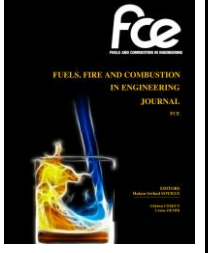
	MÜHENDİSLİKTE YAKITLAR, YANGIN VE YANMA DERGİSİ <i>FUELS, FIRE AND COMBUSTION IN ENGINEERING JOURNAL</i>		
	eISSN: 2564-6435		
	Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/fce		
	<u>Geliş/Received</u> 26.12.2022		
	<u>Kabul/Accepted</u> 12.06.2023		<u>Doi:</u> 10.52702/fce.1224612

Elektrikli Araçlarda Batarya Yangınlarına Genel Bakış

M. Ihsan Karamangil¹, Ali Sürmen², Merve Tekin^{3,*}

ÖZ

Trafiğe kayıtlı hibrit ve elektrikli taşıt sayısı hem dünyada hem de ülkemizde her geçen gün artmaktadır. Kirletici emisyon üretmemeleri, işletme maliyetlerinin düşük olması, sessiz çalışmalarını gibi birçok avantaj sunan elektrikli araçlar bazı problemleri de birlikte getirmektedir. Bunlardan bir tanesi de yangın riskleri ve yangın sırasında çıkan ısı yüklerinin fazla olmasıdır. Klasik araçlarda çıkan yangınlar ve bu yangınlara müdahale yöntemi bilinmekle birlikte elektrikli bir araç yangınına nasıl müdahale edilir, kaza yönetimi nasıl olmalıdır en azından ülkemiz için henüz tam olarak netleşmemiş bir konudur. Bu çalışmada sırasıyla elektrikli bir araçta batarya yangınlarının çıkış sebepleri, farklı batarya türlerinin yangına etkisi ve yangına müdahale yöntemleri anlatılacaktır. Lityum iyon bataryalarda anot malzemesi olarak grafit yerine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Lityum Titanat Oksit) veya başka metaller (Si, Sn, Sb, Ge vs..) ve bu metallerin lityum ile alaşım yapabilen bileşenlerinin kullanımı, katot malzemesi olarak LCO (Lityum Kobalt Oksit) veya NCM (Nikel Kobalt Mangan) yerine LiFePO_4 (Lityum Demir Fosfat) kullanımı, elektrolit malzemesi olarak daha kararlı lityum tuzları, elektrolit katkı maddeleri ve yanıcı olmayan solvent kullanımının yangın riskini azalttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Lityum-iyon batarya, yangın, ısı sürüklenme

An Overview of Battery Fires in Electric Vehicles

ABSTRACT

The number of hybrid and electric vehicles registered to traffic is increasing day by day both in the world and in our country. Electric vehicles, which offer many advantages such as not producing polluting emissions, low operating costs, and quiet operation, also bring some problems. One of them is the fire risks and the high thermal heat during the fire. Although the fires in classical vehicles and the method of prevention to these fires are known, how to intervene in an electric vehicle fire and how the accident management should be is an issue that has not yet been fully clarified, at least for our country. In this study, the causes of battery fires in an electric vehicle, the effects of different battery types on fire and fire prevention methods will be explained respectively. In lithium-ion batteries, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Lithium Titanate Oxide) or other metals (Si, Sn, Sb, Ge etc.) and components of these metals that can alloy with lithium are used instead of graphite, the use of LiFePO_4 (Lithium Iron Phosphate) instead of LCO (Lithium Cobalt Oxide) or NCM (Nickel Cobalt Manganase) as cathode material, the use of more stable lithium salts as electrolyte material, electrolyte additives and non-flammable solvents reduce the risk of fire.

Keywords: Lithium-ion battery, fire, thermal runaway

¹ Otomotiv Mühendisliği, Müh. Fak., Bursa Uludağ Üni., Bursa  0000-0001-5965-0313

² Otomotiv Mühendisliği, Müh. Fak., Bursa Uludağ Üni., Bursa  0000-0002-1045-6779

^{3*} Otomotiv Mühendisliği, Müh. Fak., Bursa Uludağ Üni., Bursa, mervetekin@uludag.edu.tr  0000-0003-2831-3175

1. GİRİŞ

Elektrikli ve hibrit araçlardaki lityum iyon batarya yangınları klasik araç yangınlarıyla karşılaştırıldığında az sayıda olmakla birlikte, açığa çıkan ısı yük, toksik gaz salınımı ve yüksek voltaj riskleri nedeniyle önemli hale gelmektedir. Ayrıca yangına müdahale şekilleri de klasik araçlardan farklı olmaktadır. Örneğin Tesla'nın Megapack diye isimlendirilen 13 tonluk elektrik santrali olarak kullanılan bataryasında çıkan yangını 150 itfaiyeci 4 günde ancak söndürebilmiştir, [1]. Bir Tesla Model S araç yangınında açığa çıkan ısı yük aracın altındaki yolu eritmiştir, [2]. Bu nedenle bataryalı araçlara mahsus yangın sonrası termo-fiziksel ve termo-kimyasal ortamın tanımlanması ve yangın müdahale donanımlarının ona göre belirlenmesi gerekir. Örneğin: fiziksel temas ve kimyasal soluma durumunda ortaya çıkabilecek sağlık problemlerini engelleyici donanımlar (maskeler), elektriği kesmek için yalıtımlı lastik ayakkabı, yalıtımlı eldiven, elektrolit sızıntısına müdahale durumunda asit ve alkali önleyici eldivenler, koruyucu gözlük gibi ilave ekipmanlar kullanılmalıdır. Elektrikli araçların kaza anında hızlı tanı ve akabinde müdahale öncesi teknik detay tanı alametlerinin uygulanabilir bir teknikle oluşturulması gerekmektedir.

Lityum iyon batarya hücrelerinin birbirine yakın yerleştirilmiş elektrotlardan oluşması kısa devre olasılığını artırır. Ayrıca hücrelerin yanıcı bir sıvı elektrolitle dolu olması, ısınan elektrolitin kaynaması ve hücre dışına sızması yangın riskini arttıran diğer bir ana faktördür. Elektrolitler çok sayıda yanıcı malzeme ve zararlı kimyasal içerir, bu nedenle her koşulda yangına neden olabilirler. Ancak üreticiler, bataryayı yangın duvarları ile ayıran küçük hücrelere bölerek sorunu çözmeye çalışmaktadırlar. Böylelikle yangının en azından komşu parçalara sıçraması geciktirilebilir. Bazı mühendisler daha az yanıcı ve daha az zararlı kimyasala sahip daha az riskli elektrolitler üretmektedir. Elektrikli bir araç yangını sırasında, her ikisi de insanlar için ölümcül olan karbon monoksit ve hidrojen siyanür gibi bazı inanılmaz derecede toksik gazlar da dahil olmak üzere 100'den fazla organik kimyasal üretilebilir, [3].

Bir batarya paketindeki tüm hücreler ısı sürüklenmeye (**thermal runaway –TR-**) maruz kalabilir. TR, 60 °C ve üstünde yangına sebep

olan, durdurulamayan bir zincir reaksiyonudur. Bir hücredeki TR, bitişik batarya hücrelerinin tutuşmasına neden olacak kadar ısı üretir ve böylece her hücrede tekrar tekrar alevlenen bir yangın meydana gelir. Üreticiler, elektrikli araçlarda TR'in yarattığı etkileri engellemek ve azaltmak için farklı yöntemler tasarlamaktadırlar.

Lityum iyon batarya 15-45 °C arasında çok daha dar bir çalışma aralığına sahiptir. Bu sıcaklık aralığından çıkmamak oldukça önemlidir. Sıvı veya hava kullanan soğutma yönetimi ve izleme, bataryanın, aracın ve yolcuların güvenliği için şiddetle tavsiye edilir.

Elektrikli ve hibrid araçlar, tipik olarak 100 ila 600 volt arasında değişen yüksek voltajlı elektrik sistemlerine sahiptirler. Batarya paketleri, sızdırmaz muhafazalara yerleştirilmiştir ve hücreleri aşırı şarj, titreşim, aşırı sıcaklıklar, kısa devre, nem, yangın, çarpışma ve suya daldırma gibi koşullara maruz bırakan test standartlarını karşılarlar. Üreticiler bu araçları, **bir çarpışma veya kısa devre** algıladıklarında elektrik sistemini devre dışı bırakan yalıtımlı yüksek voltaj hatları ve güvenlik özellikleri ile tasarlarlar, [4].

Wang ve ark. [5] lityum-iyon bataryalarda TR riski için çok faktörlü bir değerlendirme yöntemi önermişlerdir. Bataryanın kendi tehlike faktörü, salınan gazların tehlike faktörü, jet alevi ve yüksek sıcaklıktaki karışım, bataryadan dışarı püskürtülen parçacıklar ve bunlara karşılık gelen alt faktörler değerlendirilmiş ve analiz edilmiştir. Salınan gazın alt patlama limiti ve yüksek sıcaklıktaki karışımın maksimum yüksekliği/uzunluğu en büyük ağırlığa sahip iki faktör olarak bulunmuştur. Parhizi ve ark. [6] TR sürecini nümerik olarak hesaplamışlardır. Duh ve ark. [7] ticari 18650 lityum-iyon bataryalarda TR sürecini incelemişlerdir. Ticari 18650 pillerin tehlike potansiyeli sıralaması: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2 > \text{LiCoO}_2 > \text{LiNi}_x\text{MnyCozO}_2 > \text{LiMn}_2\text{O}_4 \gg \text{LiFePO}_4$ şeklinde belirtilmiştir. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ pil, en yüksek maksimum sıcaklık, maksimum kendi kendine sıcaklık artış hızı, maksimum basınç, yoğunlaşmayan gaz miktarı ve TR altında entalpi değişimi nedeniyle tüm 18650 piller arasında en kötü durum senaryosunu göstermiştir. 18650 LiFePO_4 da ise bu özellikler açısından diğer pillerden daha güvenli bulunmuştur.

Ün ve Aydın [8] 10 farklı deney yaparak bataryalarda yangın oluşum, ilerleme ve söndürme

süreçlerini deneysel olarak incelemiştir. Bataryalar bir ısı kaynağı ile kontrollü bir şekilde ısıtılarak yangın başlatılmıştır. Deneyler iki kısma ayrılmış, A grubu deneylerde söndürme materyali olarak su kullanılırken B grubu deneylerde bor bazlı materyal kullanılmıştır. Sonuçlar bor katkılı söndürme materyalinin daha etkili ve güvenli olduğunu göstermiştir. Wang ve ark. [9] hücreden pakete tüm TR sürecini detaylı bir şekilde incelemiştir. Yangının hücreden başlaması, modüle ve tüm pakete yayılma süreçleri incelenmiş ve hücreden pakete güvenlik teknolojilerinin iyileştirilmesi için öneriler getirilmiştir.

TR sırasında nikel manganez kobalt ile demir fosfat pillerde çıkılabilecek maksimum basınç mertebeleri [10]'te, silindirik pil kabuğunun deformasyonu ve kırılma davranışları [11]'te, TR'ye pil çapının etkisi [12]'te, yaşlanmanın etkisi [13]'da, aşırı şarjın etkisi [14,15]'de çalışılmıştır. Aşırı şarjın tortu üretimi yaptığı ve pilin termal kararlılığını azalttığı gözlemlenmiştir, [14]. Harici ısı girişinin TR'e etkisi Jin ve ark. [16] tarafından çalışılmıştır. Özellikle negatif elektrot ile elektrolit arasındaki reaksiyon ısısı azaltılabilirse TR'in gerçekleşmeyeceği ifade edilmiştir, [17]. TR'in etkisini azaltma stratejileri [18,19] açıklanmıştır. Düşük et kalınlığına sahip ancak uzun ve geniş ölçülerdeki bir pilin TR davranışı incelenmiştir, [20].

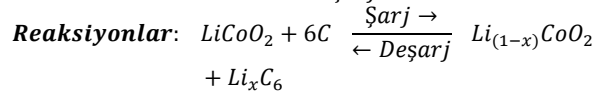
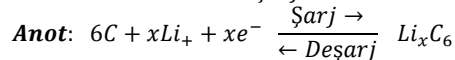
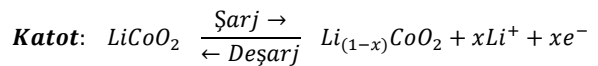
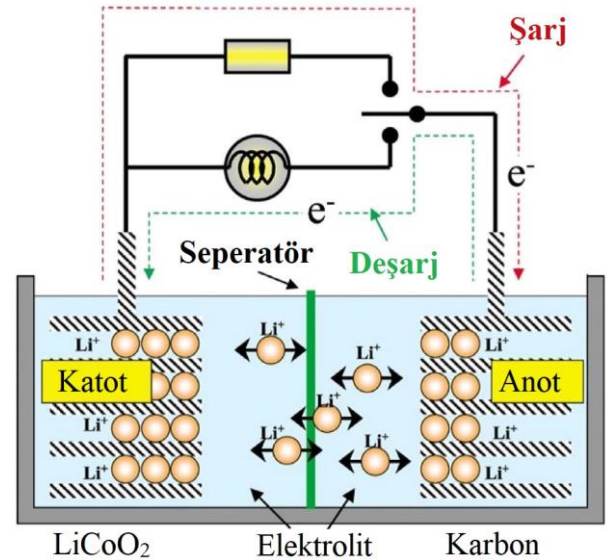
TR mekanizması ve batarya güvenlik stratejileri detaylı bir şekilde açıklanmıştır, [21-25]

Elektrikli, hibrit taşıtlar ile elektrikli otobüslerdeki yangın riskinin ve tehlikelerinin niteliksel olarak anlaşılmasını sağlamak için batarya yangınlarını incelemeye yönelik birçok çalışma bulmak mümkündür, [26-34]. Ayrıca, bu çalışmalarda test yoluyla elde edilen çeşitli elektrikli taşıt yangın senaryolarında yer alan önemli batarya yangın karakteristikleri analiz edilmektedir. Batarya yangına dahil olduktan sonra, bir elektrikli araç yangını bastırmak klasik bir araç yangınına göre daha zordur, çünkü içeride yanan batarya paketine dışarıdan uygulanan söndürücü madde erişemez ve yeterli soğutma olmadan batarya yeniden tutuşabilir. Sonuç olarak, bataryayı soğutmak, yangını söndürmek ve yeniden alevlenmesini önlemek için aşırı miktarda söndürme maddesi gerekir.

Bu çalışmada, bir lityum iyon bataryanın temel elemanları ve bunların yangın risk faktörleri izah edilmiş ve batarya yangınlarına neden olabilecek hasar durumları mekanik, elektriksel ve termal hasar şeklinde gruplandırılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Hücreyi TR'ye götüren süreç termodinamik açıdan değerlendirilmiştir. Son olarak bir elektrikli araç kaza yönetimi anlatılmıştır.

2. LİTYUM-İYON BATARYA YAPISI

Bir lityum-iyon batarya 4 ana bileşenden oluşur. Bu bileşenler 1. Anot, 2. Katot, 3. Elektrolit ve 4. Separatör'dür, Şekil 1. Lityum iyonlarının anotla katot arasındaki değiş-tokuş hareketi nedeniyle bu bataryaya **-Sallanan sandalye tipi batarya-** adı verilir, [35].



Şekil 1. Lityum iyon bataryanın çalışma prensibi [36]

Anot Malzemesi:

Anot malzemesi olarak çoğunlukla grafit kullanılır. Grafit lithium plating'e (lityum biriktirme, deposition) daha yatkındır. Bu ise anot üzerinde dentritlere (çıkıntılara) neden olur. Bu dentritler separatöre zarar verebilir. Bu nedenle enerji kapasitesi grafitte göre düşükte olsa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kullanımı veya başka metaller (Si, Sn, Sb, Ge vs..) ve bu metallerin lityum ile alaşım yapabilen bileşenleri üzerine çalışılmaktadır, [37].

Katot Malzemesi

Katot malzemesi olarak çoğunlukla LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ (NCA) ve $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (NCM) gibi lityum metal oksitler kullanılır. LCO veya NCM yerine LiFePO_4 kullanmak yangın riskini azaltır. Çünkü organik elektrolitlerle reaktivitesi daha düşük dolayısıyla daha az ısı salınımı gerçekleşir, [38].

Daha yüksek enerji kapasitesine ve daha yüksek voltaja sahip katot malzemeleri tercih edilir.

Elektrolit Malzemesi:

Elektrolit malzemesi genelde organik solventlerden ve lityum tuzlarından oluşur. Organik solvent olarak ethylene carbonate (EC), diethyl carbonate (DEC), propylene carbonate (PC), ethyl methyl carbonate (EMC) ve dimethyl carbonate (DMC) gibi maddeler kullanılır. Özellikle EC (146 °C), DMC (18 °C) ve EMC (23 °C) diğer solventlere göre daha düşük parlama noktasına sahiptirler ve bu nedenle kolayca ateşlenebilirler. Lityum tuzu olarak ise lithium hexafluorophosphate (LiPF_6), lithium hexafluoroarsenate monohydrate (LiAsF_6), lithium perchlorate (LiClO_4) ve lithium tetrafluoroborate (LiBF_4) kullanılır, [39-43].

Organik çözücüler birer hidrokarbondur dolayısıyla yanıcıdır. Elektrolitin kütle oranı, hücre kütlelerinin yaklaşık %10'u kadardır, [44, 45].

Yangın emniyeti açısından daha kararlı lityum tuzları, elektrolit katkı maddeleri, yanıcı olmayan solventler ile polimer ve solid state elektrolitler tercih edilir.

Seperatör Malzemesi:

Seperatör serbest lityum iyonlarının transferine izin verir ve dahili kısa devre (internal short circuit – ISC-) riskini engellemek adına anot ile katot arasında bir yalıtım görevi görür. Seperatör elektrokimyasal olarak aktif bir malzeme olmamakla birlikte batarya güvenliği açısından son derece önemlidir. Seperatör hasar görürse, hücre ISC nedeniyle TR durumuna geçebilir. İyon transferinde önemli bir rol oynar, hücre ömrünü ve performansını belirler. Seramik katkılı seperatörlerde bozulma sıcaklığı 250 °C ye kadar çıkar, [46, 47].

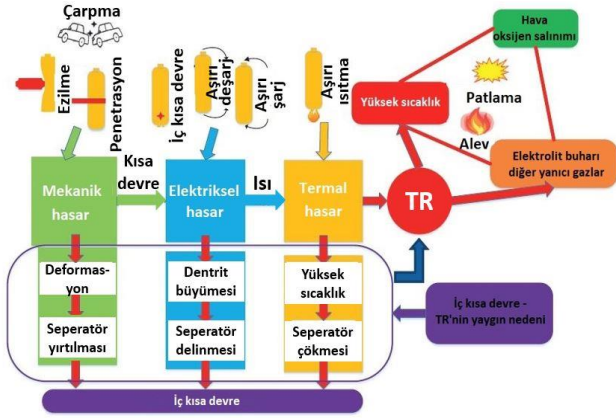
3. ELEKTRİKLİ ARAÇ BATARYA YANGINI ÇIKIŞ SEBEPLERİ

Üretici tarafından tavsiye edilen sınırlar içinde depolanır ve çalıştırılırsa, lityum iyon bataryaların (LIB'lerin) arıza oranının 40 milyonda 1 olduğu tahmin edilmektedir [48]. Ancak aşırı şarj, harici ısıtma ve mekanik kötüye kullanım gibi öngörülemeyen durumlar bu arıza olasılığını önemli ölçüde arttırabilmektedir. Ticari LIB hücrelerine çeşitli güvenlik cihazları dahil edilmiş olsa da, birçoğu hücre üreticileri ve ürünlerinde LIB teknolojisini kullanan şirketler için önemli olumsuz etkilere neden olan çok sayıda yüksek profilli batarya arızası/kazası olmuştur. Bu kazaların temel nedenleri Şekil 2'de gösterildiği gibi üç grupta toplanabilir:

1. Mekanik hasar
2. Elektriksel hasar
3. Termal hasar

Mekanik hasar olarak batarya muhafazanın zarar görmesi, hücrelerin sıkışması, ezilmesi, delinmesi ve bükülmesi durumlarını, **elektriksel hasar olarak** aşırı şarj, aşırı deşarj, yüksek güç çıkışı (high C-rate) ve iç kısa devre durumlarını ve **termal hasar olarak** da kendi kendine ısınma (self-heating) ve dışarıdan bir ısı kaynağının sebep olduğu ısınma olaylarını sayabiliriz. Mekanik hasar durumunda bataryada meydana gelen deformasyon seperatörün yırtılmasına, elektriksel bir hasar durumunda bataryadaki dentrit oluşumu seperatörün delinmesine, termal hasar durumunda batarya içerisindeki yüksek ısı oluşumu seperatörün çökmesine neden olur. Dikkat edilirse her üç hasar durumunda da seperatör zarar görmektedir. Seperatörün zarar görmesi anot ile katot arasındaki yalıtıma son verdiği için kısa devreye ve kısa devrede yangına götüren bir elektron akışına sebep olmaktadır.

Özellikle sıcak günlerde veya büyük batarya paketlerinde normal çalışma koşulları altında bile bataryada üretilen ısı tamamen uzaklaştırılamamaktadır. Artan batarya sıcaklığı, diğer istenmeyen parazitik reaksiyonları tetikleyerek, batarya ısı üretiminin kontrol edilemediği noktada yangına neden olabilmektedir.



Şekil 2. Bir lityum-iyon bataryada yangına sebep olan durumlar [35]

Şekil 2’de dikkat edilirse mekanik, elektriksel ve termal her üç hasarda netice itibariyle bataryada TR sürecini başlatmakta ve bu süreç batarya yangını ile sonuçlanmaktadır.

TR hücre içinde ekzotermik reaksiyonlar tarafından üretilen ısı, çevreye olan ısı kayıpları tarafından dengelenmediğinde meydana gelir. Bu biriken ısı, sıcaklık artışını tetikler ve bu da reaksiyon hızlarında üstel bir artışa neden olur. İdeal koşullarda, ısı hücreden uzaklaştırılır. Ancak, TR durumunda, ısının hücreden atılma hızından birkaç kat daha yüksek bir oranda ısı hücre içinde üretilir. Lityum iyon bataryada, mekanik, elektriksel veya termal hasar nedeniyle batarya içinde istenmeyen bir sıcaklık artışı meydana gelebilir. Isı üretim hızı, çevreye ısı yayılım hızını aşarsa, sıcaklık yükselmeye devam eder. Bazı kritik sıcaklıklara, özellikle seperatörün çökmesine neden olan sıcaklığı ulaştığında hücre bozulur. Batarya sıcaklığının giderek daha yüksek bir oranda yükselmeye devam ettiği sıcaklığa kritik denge sıcaklığına “**Temperature of No Return – Geri dönüşümlü sıcaklık**” denir.

Ayrıca, yüksek bir ortam sıcaklığı, **self-accelerating decomposition temperature (SADT)** neden olabilir. Yani bu durumda bataryayı, bileşenleri arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlardan ötürü ısı üreten bir **reaksiyon sistemine** benzetebiliriz.

TR olayını hücre sıcaklığındaki kontrolsüz artışın neden olduğu bir dizi kontrolsüz ekzotermik reaksiyonun tezahürü ve buna bağlı olarak **hücre içindeki ısı salınımının ivmelenmesi** olarak tanımlayabiliriz. Süreç hücreden gaz, şarapnel ve partikül çıkışı, duman ve yangın ile tamamlanır, [49].

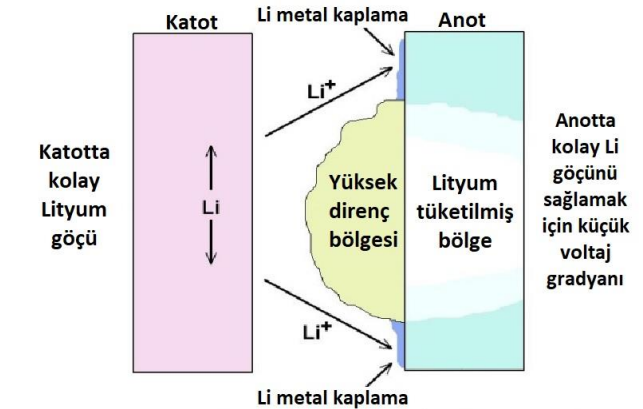
Şekil 3’te ise bir bataryayı TR’e götüren süreç farklı bir boyutta gösterilmiştir. Şekil 3’te TR’e götüren süreçlerden birinin lityum plating (lityum birikmesi) olduğu görülmektedir. Lityum plating’in oluşma sebebi:

1. Yüksek şarj akımı lityum iyonlarının anot içine nüfuz etmeye zorlar.
2. Düşük sıcaklıkta şarj etmektir.

Lithium plating’i önlemenin en basit iki yolu, şarj sırasında aşırı voltajı (hücre başına 4,2 voltun üzerinde) ve düşük sıcaklıkta (15 °C’nin altında) şarj ve deşarjı önlemektir. Şekil 4’de Lithium plating oluşumu gösterilmiştir.



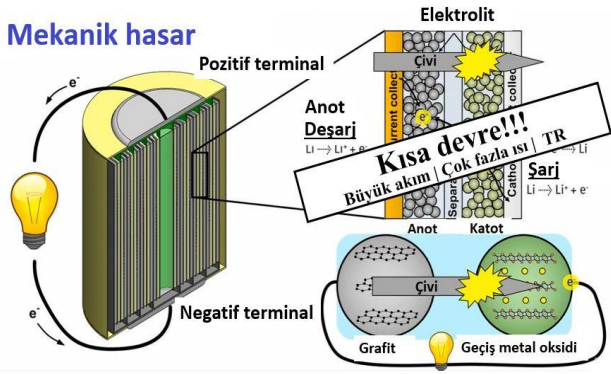
Şekil 3. Bir bataryayı TR’e götüren süreç, [50]



Şekil 4. Lithium plating oluşumu, [51]

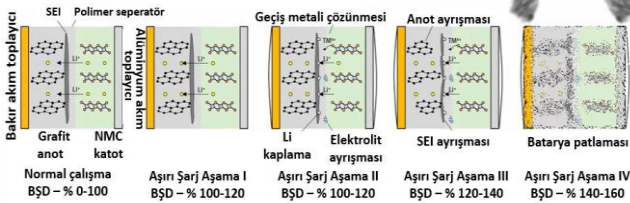
Genellikle hafif bir kısa devre kendi kendine deşarjın yükselmesine neden olabilir ve deşarj enerjisi çok düşük olduğu için çok az ısı üretilir. Ancak, yeterli mikroskobik metal parçacığı bir noktada birleştiğinde, büyük bir elektrik kısa devresi gelişebilir ve bu durumda pozitif ve negatif plakalar arasında yanmaya neden olan büyük bir akım akar.

Şekil 5'te mekanik, elektriksel ve termal hasara örnekler verilmiştir.



a. Çivi batması

Aşırı şarj esnasında ne olur?

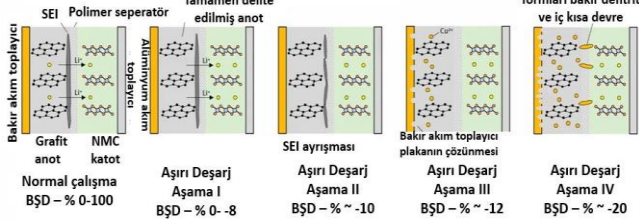


Aşırı şarj aşağıdakilere neden olabilir:

- Lityum kaplama / iç kısa devre
- Elektrolit ayrışması
- Geçiş metali çözünmesi
- SEI ayrışması
- Batarya patlaması

b. Aşırı şarj (Over-charge)

Aşırı deşarj esnasında ne olur?



Aşırı deşarj aşağıdakilere sebep olabilir:

- SEI ayrışması ve bakır dentrit oluşumunun yanı sıra CO₂, H₂ ve O₂
- Yeniden şarj edilen SEI yeniden şarj edildikten sonra kararsızdır.

c. Aşırı deşarj (Over-discharge)

Şekil 5. Mekanik, elektriksel ve termal hasara örnekler [52]

3. 1. TR'e neden olan ısı kaynakları ve temel reaksiyonlar

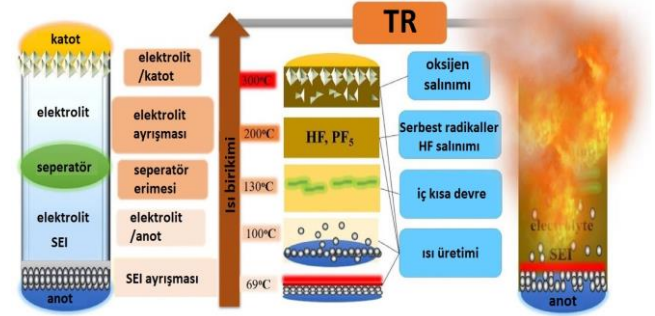
Bir bataryayı TR sürecine götüren ısı üretimi iki kısımda değerlendirilebilir. Şekil 6'da bir hücrede sıcaklık artışına bağlı olarak gerçekleşen olaylar özetlenmiştir.

1. Normal çalışma esnasında (şarj/deşarj) ısı üretimi

2. Sıcaklık artışına bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar ve ısı üretimi

- o LIB içindeki yüksek sıcaklıktaki elektrokimyasal reaksiyon süreci çok karmaşıktır.
- o Solid Electrolyte Interphase (SEI) tabakasının bozulması, elektrolit ile anot malzemesi arasındaki reaksiyon, seperatörün erimesi, elektrolitin bozulması, elektrolit ile katot malzemesi arasındaki reaksiyon ve anot ile bağlayıcı arasındaki reaksiyon.
- o Bu reaksiyonların birçoğu paralel olarak gerçekleşir.

Şekil 6'da HF (Hidrojen Florür) hidroklorik asit formunda doku ile temas ettiğinde aşındırıcı, delici ve son derece tehlikeli bir gazdır. Gaz ayrıca korneanın hızlı yıkımı ile körlüğe neden olabilir. PF₅ (Phosphorus pentafluoride) ise zehirli bir gazdır.



Şekil 6. LiCoO₂ /graphite hücreesine ait TR süreci [53]

Şekil 6'da sırasıyla gerçekleşen olaylar:

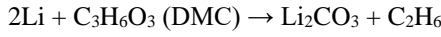
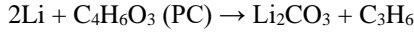
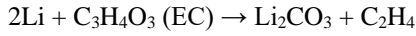
i. SEI Katmanının Bozulması

Katı elektrolit ara fazı grafit anot üzerinde oluşan ince bir katmandır. Sıcaklık yükseldiğinde TR reaksiyonunun ilk adımı SEI tabakasının bozulmasıdır. Bu tabakanın bozulması yaklaşık 60 °C de başlayabilir. Daha sonra 90-120 °C arası CO₂ salınımı başlar, [54-57].

ii. Anotla Elektrolit Arasındaki Reaksiyon

SEI katmanının bozulması batarya iç sıcaklığını artırır ve anot elektrolit reaksiyonunu başlatır.

Organik çözücüler lityum ile reaksiyona girerek C₂H₄, C₃H₆ ve C₂H₆ gibi yanıcı hidrokarbonlar serbest kalır.



iii. Seperatörün Cökmesi ve ISC oluşumu

Polietilen (PE) ve Polipropilen (PP) seperatörler sırasıyla 135 °C ve 166 °C'de erir. Seramik kaplı seperatörler ise sıcaklık 200 °C'nin üzerinde dayanım gösterirler. Sıcaklık arttıkça seperatör büzülür, bu durumda anotla katot birbirine temas eder ve kısa devre gerçekleşir. LIB'da, eğer seperatör kademeli olarak büzülür ve küçük bir alanda ISC oluşursa hücre yüksek sıcaklığa maruz kalır ve kendi kendine deşarj olur.

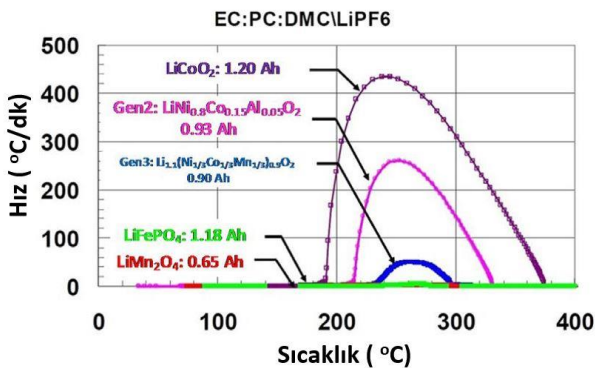
ISC TR'in önemli bir tetikleyicisidir. Ancak, ISC olmadan da TR şartları oluşabilir.

Katot tarafından salınan oksijen, lityumlu anot ile reaksiyona girer ve 274.2 °C'de 87.8 W/g ısı akışı ile büyük miktarda ısı üretir, [58].

iv. Katotun bozulması ve elektrolit ile reaksiyonu

Daha yüksek sıcaklıklarda katot bozulmaya başlar ve oksijen salar. EC/DEC solventinde, kendi kendine devam eden ekzotermik reaksiyonlar için başlangıç katot bozulma sıcaklığı LCO, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ ve LFP tipi bataryalar için sırasıyla 150 °C, 220 °C ve 310 °C'dir (tümü 4.2 V'a şarj edilmiştir), [59]. Şekil 7'de 18650 tipi hücre için ölçülmüş kendi kendine ısınma oranları (self-heating rate) gösterilmiştir. Buna göre katot malzemesi termal reaktivitesi en yüksekten en düşüğe doğru LCO > NCA > NCM > LMO > LFP şeklindedir.

İyileştirilmiş katot stabilitesi sayesinde kendi kendine ısınma pik değerlerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 7. 18650 tipi hücre için ölçülmüş kendi kendine ısınma oranları. Geliştirilmiş katot kararlılığı sayesinde azaltılmış kendi kendine ısınma pik değerleri, [48].

Farklı katot malzemelerinin bozulma sıcaklık değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Farklı katot malzemelerinin elektrolitlerle yaptığı reaksiyon özellikleri (birden fazla değer farklı çalışmalardan alınan sonuçları göstermektedir.)

Katot	Kaynak	Bozulma sıcaklık aralığı [°C] [#]	Elektrottan salınan ısı oranı (J/g)
LCO	[60]	200-500	450
NCA	[61]	160*	850±100
	[62]	200*	793
LMO	[63]	225-400	350
	[60]	150-300	450
	[64]	89*	2014,3
LFP	[65]	190-285	290
	[66]	180*	145

[60] LiCoO_2 ve 1 M LiPF_6 + PC/EC/DMC (1:1:3) elektrolit ve $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ve 1 M LiPF_6 + PC/EC/DMC (1:1:3) elektrolit; solventlerin oranı hacimsel veya kütleli olarak belirtilmemiştir.

[61] $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (4,2 V vs Li) ve 1 M LiPF_6 + EC/DEC (1:2) elektrolit; solventlerin oranı hacimsel veya kütleli olarak belirtilmemiştir.

[62] $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (4,2 V vs Li) ve 1 M LiPF_6 + EC/DMC (1:1 vol.) elektrolit

[63] $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (5,0 V vs Li) ve 1 M LiPF_6 + EC/DMC (1:1 vol.) elektrolit

[64] $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (4,3 V vs Li) ve 1 M LiPF_6 /EC+DEC (1:1 wt%) elektrolit

[65] $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_2\text{PO}_4$ (4,3 V vs Li) ve 1 M LiPF_6 + EC/DMC (1:1 wt%) elektrolit

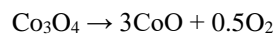
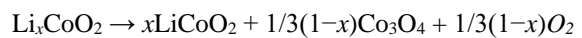
[66] %100SOC karbon kaplı LiFePO_4 ve 1,2 M LiPF_6 + EC/EMC (3:7 wt%) elektrolit

kolon: * bozulma başlangıç sıcaklığını belirtir, * işareti yoksa bozulma sıcaklık aralığı belirtilmiştir.

3.1.1. Farklı katot malzemelerinde meydana gelen bozulma reaksiyonları

LCO'nun Bozulması

LCO, nispeten zayıf termal kararlılığa sahip LIB için en eski ticari katot malzemesidir. LCO'nun ayrışma yolları [67-69]:

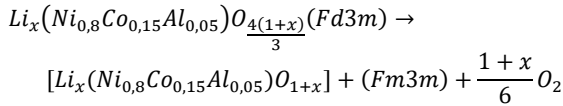
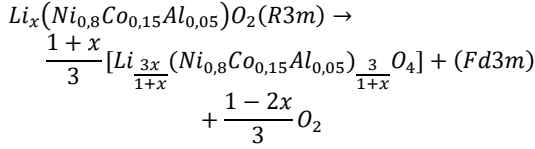


$\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$ + elektrolit (PC/EC/DMC(1/1/3) + LiPF_6 (1M)) reaksiyonunun ayrışmasında, Biensan [60] ısı salınımının 450 J/g olduğunu

ölçmüştür ve reaksiyon sıcaklık aralığı 220–500 °C ve O₂ salınımının sıcaklığı 230 °C olarak belirlenmiştir.

NCA'nın Bozulması

NCA (LiNiCoAlO₂) katodunun ayrışması [70,71]:

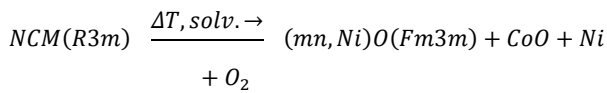


NCM'nin Bozulması

NCM katodunun özellikleri Ni, Co ve Mn atomlarının oranına bağlıdır. Genel olarak, yüksek Ni içerikli NCM'ler yüksek elektrik kapasitesine sahiptir ancak termal stabilitesi düşüktür, [72].

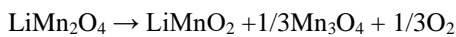
Bak ve ark. [73] farklı Ni, Co ve Mn içeriğine sahip yüklü Li(Ni_xMn_yCo_z)O₂ katot malzemesinin termal kararlılığını araştırmış ve daha fazla Ni ve daha az Co ve Mn'nin, daha düşük faz geçişi başlangıç sıcaklığına ve daha büyük miktarda oksijen salınımına neden olduğunu bulmuşlardır.

Roder [74,75] NMC için aşağıdaki ayrışma reaksiyonunu önermiştir:



LiMn₂O₄'ün Bozulması

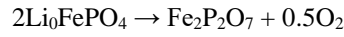
LiMn₂O₄'ün ayrışması aşağıdaki reaksiyonlarla temsil edilebilir [76,64]:



LiFePO₄'ün Bozulması

LiFePO₄ nispeten güvenli bir katot malzemesidir ve güvenlikteki gelişme, (PO₄)³⁻ polianyonun

güçlü P–O kovalent bağ yapısına atfedilir. Bazı araştırmacılar, LiFePO₄'ün yüksek sıcaklıkta oksijen salmadığını söyler. Bununla birlikte, net bir kanıt olmaksızın FePO₄'ün aşağıdaki gibi ayrışabileceği de öne sürülmüştür [77]:

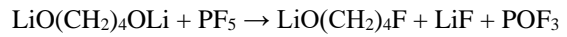
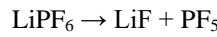
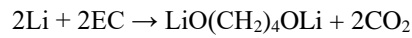


v. Elektrolitin Bozulması

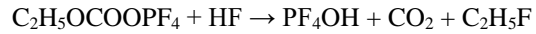
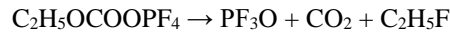
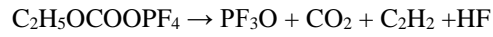
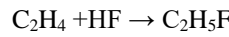
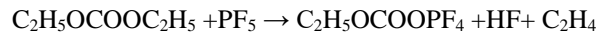
Salınan oksijen solventlerle reaksiyona girer, örneğin DMC için:



Lityum da organik solventle reaksiyona girer, Örneğin EC için:



Sıcaklık 200 °C'yi aştığında elektrolit ekzotermik olarak bozulur ve karbondioksit, flor gazları ve hidrokarbonlar salmaya başlar.

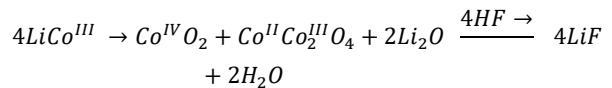


vi. Bağlayıcı ile ilgili reaksiyon

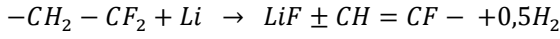
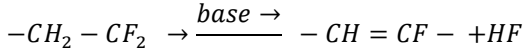
Batarya sıcaklığı 260 °C'nin üzerinde olduğunda, bağlayıcı madde katot malzemesi ve Li_xC₆ ile reaksiyona girebilir.

PVDF bağlayıcı içeren LCO katot malzemesinde, bağlayıcı LCO'nun termal reaktivitesini artırabilir. Yüksek sıcaklıkta, aktif malzeme ile bağlayıcı arasındaki arayüzde yüzey Co₃O₄ oluşumu ve Co iyonlarının çözünmesi hızlanır.

Hidrojen florürün, LCO'nun bozulma reaksiyonunda rol oynadığı bulunmuştur.

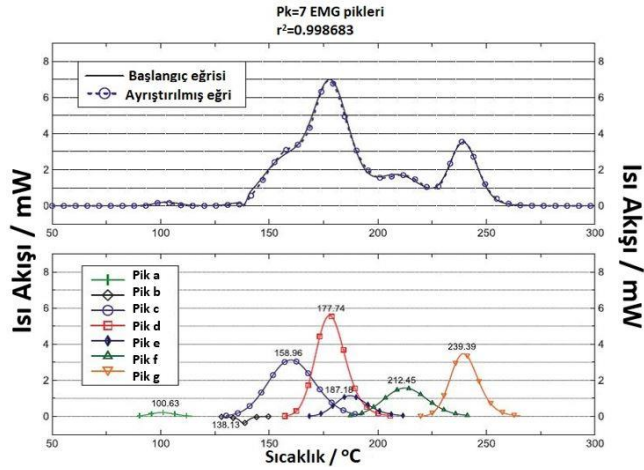


Bir anotun PVDF-heksafloropropen ile reaksiyonunun ısısı 1220 J/g dır.



3.2.2. Tüm Hücrenin Termal Analizi

Şekil 8'de ısı üretimine en büyük katkı katodun ayrışmasıdır ve ikinci en büyük katkı ise katotla-anot arasındaki ISC'dir.



Pik	Baş. Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon	Isı salınım miktarı (mJ)	Özgül ısı salınımı (J/g) [#]
a	89,06	SEI tabakasının bozulması	-1077,66	-44,90*
b	127,79	Separatörün erimesi	943,74	224,70***
c	129,35	Katot-anot materyallerinin kısa devresi	-25615,66	---
d	158,08	LiCoO ₂ 'nin orantısızlaşması	-29340,06	-488,18**
e	169,16	Lityum (Li _x C ₆ 'daki)-elektrolit reaksiyonu	-6652,43	-277,18*
f	188,29	LiCoO ₂ 'nin ileri düzeyde bozulması	-12072,59	-200,88**
g	220,65	Termal bozulma sonucu oluşan elektrolit ürünlerinin oksidasyonu/PV DF içeren termal reaksiyonlar	-17251,04	-718,79*/-287,04**
Toplam			-91155,69	

kolon: **,*** sırasıyla anot, katot ve separatör kütesine bölünerek elde edilen özgül ısı salınımı. Ekzotermik ısı negatiftir.

Şekil 8. 0,2 °C/dak ısınma hızında, tam hücre sıcaklığına karşı ısı akışının başlangıç ve çözülmüş ısı akışı eğrileri. Sistem 60,1 mg Li_xCoO₂, 24,0 mg Li_xC₆, 23,8 mg 1,0 mol/L LiPF₆/EC + DEC elektrolit, 4,2 mg ayırıcı, 11,2 mg Al ve 18,0 mg Cu akım toplayıcı içerir, [78].

4. KAZA YÖNETİMİ

Basit bir elektrikli araç kazasında kontak anahtarını kapatmak ve düşük voltajlı akü bağlantısını kesmek yeterli olabilmektedir. Batarya deforme olmuş veya hasar görmüş ise bataryanın sıcaklığı gerçek zamanlı olarak izlenmeli ve anormal sıcaklık artışı durumunda, yangını ve patlamayı önlemek için fiziksel soğutma yapılması gerekmektedir.

Araçın çekici ile çekilmesi sırasında da batarya sıcaklığının izlenmesi gerekir. Burada da anormal sıcaklık artışı durumunda soğutma yapılması gerekebilir.

Kaza yapan aracın bataryasından elektrolit sızıntısı olması durumunda tespit yapılarak uyarı alanı tanımlanmalıdır.

Az miktarda sıvı elektrolit sızıntısı olduğunda, yangın kaynağından uzak durulmalı, elektrolit toplanarak ya hava geçirmez bir kaba konulmalı ya da yakılmalıdır. Çok miktarda sıvı elektrolit sızıntısı olduğunda ise bunları toplamalı ve tehlikeli kimyasallara göre işlemden geçirmeli ve zehirli gaz HF'rü işlemek için kalsiyum glukonat solüsyonu eklemelidir. Elektrolitin insan vücudu ile temas etmesi durumunda hemen o kısım su ile 10-15 dakika kadar yıkanmalıdır. Ağrı varsa %2,5 kalsiyum glukonat merhem sürülebilir veya ağrıyı azaltmak için %2-2,5 kalsiyum glukonat solüsyonuna batırılabilir, [79].

Araç servise götürülmeden önceki zaman dilimi süresince içerisine su girmemeli ve korozyon riski olmayan güvenli bir yerde tutulmalıdır. Su girme ve korozyon riskini önlemek için gerekirse su geçirmez örtü ile kaplanmalıdır.

Yüksek voltaj kesilmeden önce hasarlı bir araç binalardan veya diğer araçlardan en az 15 m uzağa yerleştirilmelidir. Aksi takdirde hasarlı araç bataryasında başlayacak güçlü bir yangın diğer araç bataryalarının da yanmasına neden olabilecek termal şok etkisi oluşturabilir.

Su içerisinde de bataryanın patlama riski vardır. Farklı su seviyelerinde araca müdahaleler farklılık gösterir.

Üreticiler elektrikli araçlarını, bir çarpışma veya kısa devre algıladıklarında elektrik sistemini devre dışı bırakan yalıtımlı yüksek voltaj hatları ve

güvenlik özellikleri ile tasarlamakta ve araçları için acil müdahale kılavuzları yayınlamaktadırlar.

Bir batarya yangınının söndürüldükten birkaç saat veya birkaç gün sonra tekrar başlayabileceği unutulmamalıdır.

5. SONUÇ

Bir elektrikli araç yangını bataryanın mekanik, elektriksel veya termal bir hasar sonucu TR sürecine girmesi ile başlamaktadır. Her üç durum için süreç aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. **Mekanik:** Deformasyonun sebep olduğu seperatör yırtılması, kısa devre ve TR
2. **Elektriksel:** Aşırı şarj ve aşırı deşarjın neden olduğu dentrit oluşumu, seperatörün delinmesi, kısa devre ve TR
3. **Termal:** Seperatörün erimesi, malzemelerin deformasyonu ve TR

Ayrıca aşağıdaki tespitler yapılabilir:

- ✓ Bir kaza sırasında seperatörün göreceği zarar kısa devre alanını etkiler, bu alan ne kadar büyük olursa TR'e o kadar erken ulaşılır.
- ✓ Gaz çıkışı ile TR arasında geçen süre bataryadan bataryaya farklılık gösterir.
- ✓ TR'ye eşlik eden olaylar farklılık arz edebilir. Gaz çıkışı veya yangın veya duman veya bunların kombinasyonları gözlemlenebilir.
- ✓ Bataryadan salınan gazlar yanabilir özelliktedir, zehirli ve tahriş edicidir. Bu nedenle solunmamalıdır. (HF: körlüğe neden olabilir).
- ✓ Batarya yaşlandıkça yangın riski artar.
- ✓ BMS'in hücre yönetimi önemlidir. Örneğin Tesla'nın bir aracında 7000 hücrenin yönetimi söz konusudur.

6. KAYNAKLAR

[1]<https://www.indyturk.com/node/394696/ekonomi%CC%87>

[2]<https://tr.motor1.com/news/127753/olumcul-tesla-model-s-kazasinda-cikan-yanigin-guvenlik-konusunda-endiseleri-artirdi/>

[3] Sezer Aslan "Elektrikli Araçlar ve Yangın Önlemleri", *Yangın ve Güvenlik Dergisi*, s.46-49, Temmuz - Ağustos, 2021.

- [4] https://afdc.energy.gov/vehicles/electric_maintenance.html
- [5] Wang Z, Chen S, He X, Wang C, Zhao D. A multi-factor evaluation method for the thermal runaway risk of lithium-ion batteries. *J Energy Storage* Vol. 45, 2022.
- [6] Parhizi M, Jain A, Kilaz G, Ostanek JK. Accelerating the numerical solution of thermal runaway in Li-ion batteries. *J Power Sources* Vol. 538, 2022.
- [7] Duh Y-S, Sun Y, Lin X, Zheng J, Wang M, Wang Y, Lin X, Jiang X, Zheng Z, Zheng S, Yu G. Characterization on thermal runaway of commercial 18650 lithium-ion batteries used in electric vehicles: A review. *J Energy Storage* Vol. 41, 2021.
- [8] Un C, Aydın K. Thermal Runaway and Fire Suppression Applications for Different Types of Lithium Ion Batteries. *Vehicles* Vol.3, pp. 480–497, 2021.
- [9] Wang H, Xu H, Zhao Z, Wang Q, Jin C, Li Y, Sheng J, Li K, Du Z, Xu C, Feng X. An experimental analysis on thermal runaway and its propagation in Cell-to-Pack lithium-ion batteries. *Appl Therm Eng* Vol. 211, 2022
- [10] Dubaniewicz TH, Barone TL, Brown CB, Thomas RA. Comparison of thermal runaway pressures within sealed enclosures for nickel manganese cobalt and iron phosphate cathode lithium-ion cells. *J Loss Prev Process Ind* Vol. 76, 2022.
- [11] Jia Y, Darst J, Surelia A, Delafuente D, Finegan DP, Xu J. Deformation and fracture behaviors of cylindrical battery shell during thermal runaway. *J Power Sources* Vol. 539, 2022.
- [12] Wang Z, Jiang X, Ke W, Wang W, Zhang S, Zhou B. Effect of lithium-ion battery diameter on thermal runaway propagation rate under one-dimensional linear arrangement. *Therm Sci Eng Prog* Vol. 31, 2022.
- [13] Liu J, Wang Z, Bai J, Gao T, Mao N. Heat generation and thermal runaway mechanisms induced by overcharging of aged lithium-ion battery. *Appl Therm Eng* Vol. 212, 2022.
- [14] Liu J, Huang Z, Sun J, Wang Q. Heat generation and thermal runaway of lithium-ion battery induced by slight overcharging cycling. *J Power Sources* Vol. 526, 2022.
- [15] Liu J, Wang Z, Bai J. Influences of multi factors on thermal runaway induced by overcharging of lithium-ion battery. *J Energy Chem* Vol. 70, pp. 531–541, 2022.
- [16] Jin C, Sun Y, Wang H, Zheng Y, Wang S, Rui X, Xu C, Feng X, Wang H, Ouyang M. Heating power and heating energy effect on the thermal runaway propagation characteristics of lithium-ion battery module: Experiments and modeling. *Appl Energy* Vol.312, 2022.
- [17] Liu L, Zhang L, Chen Y. Mitigating battery thermal runaway through mild combustion Peng Zhao. *Chem Eng J Adv* Vol. 9, 2022.
- [18] Xu B, Lee J, Kwon D, Kong L, Pecht M. Mitigation strategies for Li-ion battery thermal runaway: A review. *Renew Sust Energ Rev* Vol. 150, 2021.
- [19] McKerracher RD, Guemez JG, Wills RGA, Sharkh SM and Kramer D. Advances in Prevention of Thermal Runaway in Lithium-Ion Batteries. *Adv Energy Sustainability Res* Vol.2, 2021.
- [20] Zhang F, Feng X, Xu C, Jiang F, Ouyang M. Thermal runaway front in failure propagation of long-shape lithium-ion battery. *Int J Heat Mass Transf* Vol.182, 2022.
- [21] Chombo PV, Laonual Y. A review of safety strategies of a Li-ion battery. *J Power Sources* Vol.478, 2020.
- [22] Liao Z, Zhang S, Li K, Zhang G, Habetler TG. A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium-ion batteries. *J Power Sources* Vol.436, 2019.

- [23] Zhang S, Li S, Lu Y. Designing safer lithium-based batteries with nonflammable electrolytes: A review. *eScience* Vol. 1, pp. 163–177, 2021.
- [24] Lyu P, Liu X, Qu J, Zhao J, Huo Y, Qu Z, Rao Z. Recent advances of thermal safety of lithium ion battery for energy storage. *Energy Storage Mater* Vol. 31, pp. 195–220, 2020.
- [25] Wang Q, Ping P, Zhao X, Chu G, Sun J, Chen C. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J Power Sources* Vol. 208, pp. 210–224, 2012.
- [26] Chow WK and Chow CL. Review On Electric Vehicle Fire Hazards Associated with Batteries, Combustibles and Smoke. *Int J Automot Sci Technol* Vol. 6(2), pp. 165-171, 2022.
- [27] Sun P, Bisschop R, Niu H, Huang X. A Review of Battery Fires in Electric Vehicles. *Fire Technol* Vol. 56, 2020.
- [28] Park Y, Ryu J and Ryou HS. Experimental Study on the Fire-Spreading Characteristics and Heat Release Rates of Burning Vehicles Using a Large-Scale Calorimeter. *Energies* Vol.12, 2019.
- [29] Dorsz A and Lewandowski M. Analysis of Fire Hazards Associated with the Operation of Electric Vehicles in Enclosed Structures. *Energies* Vol.15, 2022.
- [30] Cui Y, Cong B, Liu J, Qiu M and Han X. Characteristics and Hazards of Plug-In Hybrid Electric Vehicle Fires Caused by Lithium-Ion Battery Packs With Thermal Runaway. *Front Energy Res* Vol.10, 2022.
- [31] Krüger S, Hofmann A, Berger A and Gude N. Investigation of smoke gases and temperatures during car fire-large-scale and small-scale tests and numerical investigations. *Fire and Mater* Vol. 40, pp. 785–799, 2016.
- [32] Sturk D, Hoffmann L and Tidblad AA. Fire tests on e-vehicle battery cells and packs. *Traffic Inj Prev* Vol. 16, pp.159-164, 2015.
- [33] Kang S, Kwon M, Choi JY, Choi S. Full-scale fire testing of battery electric vehicles. *Appl Energy* Vol. 332, 2023.
- [34] Li H, Chen H, Sun J, Wang Q, Peng W and Yang X. Full-scale experimental study on the combustion behavior of lithium ion battery pack used for electric vehicle. *Fire Technol* Vol.56, pp.2545–2564, 2020.
- [35] Wang Q, Mao B, Stolarov SI, Sun J. “A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies” *Progress in Energy and Combustion Science* vol. 73, pp. 95–131, 2019.
- [36] Nishi Y. The development of lithium ion secondary batteries. *Chem Rec* Vol. 1, pp. 406–13, 2001.
- [37] Zhang WM, Hu JS, Guo YG, Zheng SF, Zhong LS, Song WG, et al. Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries. *Adv Mater* Vol. 20, pp. 1160–5, 2008.
- [38] Noh H-J, Youn S, Yoon CS, Sun Y-K. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xCo_yMn_z]O₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources* Vol. 233, pp. 121–30, 2013.
- [39] Wang Q, Jiang L, Yu Y, Sun J. Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect. *Nano Energy* Vol. 55, pp. 93–114, 2018.
- [40] Li Q, Chen J, Fan L, Kong X, Lu Y. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy Environ* Vol. 1, pp. 18–42, 2016.
- [41] Dahbi M, Ghamouss F, Tran-Van F, Lemordant D, Anouti M. Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage. *J Power Sources* Vol. 196, pp. 9743–50, 2011.
- [42] Li F, Gong Y, Jia G, Wang Q, Peng Z, Fan W, et al. A novel dual-salts of LiTFSI and LiODFB in LiFePO₄-based batteries for suppressing aluminum corrosion and improving cycling stability. *J Power Sources* Vol. 295 pp. 47–54, 2015.
- [43] Zeng Z, Wu B, Xiao L, Jiang X, Chen Y, Ai X, et al. Safer lithium ion batteries based on nonflammable electrolyte. *J Power Sources* Vol. 279, pp. 6–12, 2015.
- [44] Ribière P, Grugeon S, Morcrette M, Boyanov S, Laruelle S, Marlair G. Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry. *Energy Environ Sci* Vol. 5, pp. 5271–80, 2012.
- [45] Ping P, Wang Q, Huang P, Li K, Sun J, Kong D, et al. Study of the fire behavior of high-energy lithium-ion batteries with full-scale burning test. *J Power Sources* Vol. 285, pp. 80–9, 2015.
- [46] Zhang H, Zhou MY, Lin CE, Zhu BK. Progress in polymeric separators for lithium ion batteries. *RSC Adv* Vol. 5, pp. 89848–60, 2015.
- [47] Orendorff CJ. The role of separators in lithium-ion cell safety. *Electrochem Soc Interface* Vol. 21, pp. 61–5, 2012.
- [48] Doughty DH, Roth EP. A general discussion of Li ion battery safety. *Electrochem Soc Interface* Vol. 21, pp. 37–44, 2012.
- [49] <https://ul.org/what-we-do/electrochemical-safety/getting-started-electrochemical-safety/what-thermal-runaway>
- [50] <https://www.youtube.com/watch?v=G5-gdx3IleU>
- [51] <https://www.upsbatterycenter.com/blog/lithium-plating/>
- [52] <https://www.youtube.com/watch?v=VWMfesybt4>
- [53] Wang Q, Jiang L, Yu Y, Sun J. Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect. *Nano Energy* Vol. 55, pp. 93–114, 2018.
- [54] Zhao L, Watanabe I, Doi T, Okada S, Yamaki J-I. TG-MS analysis of solid electrolyte interphase (SEI) on graphite negative-electrode in lithium-ion batteries. *J Power Sources* Vol. 161, pp.1275–80, 2006.
- [55] Aurbach D, Zaban A, Ein-Eli Y, Weissman I, Chusid O, Markovsky B, et al. Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems. *J Power Sources* Vol. 68, pp. 91–8, 1997.
- [56] Richard M, Dahn J. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. I. Experimental. *J Electrochem Soc* Vol. 146, pp. 2068–77, 1999.
- [57] Yang H, Bang H, Amine K, Prakash J. Investigations of the exothermic reactions of natural graphite anode for Li-ion batteries during thermal runaway. *J Electrochem Soc* Vol. 152, pp. A73-A9, 2005.
- [58] Liu X, Ren D, Hsu H, Feng X, Xu GL, Zhuang M, et al. Thermal runaway of lithium-ion batteries without internal short circuit. *Joule* Vol. 2, pp. 2047–64, 2018.
- [59] Jiang J, Dahn JR. ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials: LiCoO₂; Li[Ni_{0.1}Co_{0.8}Mn_{0.1}]O₂; and LiFePO₄, in LiPF₆ and LiBoB EC/DEC electrolytes. *Electrochem Commun* Vol.6, pp. 39–43, 2004.
- [60] Biensan P, Simon B, Peres J, De Guibert A, Broussely M, Bodet J, et al. On safety of lithium-ion cells. *J Power Sources* Vol. 81, pp. 906–12, 1999.

- [61] Wang Y, Jiang J, Dahn J. The reactivity of delithiated $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ or LiCoO_2 with non-aqueous electrolyte. *Electrochem Commun* Vol. 9, pp. 2534–40, 2007.
- [62] Huang Y, Lin YC, Jenkins DM, Chernova NA, Chung Y, Radhakrishnan B, et al. Thermal stability and reactivity of cathode materials for Li-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* Vol. 8, pp. 7013–21, 2016.
- [63] Zhang Z, Fouchard D, Rea J. Differential scanning calorimetry material studies: implications for the safety of lithium-ion cells. *J Power Sources* Vol. 70, pp. 16–20, 1998.
- [64] Wang Q, Sun J, Chen C. Thermal stability of delithiated LiMn_2O_4 with electrolyte for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc* Vol. 154, pp. A263–A7, 2007.
- [65] Martha SK, Haik O, Zinigrad E, Exnar I, Drezen T, Miners JH, et al. On the thermal stability of olivine cathode materials for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc* Vol. 158, pp. A1115–A22, 2011.
- [66] Joachin H, Kaun TD, Zaghbi K, Prakash J. Electrochemical and thermal studies of carbon-coated LiFePO_4 cathode. *J Electrochem Soc* Vol. 156, pp. A401–A6, 2009.
- [67] Jiang J, Dahn JR. ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials: LiCoO_2 ; $\text{Li}[\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$; and LiFePO_4 , in LiPF_6 and LiBOB EC/DEC electrolytes. *Electrochem Commun* Vol. 6, pp. 39–43, 2004.
- [68] MacNeil D, Dahn J. The reaction of charged cathodes with nonaqueous solvents and electrolytes: I. $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$. *J Electrochem Soc* Vol. 148, pp. A1205–A10, 2001.
- [69] Arai H, Tsuda M, Saito K, Hayashi M, Sakurai Y. Thermal reactions between delithiated lithium nickelate and electrolyte solutions. *J Electrochem Soc* Vol. 149, pp. A401–A6, 2002.
- [70] Ping P, Kong D, Zhang J, Wen R, Wen J. Characterization of behaviour and hazards of fire and deflagration for high-energy Li-ion cells by over-heating. *J Power Sources* Vol. 398, pp. 55–66, 2018.
- [71] Feng X, Ouyang M, Liu X, Lu L, Xia Y, He X. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review. *Energy Storage Mater* Vol. 10, pp. 246–67, 2017.
- [72] Gong J, Wang Q, Sun J. Thermal analysis of nickel cobalt lithium manganese with varying nickel content used for lithium ion batteries. *Thermochim Acta* Vol. 655, pp. 176–80, 2017.
- [73] Bak SM, Hu E, Zhou Y, Yu X, Senanayake SD, Cho SJ, et al. Structural changes and thermal stability of charged $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy. *ACS Appl Mater Interfaces* Vol. 6, pp. 22594–601, 2014.
- [74] Huang P, Ping P, Li K, Chen H, Wang Q, Wen J, et al. Experimental and modeling analysis of thermal runaway propagation over the large format energy storage battery module with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode. *Appl Energy* Vol. 183, pp. 659–73, 2016.
- [75] Röder P, Baba N, Wiemhöfer HD. A detailed thermal study of a $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - based lithium ion cell by accelerating rate and differential scanning calorimetry. *J Power Sources* Vol. 248, pp. 978–87, 2014.
- [76] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *J Power Sources* Vol. 113, pp. 81–100, 2003.
- [77] Röder P, Baba N, Friedrich K, Wiemhöfer H-D. Impact of delithiated Li_0FePO_4 on the decomposition of LiPF_6 - based electrolyte studied by accelerating rate calorimetry. *J Power Sources* Vol. 236, pp.151–7, 2013.
- [78] Ping P, Wang Q, Huang P, Sun J, Chen C. Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method. *Appl Energy* Vol. 129, pp. 261–73, 2014.
- [79] Electric Vehicle Safety Guide, China Association of Automobile Manufacturers (CAAM), China Automotive Power Battery Industry Innovation Alliance, China Electric Vehicle Charging Infrastructure Promotion Alliance, 2019.