bağlamda harici kısa devreden kaynaklanan tehlikenin koruyucu elektronik cihazlarla azaltılabileceğini söyleyebiliriz. Koruyucu cihazların temel rolü, yüksek akım kısa devresinde devreyi kesmektir. Sigortalar, harici kısa devreyi engellemek için en etkili çözümdür (Kitoh ve Nemoto,1999). Pozitif termal katsayılı (PTC) cihazlar da sıcaklık anormal şekilde yükseldiğinde devreyi kesebilme özelliğine sahiptir (Smith vd.,2010). Manyetik anahtarlar, bimetalik termostatlar da harici kısa devre sırasındaki tehlikeyi önlemek için alternatiflerdir (Balakrishnan vd.,2006).

2.2.2 Aşırı Şarj

Aşırı şarj durumu bataryanın tasarlandığı kapasitesi dolduktan sonra hücrenin elektrik akımına zorlanmasıdır (Zhang vd.,2012). Aşırı şarjdan kaynaklanan termal kaçak, diğer kötüye kullanım koşullarından daha sert olabilir çünkü aşırı şarj sırasında batarya içerisinde aşırı enerji depolanır. Batarya yönetim sisteminin (BMS) üst voltaj sınırından önce şarj işlemi durduramaması, aşırı şarjın kötüye kullanılmasının olağan nedenidir. Pil paketindeki tutarsızlık, en yüksek gerilime sahip hücrenin ilk aşırı şarj edilen hücre olduğunu ve ardından diğerlerinin geldiğini göstermiştir.

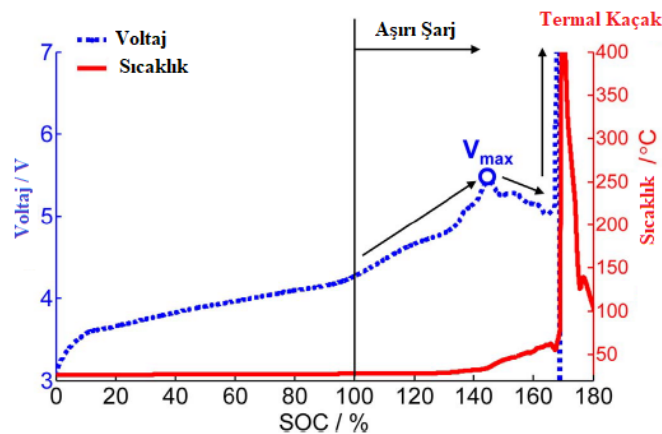
Aşırı şarj sırasında ısı ve gaz üretimi meydana gelmektedir. Isı üretimi ohmik ısı ve yan reaksiyonlardan gelir. Aşırı şarj nedenlerini ele alan çalışmada üretilen ısı miktarının şarj akımıyla pozitif bir korelasyona sahip olduğunu gözlemleyerek aşırı şarj sırasında ohmik ısının önemli bir ısı kaynağı olduğunu gösterilmiştir. (Saito vd.,2001).

Yapılan çalışmalar aşırı şarjın neden olduğu yan reaksiyonların mekanizmalarını açıkça ortaya koymaktadır (Wen vd.,2012; Lin vd.,2013). Buna göre ilk olarak batarya sistemi içerisinde aşırı lityum araya girmesi nedeniyle anot yüzeyinde lityum dendrit büyümesi hızlanır. Lityum dendrit büyümesinin başlangıcı, katot ve anodun stokiometrik oranından etkilenir. Ardından lityumun aşırı de-interkalasyonu, ısı üretimi ve oksijen salınımıyla (NCA katodu için oksijen salınımı) katot yapısının çökmesine yol açar. Oksijenin salınması, büyük gazlar üreten elektrolitin ayrışması hızlanır. İç basıncın artması nedeniyle hücrenin hava ile temas etme ihtimali artar. Hücre içindeki aktif maddelerin havayla teması, havalandırma sonrasında daha şiddetli ısı oluşumuna neden olabilir.

Aşırı şarj durumuna ait negatif koşulların incelenmesi yönünde yapılan çalışmalarda testlerde yüksek akımlarda bataryanın patladığı ve düşük akım değerlerinde ise bataryanın şiştiği sonucuna ulaşılmıştır. Bir pil hücrenin aşırı şarjı, herhangi bir hücrenin voltajı iyi izlenmediği zaman meydana gelebilir. Gerilim izlemede küçük bir sapma olması durumunda hücre, pratik çalışma sırasında bir miktar aşırı şarj edilebilir. Hafif bir aşırı şarj doğrudan termal kaçağa değil, kapasite bozulmasına yol açar. Bu durumu açıklayıcı olan bir çalışma içerisinde NCM+LMO kompozit katotlu hücrenin bir kez %120'den daha düşük bir şarj durumuna (SOC) aşırı şarj edilmesi durumunda belirgin bir kapasite kaybının meydana gelmediğini, ancak hücre %130'a veya %130'a kadar aşırı şarj edildiğinde önemli kapasite kaybı oluştuğunu gözlemlenmiştir (Ouyang vd.,2015).

Aşırı şarj koruması, voltaj regülasyonu ve malzeme modifikasyonu ile sağlanabilir. Şekil 2 NCM+LMO/Grafit elektrotlara sahip bir hücrenin aşırı şarj profilini göstermektedir. Tepe voltajı 5,4 V'ta bulunur, ardından voltaj düşer ve ardından aşırı şarjın neden olduğu termal kaçak ortaya çıkar. Lityum iyon hücrenin voltajını düzenlemek için BMS'de ayarlanan voltaj limiti, güvenli korumayı sağlaması için tepe voltajından daha düşük olmalıdır. Malzeme modifikasyonu aynı zamanda aşırı şarjdan kaynaklanan tehlikenin önlenmesinde de etkilidir. Örneğin katot kaplama, pil hücrenin aşırı şarj önleme davranışını geliştirebilir (Li vd.,2006; Cho vd.,2003). Hücreye yüklenen aşırı enerjiyi tüketebilen kimyasal reaksiyonlar, aşırı şarjı etkili bir şekilde engelleyebilir. Son zamanlardaki çalışmalar redoks reaksiyonlarının aşırı şarj ile mücadelede önemli rol oynadığını göstermektedir (Chen vd.,2009, Lamb vd.,2014).

Aşırı voltajda elektrik izolasyon durumundan iletken duruma dönüşebilen ve böylece aşırı şarj akımını ISC ile yönlendirebilen potansiyele duyarlı bir membran durumun yan etkilerini azaltabilir (Xiao vd.,2005). Akım geçişine yönelik kısa devre, aşırı şarj sırasında dahili basınç artışıyla etkinleştirilebilen mekanik bir anahtarla da gerçekleştirilebilir.



Şekil 2. Ticari bir lityum iyon pil için aşırı şarjın tetiklediği termal kaçak sonuçları (Ouyang vd.,2015).

2.2.3 Aşırı Deşarj

Aşırı deşarj başka bir olası elektriksel kötüye kullanım durumudur. Genel olarak pil takımı içindeki hücreler arasında voltaj tutarsızlığı kaçınılmazdır. Bu nedenle, BMS herhangi bir hücrenin voltajını izleyemediğinde, en düşük voltaja sahip hücre aşırı deşarj olacaktır.

Bataryanın açık devre gerilimi kesme geriliminin altına boşaltıldığında aşırı deşarj meydana gelir ve akü yönetim sisteminin arızalanması da aşırı deşarjın tipik bir nedenidir. Aşırı deşarj, anotta aşırı lityum iyonu kaybına neden olur, bu da anodun kararlı yapısını bozar ve geri dönüşü olmayan hasara neden olur. Bu arada CO ve CO₂ gibi gazlar da üretilerek pilin şişmesine neden olabilir. Ayrıca aşırı deşarj bakır kollektörün çözünmesine neden olacaktır. Çözünmüş bakır anotun yüzeyine kaplanır ve membranı deler. Böylece kısa devre oluşmasına neden olur. Diğer arızalar ile benzer olarak, LIB'nin aşırı deşarjı durumunda da önemli miktarda ısı salınımı meydana gelir.

Aşırı deşarj, hücrenin kapasitesinin bozulmasına neden olabilir. Aşırı deşarj işlemi sırasında, anot yapısındaki aşırı lityum çıkışı (delithiasyonu) SEI tabakasının ayrışmasına neden olur, bu da CO veya CO₂ gibi gazlar üreterek hücrenin şişmesine neden olur (Li vd.,2008). Aşırı deşarjın ardından hücre yeniden şarj edildiğinde anot yüzeyinde yeni SEI oluşacaktır. Bu arada, yenilenen SEI katmanı, direnç artışı ve bunun sonucunda kapasite bozulması ile anotun elektrokimyasal özelliklerini değiştirir (Zhang vd.,2015; Erol vd.,2014). MCMB LCO bataryası üzerinde yapılan çalışmada 0 V değerine aşırı deşarj edildiğinde anot yüzeyindeki SEI katmanının tahrip olduğu ve yenilenen SEI katmanı kararsızlaşarak direnç artışına neden olduğunu gösterildi (Yu vd.,2006).

Aşırı deşarjın bir başka yan etkisi ise yapı morfolojisini değiştirmesidir. Bu yönde yapılan çalışmalarda Shu ve arkadaşları katot geçiş metali bileşiklerinin elektrokimyasal katı hal amorfizasyonu sonucunda katot malzemelerinin devre dışı kalarak hızlı kapasite bozulmasına yol açtığını gözlemlemiştir (Shu vd.,2012). Ayrıca aşırı deşarj bakır toplayıcının çözünmesine yol açtığı gözlemlenmiştir (Zhang vd.,2015). Çözünmüş bakır iyonlarının membrandan geçerek katot tarafında daha düşük potansiyelle sahip bakır dendritler oluşturmaktadır (Guo vd.,2016). Baskılanmayan bir büyüme ile bakır dendrit membrana nüfuz edebilir ve bu da ciddi ISC durumuna neden olabilir. Hücrenin aşırı deşarjdan sonra döngüye alınması durumunda termal kaçak oluşabilir (Maleki ve Howard.,2006).

2.3. Termal Arızalar

Fiziksel veya elektriksel faktörlerden kaynaklanan aşırı ısınmanın yanı sıra, dış ortamdaki yüksek sıcaklık ve aşırı ısınma da termal arızayı tetikleyebilir. Termal faktör, pil sıcaklığının şiddetli bir şekilde yükselmesine, membranın erimesine, elektrotların/elektrolitlerin ayrışmasına ve çok sayıda yan reaksiyona vb. neden olur ve son olarak pilin termal kaçak yapmasına yol açar. Başka bir deyişle, termal arızalar batarya sisteminde gerçekleşen termal kaçığın temel nedenidir. Hem fiziksel hem de elektriksel faktörlerin termal kaçıklara neden olduğunu ifade edebiliriz. Ayrıca ISC arızasının termal kaçığın en yaygın özelliği olduğu söylenebilir. Bu durum bataryadaki membranın bozulması nedeniyle katot ve anodun birbirine teması sonucu oluşur. ISC tetiklendiğinde, pilin içinde depolanan elektrokimyasal enerji kendiliğinden serbest kalır ve büyük miktarda ısı üretir.

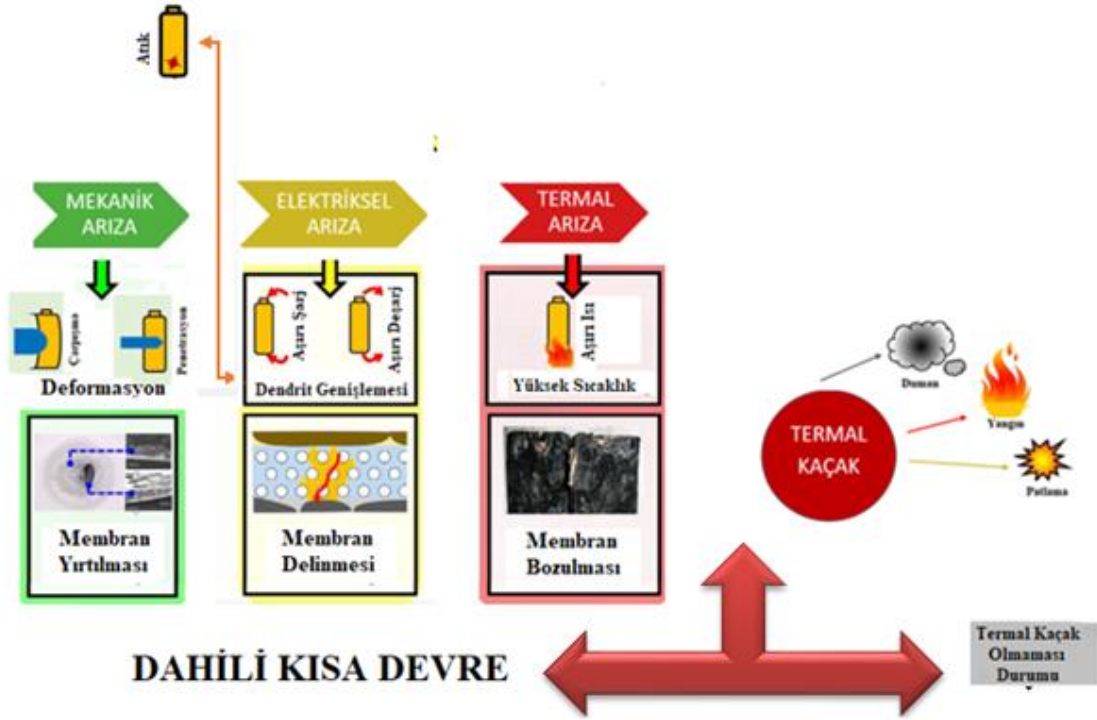


Şekil 3. Lityum iyon batarya arızaları ile ilişkili kazalar.

2.4. Dahili Kısa Devre (ISC)

Batarya arızalarının neredeyse tamamında dahili kısa devre durumu gözlenmiştir. Bu arıza genel olarak membran bozulması nedeniyle katot ve anodun birbiriyle temas etmesi durumunda ortaya çıkar. Bu arıza tetiklendiğinde malzemelerde depolanan elektrokimyasal enerji, ısı üretimiyle birlikte kendiliğinden serbest kalır.

ISC arızasının nedenleri Şekil 4 içerisinde gösterildiği gibi üç kategoride ele alınabilir. Bunlar; çarpışma ve penetrasyon gibi mekanik arızalar, dendrit dolayısıyla delinen membran örneğinde olduğu gibi gerçekleşen elektriksel arızalar ve aşırı sıcaklığın neden olduğu büyük ISC ile membranın büzülmesi ve çökmesi durumunu açıklayan termal arızalardır.

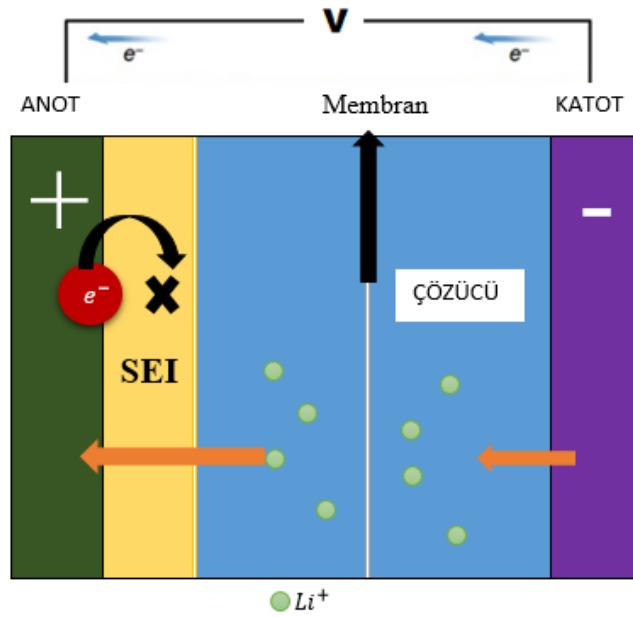


Şekil 4. Termal kaçak sürecinin yaygın dahili kısa devre aşamaları

2.5. Termal Kaçak Süreci

Batarya termal kaçak süreci bundan önce belirttiğimiz aşamaların sonunda gerçekleşen son derece tehlikeli bir aşamadır. Termal kaçak süreci literatürde mekanik, elektriksel ve termal koşullar baz alınarak incelenmiştir. Termal kaçak lityum iyon bataryaları için en önemli güvenlik sorunu olmasının yanında diğer olumsuzluklar ile sebep sonuç ilişkisinde bulunabilmektedir. Bu durumla ilgili yapılan çalışmalarda elektrikli araçlarda (EA) oluşan yangınların sebep olduğu kazaların çoğunda en temel etkenin termal kaçaklar olduğu istatistiği ortaya koyulmuştur (Sun vd.,2020). Termal kaçak üzerine yapılan incelemelerde, arızanın hücre içinde üretilen bir sıcak nokta (sıcak nokta, parçacık kısa devresi) veya hücre dışındaki bir ısı kaynağı (elektrik arızası) tarafından başlatılabildiğini ve ayrıca bu durum hücre içinde kendiliğinden hızlanan bir ekzotermik reaksiyon olduğunu göstermiştir (Pfrang vd.,2017; Spotnitz ve Franklin.,2003; Bandhauer vd.,2011; Wang vd.,2006)

Literatürde LİB yapılarının aşırı ısınmalarıyla ilgili çalışmalar yapılarak bu hücre malzemelerinin çeşitli ayrışma aşamaları ve bu aşamaların termal kaçağa sebep olduğu yayınlanmıştır (Yang vd.,2006; Jhu vd.,2012; Orendor vd.,2016; Huang vd.,2015) Bu çalışmaların devamında hücre kimyalarının yaşadığı ana reaksiyonlar ortaya koyulmuştur. Buna göre yalıtılmış laminasyon folyolarıyla (kese hücreleri) veya metalik kaplamalarla kaplanan hücrelerde LİB yapısının ilk şarjı sırasında, anot üzerinde katı elektrolit ara yüzü (SEI) olarak adlandırılan organik bir pasifleştirme katmanı gelişir. SEI tabakası Şekil 5 içerisinde analiz edilmiştir.



Şekil 5. Lityum iyon bataryalarda katı elektrolit ara fazı şematığı

Burada ilk etapta sıcaklık değeri 70 °C değerini aştığında iletkenliğin kaynağı olan tuz ayrışmaya başlar ve solventler ve SEI ile reaksiyona girer (Takeneka vd.,2021; Feng vd.,2014; Finegan vd.,2015)

Sıcaklık değeri 120 °C değerini aştığında ise SEI malzemesinin bozulmasıyla anottaki ara katkılı lityum ile elektrolit arasındaki reaksiyon başlar. Bu durum yaklaşık olarak 90 °C ile 130 °C aralığında gerçekleşir. Bu sayede ısı üretilir. Akabinde sıcaklığın 90 °C ile 230 °C aralığındaki değerlerinde lityum ve elektrolit reaksiyona girerek C₂H₄, C₂H₆ ve C₃H₆ gibi gazlar üretilir (Mikolajczak vd.,2011).

Yukarıdaki aşamalardan sonra sıcaklık 130 °C değerini aşarak daha fazla gaz ortaya çıkar ve böylelikle elektrolit buharlaşır. Hücre iç basıncı hücre kasesinin en zayıf noktasından açılana dek yükselir. Sıcaklık değerleri yaklaşık olarak 120 °C ile 220 °C aralığında iken bu biriken gaz hücre içinden akü paketine doğru hareket eder ve membranı eritir. Bu duruma birinci havalandırma da denilir (Roth vd., 2004)

Yaklaşık 160 °C'de başlayan hücre içindeki ekzotermik süreç, kendi kendine ısınmayı hızlandırır ve termal kaçak ile sonuçlanır. Termal kaçığın yanında şiddetli gaz ve parçacık salınımı (ikinci havalandırma) oluşur. Elektrolit 200–300 °C arasında ekzotermal olarak ayrışır (Wang vd.,2012). Termal kaçak dolayısıyla hücre içi sıcaklık önemli ölçüde artarak metal oksit katotlarının ayrışmasına ve oksijen üretimine zemin hazırlar (Gachot vd.,2011) Oksijenin elektrolitle daha fazla reaksiyona girmesiyle CO₂ ve H₂O oluşur.

Yukarıda bahsettiğimiz pil arızaları ile hücre içerisinde önemli şiddete sahip reaksiyonlar ortaya çıkar. Bunun sonucunda yapı önemli miktarda sıcak, zehirli ve yanıcı gaz üretir ve hücre sıcak parçacıkları dışarı atar. Açığa çıkan gaz ve parçacıklar yangın, patlama ve zehirli atmosfer gibi ciddi güvenlik ve sağlık risklerine neden olabilir.

Termal kaçak sürecine giren bataryanın örnek aşamaları Şekil 6 içerisinde gösterilmektedir. Buna göre her bir etap Şekil 1 içerisinde tarif edildiği gibi gerçekleşmiştir (Ouyang vd.,2019) .



Şekil 6. Termal kaçak sırasındaki deneysel olaylar; (a) Isıtma aşaması; (b) güvenlik havalandırma açılması; (c) gaz salınımı; (d) termal kaçak; (e) ateşleme ve yanma; (f) Azaltma ve söndürme.

Tablo 1 ile raporlanan bazı kazalar ve Şekil 7 ile termal kaçığın sebep olduğu Tesla marka aracın kaza fotoğrafını göstermektedir

Tablo 1. Son birkaç yıl içerisindeki bazı lityum iyon batarya arızaları

KAZA	TARİH	KAZA YERİ VE OLAY	YANGIN NEDENİ
1.	18 Temmuz 2011	EV otobüsü alev aldı, Şangay, Çin	Aşırı ısınan LiFePO4 pillerden kaynaklandı
2.	11 Nisan 2011	EV taksisi alev aldı, Hangzhou, Çin	16 Ah LiFePO4 pilden kaynaklandı
3.	3 Eylül 2010	Bir Boeing B747-400F kargo uçağı Dubai'de alev aldı.	Aşırı ısınan lityum pillerden kaynaklandı
4.	26 Nisan 2010	Acer, Dell, Apple, Toshiba, Lenovo gibi 2700 dizüstü bilgisayar pilini geri çağırdı ve Sony 2006'da bitirdi	Potansiyel aşırı ısınma ve yangın tehlikeleri
5.	Mart 2010	İki iPod Nano müzik çalar aşırı ısınıyor ve alev alıyor, Japonya	Aşırı ısınan lityum pillerden kaynaklanıyor
6.	Ocak 2010	İki EV otobüsü alev aldı, Urumçi, Çin	Aşırı ısınan LiFePO4 pillerden kaynaklandı
7.	Temmuz 2009	Kargo uçağı ABD, Shenzhen, Çin'e uçmadan önce alev aldı.	Lityum iyon pillerin kendiliğinden yanmasından kaynaklandı
8.	21 Haziran 2008	Bir konferansta dizüstü bilgisayar alev aldı, yangın 5 dakika sürdü, Japonya	Aşırı ısınan pilden kaynaklandı
9.	Haziran 2008	Honda HEV alev aldı, Japonya	Aşırı ısınan LiFePO4 pillerden kaynaklandı
10.	2006 - şimdi.	Onbinlerce cep telefonu yangını veya patlaması	Kısa devre, aşırı ısınma vb. nedenlerden kaynaklanıyor



Şekil 7. Oslo'da 2016 yılında Tesla marka araç kazası (Mauger ve Culien,2017)

3. Tartışma ve sonuç

Enerji depolama sistemlerinin kapasite ve verimlilik açısından ana aktörlerinden olan lityum iyon bataryalarının güvenlik açısından davranışları birden fazla parametreye bağlıdır. Buna göre bataryanın dış kuvvetlere maruz kalması ile mekanik arızalar oluşur. Mekanik arızaların sebebiyet verebileceği elektriksel ve termal arızalar, bataryayı termal kaçak olarak adlandırılan bir sürece sürükler. Termal kaçak sonucunda yanma, patlama ve duman gibi ciddi tehlikeler söz konusu olur.

Çalışma içerisinde bataryanın yaşamış olduğu bu arızaların sebebiyet verdiği kazaları işlerken günümüz teknolojileri içerisinde batarya güvenlik önlemlerinin artmasıyla yaşanan olumsuz durumların seyirindeki azalmalar görülmektedir. Lakin bu teknolojik gelişmelere rağmen arızaların minimize edilebilmesi için batarya sistemlerindeki güvenlik önlemlerini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

Batarya arızaları beş temel uygulama ile azaltılarak önlenabilir. Buna göre ilk üç uygulama ile LIB'lerin doğal güvenliğini arttırmayı ve tehlike olasılığını azaltmayı amaçlarken diğerleri termal tehlikenin kötüleşmesini sınırlamak ve böylece hasarı azaltmak için uygulanır.

- İlk olarak batarya içerisinde güvenlik havalandırması, akım kesme cihazı (CID) ve pozitif sıcaklık katsayısı (PTC) gibi çeşitli güvenlik cihazları kullanarak batarya sıcaklık ve basınç faktörlerinden korunabilir. (Srinivasan vd.,2011)
- İkinci önleme metodu ise yangın geciktirici (FR) katkı maddelerinin uygulanmasıdır. Bu kısımda elektrolit ile membranın yapısal özellikleri önemlidir. Buna göre elektrolitin pil bileşenleri ile tepkimeye girmemesi yani kimyasal olarak stabil kalması, elektrokimyasal ataletin yüksek olması, iletkenlik ve viskozite gibi fiziksel özelliklerinin optimum olması ve ayrıca toksik yapısının en düşük seviyede olması gerekir. Elektrolitin bu hale gelebilmesi için katkı maddeleri literatürde devam eden çalışma konularıdır. Bunun yanında membranın barındırması gereken özellikler ise kimyasal mekanik stabilite, optimum kalınlık, termal kararlılık, ıslanmaya karşı direnç, bariyer özelliği ve gözenekli özelliğidir.
- Üçüncü olarak akü sıcaklığının kontrol edilmesini sağlayan ve termal tehlikelerin oluşmasını önleyen verimli bir akü yönetim sisteminin (BMS) yapılandırılması büyük önem taşımaktadır. EV'de uygulanan BMS genellikle sensörler, aktüatörler ve kontrolörlerden oluşur ve üç ana amacı gerçekleştirmek için kullanılır. Bu amaçlar; pilin hasar görmesini önlemek, bataryanın uygun voltaj ve sıcaklık aralığında çalışmasını sağlamak ve araçların gereksinimlerini karşılamak için batarya performansını sürdürmektir. (Hu vd.,2021; Liu vd.2024)
- Dördüncü metot bir uyarıcı olarak algılanabilir. Buna göre tek bir pil için; gerilim, akım, direnç ve diğer verilerin gerçek zamanlı izlenmesi, termal tehlike ortaya çıkmadan önce gerçekleştirilmeli ve bir anormallik ortaya çıktığında alarmin verilmesine olanak sağlanmalıdır. Ayrıca mevcut durumda bir pil paketi söz konusu ise yönetim izlemesi gerçekleştirmek, yani tüm pil paketinin çalışması sırasında meydana gelen anormallikleri analiz ederek ve yapıyı alarma geçirmektir. Erken uyarı, gerilim, akım, direnç ve diğer elektriksel performans parametrelerindeki değişikliklerin, sıcaklık değişiminin ve kaçan gazların izlenmesini içerir.
- Son olarak yangın söndürme sisteminin doğru seçilmesi hatta mevcuttaki halon, su, karbondioksit, köpük, kuru tozlar vb. gibi farklı söndürücü maddelerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı Beyanı

Yazar-1: Fikir, Orijinal Taslak Oluşturma, Yazım, Revize, Metot Oluşturma, Verilerin Düzenlenmesi, Sonuç ve Tartışma

Yazar-2: Revize, Verilerin Düzenlenmesi, Sonuç ve Tartışma

Yazar-3: Revize, Verilerin Düzenlenmesi, Sonuç ve Tartışma

KAYNAKLAR

Tran, M.-K.; Akinsanya, M.; Panchal, S.; Fraser, R.; Fowler, (2021).*Design of a Hybrid Electric Vehicle Powertrain for Performance Optimization Considering Various Powertrain Components and Configurations. Vehicles , 3, 2.* [Google Scholar] [CrossRef]

- Cunanan, C.; Tran, M.-K.; Lee, Y.; Kwok, S.; Leung, V.; Fowler, (2021). *M. A Review of Heavy-Duty Vehicle Powertrain Technologies: Diesel Engine Vehicles, Battery Electric Vehicles, and Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicles*. *Clean Technol.*, 3, 28 [Google Scholar] [CrossRef]
- Sun, P.; Bisschop, R.; Niu, H.; Huang, X. A (2020). *Review of Battery Fires in Electric Vehicles*; Springer: New York, NY, USA,. [CrossRef]
- Pfrang, A.; Kriston, A.; Ruiz, V.; Lebedeva, N.; Di Persio (2017). *F. Safety of Rechargeable Energy Storage Systems with a Focus on Li-Ion Technology*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands,. [CrossRef]
- Spotnitz, R.; Franklin (2003). *Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells*. *J. Power Sources* 113, 81–100. [CrossRef]
- Bandhauer, T.M.; Garimella, S.; Fuller, T.F (2011). *A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries*. *J. Electrochem. Soc.*, 158, R1–R25 [CrossRef]
- Wang, Q.; Sun, J.; Yao, X.; Chen, C. (2006). *Thermal Behavior of Lithiated Graphite with Electrolyte in Lithium-Ion Batteries*. *J. Electrochem. Soc.*, 153, A329. [CrossRef]
- Pius Victor Chombo, Yossapong Laonual (2020). *A review of safety strategies of a Li-ion battery*, ScienceDirect;; 478, 228649
- S. Zhang, Q. Zhou, Y. Xia (2015). *Influence of mass distribution of battery and occupant on crash response of small lightweight electric vehicle*. SAE Technical Paper, 2015-01-0575 <http://dx.doi.org/10.4271/2015-01-0575>.
- E. Sahraei, R. Hill, T. Wierzbicki (2012). *Calibration and finite element simulation of pouch lithium-ion batteries for mechanical integrity*, *J. Power Sources* 201, 307–321.
- L. Greve, C. Fehrenbach, (2012). *Mechanical testing and macro-mechanical finite element simulation of the deformation, fracture, and short circuit initiation of cylindrical Lithium ion battery cells*, *J. Power Sources* 214, 377–385.
- W.-J. Lai, M.Y. Ali, J. Pan (2014). *Mechanical behavior of representative volume elements of lithium-ion battery cells under compressive loading conditions*, *J. Power Sources* 245, 609–623.
- M.Y. Ali, W.-J. Lai, J. Pan (2013). *Computational models for simulations of lithium-ion battery cells under constrained compression tests*, *J. Power Sources* 242, 325–340
- E. Sahraei, J. Meier, T. Wierzbicki (2014). *Characterizing and modeling mechanical properties and onset of short circuit for three types of lithium-ion pouch cells*, *J. Power Sources* 247, 503–516.
- Y. Xia, T. Li, F. Ren, Y. Gao, H. Wang (2014). *Failure analysis of pinch-torsion tests as a thermal runaway risk evaluation method of Li-ion cells*, *J. Power Sources* 265, 356–362.
- H. Maleki, J.N. Howard (2009). *Internal short circuit in Li-ion cells*, *J. Power Sources* 191 (2) 568–574.
- T.G. Zavalis, M. Behm, G. Lindbergh (2012). *Investigation of short-circuit scenarios in a lithium-ion battery cell*, *J. Electrochem. Soc.* 159 (6) A848–A859.
- R.A. Leising, M.J. Palazzo, E.S. Takeuchi, K.J. Takeuchi (2001). *Abuse testing of lithium ion batteries: characterization of the overcharge reaction of LiCoO₂/graphite cells*, *J. Electrochem. Soc.* 148 (8) A838–A844
- K. Kitoh, H. Nemoto (1999). *100 Wh Large size Li-ion batteries and safety tests*, *J. Power Sources* 81, 887–890.
- K. Smith, G.-H. Kim, E. Darcy, A. Pesaran (2010). *Thermal/electrical modeling for abusetolerant design of lithium ion modules*, *Int. J. Energy Res.* 34 (2) 204–215.
- P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T.P. Kumar (2006). *Safety mechanisms in lithium-ion batteries*, *J. Power Sources* 155 (2), 401–414.
- Zhang, L., Zhang Z., Amin H. (2012). *Molecular engineering towards safer lithium-ion batteries: a highly stable and compatible redox shuttle for overcharge protection*. *Energy & Environmental Science*, 5(8): p. 8204-8207.
- Y. Saito, K. Takano, A. Negishi (2001). *Thermal behaviors of lithium-ion cells during overcharge*, *J. Power Sources* 97, 693–696.
- J. Wen, Y. Yu, C. Chen (2012). *A review on lithium-ion batteries safety issues: existing problems and possible solutions*, *Mater. Express* 2 (3), 197–212.
- C. Lin, Y. Ren, K. Amine, Y. Qin, Z. Chen (2013). *In situ high-energy X-ray diffraction to study overcharge abuse of 18650-size lithium-ion battery*, *J. Power Sources* 230, 32–37.
- M. Ouyang, D. Ren, L. Lu, J. Li, X. Feng, X. Han, Liu G. (2015). *Overcharge-induced capacity fading analysis for large format*

- lithium-ion batteries with LiyNi1/3Co1/3Mn1/3O2+LiyMn2O4 composite cathode*, J. Power Sources 279, 626–635.
- C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, et al. (2006). *Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries*, Electrochim. Acta 51 (19) 3872–3883
- J. Cho, Y.-W. Kim, B. Kim, J.-G. Lee, B. Park (2003). *A breakthrough in the safety of lithium secondary batteries by coating the cathode material with AlPO4 nanoparticles*, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (14) 1618–1621.
- Z. Chen, Y. Qin, K. Amine (2009). *Redox shuttles for safer lithium-ion batteries*, Electrochim. Acta 54 (24) 5605–5613.
- J. Lamb, C.J. Orendorff, K. Amine, G. Krumdick, Z. Zhang, L. Zhang, et al. (2014). *Thermal and overcharge abuse analysis of a redox shuttle for overcharge protection of LiFePO4*, J. Power Sources 247 1011–1017.
- L.F. Xiao, X.P. Ai, Y.L. Cao, Y.D. Wang, H.X. Yang (2005). *A composite polymer membrane with reversible overcharge protection mechanism for lithium ion batteries*, Electrochem. Commun. 7 (6), 589–592.
- H.F. Li, J.K. Gao, S.L. Zhang (2008). *Effect of overdischarge on swelling and recharge performance of lithium ion cells*, Chin. J. Chem. 26 (9) 1585–1588.
- L. Zhang, Y. Ma, X. Cheng, C. Du, T. Guan, Y. Cui, et al. (2015). *Capacity fading mechanism during long-term cycling of over-discharged LiCoO2/mesocarbon microbeads battery*, J. Power Sources 293, 1006–1015
- S. Erol, M.E. Orazem, R.P. Muller (2014). *Influence of overcharge and over-discharge on the impedance response of LiCoO2/C batteries*, J. Power Sources 270, 92–100.
- Z. Yu, J. Hu, X. Chu, Q. Liu (2006). *Effects of over-discharge on performance of MCMBLiCoO2 lithium-ion battery*, Chin. Battery Ind. 11 (4) 223–226 (In Chinese).
- J. Shu, M. Shui, D. Xu, D. Wang, Y. Ren, S. Gao (2012). *A comparative study of overdischarge behaviors of cathode materials for lithium-ion batteries*, J. Solid State Electr. 16 (2), 819–824.
- R. Guo, L. Lu, M. Ouyang, X. Feng (2016). *Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries*, Sci. Rep. 6, 30248.
- H. Maleki, J.N. Howard (2006). *Effects of overdischarge on performance and thermal stability of a Li-ion cell*, J. Power Sources 160 (2), 1395–1402
- Sun, P.; Bisschop, R.; Niu, H.; Huang, X (2020). *A Review of Battery Fires in Electric Vehicles*; Springer: New York, NY, USA. [CrossRef]
- Bandhauer, T.M.; Garimella, S.; Fuller, T.F (2011). *A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 158, R1–R25 [CrossRef]
- Yang, H.; Zhuang, G.V.; Ross, P.N (2006). *Thermal stability of LiPF6 salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF6*. J. Power Sources, 161, 573–579. [CrossRef]
- Jhu, C.Y.; Wang, Y.W.; Wen, C.Y.; Shu, C.M. (2012). *Thermal runaway potential of LiCoO2 and Li(Ni1/3Co1/3Mn1/3)O2 batteries determined with adiabatic calorimetry methodology*. Appl. Energy, 100, 127–131. [CrossRef]
- Orendorff, C.J.; Lamb, J., Steele, L.A.M., Spangler, S.W, Langendorf, J (2016). *Quantification of Lithium-Ion Cell Thermal Runaway Energetics*; Sandia Report; Sandia National Laboratories (SNL-NM): Albuquerque, NM, USA; p. 0486. [CrossRef]
- Huang, P.; Wang, Q.; Li, K.; Ping, P.; Sun J. (2015). *The combustion behavior of large scale lithium titanate battery*. Sci. Rep.; 5, 7788. [CrossRef]
- Norio Takenaka, Amine Bouibes, Yuki Yamada, Masataka Nagaoka, and Atsuo Yamada (2021). *Frontiers in Theoretical Analysis of Solid Electrolyte Interphase Formation Mechanism*, Advanced Materials, Wiley.
- Feng, X.; Fang, M.; He, X.; Ouyang, M.; Lu, L.; Wang, H.; Zhang, M. (2014). *Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry*. J. Power Sources, 255, 294–301. [CrossRef]
- Finegan, D.P.; Scheel, M.; Robinson, J.B.; Tjaden, B.; Hunt, I.; Mason, T.J.; Millichamp, J.; Di Michiel, M.; Offer, G.J.; Hinds, G.; et al (2015). *In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway*. Nat. Commun., 6924. [CrossRef]
- Mikolajczak, C.; Michael Kahn, P.; White, K.; Thomas Long, R. (2011). *Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment Final Report*; Fire Protection Research Foundation: Quincy, MA, USA.
- Roth, E.P.; Doughty, D.H.; Franklin, J. (2004). *DSC investigation of exothermic reactions occurring at elevated temperatures in lithium-ion anodes containing PVDF-based binders*. J. Power Sources

- Wang, Q.; Ping, P.; Zhao, X.; Chu, G.; Sun, J.; Chen, C (2012). Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J. Power Sources*, 208, 210–224. [CrossRef]
- Gachot, G.; Ribière, P.; Mathiron, D.; Grugeon, S.; Armand, M.; Leriche, J.B.; Pilard, S.; Laruelle, S. (2011). *Gas chromatography/mass spectrometry as a suitable tool for the li-ion battery electrolyte degradation mechanisms study*. *Anal. Chem.*, 2011, 83, 478–485.
- Dongxu Ouyang, Mingyi Chen, QueHuang, JingwenWeng, Zhi Wang and Jian Wang (2019). *A Review on the Thermal Hazards of the Lithium-Ion Battery and the Corresponding Counter measures*, *Applied Sciences*, 2019, 9,2483
- A. Mauger, C. M. Julien (2017). *Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable?*, Springer, 2017, 1933-1947
- Rengaswamy Srinivasan, Bliss G. Carkhuff, Michael H. Butler, Andrew C. (2011), *Baisden Instantaneous measurement of the internal temperature in lithium-ion rechargeable cells*, *Electrochimica Acta*, 56, 6198-6204.
- Guangfang Hu, Peifeng Huang, Zhonghao Bai, Qingsong Wang, Kaixuan Qi (2021) *Comprehensively analysis the failure evolution and safety evaluation of automotive lithium ion battery*, *Elsevier eTransportation* 10 (2021) 100140
- Xianjun Liu a , Yanfei Li , Xiaohua Jiang , Kw Xu (2024), *Lithium-ion battery of an electric vehicle short circuit caused by electrolyte leakage: A case study and online detection*, *Elsevier Journal of Energy Storage* 97 (2024) 112950
- Pedro L. (April 4, 2020), Comparison of different EV batteries in 2020
<https://pushevs.com/2020/04/04/comparison-of-different-ev-batteries-in-2020/>
- EV Fire Battery Data(July 11. 2024) <https://www.evfiresafe.com/ev-battery-fire-data>
- FireSafe (July 11, 2021) Global Electrical Vehicle Battery Fires <https://www.evfiresafe.com/ev-fire-faqs>