



مطالعه و بررسی ایمنی باتری های یون لیتیومی و کاهش میزان حوادث در صنایع کشور

مهدی آوه^{۱*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی پیشرانه، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران.

چکیده

سیستم های ذخیره انرژی کارآمد و قابل اعتماد برای جامعه مدرن ما بسیار مهم هستند. باتری های یون لیتیومی (LIB) با عملکرد عالی به طور گسترده در وسایل نقلیه الکترونیکی قابل حمل و سایر وسایل الکترونیکی از قبیل تلفن همراه، لپ تاپ و... استفاده می شوند، اما آتش سوزی ها و انفجارهای مکرر کاربردهای بیشتر و گسترده تر آنها را محدود می کند. این بررسی جنبه های ایمنی باتری های یون لیتیومی را خلاصه می کند. به طور خاص، با مقدمه ای کوتاه بر اصول کار باتری های یون لیتیومی و ساختارهای سلولی شروع می شود، و سپس یک مرور کلی از فرار حرارتی، با تأکید بر اثرات سوء استفاده مکانیکی، الکتریکی و حرارتی ارائه می کند. رویدادهای انتشار، پیامدهای حرارتی را به باتری های مجاور منتقل می کند و در نهایت به بسته باتری آسیب فاجعه باری وارد می کند. بنابراین، برای کاهش خطر حرارتی باتری های یون لیتیومی، اقدامات کافی مانند استفاده از جداکننده های محافظ حرارتی، دستگاه های ایمنی و سرکوب کننده های آتش استفاده می کنند. هدف اصلی در اینجا نیز ارائه درک بهتری از مکانیسم فرار حرارتی (TR) در جهت افزایش ایمنی باتری های یون لیتیومی است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

نوع مقاله: علمی

تاریخ دریافت: ۲۶ خرداد ۱۴۰۳

تاریخ بازنگری: ۰۸ مهر ۱۴۰۳

تاریخ پذیرش: ۰۷ آبان ۱۴۰۳

تاریخ انتشار: ۰۱ آبان ۱۴۰۳

* نویسنده مسئول:

mahdiaveh21@gmail.com

کلیدواژه ها:

باتری های یون لیتیومی،

ایمنی، فرار حرارتی،

کاهش خطر حرارتی،

جدا کننده محافظ حرارتی

مقدمه

ایمنی یکی از اساسی ترین نیازهای انسان به شمار می رود. نیاز به ایمنی در سلسله مراتب نیازهای مازلو، به مفهوم امنیت فردی، سلامت، بهداشت و ایمن ماندن در برابر حوادث و بیماری ها و اثرات آن ها، به عنوان یکی از گزینه های بنیادین بشر معرفی شده است؛ بنابراین جای شگفتی نیست که محافظت انسان از خود در برابر خطر و ریسک یکی از محرک های مهم رفتار انسانی به شمار رود [۱].

باتری های یون لیتیومی^۱ (LIBs) به دلیل پتانسیل بالایی که برای ذخیره سازی انرژی کارآمد و پایداری زیست محیطی دارند، مورد توجه فزاینده ای قرار گرفته اند [۱]. باتری های یون لیتیومی در حال حاضر تنها در وسایل الکترونیکی قابل حمل مانند رایانه ها و تلفن های همراه [۲]، بلکه برای وسایل نقلیه الکتریکی یا هیبریدی نیز استفاده می شوند [۳]. در واقع، برای همه این کاربردها، عملکرد عالی و چگالی انرژی باتری های یون لیتیومی باعث محبوبیت فزاینده آنها شده است [۴]. علاوه بر این، بازار باتری برای وسایل الکترونیکی قابل حمل در حال حاضر تحت تسلط باتری های یون لیتیومی است زیرا مزایای ذاتی آنها نسبت به سایر سیستم های باتری مانند ظرفیت و ولتاژ ویژه بالا، نداشتن حافظه، عملکرد عالی در چرخه، تخلیه خودکم و محدوده دمایی وسیع عملکرد [۵، ۶]. گسترش بیشتر بازار باتری های یون لیتیومی و پیامدهای آن در مقیاس بزرگ در خودروهای برقی در حال حاضر به دلیل عملکرد ایمنی محدود آنها به طور قابل توجهی مانع شده است [۷]. در سال های اخیر، میلیون ها تن از باتری های یون لیتیومی به دلیل انفجار و حوادث آتش سوزی جمع آوری شده است [۹]. که منجر به مشکلات اقتصادی شدید برای بخش های بازار مرتبط شده و به طور قابل توجهی به شهرت باتری های یون لیتیومی آسیب می رساند [۱۰]. در نتیجه، توجه فزاینده ای به مسائل ایمنی باتری های یون لیتیومی معطوف شده و تعداد زیادی از استراتژی های ایمنی در حال توسعه هستند [۱۱].

ایمنی باتری عمیقاً توسط شیمی باتری، محیط عملیاتی آن و تحمل سوء استفاده تعیین می شود. شکست داخلی یک باتری یون لیتیومی ناشی از بی ثباتی سیستم الکتروشیمیایی است. بنابراین، درک واکنش های الکتروشیمیایی، خواص مواد و واکنش های جانبی رخ داده در باتری های یون لیتیومی در ارزیابی ایمنی باتری ضروری است. ولتاژ و دما دو عامل کنترل کننده واکنش باتری هستند. حوادث ایمنی با تولید مداوم گرما و گاز همراه است که باعث پارگی باتری و اشتعال مواد قابل احتراق می شود [۱۲]. محیط خارجی (که دما، ولتاژ و واکنش های

الکتروشیمیایی را کنترل می کند) علت اصلی اختلالات داخلی در باتری ها است. بنابراین، محیطی که باتری در آن کار می کند نیز نقش مهمی در ایمنی باتری ایفا می کند. استانداردهای ایمنی و آزمایش های مربوطه برای تجزیه و تحلیل عملکرد باتری و عوامل تأثیرگذار برای برآوردن نیازهای ایمنی مورد نیاز توسعه یافته اند. به عنوان مثال، تست های ایمنی استاندارد GB/T 31485-2015 در چین ایجاد شد و در نتیجه به اجرای استانداردهای سخت گیرانه برای باتری های یون لیتیومی تولید شده و مورد استفاده قرار گرفت که کمک بسیاری به کشور چین کرد. این تست های سخت و شدید ایمنی باتری را تضمین می کند که در آینده در شرایط کاری عادی هیچ مشکل ایمنی وجود ندارد. عملکرد پایدار باتری های یون لیتیومی در شرایط عادی به طور قابل توجهی آسیب باتری را در صورت تصادف محدود می کند. در نتیجه همه این اقدامات، باتری های یون لیتیومی فعلی بسیار ایمن تر از نسل های قبلی هستند، اگرچه هنوز پیشرفت های بیشتری برای بهبود ایمنی باتری حتی بیشتر مورد نیاز است [۱۳].

پیشینه تحقیق

پان^۲ و همکاران تغییرات را در یک سلول باتری های یون لیتیومی که تحت فشرده سازی درون صفحه ای قرار گرفته بود، مدل سازی کرد [۲۷]. وانگ^۳ و همکاران نشان داد که در هنگام نفوذ باتری های یون لیتیومی با یک میخ کوچک یا در حین فرورفتگی، پوشش فلزی و خود میخ به عنوان هیت سینک عمل می کنند [۲۹]. آزمایش مشابهی که با یک باتری های یون لیتیومی با ظرفیت و ولتاژ بالاتر انجام شد، منجر به آسیب بیشتر شد. آزمایشات نفوذ ناخن باتری های یون لیتیومی سلول LiCoO₂ توسط دوه^۴ و همکاران انجام شد. منجر به آتش سوزی و افت ناگهانی ولتاژ تا ۰ ولت شد، با افزایش شدید دما تا ۴۲۰ درجه سانتیگراد [۳۰]. چن^۵ و همکارانش نشان دادند هنگامی که باتری ها مورد استفاده قرار می گیرند، برخی از آنها یک واکنش گرمازا را از طریق واکنش های شیمیایی پیچیده ایجاد می کنند. گرمای تولید شده در طی این واکنش های گرمازا به محیط اطراف پراکنده می شود. هنگامی که گرما به طور موثر پراکنده نمی شود، یا زمانی که گرمای خارجی به باتری اعمال می شود، دما افزایش می یابد، بنابراین، واکنش گرمازا تسریع می شود [۱۶]. بوزر^۶ و همکارانش نشان دادند که تماس مستقیم بین آند و کاتد که منجر به گرم شدن بیشتر در نتیجه اتصال کوتاه می شود.

2 Pan
3 Wang
4 Doh
5 Chen
6 Buser

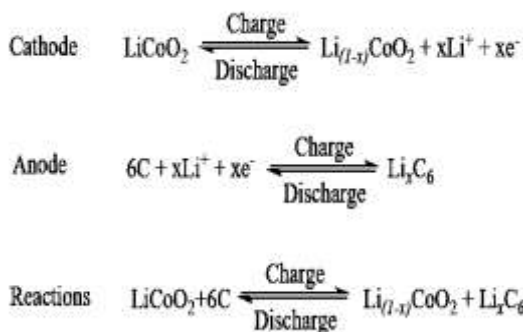
درصد حجمی)، دما (۴۰ و ۵۰ درجه سانتی گراد) و مدت زمان (۲۰ و ۴۰ دقیقه) بر لیچینگ فلزات مورد بررسی قرار گرفت.

جدول (۱). متغیرهای اصلی و سطوح انتخابی هر یک از آن ها

نوع اسید	غلظت اسید (M)	غلظت H ₂ O ₂ (%V)	دما (°C)	زمان (min)	سطح
H ₂ SO ₄	۱	۲	۴۰	۲۰	۱
CH ₃ COOH	۲	۳	۵۰	۴۰	۲

اصول کار باتری های یون لیتیومی

باتری های یون لیتیومی معمولاً از چهار بخش اصلی تشکیل می شوند: کاتد، آند، جداکننده و الکترولیت. کاتدها و آندها حامل های بار هستند که به ذخیره و آزادسازی انرژی باتری های یون لیتیومی کمک می کنند. جداکننده الکترودها را به صورت فیزیکی تقسیم می کند تا از اتصال کوتاه داخلی جلوگیری کند و در عین حال اجازه جریان Li⁺ را بدهد. الکترولیت حامل یون هایی از جمله Li⁺ است. خرابی این قطعات، با هم یا به صورت جداگانه، می تواند برای یون لیتیومی تأثیر منفی بگذارد. هنگام کار، الکترودها گرما تولید می کنند، که ممکن است در طول عملکرد نادرست باتری غیرقابل کنترل شود [۱۴]. اگر جداکننده آسیب ببیند، فرآیندهای باتری های یون لیتیومی از واکنش های الکتروشیمیایی کنترل شده به واکنش های کنترل نشده با تولید گرما قابل توجه انتقال می یابند. در چنین مواردی، الکترولیت به عنوان منبع سوخت برای تولید گرمای بیشتر عمل می کند، بنابراین مقررات ایمنی مناسب، که می توان با تحقیق در مورد عوامل قابل کنترل و غیرقابل کنترل در خرابی باتری ایجاد کرد، برای بهبود عملکرد ایمنی باتری های یون لیتیومی ضروری است [۱۵].



شکل (۱). مکانیسم باتری های یون لیتیومی

جابجایی Li⁺ در طول عملیات باتری مقدار قابل توجهی گرما تولید می کند که در نتیجه گرمای ژول و انرژی شیمیایی فرآیند شارژ/دشارژ آزاد می شود. این انتشار گرما یک عملیات عادی

در نتیجه دمای خودکاتالیست افزایش می یابد. در دمای ۱۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد، برخی از مواد الکترومنفی شروع به تجزیه می کنند که ممکن است در یک واکنش گرمازا، گرما و اکسیژن را آزاد کند و باعث فرار حرارتی شود. ماده الکترومنفی از طریق یک واکنش گرمازا با الکترولیت تجزیه می شود. به دلیل تبخیر و گاز آزاد شده در اثر تجزیه، فشار در سلول افزایش می یابد. در نتیجه، محفظه سلول ممکن است منبسط شده و منفجر شود. در برخی موارد، گاز نشت شده نیز ممکن است مشتعل شود. در دمای ۶۶۰ درجه سانتیگراد، محفظه آلومینیومی کاتد ذوب می شود. خطر انفجار گرد و غبار به دلیل انتشار گرافیت وجود دارد. با افزایش بیشتر دما، فویل آند مشتعل می شود. فرار حرارتی از طریق واکنش های شیمیایی گرمازا و خود شتاب گیر که به سرعت به دمای بسیار بالا می رسد، لیتیوم ترکیب شده شیمیایی را مشتعل می کند [۲۰].

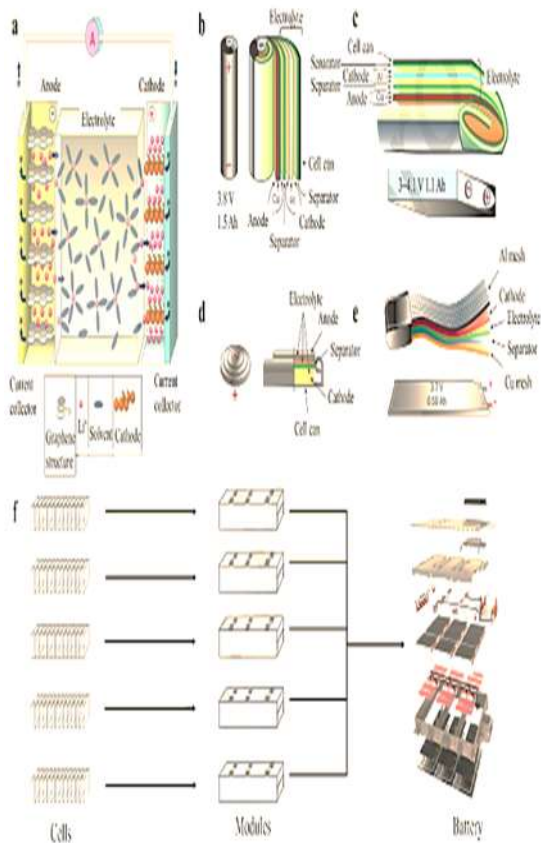
روش تحقیق

مواد شیمیایی سدیم کلرید (NaCl)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، سولفوریک اسید (H₂SO₄)، استیک اسید (CH₃COOH) و آب اکسیژنه (H₂O₂) به ترتیب برای خنثی سازی، انحلال فویل آلومینیومی، عامل لیچینگ و عامل کاهنده به کار گرفته شدند.

الف) خنثی سازی: باتری های یون لیتیومی مصرف شده دارای مقدار کمی شارژ هستند و می توانند در طول فرایند بازیافت منفجر شوند. بنابراین این باتری ها باید ابتدا به طور کامل دشارژ شده تا مانع از اتصال کوتاه و خودسوزی شوند. از این رو عملیات خنثی سازی توسط محلول ۵ درصد سدیم کلرید در بازه زمانی ۲۴ ساعت انجام گرفت.

ب) انحلال کلیایی با استفاده از سدیم هیدروکسید: حضور آلومینیوم در سیستم لیچینگ، به عنوان یک مزاحم تلقی می شود به همین دلیل ترجیح بر این است که فویل آلومینیومی از مواد کاتدی جدا و از عدم حضور این فلز مزاحم اطمینان حاصل شود. برای جدا کردن مواد کاتدی از فویل آلومینیومی، روش انحلال با سدیم هیدروکسید به کار گرفته شد. در ابتدا فویل آلومینیومی حاوی مواد کاتدی به قطعات ۲×۲ سانتی متری ریز و در ادامه با محلول ۱۰ درصدوزنی سدیم هیدروکسید به مدت ۳ ساعت و در دمای اتاق، انحلال کامل فویل آلومینیوم حاصل شد.

ج) لیچینگ اسید: نوع اسید (استیک اسید و سولفوریک اسید)، غلظت اسید (۱ و ۲ مولار)، غلظت آب اکسیژنه (۲ و ۳



شکل (۲). (a) نمودار شماتیک ساختار بنیادی سلول باتری های یون لیتیومی، که برای انواع مختلف سلول یکسان است (b) سلول استوانه ای. (c) سلول منشوری؛ (d) سلول سکه ای؛ (e) سلول کیسه ای. (f) نمودار شماتیک رابطه بین سلول، ماژول و باتری [۱۸].

مسائل ایمنی باتری های یون لیتیومی

حتی در شرایط عملیاتی عادی، گرمای تولید شده توسط باتری را نمی توان به طور کامل حذف کرد، به خصوص در روزهای گرم یا در یک بسته باتری بزرگ. افزایش دمای باتری باعث ایجاد سایر واکنش های نامطلوب و فرار حرارتی می شود، جایی که تولید گرمای باتری قابل کنترل نیست. در شرایط مکانیکی (آسیب به پوسته، فشردگی، اتصال کوتاه) و سوء استفاده حرارتی (شوک حرارتی و گرمایش موضعی) که ممکن است در هنگام حادثه یا تصادف اتفاق بیفتد، فرار حرارتی رخ می دهد. (شکل ۳) [۱۹].

مسائل ایمنی ناشی از واکنش های شیمیایی

نامطلوب

در محدوده ولتاژ و دمای معمولی، فقط شاتل Li^+ در الکترولیت در طول چرخه های درج/استخراج درکاتد و آند رخ می دهد. در شرایط دمای بالا و ولتاژ بالا، واکنش های الکتروشیمیایی

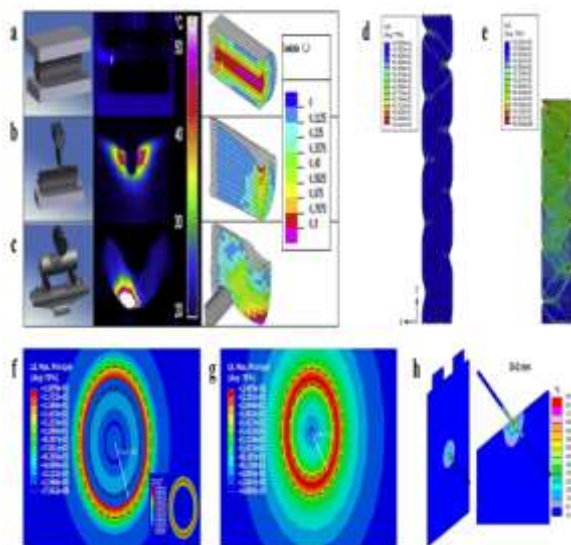
باتری است، اما اگر گرمای تولید شده مسیر اتلاف کارآمدی در حالت های شارژ/دشارژ خاصی نداشته باشد، باتری بیش از حد داغ می شود که به طور جدی ایمنی باتری را به خطر می اندازد [۱۶].

چهار نوع متداول سلولی که در باتری های یون لیتیومی مورد استفاده قرار می گیرند سلول های استوانه ای، منشوری، سکه ای و کیسه ای هستند (شکل ۲). سلول های استوانه ای شامل سلول های با ظرفیت بالا و کم می باشد. با توجه به امپدانس بالای سلول های استوانه ای با ظرفیت بالا، سلول های کم ظرفیت در اکثر کاربردها استفاده می شود. سلول های منشوری ظرفیت های زیادی دارند، بنابراین سلول های کمتری برای جمع آوری یک بسته باتری با ظرفیت مورد نیاز، با مزایای پایداری کلی سیستم، نیاز به اتصال دارند [۱۷]. سلول های سکه ای، کوچک هستند و معمولاً برای آزمایش مواد آزمایشگاهی استفاده می شوند. سلول های کیسه ای هم، طراحی انعطاف پذیری را از نظر تطبیق سلول با یک شکل دستگاه خاص ارائه می دهد. این مزیت به سلول های کیسه ای اجازه می دهد تا اکثریت سهم بازار را به دست آورند. از منظر ایمنی، اندازه سلول بزرگتر معمولاً اطمینان از قابلیت اطمینان کلی آن را چالش برانگیز می کند. خطر ایمنی در ترتیب سلول های استوانه ای > سلول های کیسه ای > سلول های منشوری افزایش می یابد. اتلاف حرارت سلول های منشوری ضعیف است، که فرآیند خنک سازی و مونتاژ سلول را چالش برانگیزتر می کند. اندازه کوچک، انرژی کمتر ذخیره شده سلول های استوانه ای و همچنین شکاف بین هر سلول مجزا، بسته های باتری مبتنی بر استوانه را با اتلاف گرمای بهتری امکان پذیر می سازد. پوسته سلول های استوانه ای و منشوری فلزی است و می تواند فشار بالا را تحمل کند. در مقابل، فیلم کامپوزیت آلومینیوم-پلاستیک در پوسته سلول کیسه ای به راحتی تغییر شکل می دهد و فشار کمتری را تحمل می کند [۱۸]. هنگامی که یک مشکل ایمنی داخلی وجود دارد، یک باتری سلولی کیسه ای متورم می شود و در ضعیف ترین نقطه روی سطح باتری برآمدگی ایجاد می کند که ممکن است منجر به آتش سوزی شود اما منجر به انفجار نشود. در حال حاضر، هنگام انتخاب انواع سلول، خودروسازان عمدتاً فناوری یکپارچه سازی باتری خود و تعادل عملکرد کلی باتری را در نظر می گیرند. به عنوان مثال، سلول های استوانه ای در مدل های تسلا S، سلول های منشوری در مدل های Qin و Song، BYD Tang و Qin و سلول های کیسه ای در مدل ROEWE R ER6 SAIC Motor استفاده می شوند.

شده در آن می شود، همراه با واکنش های زنجیره ای شیمیایی نامطلوب و انتشار مقادیر زیادی گرما. نوع سوم سوء استفاده از برق است. تجزیه الکترولیت، به ویژه در حالت شارژ بالا (SOC)، در سطح مشترک کاتد رخ می دهد. این منجر به تجمع گرما و در نتیجه آزاد شدن اکسیژن از کاتد و آسیب به جداکننده می شود. نوع چهارم شامل واکنش های جانبی الکتروشیمیایی ناشی از سوء استفاده موضعی حرارتی است. اگر گرمای تولید شده در طول عملیات معمولی باتری های یون لیتیومی نتواند به سرعت به اندازه کافی پراکنده شود، جداکننده در آن مکان خاص منقبض یا پاره می شود [۲۲]. نوع پنجم در هنگام آسیب مکانیکی باتری رخ می دهد که باعث می شود اتصال کوتاه و/یا هوا به باتری نفوذ کند. علل اصلی تصادفات ایمنی باتری در بین این پنج دسته، اتصال کوتاه به دلیل آسیب جداکننده، سوء استفاده الکتریکی و سوء استفاده مکانیکی است [۲۳].

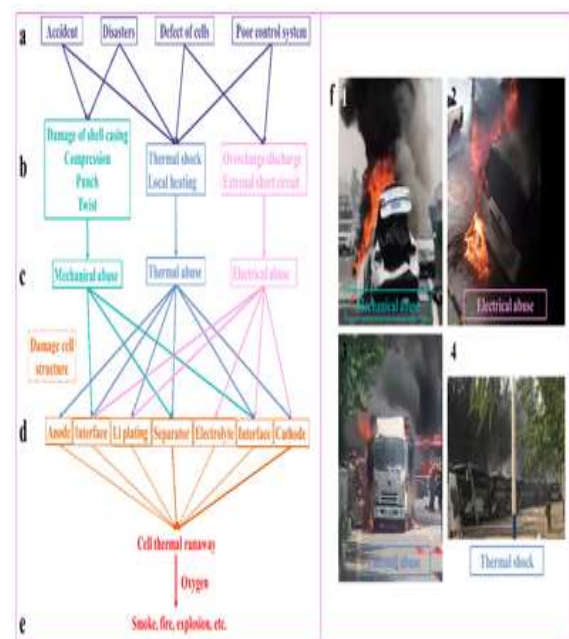
مسائل ایمنی ناشی از سوء استفاده مکانیکی

به دلیل چگالی انرژی بالای باتری های یون لیتیومی، آسیب های موضعی ناشی از تأثیرات خارجی، به عنوان مثال در صورت برخورد، مقدار قابل توجهی گرما را آزاد می کند که به راحتی می تواند باعث فرار حرارتی شود. در نتیجه خطر ایمنی آنها بالاست. از آنجایی که تعداد خودروهای برقی (شامل باتری های یون لیتیومی) در جاده ها همچنان در حال افزایش است، نگرانی های ایمنی در مورد رفتار باتری در هنگام تصادفات احتمالی خودرو برجسته تر می شود. باتری ماشین در حال حرکت نیروهای محلی را تجربه می کند که در موارد شدید می تواند باعث آسیب موضعی به باتری های یون لیتیومی شود [۲۴].



شکل (۴). مقایسه مکان های اتصال کوتاه برای سلول های مختلف و همچنین پیش بینی های مدل مربوطه آن ها در موارد شکستگی مختلف [۲۴].

پیچیده تر می شوند، از جمله تجزیه لایه رابط الکترولیت جامد (SEI)، آزاد شدن اکسیژن در سمت کاتد، و واکنش های جانبی الکترولیت/الکترواد اضافی. تجزیه فیلم SEI و واکنش های سطحی در ابتدا افزایش دما را تسریع می کند و در نتیجه خطرات آزادسازی اکسیژن از مواد کاتد فعال را افزایش می دهد. این واکنش ها در نهایت منجر به فرار حرارتی باتری های یون لیتیومی می شود که به دلیل واکنش گازهای قابل اشتعال داغ باتری با اکسیژن محیط باعث پارگی و انفجار باتری می شود [۲۰].



شکل (۳). مروری بر مسائل ایمنی باتری، حوادث باتری، بلایا، عیوب و سیستم های کنترل ضعیف [۲۰].

فرار حرارتی

فرار حرارتی مضرترین مسئله ایمنی باتری های یون لیتیومی است. شکل ۳ منشا فرار حرارتی در باتری ها را نشان می دهد، از جمله واکنش های جانبی الکترولیت، کاتد، آند و واکنش های سطحی در سطح الکترودها و آبکاری لیتیوم. این واکنش های جانبی توسط سوء استفاده مکانیکی، حرارتی و الکتریکی ایجاد می شود. شکستگی جداکننده و تکامل اکسیژن از سمت کاتد، دلایل اصلی فرار حرارتی باتری ها هستند.

پنج نوع علت برای این پدیده وجود دارد که در شکل ۳ نشان داده شده است. نوع اول تولید گرمای داخلی غیرقابل کنترل است که باعث آزاد شدن اکسیژن از ماده کاتد می شود که منجر به واکنش های جانبی متعدد می شود [۲۱]. در نوع دوم، نقص جداکننده (به دلیل انقباض ناشی از حرارت یا آسیب مکانیکی) باعث ایجاد اتصال کوتاه در باتری و تخلیه سریع انرژی ذخیره

مکانیکی خمشی باعث ایجاد اتصال کوتاه روی سطح پوشش سیلندر درمقابل نقطه نیرو شد (شکل c۴). آسیب سلولی با فشار دادن تغییر شکل می تواند جداکننده را پاره کند و باعث شود الکترودها به طور مستقیم در تماس باشند. آسیب ها و مشاهدات حاصل از اتصال کوتاه ناشی از نفوذ میخ کاملاً متفاوت است. در طول تغییر شکل تحت ۸.۵ درصد کرنش اسمی، هیچ حفره ای در محل خمش در امتداد مرزهای بیرونی نوار برشی مشاهده نمی شود (شکل d۴). در مرحله نهایی فشرده سازی، زمانی که کرنش اسمی به ۳۴٪ رسید، کسر حجم خالی در ناحیه بالایی نمونه در مقایسه با نزدیک به پایین کاهش یافت (شکل e۴). کرنش برشی می تواند با یک پیچش جزئی به سلول وارد شود که به نوبه خود حداکثر کرنش منطقه کششی را افزایش می دهد و شکست پلیمر را تحریک می کند. گروه وانگ نشان داد که تحت پیچش ۱۲ درجه، حداکثر کرنش بیش از ۷۷ درصد در ناحیه تنش افزایش می یابد (شکل f۴ و g). در این شرایط، ناحیه لغزش و چسبندگی به دلیل لغزش جزئی سلول و همچنین سطح تماس ایجاد شد. در شرایط شدیدتر، آسیبی مشابه آنچه در آزمایش های نفوذ ناخن مشاهده می شود رخ می دهد: جداکننده سوراخ می شود و مقدار کمی هوا در نزدیکی ناخن به سلول نفوذ می کند و واکنش های شدید اکسیداسیون گرمازا را آغاز می کند، با گرمای بیش از حد و به سختی دفع می شود. دمای مناطق مجاور را افزایش می دهد (شکل h۴) [۲۸].

وضعیت ایده آل زمانی است که نفوذ میخ تنها مقدار کمی گرما ایجاد می کند و خود غیرفعال شدن رابط ماده الکتروده به سرعت اتفاق می افتد و در نتیجه از آتش سوزی باتری جلوگیری می کند. در لحظه نفوذ، سرریز جریان تخلیه بسیار بالایی از باتری رخ داد که گرمای ژول بالایی ایجاد کرد که جداکننده باتری را کوچک کرد. ماهیت ماده کاتد فعال و همچنین ظرفیت خاص سلول و وضعیت بار (SOC) عمیقاً بر نتایج آزمایش نفوذ ناخن تأثیر می گذارد. بنابراین، طراحی هدفمند ساختار باتری، یا پیشرفت های آن، و ادغام اقدامات حفاظتی داخلی به طور چشمگیری ایمنی باتری های یون لیتیومی را در حین استفاده بهبود می بخشد.

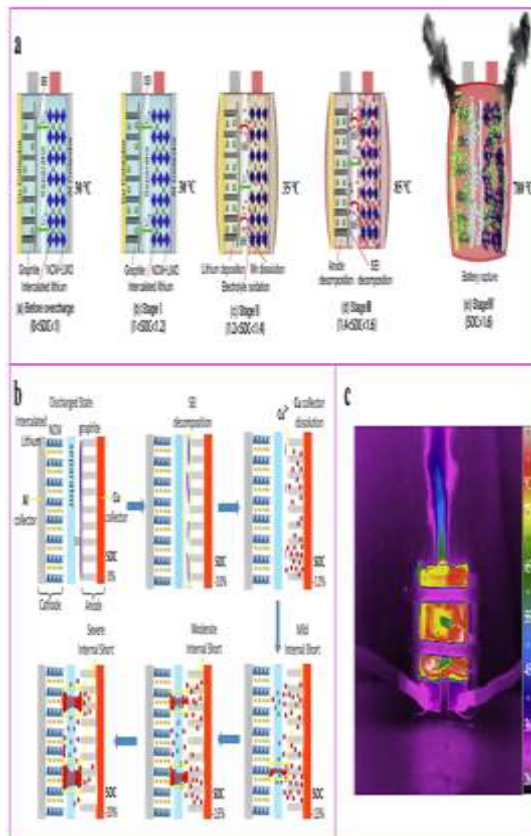
مسائل ایمنی ناشی از سوء استفاده از برق (الکتریکی)

هنگامی که باتری در حالت شارژ بیش از حد یا تخلیه بیش از حد قرار می گیرد و یا تحت یک اتصال کوتاه خارجی قرار می گیرد،

هر سلول شامل یک پوسته (ساخته شده از فیلم پلاستیکی آلومینیومی یا فولاد) و یک رول ژله ای متشکل از کاتد، آند و همچنین جداکننده است. تحت نیروهای خارجی، ضعیف ترین نقطه این سلول مستعد آسیب است. موارد احتراق باتری های متعددی هر ساله در اثر سوء استفاده مکانیکی (عمدتاً برخورد) در وسایل نقلیه الکتریکی ایجاد می شود، اما جزئیات کمی به طور عمومی گزارش می شود. تحقیقات فعلی در مورد سوء استفاده مکانیکی بر شبیه سازی نظری و تأیید تجربی برای ارائه داده های مرجع برای تولیدکنندگان باتری متمرکز است.

پوشش بیرونی اولین سطح حفاظت حرارتی و مکانیکی سلول را فراهم می کند. پوسته باید در برابر نیروی مکانیکی مقاومت کند و شکسته نشود و اطمینان حاصل شود که ساختار داخلی تحت شرایط تغییر شکل خاص آسیب نمی بیند [۲۵]. رفتار مکانیکی پوسته یک جنبه مهم از رفتار کلی مکانیکی باتری های یون لیتیومی است، زیرا آسیب پذیرترین نقطه در هنگام حوادث ایمنی است، بنابراین باید در طول طراحی و بررسی مواد باتری های یون لیتیومی درک و در نظر گرفته شود. پس از آسیب به آن، هوا مستقیماً وارد سیستم باتری می شود و با اجزای فعال و الکترولیت ها واکنش نشان می دهد. حتی زمانی که پوشش پوسته فقط تغییر شکل می دهد، اجزای داخلی باتری های یون لیتیومی ممکن است به شدت آسیب ببینند: کلکتورهای جریان فلزی و جداکننده های با انعطاف پذیری ناکافی شکسته می شوند و باعث تماس مستقیم بین الکترودها می شوند. هنگامی که گرمای تولید شده توسط باتری های یون لیتیومی با چگالی انرژی بالا پس از یک اتصال کوتاه موضعی برای ایجاد سایر مدارهای کوتاه داخلی در منطقه کافی باشد، فرار حرارتی در باتری کلی رخ می دهد [۲۶].

توزیع تنش های داخلی در یک سلول بسته به شکل سوء استفاده مکانیکی متفاوت است. چنین تنش هایی در نواحی خاصی از باتری می تواند باعث اتصال کوتاه داخلی شود. ثابت شده است که پیش بینی شکست و مهارت اتصال کوتاه داخلی ممکن است با شبیه سازی اجزای محدود روی پوشش استوانه ای سلول و همچنین محفظه سلول به دست آید. نتایج تجربی با نتایج نظری مطابقت داشت: اتصال کوتاه در انتهای سیلندر، نزدیک به بخش اتصال الکتروده باتری آغاز شد، که توسط یک تصویر مادون قرمز تأیید شد (شکل a۴). آسیب فرورفتگی باعث شد که اتصال کوتاه نزدیک به ناحیه پانچ ظاهر شود (شکل b۴)، در حالی که آسیب



شکل (۵). ارائه شماتیک فرآیند (a) شارژ اضافی و (b) تخلیه بیش از حد (c) تصویر تابش مادون قرمز که هنگام پارگی سلول در طول آزمایش اتصال کوتاه گرفته می شود [۳۲].

مسائل ایمنی ناشی از سوء استفاده حرارتی

در موقعیت های سوء استفاده حرارتی، یک باتری شوک حرارتی را تجربه می کند، یا دمای محلی آن بسیار بالا است. آتش سوزی باتری ممکن است در هنگام شارژ خودروی برقی یا اگر خودروهای مجاور آتش گرفته باشند رخ دهد. مواد قابل احتراق موجود در هوا (مانند دانه های گرده بسیار قابل اشتعال یا دانه های معلق در هوا، گل ها یا برگ ها) در مجاورت یک باتری معیوب ممکن است در صورت نزدیک شدن یا تماس با باتری داغ یا جرقه مشتعل شوند و همه چیز اطراف خود را به آتش بکشد. مناطق با دمای بالا در یک باتری معمولاً به طراحی آن مربوط می شود. طراحی ضعیف باتری های یون لیتیومی منجر به امیدانس بالاتر تماس های فلزی یا اتلاف حرارت ناهموار می شود، همانطور که با توزیع دمای غیریکنواخت مشاهده شده در یک باتری های یون لیتیومی تحت شوک حرارتی [۳۳]، شبیه سازی شده با قرار دادن آن در کوره ۱۵۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲۰۰ ثانیه آشکار می شود. از آنجایی که افزایش دمای محیط باعث واکنش های گرمای می شود، توزیع دما در باتری بیشتر با گرمای تولید شده از این واکنش ها مرتبط بود تا با توزیع انرژی حرارتی ناشی از

دچار سوء استفاده الکتریکی می شود و یک سری واکنش های الکتروشیمیایی نامطلوب در آن رخ می دهد. دلایل زیادی برای شارژ بیش از حد باتری وجود دارد. یکی از دلایل اصلی ناهماهنگی سلول های باتری است. اگر ولتاژ هر سلول باتری نتواند به طور موثر توسط سیستم مدیریت نظارت شود، خطرات شارژ بیش از حد آن وجود خواهد داشت. از آنجایی که انرژی اضافی در باتری ذخیره می شود، شارژ بیش از حد بسیار خطرناک است. به طور معمول، تمام باتری ها ابتدا به یک SOC خاص شارژ می شوند، اما برخی از باتری ها در ابتدا قبل از شارژ شدن، SOC بالاتری دارند. بنابراین، چنین باتری هایی در صورت شارژ بیشتر، بیش از حد شارژ می شوند [۳۱].

شارژ بیش از حد ابتدا باعث تجزیه الکترولیت در سطح مشترک کاتد می شود. این واکنش به آرامی دمای باتری را افزایش می دهد. متعاقباً، جداسازی بیش از حد Li^+ از کاتد رخ می دهد. ماده کاتد ناپایدار می شود و شروع به آزاد کردن اکسیژن می کند، در حالی که Li^+ اضافی روی آند رسوب می کند و شاخه های متعددی از لیتیوم را تشکیل می دهد. تولید گرما و گاز در طی واکنش های جانبی منجر به حوادث ایمنی مانند گرم شدن بیش از حد سلول و پارگی می شود. اتصال کوتاه خارجی زمانی اتفاق می افتد که یک کاتد و یک آند از همان سلول از طریق یک هادی در تماس مستقیم باشند. در چنین مواردی، به جای انتقال الکترون و یون جدا شده، انتقال الکترون و یون هر دو در یک مکان اتفاق می افتد و Li^+ به سرعت در داخل سلول مهاجرت می کند و به سرعت باتری را تخلیه می کند. در طی یک تصادف ایمنی، یک کاتد LIB و آند ممکن است در واقع در تماس باشند و گرما را نسبتاً یکنواخت و سریع آزاد کنند [۳۲]. مشخص شده است که رفتار اتصال کوتاه پیچیده را می توان به سه مرحله تقسیم کرد: در مرحله اول، تخلیه سریع زیر ۲۷۴ درجه سانتیگراد مشاهده شد. در مرحله دوم میزان دبی به ۵۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد کاهش یافت و انتقال جرم عامل محدود کننده بود. در همان زمان، دمای سلول از ۷۷ به ۱۲۱ درجه سانتیگراد افزایش یافت و سلول در نهایت پاره شد و باعث نشت الکترولیت شد. در مرحله آخر، جریان سلول به کاهش ولتاژ ادامه داد. نسبت مقاومت خارجی به داخلی پس از نرمال سازی تأثیر عمیقی بر میزان دبی داشت. شارژ بیش از حد خطرناک ترین انواع سوء استفاده از برق و یکی از شایع ترین دلایل مشاهده شده برای حوادث ایمنی LIB است.

قرارنگرفته است. تجزیه و تحلیل جامع مکانیسم‌های خرابی آن‌ها در شرایط شدید - مانند شارژ بیش از حد، اتصال کوتاه خارجی، حرارتی و سوء استفاده مکانیکی - نشان داده است که فرار حرارتی باتری های یون لیتیومی و وجود اجزای قابل اشتعال از دلایل اصلی آتش‌سوزی و انفجار باتری هستند. ایمنی و پایداری عملکرد باتری های یون لیتیومی را می توان با انتخاب دقیق مواد الکترو، جداکننده ها و الکترولیت ها و با بهینه سازی طراحی باتری به طور قابل توجهی بهبود بخشید. متعادل سازی سلول‌ها نیز می‌تواند کمک قابل توجهی به عملکرد ایمنی باتری های یون لیتیومی در شرایط عادی داشته باشند.

Refrence

1. کامیاب، محمدحسن، "گزارش نویسی در آموزش های HSE ایمنی و منظور بهبود ایمنی و کاهش میزان حوادث محیط کار"، نشریه علمی پژوهش در ایمنی سلامت و محیط زیست، شماره ۳، صفحات ۳۵-۴۱، ۱۴۰۲.
2. E. George, Blomgren, J. "Electrochem". Soc. 164 , 5019-5025, 2017.
3. Y.S. Duh, K.H. Lin, C.S. Kao, J. Therm. Anal. Calorim. 132 , 1677-1692, 2018.
4. N.E. Galushkin, N.N. Yazvinskaya, D.N. Galushkin, J. "Electrochem. " Soc. 165 , 1303-1308, 2018.
5. Y. Kang, C. Deng, Y. Chen, X. Liu, Z. Liang, T. Li, Q. Hu, Y. Zhao, Nanoscale Research Lett. 15 , 112, 2020.
6. J. Yang, X. Liu, J. Tian, X. Ma, B. Wang, W. Li, RSC Adv. 7 , 21061-21067, 2017.
7. Y. Wang, C. Liu, R. Pan, Z. Chen, "Energy". 121 , 739-750, 2017.
8. C.T. Love, C. Buesser, M.D. Johannes, K.E. Swider-Lyons, J. "Electrochem. Energy". 15 , 011006, 2018.
9. X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, J. " Electrochem. Power sources". 2018.
10. Laptop battery recall widens: 1 State Edition. The Sunday Mail. Adelaide, S. Aust: News Limited; 2006.
11. Y. Cai, L. Ku, L. Wang, Y. Ma, H. Zheng, W. Xu, J. Han, B. Qu, Y. Chen, Q. Xie, D. L. Peng, Sci. China Mater. 62, 1374-1384, 2019.
12. F. Larsson, S. Bertilsson, M. Furlani, J. " Power Sources". 373 , 220-231, 2018.
13. AQSIO, SAC. "Safety requirements and test methods for traction battery of electric vehicles". 2015.
14. Y. Kang, Z. Liang, Y. Zhao, H. Xu, K. Qian, X. He, T. Li, J. Li, Sci. China Mater. 63, 2020.
15. X. Liu, D.S. Ren, H. Hsu, X. Feng, G. L. Xu, H. Gao, L. Lu, X. Han, Z. Chu, J. Li, X. He, K. Amine, M. Ouyang, Joule. 2, 2047-2064, 2018.

افزایش دمای محیط. بالاترین دما در مرکز مشاهده شد. عدم یکنواختی توزیع دما با افزایش زمان ذخیره سازی آشکارتر شد. پس از ۳۶۰۰ ثانیه در این شرایط، فرار حرارتی درسلول رخ داد. درتوری، چرخه باتری نمی تواند باعث بروز حوادث ایمنی شود زیرا گرمای تولید شده در طی واکنش های آندی و کاتدی معمولی برای ایجاد افزایش شدید دما کافی نیست. با این حال، درواقعیت، سرعت انتشار گرمای الکترواد اغلب بیشتر از سرعت خنک شدن آن است. اتلاف حرارت یک باتری های یون لیتیومی به مساحت سطح خارجی و هندسه آن بستگی دارد. اتلاف گرما توسط تشعشع به کاهش مقداری از گرمای تولید شده کمک می کند. در نتیجه مقداری از گرما در باتری ذخیره می شود. در برخی مواقع، اگر این گرما به جای پراکنده شدن به تجمع خود ادامه دهد، واکنش های جانبی گرمازا شروع می شود و استرس حرارتی را بیشتر متمرکز می کند.

نتیجه گیری

باتری های یون لیتیومی حاوی فلزات با ارزش (مانند لیتیوم، کبالت، نیکل و...) و مواد شیمیایی آلی (الکترولیت ها و جداکننده) هستند عدم توجه به بازیافت این باتری ها به معنای ایجاد آلودگی برای محیط زیست و نادیده گرفتن منبع عظیم فلزات با ارزش در آنها به عنوان منابع ثانویه است. بنابراین بازیافت این باتری ها اهمیت زیادی دارد.

باتری های یون لیتیومی از نظر فنی و تجاری کاربردهای موفقی دارند، از تلفن های همراه گرفته تا خودروهای الکتریکی و مقیاس بزرگ. باتری های یون لیتیومی در حین کارکرد عادی نشت نمی کنند، اما مطالعات اخیر نشان داده اند که اتصال کوتاه داخلی یا خارجی، شارژ بیش از حد، گرمای خارجی یا آتش سوزی و سوء استفاده مکانیکی ممکن است باعث انفجار و آتش سوزی شود.

در صورت آسیب مکانیکی یا فرار حرارتی، این محصولات ممکن است انواع مواد خورنده، سمی و قابل اشتعال را نشت کنند. آتش سوزی یا محیط مولد گرما ممکن است یک تهدید جدی باشد، اما خطرات مرتبط با باتری های یون لیتیومی نادرست، مانند انتشار گاز و دود و نشت های خورنده، ممکن است تهدیدی جدی تر برای سلامتی باشد. در مواجهه با پیشرفت های سریع فناوری و حضور گسترده باتری های یون لیتیومی در بازار، خطرات مرتبط با انتشار گاز به دلیل فقدان داده های مرتبط به طور جامع در نظر گرفته نشده است. انتشار گازهای سمی از باتری های لیتیوم یونی نیاز به توجه بیشتری دارد.

کاربرد گسترده تر باتری های یون لیتیومی محدود است زیرا نگرانی های ایمنی در مورد عملکرد آنها به طور کامل مورد توجه

16. K. Amine, I. Belharouak, Z. Chen, T. Tran, H. Yumoto, N. Ota, S.T. Myung, Y.K. Sun, *Adv. Mater.* 22 , 3052-3057, 2010.
17. Y. Inui , Y. Kobayashi, Y. Watanabe, Y. Watase, Y. Kitamura, *Energy Conv. Manag.* 48 , 2103-2109, 2007.
18. T. Wierzbicki, E. Sahraei, J. "Power Sources". 241 , 467-476, 2013.
19. G. Guo, B. Long, B. Cheng, S. Zhou, P. Xu, B. Cao, J. "Power Sources". 195 , 2393-2398, 2010.
20. P. Donal, Finegan, M. Scheel, B. James, Robinson, B. Tjaden, M.D. Michiel, G. Hinds, J. L. Dan, Brett, R. Paul, Shearing, *Chem. Phys.* 18 , 30912-30919, 2016.
21. R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, A. Hubert, Gasteiger, J. "Electrochem". Soc. 164 , 1361-1377, 2017.
22. S. H. Kim, K. H. Choi, S. J. Cho, J. S. Park, K. Y. Cho, C. K. Lee, S. B. Lee, J. K. Shim, S. Y. Lee, *J. Mater. Chem. A.* 2 , 10854-10861, 2014.
23. Y. Chen, J. W. Evans, J. "Electrochem". Soc. 143 , 2708-2712, 1996.
24. E. Sahraei, J. Meier, T. Wierzbicki, J. "Power Sources". 247 , 503-516, 2014.
25. X. Zhang, T. Wierzbicki, J. "Power Sources". 280 , 47-56, 2015.
26. D. P. Finegan, M. Scheel, J. B. Robinson, B. Tjaden, I. Hunt, T. J. Mason, D. J. Brett, *Nat. Commun.* 6 , 6924, 2015.
27. M. Y. Ali, W. J. Lai, J. Pan, J. "Power Sources". 242 , 325-340, 2013.
28. X. Li, K. Qian, Y. B. He, C. Liu, D. An, Y. Li, D. Zhou, Z. Lin, B. Li, Q. H. Yang, F. Kang, J. W. Zhao, G. Luo, C. Y. Wang, J. "Electrochem". Soc. 162, A207-A217, 2015.
29. C. H. Doh, D. H. Kim, H. S. Kim, H. M. Shin, Y. D. Jeong, S. I. Moon, B. S. Jin, S. W. Eom, H. S. Kim, K. W. Kim, D. H. Oh, A. Veluchamy, J. "Power Sources". 175,881-885, 2008.
30. T. AOhsaki, T. Kishi, T.Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, A. Satoh, J. "Power Sources". 146 ,97-100, 2005.
31. F. Larsson, B. E. Mellander, J. "Electrochem". Soc. 161 , 1611-1617, 2014.
32. P. Liu, C. Liu, K. Yang, M. Zhang, F. Gao, B. Mao, H. Li, Q. Duan, Q. Wang, J. "Energy Storage". 31 ,101714, 2020.



Studying and investigating the safety of lithium ion batteries and reducing the number of accidents in military's Country's industries

Mahdi Aveh ^{1*}

¹Master's student in Propellant Chemistry, Technical and Engineering Faculty, Imam Hossein University, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Article Type: scientific

Received: 15 June 2024

Received in revised form: 29 September 2024

Accepted: 28 October 2024

Published: 22 October 2024

*Correspondence:

mahdiaveh21@gmail.com

Keywords:

Lithium ion batteries,

safety, thermal runaway,

reduce the thermal hazard,

thermally protective separators

ABSTRACT

Efficient and reliable energy storage systems are crucial for our modern society. Lithium-ion batteries (LIBs) with excellent performance are widely used in portable electronics and electric vehicles (EVs), but frequent fires and explosions limit their further and more widespread applications. This review summarizes aspects of LIB safety and discusses the related issues, strategies, and testing standards. Specifically, it begins with a brief introduction to LIB working principles and cell structures, and then provides an overview of the notorious thermal runaway, with an emphasis on the effects of mechanical, electrical, and thermal abuse. The propagation events transmit thermic consequences to adjacent batteries and, finally, catastrophically damage the battery pack. Thus, to reduce the thermal hazard of Lithium-ion battery, adequate measures have been reviewed, such as usage of thermally protective separators, safety devices, and fire suppressants. The main goal here is to provide a better understanding of the TR mechanism toward enhancing the safety of Lithium-ion battery.