

بررسی و شناسایی عوامل ایجاد کننده خطر برای باتری لیتیم-یون و روش های محافظت کننده از باتری لیتیم-یون

ابوالفضل فتح الهی^۱، حامد پور فرزاد^۲، امین زبردست^۳

^۱دکترای شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۲دکترای شیمی تجزیه، دانشگاه تهران

^۳کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز

نام نویسنده مسئول:

امین زبردست

چکیده

از عوامل شرایط ناهنجار برای باتری لیتیم-یون می توان به شارژ بیش از حد، افزایش بیش از حد دما، افزایش فشار داخلی، اتصال کوتاه و... اشاره کرد. فرار دمایی و افزایش بیش از حد دما یکی از مسائل بسیار مهم و جدی در ایمنی باتری های لیتیم-یون است. در این تحقیق سعی شده است عوامل ایجاد کننده ی خطر برای باتری های لیتیم-یون چون شارژ بیش از حد و فرار دمایی مورد بررسی قرار گیرد و روش ها و تجهیزات محافظت کننده از باتری ها نظیر ریدوکس شاتل ها ، تاخیر انداز های اشتعال، جدا کننده قطع کننده و.. معرفی و نحوه ی عملکرد آنها در باتری لیتیم-یون و تاثیر گذاری آنها بر عملکرد باتری در شرایط خطرناک و ناهنجار بررسی می شود.

واژگان کلیدی: باتری لیتیم-یون، فرار دمایی، شارژ بیش از حد، افزودنی الکترولیت، ریدوکس شاتل.

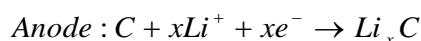
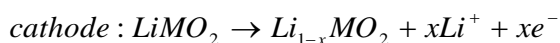
مقدمه

باتری های لیتیم-یون از جمله تجهیزاتی هستند که در دنیای پیشرفته امروز جایگاه ویژه ای در جهت تامین انرژی پیدا کرده اند. این باتری ها در اکثر وسایل الکترونیکی، گوشی های هوشمند، لپ تاپ ها و وسایل حمل و نقل الکتریکی عنصر اصلی و ضروری هستند. لیتیم به دلیل جرم مولی پایین ظرفیت بالایی را ایجاد می کند. برای مثال در میان برخی از فلزات روی با ظرفیت 0.82 Ah/g و سرب با ظرفیت 0.26 Ah/g در مقابل لیتیم با ظرفیت 3.86 Ah/g حرفی برای گفتن نخواهند داشت. از طرف دیگر مقدار پتانسیل لیتیم در میان سایر فلزات منفی ترین مقدار را داراست. (-3.017) و می تواند یک انتخاب بسیار مناسب از لحاظ ولتاژ باشد [۱]. بنابراین لیتیم با ظرفیت و ولتاژ بالا می تواند دانشیته انرژی بالایی را در باتری ایجاد نماید. همچنین لیتیم به خاطر شعاع کوچکی که دارد سرعت انتقال یونی بالایی نیز دارد. از دیگر خصوصیات باتری های لیتیم-یون که آن ها را محبوب و به عنوان یک باتری تجاری پر کاربرد تبدیل کرده است انرژی دانشیته بالا، ولتاژ بالای سل ها و همچنین وزن پایینی نسبت به حجم آن می باشد. مجموع این ویژگی ها و خصوصیات دیگر باعث شده است که باتری های لیتیم-یون در میان سایر باتری ها بسیار محبوب و پر کاربرد شوند.

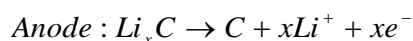
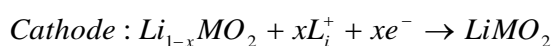
اجزاء تشکیل دهنده ی باتری لیتیم-یون، کاتد، آند، جمع کننده جریان کاتد، جمع کننده جریان آند، جدا کننده، الکترولیت هستند که هر یک از این اجزا متناسب با کاربردی که دارند، از ترکیبات متفاوتی ساخته می شوند.

پدیده ی اساسی در عملکرد باتری لیتیم واکنش های ساده شیمیایی اکسایش- کاهش است. هنگامی که باتری در حال شارژ است در الکتروکاتد واکنش اکسایش و در الکتروآند واکنش کاهش رخ می دهد.

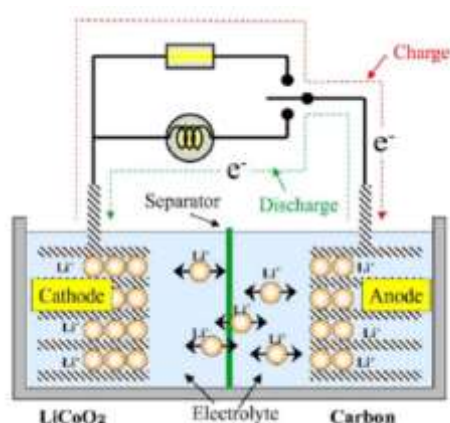
واکنش های زیر در هنگام شارژ در نیم سلول های آند و کاتد روی می دهد [۲]. M نشان دهنده ی فلز در اکسید فلزی لیتیم است:



عکس واکنش های فوق در حال دشارژ رخ می دهد:



در واکنش بالا M می تواند Fe, Ni, Co و دیگر فلزات باشد. در فرآیند شارژ، لیتیم فلزی موجود در کاتد به یون لیتیم تبدیل می شود و یون لیتیم موجود در الکترولیت در بین لایه های گرافیت (آند) ذخیره می شود. فرآیندهای رخ داده که منجر به شارژ باتری می شود نیازمند صرف انرژی می باشند (انرژی الکتریکی) در فرآیند تخلیه شارژ عکس فرآیند فوق صورت می گیرد و انرژی الکتریکی ذخیره شده آزاد می گردد [۳]. در واقع در حالت شارژ یون لیتیم از کاتد به سمت آند می رود و در حالت تخلیه شارژ فرآیند برعکس می گردد. در شکل ۱ شمایی از باتری لیتیم-یون و مسیر شارژ و تخلیه شارژ را نشان می دهد.



شکل ۱-۱- شمایی از باتری لیتیم-یون با کاتد LiCoO_2 و آند گرافیت

با توجه به کاربرد بسیار باتری های لیتیم-یون، توجه به مسائل ایمنی این باتری ها بسیار قابل توجه و مهم است. در صورتی که ایمنی این باتری ها به خطر بیافتد و نتوان شرایط ناهنجار و خطرناک ایجاد شده را کنترل کرد، باتری لیتیم-یون در شرایط بسیار خطرناکی قرار خواهد گرفت. از جمله عواملی که باعث به خطر افتادن ایمنی باتری های لیتیم-یون می شود می توان به افزایش شارژ بیش از حد، افزایش بیش از حد دما، افزایش فشار داخلی، اتصال کوتاه و... اشاره کرد. در این مقاله سعی شده است به حوادث خطرناک رخ داده شده برای باتری های لیتیم-یون در جهان در چند سال اخیر، پرداخته شود و مسائل و عوامل ایجاد کننده ی خطر برای ایمنی باتری های لیتیم-یون و هم چنین عوامل محافظت کننده در برابر شرایط ناهنجار توضیح داده شود.

حوادث رخ داده شده برای باتری های لیتیم-یون در جهان

هرچند باتری های لیتیم-یون نسبت به باتری های کادمیم و سرب ایمنی بیشتری دارند و خطرات زیست محیطی کمتری دارند اما این باتری ها نیز از لحاظ ایمنی دچار مشکل می شوند. هر ساله ممکن است چندین باتری لیتیم-یون تلفن همراه، لپ تاپ و یا خودروهای برقی دچار آتش سوزی و یا انفجار گردند. از زمان اختراع و گسترش باتری های لیتیومی و بهبود تکنولوژی تولید آن ها حوادث ایمنی مختلفی برای آن ها در شرکت های مختلف صنعتی و تجاری در جهان روی داده است. در جدول زیر نمونه ای از رویدادهای رخ داده برای باتری های لیتیم-یون در سال های اخیر نمایش داده شده است [۴].

جدول ۱- حوادث روی داده برای باتری های لیتیم-یون در جهان

تاریخ	حادثه	علت حادثه
۲۰۰۶	دهها هزار تلفن همراه آتش گرفتن و منفجر شدن	در اثر اتصال کوتاه و افزایش گرما
ژوئن ۲۰۰۸	۱- آتش گرفتن لپ تاپ در کنفرانس به مدت ۵ دقیقه آتش گرفت. ۲- خودروی برقی هوندا آتش گرفت	۱- در اثر افزایش گرمای باتری ۲- در اثر افزایش باتری LiFePO_4
جولای ۲۰۰۹	هواپیمای کارگو قبل از پرواز آتش گرفت پرواز آمریکا در شنزن چین	در اثر احتراق خود به خودی باتری لیتیم یون
ژانویه ۲۰۱۰	دو خودروی برقی در اورومچی چین آتش گرفتند	در اثر افزایش گرمای باتری LiFePO_4
مارس ۲۰۱۰	دو اپید شرکت اپل در ژاپن در اثر افزایش گرما آتش گرفتند	در اثر افزایش گرمای باتری لیتومی
آوریل ۲۰۱۰	شرکت ایسر هم چون شرکت دل / لنوو / توشیبا / اپل و سونی ۲۷۰۰ لپ تاپ را فراخون کرد	در اثر افزایش پتانسیل و گرمای باتری و خطرات آتش سوزی
سپتامبر ۲۰۱۰	آتش گرفتن هواپیمای کارگوی ۷۸۷ بوئینگ در دبی	در اثر افزایش گرمای باتری
آوریل ۲۰۱۱	آتش گرفتن تاکسی برقی در هانگژو چین	در اثر باتری LiFePO_4
جولای ۲۰۱۱	آتش گرفتن اتوبوس برقی در شانگهای چین	در اثر افزایش گرمای باتری LiFePO_4

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود مشکلات و حوادث ایجاد شده برای باتری های لیتیم-یون در چندسال اخیر بر اثر مشکلات حرارتی از قبیل افزایش گرمای تولیدی داخل باتری و افزایش دمای بیش از حد^۱ باتری از میزان قابل کنترل شوند، ایجاد اتصال کوتاه در باتری و یا برقراری شرایط شارژ بیش از حد در باتری بوده است.

شرکت سونی اولین کمپانی بود که موفق شد در سال ۱۹۹۰ تولید باتری های لیتیم-یون را به صورت صنعتی در بازار ارائه دهد. با این که شرکت سونی بزرگترین تولیدکننده ی این نوع باتری های بود، حوادث و رویدادهای رخ داده برای باتری های این شرکت قابل چشم پوشی نیست. در سال ۲۰۰۶، شرکت دل حدود چهار میلیون و دویست باتری لپ تاپ ساخت شرکت سونی را فراخوان کرد. مرجوع شدن باتری ها توسط شرکت های مختلفی چون دل، اپل، لنوو و سایر شرکت ها ادامه پیدا کرد. به طوری که در سال ۲۰۰۶ حدود نه میلیون و ششصد هزار باتری لیتیم-یون ساخت شرکت سونی به صورت گسترده فراخوان شدند. مشکل اکثر این باتری ها افزایش دمای باتری و تولید بیش از حد گرما بود که در چند مورد نیز همراه با انفجار و آتش سوزی لپ تاپ ها بود. با این وجود شرکت سونی هیچ گاه به طور قطع حاضر به قبول معیوب بودن باتری های لیتیم-یون ساخت شرکت خود نشد و مشکل را ناشی از طراحی شرکت های سازنده لپ تاپ ها می دانست. اما تحقیقات نشان می داد که مشکل ایجاد شده ناشی از افزایش گرمای باتری ها به دلیل وجود ذرات کوچک فلزی در باتری های لیتیم-یون تولیدی این شرکت است به این ترتیب که این ذرات میکروسکوپی فلزی با دیگر اجزای سل تماس پیدا کرده و باعث ایجاد اتصال کوتاه در باتری می شدند [۵]. حوادث دیگری از این دست برای محصولات سایر شرکت ها نیز اتفاق افتاد. به طوری که در سال ۲۰۰۶ باتری

¹. Thermal run away

گوشی های مدل N91 شرکت نوکیا در اثر افزایش گرما دچار انفجار شدند و در آخرین واقعه در چندین سال اخیر، در سال ۲۰۱۶، حدود دو میلیون و پانصد هزار گوشی مدل گلگسی نوت ۷ شرکت سامسونگ، پس از تایید شدن سی و پنج مورد آتش سوزی گوشی ها فراخوان شدند. در واقع یکی از دلایل اصلی این آتش سوزی ها طراحی نامناسب باتری های این شرکت بوده است. طبق اظهارات این شرکت، باتری های تولیدی سری اول، در بخش بالایی دارای مشکل بودند. این مشکل به همراه طراحی نامناسب قاب بیرونی باتری ها و ظرفیت زیاد آن باعث می شد که به سرعت داغ شوند. همچنین مشکل دیگر این باتری ها، نداشتن ظرفیت کافی برای تمام الکترودهای داخل آن بود که در نهایت باعث اتصال کوتاه می شد. بر اساس گزارش ها بعد از حوادثی که در باتری های سری اول پیش آمد، سامسونگ فشار بیشتری برای تولید باتری نسل دوم بر شرکت سازنده وارد آورد. به همین دلیل مشخص شد بیشتر آن ها در قسمت های جوش داده شده مشکل داشتند و البته تعدادی هم نوار عایق چندان مناسبی نداشتند و در نتیجه سری دوم باتری های تولیدی نیز مانند باتری های سری اول تولیدی دچار مشکل شدند. [۶].

عوامل ایجاد کننده شرایط خطرناک برای باتری لیتیم-یون

در باتری های لیتیم-یون همانند هر سیستم دیگری ممکن است شرایطی ایجاد شود که ایمنی سیستم دچار اختلال گردد. در باتری های لیتیم-یون وجود شرایطی چون افزایش شارژ بیش از حد، افزایش بیش از حد دما، اتصال کوتاه، افزایش فشار داخلی و... می تواند عملکرد و کارایی باتری را به خطر بیندازد و باتری را در شرایطی قرار دهد که حتی دچار انفجار و آتش سوزی گردد. بنابراین شناخت این عوامل و بررسی آن باعث می شود که طراحی باتری های لیتیم-یون با دقت بیشتری صورت گیرد و راهکار هایی جهت جلوگیری و یا به تاخیر انداختن این عوامل خطر ساز ارائه شود.

۱- شارژ بیش از حد

افزایش شارژ که در اکثر موارد در اثر خرابی و یا بدعمل کردن سل شارژ شونده صورت می گیرد یکی از مهم ترین مسایل ایمنی در باتری های لیتیم-یون است. در واقع افزایش بیش از حد شارژ می تواند نقطه ی شروعی برای به خطر افتادن ایمنی باتری لیتیم-یون باشد که ادامه یافتن آن می تواند منجر به اتصال کوتاه، افزایش دما و حتی آتش سوزی و انفجار گردد [۷]. در واقع شارژ بیش از حد این گونه تعریف می شود. هنگامی که جریان الکتریسیته به اجبار از سلی که در حالت ظرفیت کامل طراحی شده خود قرار دارد (به طور کامل شارژ شده است) عبور کند [۸].

در حالت شارژ طبیعی یون های لیتیم از الکترود کاتد به سمت الکترود آند منتقل می شوند و فرآیند شارژ را تا کامل شدن آن انجام می دهند. در حالت شارژ شدن پتانسیل الکترود مثبت و منفی به ترتیب افزایش و کاهش می یابند و هنگامی که شارژ در حالت کامل قرار گیرد، مقدار ولتاژ به بیشینه مقدار خود می رسد. در حالت طبیعی پتانسیل باتری های لیتیم-یون به ساختار کریستال و تغییرات انرژی آزاد گیبس یون های لیتیم جدا شده و افزوده شده به الکترودها بستگی دارد. بنابراین مقدار محدوده ولتاژ باتوجه به متفاوت بودن ساختار ترکیبات سازنده الکترود ها می تواند متفاوت باشد [۷].

در صورتی که فرض شود کاتد باتری لیتیم-یون LiCoO_2 باشد، برای حفظ پایداری ساختار کریستال و فراهم کردن ظرفیت برگشت‌پذیری، مقدار لیتیم برگشت داده شده ۵۰٪ می‌باشد و در نتیجه بالاترین حد ولتاژ ۴/۲ ولت است. در حالت شارژ طبیعی و پیش از رخ دادن هرگونه شارژ بیش از حد، تنها تغییرات کوچکی در لایه‌های داخلی کریستال‌ها ایجاد می‌گردد و در این حالت تخریبی بر روی کریستال صورت نمی‌گیرد و هم‌چنان ایمنی باتری برقرار می‌باشد. اما با ادامه‌ی شارژ شدن، ولتاژ باتری از حد بالایی تجاوز می‌کند و در واقع افزایش شارژ رخ می‌دهد. در واقع افزایش شارژ بیش از حد در اثر لیتیم‌های اضافی است که از سطح $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ جدا شده‌اند و این روند تا زمانی که تمامی لیتیم‌ها از سطح آن جدا شوند ($x \approx 1$) ادامه پیدا می‌کند. با ایجاد شدن شارژ بیش از حد، لیتیم‌های افزوده شده به الکتروود آند که مقدار آن‌ها از مقادیر طراحی شده بیشتر است به صورت دندریت بر روی سطح آند رسوب می‌کنند. تشکیل دندریت‌ها بر روی آند احتمال ایجاد شدن اتصال کوتاه در اثر سوراخ‌شدن جداکننده توسط دندریت‌ها، افزایش می‌دهد [۹]. در نهایت زمانی که $x \approx 1$ یعنی تمامی لیتیم از سطح کاتد جدا شوند ولتاژ به طور ناگهانی به بیشترین مقدار خود افزایش می‌یابد. در طول فرآیند افزایش ولتاژ، یک سری واکنش‌های اکسایش-کاهش جدید بر روی سطح کاتد جهت حفظ جریان اضافی صورت می‌گیرد. در این شرایط، واکنش‌ها همراه با آزاد شدن اکسیژن و تجزیه‌ی حلال اشتعال آور الکترولیت هستند. تجزیه گرمای الکترولیت سبب آزاد شدن مقدار زیادی از گازهایی چون کربن دی‌اکسید، کربن مونواکسید، هیدروژن، متان، اتان و C_2H_6 می‌شود. آزاد شدن این گازها فشار داخلی سل را افزایش می‌دهند و احتمال آتش‌سوزی و انفجار باتری را افزایش می‌دهد.

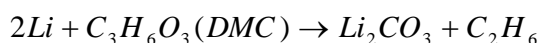
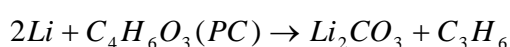
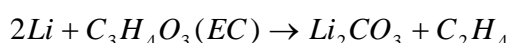
۲- افزایش بیش از حد دما (فرار دمایی)

افزایش بیش از حد دما رابطه‌ی مستقیمی با گرمای تولیدی درون باتری دارد. یعنی در صورتی که گرمای تولیدی درون باتری بیش از مقدار افزایش یابد، موجب واکنش‌ها و تغییراتی درون باتری می‌گردد که دمای آن از مقدار مجاز افزایش می‌یابد و در نتیجه شرایط نا ایمنی در باتری ایجاد می‌گردد. مقدار مجاز دما و بیشینه‌ی دما به ترکیبات تشکیل دهنده‌ی اجزای سازنده‌ی باتری بسیار بستگی دارد (کاتد/آند/الکترولیت). برای مثال در باتری لیتیم-یونی با کاتد LiCoO_2 ، دمای باتری نباید از 130°C افزایش یابد و در دمای 150°C به حالت ناپایدار می‌رسد [۱۰].

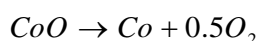
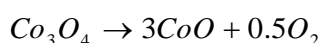
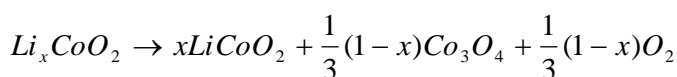
اما باتری‌های با کاتد LiFePO_4 پایداری دمایی بالاتری دارند و تا دمای 150°C درجه سانتی‌گراد به خوبی می‌توانند پایداری خود را حفظ کنند [۱۱]. در واقع تا زمانی که نرخ میزان انتقال حرارت گرما به محیط پیرامون بیشتر از نرخ تولید گرمای داخلی باشد، باتری به خوبی می‌تواند به فعالیت خود ادامه دهد و دما را کنترل نماید اما در صورتی که سل‌ها نتوانند گرمای تولیدی در اثر واکنش‌های گرمای را از بین ببرند، باتری در شرایط غیرطبیعی قرار خواهد گرفت و در این حالت دمای باتری به طور پیوسته افزایش می‌یابد و به این صورت باتری در شرایط افزایش دمایی قرار می‌گیرد [۱۲].

واکنش‌هایی که باعث پیدایش فرار دمایی در باتری لیتیم-یون و افزایش بیش از حد دما می‌گردند به صورت زیر می‌باشند: تجزیه‌ی لایه SEI، واکنش بین مواد فعال آند با الکترولیت، واکنش بین مواد فعال کاتد و الکترولیت، تجزیه‌ی الکترولیت و در نهایت واکنش بین مواد فعال آند با بایندر [۴]. این واکنش‌ها دقیقاً و به ترتیب رخ نمی‌دهند و برخی از آن‌ها ممکن است به صورت خود به خود رخ دهند. باتوجه به ساختار باتری و ترکیبات سازنده‌ی کاتد و الکترولیت (آند معمولاً گرافیت است)، دمای آغازین تغییرات دمایی برای هر کاتد متفاوت خواهد

بود. در اولین مرحله و اولین واکنش رخ داده در اثر افزایش دما لایه SEI تشکیل شده بر روی آند تجزیه می‌شود. لایه SEI در دمای نسبتاً پایین ۶۹ درجه سانتی‌گراد دچار تجزیه می‌شود. این لایه برای اولین بار، در هنگام فرآیند تشکیل شدن در اثر واکنش با کربن دچار شکستگی می‌شود اما این بار در دمای بالاتر و غیرقابل کنترل دچار شکست و تجزیه می‌گردد. واکنش رخ داده یک واکنش گرمازا است و حاصل آن افزایش دمای باتری می‌باشد. اولین افزایش دما ممکن است در اثر افزایش جریان، شارژ بیش از حد و یا افزایش دمای خارجی می‌باشد. زمانی که دما افزایش پیدا می‌کند، گرمای ناشی از تجزیه لایه SEI سبب واکنش لیتیم‌های افزوده شده^۲، با حلال آلی موجود در الکترولیت شده و باعث آزاد شدن گازهای اشتعال آور هیدروکربنی می‌شود (متان، اتان و دیگر گازها) قابل توجه است که در این واکنش اکسیژن آزاد نمی‌شود. این واکنش‌ها در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهند [۱۳].



با افزایش دما و در دمای حدود ۱۳۰°C این بار جداکننده پلیمری ذوب می‌شود که در اثر آن اتصال کوتاه بین الکترودهای باتری رخ می‌دهد. مرحله بعد که آغاز شرایط بسیار ناایمن و خطرناک برای باتری است، واکنش بین کاتد و الکترولیت است. گرمای ناشی از واکنش های الکترولیت، باعث شکسته شدن فلزات اکسیدی کاتد و آزاد شدن اکسیژن می‌شود. در این حالت به دلیل آزاد شدن اکسیژن شرایط جهت اشتعال گازهای آزاد شده از حلال الکترولیت فراهم می‌گردد. بنابراین واکنش‌های زیر برای کاتد رخ می‌دهد (این واکنش‌ها برای مثال برای کاتد $LiCoO_2$ نوشته شده است) [۱۳].



اکسیژن آزاد شده نیز با گازهای حاصل از تجزیه حلال واکنش رخ می‌دهند (برای مثال با اتیلن کربنات) [۱۳]



رخ دادن این واکنش‌ها و تجزیه ی کاتد سبب ناپایداری شدید باتری می‌شوند و دمای باتری به شدت بالا می‌رود. به طوری که با افزایش پیوسته ی دما و رخ دادن واکنش های گرمازا در دماهای حدود ۲۱۰ تا ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد الکترولیت نیز دچار تجزیه می‌شود و حاصل آن تولید گرمای بسیار زیاد درون باتری می‌باشد (حدود $2000 \pm 300 J/gr$). این شرایط و این میزان افزایش گرما و دمای داخلی سل باتری را در وضعیت بسیار خطرناکی قرار می‌دهد [۱۴].

روش های محافظت کننده از ایمنی باتری های لیتیم-یون

با توجه به حوادثی که برای باتری های لیتیم - یون اتفاق افتاده، محققان همواره به دنبال راهکارهایی هستند که بتوانند ایمنی باتری های لیتیم - یون را در بهترین حالت حفظ کنند و به این ترتیب اطمینان لازم را به مصرف کنندگانی که از باتری های لیتیم یون استفاده می کنند، بدهند. برای برقراری ایمنی باتری لیتیم - یون به طور کلی از دو سری تجهیزات می توان استفاده کرد. تجهیزات خارجی و تجهیزات داخلی. تجهیزات خارجی در خارج از سل باتری قرار می گیرند و شرایط عملکردی باتری از جمله شدت جریان، میزان ولتاژ و دما را کنترل می کنند و در صورتی که هر یک از این شرایط دچار تغییرات شدیدی شد وارد عمل می شوند و با ایجاد محدودیت هایی از به خطر افتادن ایمنی باتری لیتیم یون جلوگیری می کنند.

۱- تجهیزات خارجی

تجهیزات خارجی بسته به طراحی آن ها کاربردهای متفاوتی دارند و هر یک در شرایط خاص عملیاتی وارد عمل می شوند. برخی تجهیزات جهت کنترل جریان بیش از حد استفاده می شوند و زمانی که جریان عبوری بیش از میزان تنظیم شده باشد وارد عمل می شوند و جریان را کنترل می کنند. برخی تجهیزات جهت کنترل دما استفاده می شوند و در صورت افزایش دما با افزایش مقاومت و یا قطع جریان شرایط را کنترل می کنند. بنابراین هر یک از این تجهیزات متناسب با شرایط ناهنجار ایجاد شده، نظیر افزایش جریان، افزایش ولتاژ، شارژ بیش از حد، تخلیه شارژ بیش و افزایش دما از باتری محافظت می کنند. یکی از قدیمی ترین و رایج ترین تجهیزات محدود کننده ی جریان فیوزهای قطع کننده هستند. در واقع این فیوزها یک رشته سیم با آلیاژ مشخص، مقاومت و خصوصیات دمایی طراحی شده، هستند که وقتی جریانی بیش از مقدار تنظیم شده از آن ها عبور می کند، ذوب می شوند. برخی از فیوزها برای عمل کردن نیاز به چند ثانیه دارند تا فعال شوند اما به طور کلی این تجهیزات سریع وارد عمل می شوند و از باتری به خوبی محافظت می کنند. از دیگر تجهیزات خارجی می توان به ترموستات ها یا قطع کننده دما^۳ (TCO) اشاره کرد. این تجهیزات در یک دمای مشخص فعال می شوند و در حالت شارژ و تخلیه شارژ زمانی که دمای باتری به مقدار تنظیم شده می رسد عمل می کنند. TCO ها معمولاً قابل تعویض هستند و به صورت سری با سل اتصال پیدا می کنند [۱۵]. اما یکی از تجهیزات خارجی پر کاربرد که شاید محدودیت های دیگر تجهیزات را ندارند، تجهیزات ضریب مثبت دمایی^۴ (PTC) نام دارند. این تجهیزات بر پایه ی موادی هستند که مقاومت را در هنگامی که دما بالا می رود به طور چشم گیری افزایش می دهند. برای مثال، اگر جریان بزرگی از المنت های PTC جریان یابد و هنگامی که اتصال کوتاه خارجی برقرار شده باشد، دمای آن به طور ناگهان بالا می رود که به سبب تحولات گرمای ژول در داخل المنت PTC می باشد. به طور هم زمان و نامنظم افزایش مقاومت المنت PTC از عبور جریان جلوگیری می کند. پس از فعال سازی، مقاومت المنت PTC به شدت افزایش می یابد و منجر به کاهش سریع جریان می گردد و هم چنین تولید گرما در داخل سل را محدود می کند. زمانی که حالت هشدار به پایان می رسد، سل و المنت PTC خنک می شوند، مقاومت افت می کند و اجازه از سرگیری شارژ شدن و یا تخلیه شارژ را می دهد [۱۶].

³. Temperature Cut off

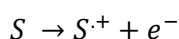
⁴. Positive Temperature Coefficient

۲- تجهیزات داخلی

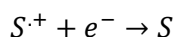
هرچند ممکن است تجهیزات خارجی تا حدی به خوبی بتوانند از ایمنی باتری لیتیم یون در برابر شرایط غیر طبیعی محافظت کنند اما خراب شدن این تجهیزات و یا از کار افتادن و حتی عمل نکردن آن ها باعث می شود که شرایط غیر طبیعی بر روی باتری چیره شوند و ایمنی آن را به خطر بیندازند. در این حالت نیاز به تجهیزاتی که در داخل سل بتوانند از باتری در برابر ناهنجاری ها محافظت کنند، امری لازم است. این تجهیزات زمانی که شرایط عملکردی باتری مثل ولتاژ، شدت جریان، دما و ... از مقدار تعیین شده در طراحی باتری تجاوز نمایند وارد عمل می گردند و با انجام واکنش هایی از ادامه یافتن این شرایط ناهنجار جلوگیری می کنند.

۲-۱- ریدوکس شاتل

یکی از این محافظ های داخلی، افزودنی ریدوکس شاتل است که از باتری در شرایط افزایش ولتاژ در برابر شارژ بیش از حد محافظت می کند. در طول افزایش شارژ، ابتدا غالباً افزایش ولتاژ رخ می دهد و سپس منجر به سایر مشکلات و خطرات می گردد. بنابراین کنترل ولتاژ در محدوده طراحی شده، برای جلوگیری از افزایش ولتاژ یک نکته مهم برای حل مشکل افزایش شارژ بیش از حد می باشد [۷]. در واقع مکانیسم ریدوکس شاتل به این صورت است که در یک پتانسیل مشخص با ایجاد واکنش اکسایش / کاهش برگشت پذیر از شارژ بیش از حد سل جلوگیری می کند. با توجه به این که ریدوکس شاتل یک افزودنی الکترولیتی است، بنابراین از لحاظ کاهش وزن و حجم باتری نسبت به محافظ کننده های خارجی بسیار تأثیرگذار است [۱۷]. تحقیقات بر روی ریدوکس شاتل به عنوان محافظ شارژ بیش از حد در باتری های لیتیم-یون به سال ۱۹۸۰ میلادی برمی گردد. زمانی که بل و شین^۵ گزارشی در مورد یون ید (I⁻) به عنوان اولین اکسایش با پتانسیل در حدود ۳/۲۵ ولت در مقابل Li^+/Li ارائه دادند [۱۸]. بنابراین افزودنی های ریدوکس شاتل متناسب با پتانسیلی که دارند، انتخاب می شوند. برای مثال برای یک باتری لیتیم-یون ۳ ولتی یک ریدوکس شاتل با ولتاژ در حدود ۳/۲ تا ۳/۵ ولت مناسب است. مولکول شاتل ریدوکس که به عنوان پتانسیل ریدوکس تعریف می شود، در الکتروود مثبت اکسیده می شود و یک رادیکال کاتیون تشکیل می دهد.



رادیکال کاتیون از طریق الکترولیت به سمت الکتروود منفی حرکت می کند و طبق رابطه زیر کاهش می یابد.

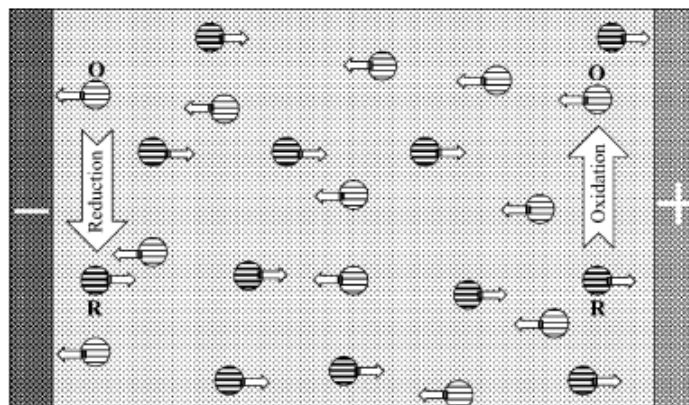


مولکول ریدوکس سپس جهت چرخه ی بعدی به سمت الکتروود مثبت حرکت می کند. در طول یک فرایند طبیعی، به دلیل این که پتانسیل ریدوکس به مقدار مشخص نمی رسد، مولکول غیرفعال باقی می ماند. زمانی که سل دچار شارژ بیش از حد شود، پتانسیل الکتروود مثبت افزایش می یابد و چرخه مولکول ریدوکس فعال می گردد [۱۹و۷].

واکنش اصلی چرخه ریدوکس انحراف شارژ اجباری از طریق جریان خارجی سل لیتیم-یون بدون ایجاد هیچ فشاری بر روی لیتیم های جدا شده / لیتیم های اضافه شده در الکترودهای سل می باشد. بنابراین اساس کار شاتل های ریدوکس حرکت پیوسته مولکول به سمت جلو و عقب بین الکترودهای مثبت و منفی و حمل کردن مقدار زیادی شارژ از سل ها در بازه ی زمانی کوتاهی می باشد. بنابراین شاتل ریدوکس

⁵. Behl and Chin

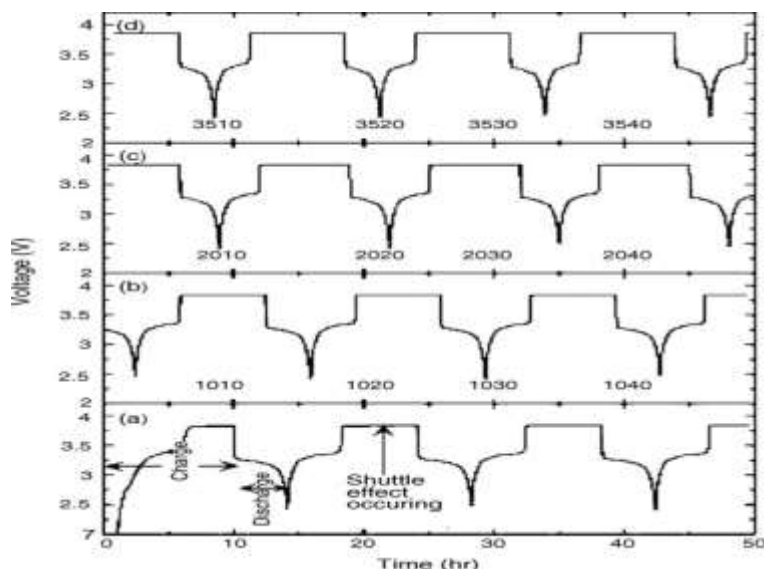
، شارژی را که در حالت شارژ بیش از حد به سل وارد می شود را منحرف می کند. در این مسیر، شاتل ریدوکس ، پتانسیل کاتد را بر روی پتانسیل اکسیداسیون مولکول های خنثی ثابت نگه می دارد (قفل می کند) تا زمانی که فرایند شارژ تمام شود. از ریدوکس شاتل ها می توان به ترکیبات خانواده متالوزن^۶ (فروسن و مشتقات آن)، ترکیبات آروماتیکی (تتراسیانواتیلن ، تترامتیل فنیل اندیامین)، ترکیباتی جایگزین ترکیبات آروماتیک و یا هتروسیکلیک و مشتقات دی هایدروفنازین اشاره کرد. این ترکیبات دارای ولتاژ ریدوکس در محدوده ۲/۸ تا ۳/۵ ولت هستند که برای باتری های با ولتاژ پایین مناسب می باشند. هرچند برای کاتدهای صنعتی با ولتاژ ۴ ولت ، ترکیبات آروماتیکی و برخی ترکیبات پیچیده آلی فلزی پیشنهاد می شود. از جمله این ریدوکس ها می توان به ۲-۵ دی ترتوتیل ۱، ۴- دی متوکسی (۳/۹۶ ولت) و ۱۰- متیل فنوسیازین (ولت ۳/۷۴) که برای باتری های لیتیم-یون با کاتد LiFePO_4 مناسب هستند، اشاره کرد. به علاوه چندین ریدوکس شاتل غیر آروماتیکی به عنوان محافظ در برابر شارژ بیش از حد پیشنهاد شده اند. ۲، ۶، ۶، ۲، ۶- تترامتیل پیپری دیفیل - اکساید از جمله ی آن ها می باشد که دارای محدوده ولتاژ ۳/۵۲ ولت است و برای کاتد LiFePO_4 مناسب می باشد. برای ولتاژهای بالا در حدود ۴/۸ ولت نیز ترکیبات آمین و گروه های آن ها نظیر تترانیل ۲، ۵- دی تری بوتیل ۱، ۴- فنیلین دی فسفات مناسب هستند [۷].



شکل ۲- شمایی از نحوه ی عملکرد مولکول ریدوکس شاتل R. در کاتد اکسایش می یابد و تبدیل به O می شود و سپس به سمت الکترود آند نفوذ می کند و در آن جا کاهش می یابد.

در شکل ۳ نیز شمایی از نحوه ی عملکرد ریدوکس شاتل ۲، ۵- دی تری بوتیل ۱-۴- دی متوکسی بنزن در یک باتری لیتیم-یون مشاهده می شود. در شکل تغییرات پتانسیل سل بر حسب زمان آورده شده است. در ابتدا که سل در حال شارژ شدن و ولتاژ تا مقدار طراحی شده افزایش می یابد و سپس در سیکل تخلیه شارژ قرار می گیرد. همان طور که مشاهده می شود در سیکل بعدی شارژ، سل دچار افزایش ولتاژ می شود و در آن لحظه ریدوکس شاتل فعال می شود و باعث می شود ولتاژ سل در همان مقدار (ماکزیمم ولتاژ طراحی شده برای سل) باقی بماند و از افزایش ولتاژ و در واقع از شارژ بیش از حد سل جلوگیری می کند. این ریدوکس توانسته است سل را تا حدود ۳۵۵۰ ساعت از خطر شارژ بیش از حد حفظ کند و هم چنان فعال باقی بماند [۲۰].

⁶. metallocene



شکل ۳- تغییرات پتانسیل سل نسبت به زمان برای سل گرافیت / LiFePO_4 که شامل افزودنی شاتل ۵،۲-دی تری بوتیل-۴،۱-دی متوکسی بنزن است. نمک الکترولیت ۰/۷ مولار LiBOB است.

۲-۲- دیگر تجهیزات محافظتی داخلی

از دیگر تجهیزات محافظتی که به عنوان افزودنی های الکترولیت در باتری جای می گیرد می توان به افزودنی تاخیر انداز اشتعال^۷ اشاره کرد. از آن جایی که لیتیم تمایل شدیدی به واکنش با ترکیبات الکترولیت دارد و از طرفی با توجه به ترکیبات هیدروکربنی موجود در حلال الکترولیت در صورتی که بتوان از افزودنی هایی استفاده کرد که تمایل واکنش ترکیبات الکترولیت با لیتیم را کاهش دهند و هم چنین دمای اشتعال ترکیبات هیدروکربنی را افزایش دهند، در نتیجه می توان پایداری سل را افزایش داد و باعث شد که سل تا دماهای بالاتری بتواند پایداری دمایی خود را حفظ کند. فرمولاسیون الکترولیت های امروزی در واقع تبدالی بین اشتعال آوری و عملکرد آن در داخل سل می باشد. با توجه به موارد گفته شده، یکی از راه کارها برای جلوگیری از احتراق ترکیبات اشتعال آور الکترولیت به خصوص در دمای بالا استفاده از افزودنی های تأخیرانداز اشتعال در الکترولیت می باشد. افزودنی تأخیرانداز اشتعال که در الکترولیت استفاده می شود باید از لحاظ سازش پذیری، حلالیت و عدم تأثیرات منفی بر روی عملکرد باتری لیتیم - یون مورد توجه قرار گیرند [۴]. تأخیر اندازهای اشتعال معمولاً بر پایه ی ترکیبات آلی فسفات و مشتقات هالوژن ها هستند. ترکیبات رایج فسفات آلی شامل تری فسفیل فسفات، دی فنیل متیل فسفات، ۴ ایزوپروپیل فنیل دی فسفات، تری فنیل فسفات، دی فنیلوکسیل فسفات، دی فنیلوکسیل فسفات، آکلید فسفات، هگزا متیل فسفروآمید، تری بوتیل فسفات و دیگر ترکیبات فسفات هستند [۴]. دسته ی دیگری از افزودنی های محافظتی، افزودنی های قطع کننده^۸ می باشند. دو دسته افزودنی قطع کننده وجود دارد. یک نمونه از آن ها که با آزاد سازی گازها همراه هستند، تجهیزات قطع کننده جریان فعالی هستند و نمونه دیگر به صورت پلیمری می باشند و سبب مسدود شدن انتقال یون در الکترولیت می شوند. افزودنی های قطع کننده با آزاد سازی

⁷ Flame-Retardant

⁸ Shut down Additive

گاز، شامل بی فنیل، سیلکوهگزیل بنزن، پیروکربنات و فنیل تری بوتیل کربنات هستند. بی فنیل و دیگر ترکیبات آروماتیکی تشکیل دهنده ی افزودنی های قطع کننده پلیمری هستند [۲۱]. هردو افزودنی قطع کننده برای حالت شارژ بیش از حد قابل اطمینان می باشند. بنابراین برای اطمینان حاصل کردن از محافظت کامل باتری در مقابل فاجعه های ناشی از شارژ بیش از حد، ترکیب کردن یک شاتل ریدوکس و یک افزودنی قطع کننده مناسب، انتخاب بسیار مطلوبی می باشد. از دیگر محافظت کننده های باتری های لیتیم-یون، جدا کننده های قطع کننده^۹ هستند. این جدا کننده ها فیلم های ریز متخلخل پلی الفین هستند که علاوه بر ویژگی های متداول یک جدا کننده (مقاومت مطلوب در نفوذپذیری الکترولیت)، این جدا کننده های ریز متخلخل خواص حفاظتی در طول شرایط ناهنجار از خود نشان می دهند. برای مثال اگر دمای سل به طور غیر طبیعی به دلیل شارژ بیش از حد افزایش یابد، گرمای تولیدی سبب نرم تر شدن پلی اتیلن و در نتیجه باعث بسته شدن حفره ها در لایه فیلمی می شوند. این رخداد را قطع جداکننده می نامند. هنگامی که قطع جداکننده رخ می دهد، انتقال یونی بین الکترودها به طور قابل توجهی متوقف می شوند و عبور جریان نیز قطع می گردد [۲۲]. اگر جداکننده بتواند استحکام مکانیکی خود را در دمایی بالاتر از دمای قطع حفظ کند آن گاه حاشیه ای امنی برای تجهیزات برقرار می شود. در غیر این صورت الکترودها در تماس مستقیم با یکدیگر قرار می گیرند و واکنش های شیمیایی رخ داده و در نتیجه فرار دمایی اتفاق می افتد. هم چنین ممکن است با قطع جداکننده، در اثر سکون حرارتی^{۱۰}، دما هم چنان افزایش پیدا کند. در این حالت جدا کننده ذوب می شود و بین الکترودها اتصال کوتاه رخ می دهد و در نهایت منجر به واکنش شدید و تولید گرما می شوند. این پدیده را «فروپاشی یا شکست» جدا کننده می نامند. بنابراین برای مطمئن شدن از برقراری ایمنی در سل، باید اختلاف دمای بین دمای قطع جداکننده و دمای فروپاشی آن، به اندازه ای باشد، که بتواند پایداری دمایی سل را تا دمای بالاتری حفظ کند. جداکننده های ساخته شده از پلی اتیلن در دمای °C ۱۳۵ ذوب می شوند و بالاتر از این دما استحکام مکانیکی خود را از دست می دهند. اما در صورتی که جدا کننده ها از لایه های پلی پروپیلین و پلی اتیلن ساخته شده باشند، استحکام مکانیکی آن ها تا دمای ذوب پلی پروپیلین (°C ۱۶۵) حفظ می شود [۱۵]. جدا کننده های قطع شونده تجهیزاتی قابل اعتماد هستند و استفاده تولیدکنندگان باتری های لیتیم - یون از این تجهیزات افزایش یافته است. از نمونه های رایج جداکننده ی قطع شونده، ترکیب پلی پروپیلین سنگین و پلی اتیلن با استحکام بسیار بالای پلی پروپیلین در دماهای بالاست. از آن جایی که قطع کننده ها برگشت ناپذیر هستند، یک بار فعال می شوند و سل ها را به طور دائم از آسیب حفظ می کنند.

⁹. Shut down Separators¹⁰. thermal inertia

نتیجه گیری

باتری های لیتیم-یون یکی از مهم ترین تجهیزات در تامین انرژی وسایل و صنایع مختلف می باشند. این تجهیزات در جزئی ترین وسایل نظیر اسباب بازی کودکان تا وسایل و تجهیزات پیشرفته چون خودرو های برقی و هواپیما ها کاربرد دارند. بنابراین مساله ایمنی در این تجهیزات و شناسایی عوامل ایجاد کننده خطر برای آنها بسیار مهم می باشد. عواملی نظیر شارژ بیش از حد و افزایش دمای درونی باتری بیش از مقدار حد مجاز عملیاتی باتری از مهم ترین عواملی هستند که باعث ایجاد خطر و مشکل برای باتری های لیتیم-یون می شوند. هر یک از این مشکلات به صورت زنجیر وار و یا ناگهانی سبب رخداد مشکلات دیگری نیز می شوند که باتری را در شرایط بسیار خطرناکی چون اتصال کوتاه و حتی انفجار و احتراق قرار می دهد. بنابراین شناسایی این عوامل و بررسی دقیق آن ها باعث می شود طراحی باتری های لیتیم-یون به گونه ای صورت گیرد که پایداری باتری لیتیم-یون افزایش یابد. در کنار شناسایی عوامل ناهنجار و خطر آفرین برای باتری های لیتیم-یون پیدا کردن روش هایی که بتواند از ایجاد شرایط خطرناک جلوگیری کند و یا این شرایط را به تعویق بیاندازد، همواره مورد توجه محققان بوده است. استفاده از محافظت کننده های خارجی مانند PTC ها باعث می شود که در صورتی که دمای باتری افزایش یابد با افزایش مقاومت خود، جریان را محدود کنند و از افزایش بیش از حد دما جلوگیری نمایند. علاوه بر این تجهیزات، تجهیزات داخلی نظیر ریدوکس شاتل ها از باتری در برابر شارژ بیش از حد محافظت می کنند. ریدوکس شاتل ها که افزودنی الکترولیت هستند، در هنگامی که میزان ولتاژ سل از مقدار طراحی شده افزایش یابد، فعال می شوند و با انجام واکنش های اکسایش و کاهش از افزایش بیش از حد ولتاژ جلوگیری می کنند. هم چنین از دیگر افزودنی های الکترولیت تاخیر انداز های اشتعال هستند که با افزایش دمای اشتعال ترکیبات هیدرو کربنی موجود در الکترولیت از اشتعال این گاز ها در دما های پایین جلوگیری می کنند و در واقع شرایط ایجاد خطر برای باتری را به تعویق می اندازند. هرچند که ممکن است این افزودنی ها بر عملکرد باتری تاثیر بگذارند و یا میزان ظرفیت آن را کاهش دهند اما وجود آن ها باعث برقراری ایمنی در باتری لیتیم-یون می شود که این امر در مقابل تاثیر گذاری بر عملکرد باتری، بسیار مهم تر می باشد.

هم چنین جدا کننده های قطع کننده با توجه به عملکردی که از خود نشان می دهند، می توانند ایمنی باتری را در برابر اتصال کوتاه حفظ کنند. جدا کننده هایی که از ترکیبات پلی اتیلن و پلی پروپیلن ساخته می شوند، می توانند پایداری دمایی خود را تل دمای ۱۶۵ درجه سانتی گراد حفظ کنند و در نتیجه پایداری دمایی باتری را افزایش دهند.

منابع و مراجع

- [1] Scrosati, Bruno, Jürgen Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future", *Journal of Power Sources*, vol 195(9), 2419-2430 (2010).
- [2] P. Poizot, F. Dolhem, "Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO2 generating energy sources to greener electrochemical storage devices", *Energy Environ Sci*, vol 4, 2003-2019 (2011).
- [3] Huang, S. et al, "Improvement of the high-rate discharge properties of LiCoO2 with the Ag Additives". *Journal of Power Sources*, vol 148, 72-77, (2005).

-
- [4] Qingsong Wang, Ping Ping, Xuejuan Zhao, Guanquan Chub, Jinhua Suna, Chunhua Chenc, "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery", *Journal of power. Sources*, vol 208 210–224 (2012).
- [5] Jeanne Christman, "the case of burning laptops", *Journal of case study*, vol 30 88-97(2012).
- [6] https://www.phonearena.com/news/Report-Samsungs-aggressive-battery-design-led-to-the-Galaxy-to-the-Galaxy-Note-7-explosions_id88617.
- [7] Jianwu Wen, Yan Yu, and Chunhua Chen, "A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions", *Mater. Express*, Vol. 2, 197-201 (2012).
- [8] L.Zhang, Z.Zhang, P.C.Redfern, L.A.Curtiss, K.Amine, "Molecular engineering towards safer lithium-ion batteries: A highly stable and compatible redox shuttle for overcharge protection Energy", *Environ.Sci*, vol 5, 8204 (2012).
- [9] J.N.Reimers, J.R.Dahn, "Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 ", *J. Electrochem.Soc*, vol 139, 2091(1992).
- [10] www.batteryuniversity.com/learn/archive/lithium_ion_safety_concerns.
- [11] D.D.MacNeil, Z.Lu, Z.Chen, and J.R.Dahn, "A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes", *J. Power Sources*, vol 108, 8-14 (2002).
- [12] G.H. Kim, A.Pesaran, R.Spotnitz, "A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells", *Journal of Power Sources*, vol 170, 476–489 (2007).
- [13] R.Spotnitz, J.Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", *Journal of Power Sources*, vol 113 81–100(2003).
- [14] Hui Yang, Xiao-Dong Shen, "Dynamic TGA–FTIR studies on the thermal stability of lithium/graphite with electrolyte in lithium-ion cell", *Journal of Power Sources*, vol 167 515–519 (2007).
- [15] D.Ilic, P.Birke, K.Holl, T.Wöhrle, P.Haug, F.Birke-Salam, "PoliFlex, the innovative lithium-polymer battery", *Journal of Power Sources*, vol 129 34–37(2004).
- [16] P.G.Balakrishnan, R.Ramesh, T.Prem Kumar, "Safety mechanisms in lithium-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, vol 155 401–414(2006).
- [17] Z.Chen, K.Amine, "Bifunctional electrolyte additive for lithium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, vol 9 703–707(2007).
- [18] W.K.Behl, D.T.Chin, "Electrochemical overcharge protection of rechargeable lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc*, vol 135 21-25(1988).
- [19] Zonghai Chen, Yan Qin, Khalil Amine, "Redox shuttles for safer lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, vol 54 5605–5613(2009).
- [20] J.Chen, C.Buhrmester, J. R. Dahn, "Chemical overcharge and overdischarge protection for lithium-ion batteries", *Electrochem and Solid-State Letters*, vol 8 A59-A62 (2005).
- [21] G.E. Blomgren, "Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol (119–121) 326-329 (2003).
- [22] F.C.Laman, M.A.Gee, J.Denovan, "Impedence studies for separators in recharable lithium batteries", *Journal Electrochem Society*, vol 140(4), 51-53(1993).