

Ville Hallikainen

# Ajoneuvojen li-ion-akkujen palotutkimus

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Auto- ja kuljetustekniikka

Insinöörityö

10.4.2017

Tekijä(t) Otsikko	Ville Hallikainen Ajoneuvojen li-ion-akkujen palotutkimus
Sivumäärä Aika	52 sivua 10.4.2017
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Auto- ja kuljetustekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Autosähkötekniikka
Ohjaaja(t)	Lehtori Markku Haikonen
<p>Tässä opinnäytetyössä käsitellään litiumioniakkujen polttokokeita, joita Metropolia Ammattikorkeakoulu suoritti yhteistyössä Pelastusopiston ja Työterveyslaitoksen kanssa keväällä 2016. Tavoitteena oli tutkia nykyaikaisten ajoneuvokäyttöön tarkoitettujen litiumioniakkujen käyttäytymistä ajoneuvo-onnettomuudessa pelastushenkilökunnan näkökulmasta.</p> <p>Kokeet oli jaettu kahteen osaan. Ensimmäisessä osassa tutkittiin akustoista purettujen yksittäisten akkukennojen syttymistä ulkoisen lämmönlähteen vaikutuksesta sekä niiden aiheuttamien savukaasujen pitoisuuksia. Kokeessa tutkittiin myös sammutusaineiden vaikutusta savukaasuihin.</p> <p>Kokeen toisessa osassa tutkittiin suurempien akkupakettien kokoluokaltaan n. 25 kg palokäyttämistä ja sammuttamista.</p> <p>Työssä on selvitetty nykyaikaisten litiumioniakkujen rakenteita, ominaisuuksia sekä niitä koskevaa lainsäädäntöä ajoneuvokäytössä. Työssä on myös tarkasteltu muiden tekemiä polttokokeita ja niiden tuloksia ja verrattu Metropolian suorittamiin kokeisiin.</p> <p>Lopputuloksena kokeilla saatiin selvitettyä litiumakkujen palokäyttämistä ja niistä mahdollisesti aiheutuvia riskejä onnettomuustilanteessa. Kokeista koostettiin videomateriaalia, joka havainnollistaa akkujen palokäyttämistä. Lisäksi Työterveyslaitos laati selvityksen palokaasujen koostumuksesta ja niistä aiheutuvista haitoista sekä sammutusaineiden vaikutuksesta savukaasuihin.</p>	
Avainsanat	Li-ion, akku, polttokoe



Author(s) Title	Ville Hallikainen Fire Investigation of Vehicle li-ion-batteries
Number of Pages Date	52 pages 10 April 2017
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Automotive and Transport Engineering
Specialisation option	Automotive Electronics Engineering
Instructor(s)	Haikonen Markku, Senior Lecturer
<p>This thesis focuses on combustion tests for lithium-ion batteries, which Metropolia University of Applied Sciences carried out in co-operation with the Rescue Institute and the Finnish Institute of Occupational Health in spring 2016. The aim was to investigate the behavior of modern vehicle lithium-ion batteries in a vehicle accident from the perspective of rescue personnel.</p> <p>The trials were divided into two parts. In the first part, the ignition of an individual battery cell that had been dismantled from the EV battery packs by the effect of an external heat source and the concentrations of the combustion gases produced by them. The experiment also investigated the effect of extinguishing agents on combustion gases. In the second part of the experiment, the size of the larger battery pack was investigated with about 25 kg of fire behavior and extinguishing.</p> <p>The structure, features and legislation related to modern lithium-ion batteries have been studied in the use of electric vehicles. The thesis also discusses other combustion tests and their results and compares them with Metropolia's experiments.</p> <p>As a result of the experiments the fire behavior of lithium batteries and possible risks in the event of an accident were found out. The experiments consisted of video material that illustrates the fire behavior of the batteries. In addition, the Finnish Institute of Occupational Health prepared a report on the composition and the resulting disadvantages of fire gases and the impact of extinguishing agents on combustion gases.</p>	
Keywords	Li-ion, battery, combustion test

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Akkukenno	2
2.1	Yleistä	2
2.2	Lyijyakku	3
2.3	Litiumioniakut	6
2.3.1	Li-ion-akkujen kemiallinen toiminta	7
2.3.2	Li-ion-kennorakenteet	9
2.3.3	LCO	11
2.3.4	LMO	12
2.3.5	NMC	13
2.3.6	LFP	14
2.3.7	NCA	17
2.3.8	LTO	17
2.4	Litiumakkujen riskitekijät	18
2.4.1	Kemialliset riskit	19
2.4.2	Sähköiset riskit	19
2.4.3	Olosuhteiden muodostamat riskit	19
2.4.4	Toimintahäiriöistä johtuvat riskit	21
3	Akkujen testaus	22
3.1	Mekaaniset testit	22
3.2	Ilmastotestit	23
3.3	Simuloidut ajoneuvo-onnettomuudet	23
3.4	Sähköiset testit	24
3.5	Järjestelmän toimivuus	25
4	Toinen tutkimus	26
4.1	FPA-kalorimetri	27
4.2	Koeakun rakenne	28
4.3	Koejärjestely	29
4.4	Tulokset	30

5	Metropolian polttokokeet	36
5.1	Akkukennojen polttokokeet	36
5.1.1	Akkukennot ja niiden valmistelu	36
5.1.2	Polttolaitteisto	40
5.1.3	Mittaus	42
5.1.4	Tulokset	43
5.2	Akkupakettien polttokokeet	45
5.2.1	Akut	45
5.2.2	Koejärjestely	47
5.2.3	Tulokset	49
6	Yhteenveto	54
	Lähteet	55

## Lyhenteet ja määritelmät

Sähköajoneuvo	Object-relational mapping. Oliomallin mukaisen esityksen kuvaus relaatiomallin mukaiseksi esitykseksi.
Sähköauto	Auto, jonka voimanlähteenä käytetään vain sähkömoottoria.
Hybridiauto, HEV	Auto, jonka voimanlähteenä toimii sähkömoottori sekä polttomoottori
Plug-in hybrid, PHV	Hybridiauto, jonka akusto voidaan ladata verkkovirrasta ja käyttää kuten sähköautoa. Akuston kapasiteetti yleensä suurempi kuin tavallisessa hybridissä.
Palon etenemisindeksi	Indeksi, joka ilmaisee materiaalin taipumusta edistää paloa syttymisalueen alapuolella.
SOC	State of charge. Kuvaa akun varaustasoa prosentteina.
HRR	Heat release rate. Lämmön luovutusnopeus, kW/s
SEI-kerros	Solid electrolyte interphase. Elektrodin pinnalle muodostuva kerros joka estää elektrodin hajoamista.
C	C-rate. Virta-arvo, joka kertoo purku- tai latausvirran määrän akun kapasiteetin (Ah) tulona.
Terminen karkaus	Thermal runaway. li-ion akuilla ilmenevä tila, jossa akku syttyy ja palaa hallitsemattomasti
HTP-arvo	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus. Ilmaisee ilman kemikaalipitoisuuden mg/m <sup>3</sup> tai ppm, joka arvioidaan haitalliseksi työterveyslaissa.

## 1 Johdanto

Sähkö- ja hybridikäyttöisten ajoneuvojen määrä Suomen tieliikenteessä on ollut viime vuosina kasvussa, kuten nähdään taulukosta 1. Tähän on vaikuttanut tekniikan kehittyminen sekä kiristyneet päästönormit, joiden takia autovalmistajat ovat joutuneet kehittämään vähäpäästöisempiä sähköautoja. Sähkö- ja hybridiajoneuvot käyttävät käyttövoimanaan osaksi tai kokonaan sähköä, mistä johtuen sähköenergiaa täytyy varastoida ajoneuvoon paljon enemmän kuin perinteiseen polttomoottoriautoon. Sähkön varastoidaan ajoneuvossa akustoihin, joiden kapasiteetit voivat olla jopa 100 kWh ja jännite voi olla yli 400 voltia. Tämä on huomattava muutos verrattuna polttomoottoriautoihin, joiden akuissa kapasiteetti on 0,5–0,8 kWh ja jännite 12v–24 V. Nämä sähkö- ja hybridi-autojen erikoispiirteet on otettava huomioon onnettomuustilanteissa pelastushenkilökunnan työturvallisuuden, sekä ajoneuvossa olleiden henkilöiden pelastustöiden takia.

Taulukko 1. Tieliikenteessä olevat henkilöautot käyttövoiman mukaan lajiteltuina aikavälillä 31.12.2007–31.12.2015 [1].

	31.12.2007	31.12.2008	31.12.2009	31.12.2010	31.12.2011	31.12.2012	31.12.2013	31.12.2014	31.12.2015
MANNER-SUOMI									
Bensiini	2 120 731	2 029 546	1 991 556	1 979 667	1 977 205	1 966 197	1 951 873	1 939 937	1 927 389
Diesel	359 907	419 836	457 541	505 627	553 318	590 349	619 554	650 298	678 780
Sähkö	3	7	13	23	56	109	169	360	614
Bensiini/Sähkö	-	3	6	17	20	152	263	492	937
Diesel/Sähkö	-	-	-	-	-	2	68	117	135

Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan ajoneuvoissa käytettyjen litium-akkujen ominaisuuksia ja rakenteita, eri akkukemioita ja lainsäädäntöä, joka määrittelee tieliikennekäyttöön tarkoitettujen akkujen normit, sekä tutkitaan akkujen palokäyttäytymistä ja päästöjä palotilanteessa. Palokokeissa pääpainona oli selvittää akkujen syttymismekanismit, palokaasujen koostumus ja erilaisten sammutusaineiden vaikutus akkupaloon. Palokokeet suoritettiin Pelastusopiston Korvaharjun harjoitusalueella Kuopiossa. Palokokeet jaettiin kahteen osaan. Ensimmäisessä osassa tutkittiin yksittäisten akkukennojen syttymistä ja palokäyttäytymistä, palosta aiheutuneita palokaasuja, sammuttamista, sekä sammutusaineiden vaikutusta palokaasuihin. Toisessa osassa tutkittiin akkupakettien palotapahtumaa ja niiden sammuttamista

Opinnäytetyö on tehty Metropolia Ammattikorkeakoulun toimeksiannosta osana akkukennojen ja akkujen palotutkimusta joka aloitettiin lokakuussa 2015. Tutkimuksen tavoitteena on saada tietoa sähkö- ja hybridautoissa käytettyjen korkeajänniteakkujen käyttäytymisestä palotilanteessa pelastushenkilökunnan näkökulmasta sekä tuottaa opetusmateriaalia pelastushenkilökunnalle. Opetusmateriaalina tehtiin videoita palota-  
pahtumasta sekä tutkimus palokaasujen koostumuksesta. Tutkimushanke suoritettiin yhteistyössä Työterveyslaitoksen, Palosuojelurahaston, Pelastusopiston, Suomen Palopäälystöliiton ja Suomen Pelastusalan Keskusliiton kanssa.

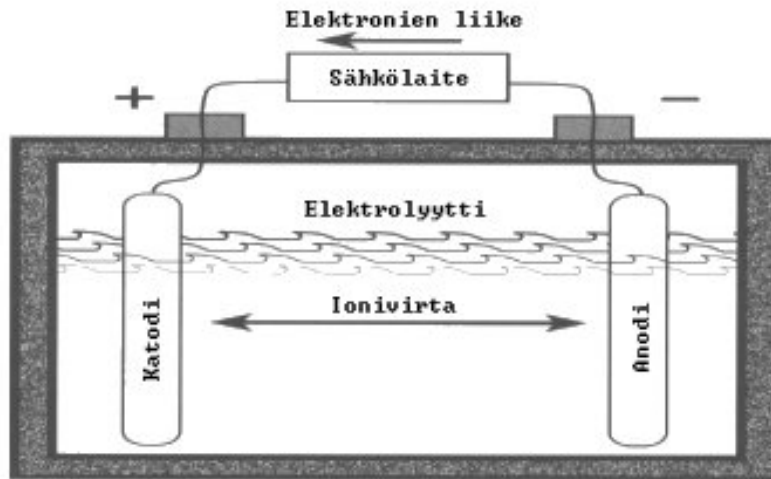
## 2 Akkukenno

### 2.1 Yleistä

Akkukenno on eräänlainen energiavarasto, jossa sähköenergiaa varastoidaan kemiallisessa muodossa. Akkukennoja on ”kertakäyttöisiä” primääriparistoja sekä uudestaan ladattavia sekundääriparistoja [2, luku 1.2]. Ajoneuvossa sitä käytetään energiavarastona jonka avulla ajoneuvo käynnistetään sekä sen sähkölaitteita käytetään moottorin ollessa pysähtyneenä. Akkukenno on akun yksi perusosa, jonka ominaisjännite muodostuu jännitesarjan mukaan metallien reagoidessa keskenään elektrolyytissä. Akkuissa on yleisesti useita akkukennoja kytkettynä toisiinsa, jotta akun kokonaisenergiamäärä saadaan suuremmaksi. Kun kennoa ladataan sähkövirralla, siihen virtaa elektroneja ja se muuttaa sähköenergian kemialliseksi energiaksi. Purettaessa kemiallinen energia muuttuu takaisin sähköenergiaksi. Akkukennon kemiallinen toiminta perustuu metallien hapettumis-pelkistymisilmiöön, jossa eri metallit reagoivat toisiinsa joutuessaan ioneita sisältävään elektrolyyttiliuokseen. Tämä saa aikaan metallien välille varauseron eli jännitteen, sekä jännitteestä johtuen sähkövirran. [2, luku 1.3.]

Akkukenno koostuu kolmesta pääosasta, jotka ovat elektrodit anodi ja katodi sekä elektrolyytti. Hapettumis-pelkistymisreaktio tapahtuu anodin, katodin sekä elektrolyytin rajapinnoilla, kun akkukennoa ladataan tai puretaan. Kun akkukenno on varattu, on sen anodi negatiivisesti varautunut elektrodi ja katodi positiivisesti varautunut. Tällöin metallit pyrkivät tasapainottamaan varaukset, ja kun elektrodit yhdistetään ulkoisella virtapiirillä, kulkee elektronivirta anodilta katodille. Kun akkukennoa puretaan, anodi luovuttaa elektroneja ja hapettuu, kun taas katodi vastaanottaa saadut elektronit ja pelkistyy.

Elektrolyytti mahdollistaa hapettumista ja pelkistystä muodostuneiden ionien kulkemisen. Kuvassa 1 on esitetty yksinkertainen kennorakenne.



Kuva 1. Kaaviokuva akkukennosta [3].

## 2.2 Lyijyakku

Lyijyakku on edelleen ylivoimaisesti yleisin akkutyyppi ajoneuvokäytössä. Lyijyakun suurimpia etuja ajoneuvokäytössä ovat sen yleisyys, edullinen hankintahinta sekä korkea hetkellinen virranantokyky jota ajoneuvoa käynnistäessä tarvitaan. Huonoina puolina voidaan pitää huonoa energiatiheyttä joka on maksimissaan noin 40 Wh/kg, sekä verrattain lyhyttä käyttöikää, noin 50–500 latausykliä. Ajoneuvokäytössä akkua ei pureta tyhjäksi asti, jolloin käyttöikä pitenee. Ajoneuvoissa käytetyt käynnistysakut eivät myöskään palaudu syväpurkaustilanteesta ennalleen, joten ne tarvitsevat latausta, kun akun kapasiteetista on käytetty n. 70 %. Syväpurkausta sietäviä lyijyakkuja tehdään myös, mutta niitä ei yleisesti käytetä käynnistysakkuina ajoneuvoissa.

Ajoneuvokäytössä lyijyakkujen kapasiteetit ovat noin 30–300 Ah, joka vastaa noin 0,4–3,6 kWh:a, ja yleisesti jännitteenä käytetään henkilöautoissa 12 voltia sekä työkaluissa ja raskaassa kalustossa 24 voltia. Raskaassa kalustossa 24 voltin käyttöjännite yleisesti tehdään kytkemällä kaksi 12 voltin akkua sarjaan. Yhden lyijyakukennon

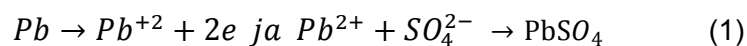
ominaisjännite on 2 voltia, jolloin yhdessä henkilöauton 12 voltin akussa on tällöin 6 akkukennoa. [2, luku 23.]

Turvallisuuden kannalta lyijyakkujen vaaratekijöiksi voidaan laskea akun sisältämä elektrolyytti joka on 63 % tislattua vettä  $H_2O$  ja noin 37 % rikkihappoa  $H_2SO_4$ , jota on akun kokonaispainosta noin 27 %, eli henkilöauton akussa happoa on noin 4 litraa. [2, luku 23.] Akkuhapon vahvuinen rikkihappo syövyttää ihoa ja silmiä, ja höyrystyessään ärsyttää hengitysteitä ja voi aiheuttaa hengenahdistusta [4]. Akkuhapon konsentraatio muuttuu akun varaustilan mukaan, minkä takia tyhjän akun elektrolyytti on miltein tislattua vettä. Muita vaaratekijöitä ovat suuri oikosulkuvirta, joka voi olla kiloampeereja, minkä johdosta syntyy lämpöä sekä räjähtäviä kaasuja kuten vetyä. Vetyä muodostuu myös lyijyakkua ladattaessa, minkä vuoksi tila, jossa akkuja ladataan, on oltava hyvin tuuletettu räjähdysvaaran vuoksi. Eritoten ylilataus aiheuttaa kaasujen muodostumista. [2, luku 23.2.1.]

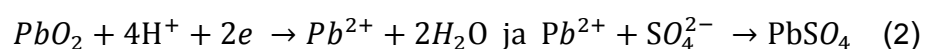
#### Lyijyakun kemiallinen toiminta

Lyijyakun kemiallinen toiminta perustuu huokoisten lyijylevyjen ja elektrolyyttiliuoksen reagointiin. Täysin varatussa akussa negatiivinen levy on puhdasta lyijyä  $Pb$  ja positiivinen levy hapettunutta lyijyä eli lyijydioksidia  $PbO_2$ . Elektrolyytti on tällöin väkevää rikkihappoa  $H_2SO_4$  ja vettä  $H_2O$ . Kun akkua puretaan, muuttuvat molemmat elektrodi-levyt lyijysulfaatiksi  $PbSO_4$  ja elektrolyytti pelkäksi vedeksi.

Varausta purettaessa reaktio negatiivisella elektrodilla (anodi) on

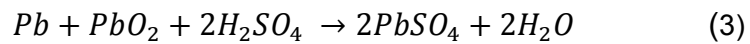


positiivisella elektrodilla (katodi)



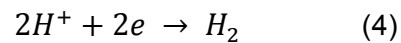
ja kokonaisreaktio akussa



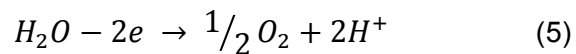


Kun akku on täysin varautunut ja kennojännite nousee yli 2,39 voltin, alkaa ylilatauksesta johtuvat reaktiot, jolloin akussa muodostuu vetyä H ja happea O. Myös vesi H<sub>2</sub>O alkaa haihtua ylilatauksen johdosta. Kokonaisreaktio ylilatauksessa on seuraavanlainen: [2, luku 23.2.1.]

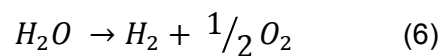
Negatiivisella elektrodilla



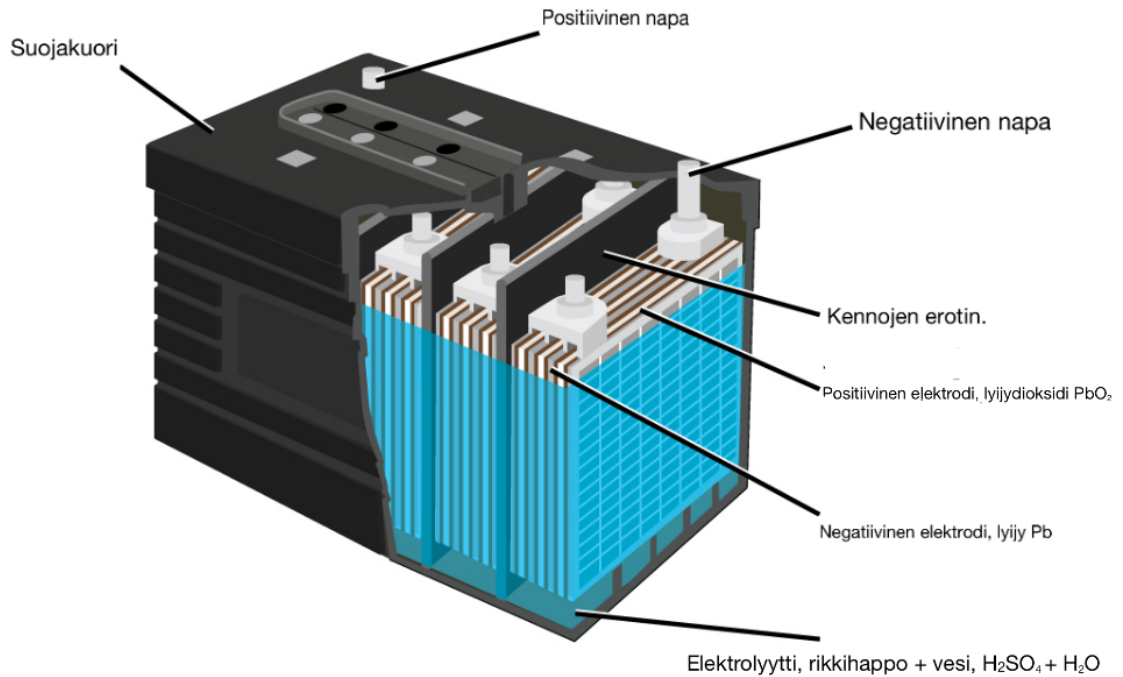
positiivisella elektrodilla



ja kokonaisreaktio



Kuvassa 2 on esitetty yleinen lyijyakun poikkileikkaus.



Kuva 2. Lyijyakun rakenne [4].

### 2.3 Litiumioniakut

Litiumioniakut ovat nykymaailmassa yleisin akkutyypin kulutuselektronikassa ja muissa kuljetettavissa järjestelmissä sen suuren energiatihedden, korkean kennojännitteen sekä vähäisen itsepurkautumisen takia. Esimerkiksi matkapuhelimien ja kannettavien tietokoneiden kasvaneet laskentatehot ovat luoneet tarpeen pienikokoisemmille sekä tehokkaammille akuille, mihin litiumpohjaiset akut ovat tuoneet ratkaisun. Litiumioni- eli li-ion-akkuteknologialla saavutetaan jopa 150 Wh/kg energiatiheys sekä yli 4 V:n kennojännite. Tämä mahdollistaa hyvin pienten ja kevyiden akkujen valmistamisen kannettaviin tarpeisiin. [2, luku 34.]

Ajoneuvoteollisuudessa li-ion-akut ovat mahdollistaneet sähkö- ja hybridiajoneuvojen toimintasäteiden pitenemisen akkujen suuren energiatihedden takia. Myös perinteisen lyijyakun korvaavia li-ion-käynnistysakkuja on saatavilla.

Li-ion-akut ovat sekundääriparistoja, joiden positiivisina elektrodimateriaaleina käytetään erilaisia litiummetallioksideja sekä negatiivisina elektrodina litioidua grafiittia. Litiummetallia metallisessa muodossa ei yleisesti voida käyttää, koska litium on erittäin

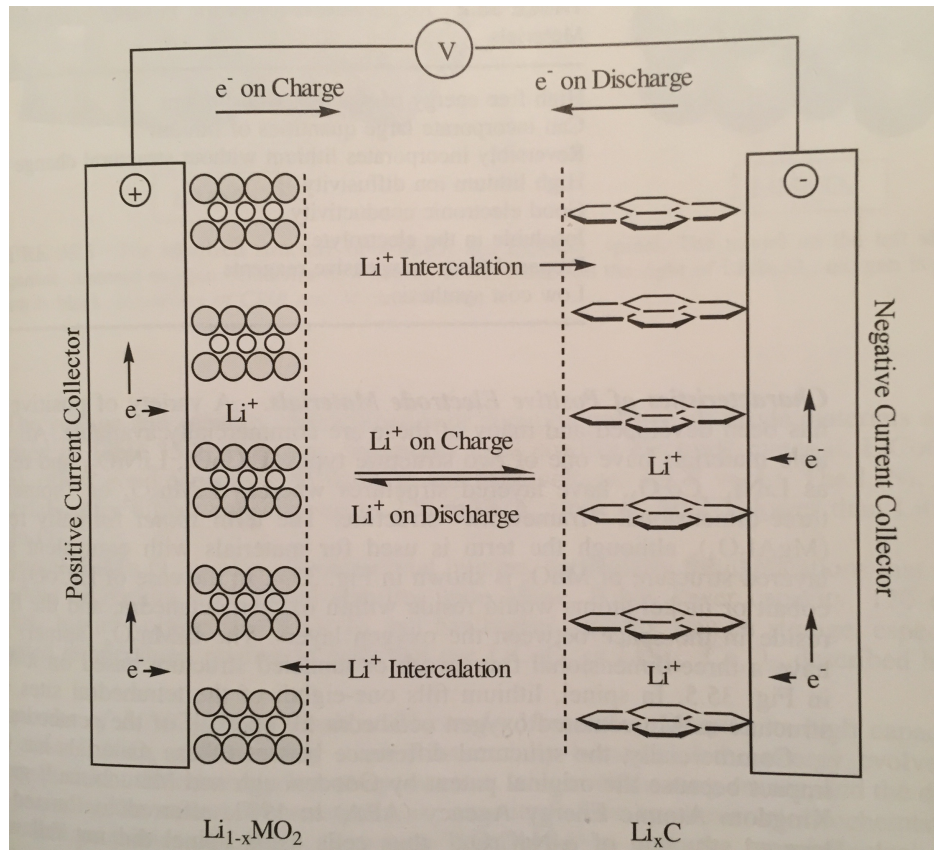
epästabiilia ja se reagoi voimakkaasti muiden aineiden kanssa. Elektrodimateriaalit toimivat pinnoitteina virrankeräimille, joina käytetään alumiini- sekä kuparifoliota. Virrankeräimet eivät osallistu hapetus-pelkistysreaktioon, vaan toimivat elektronien kuljettimina akun sisällä, ja ne on liitetty akun ulkoisiin liitäntänapoihin.

Elektrolyytinä käytetään litiumsuoloja kuten, litiumheksafluorofosfaattia  $\text{LiPF}_6$ , litiumhexafluoroarsenaattimonohydraattia  $\text{LiAsF}_6$ , litiumperkloriattia  $\text{LiClO}_4$  sekä litiumtetrafluoroboraattia  $\text{LiBF}_4$ . Litiumsuolat on yleensä sidottu karbonaatteihin, kuten etyleenikarbonaattiin EC, dietyylikarbonaattiin DEC, tai dimetyylikarbonaattiin DMEC. [6, s. 215.] Suola saa aikaan ioneja johtavan aineen elektrodien välille, mikä mahdollistaa ionien liikkeen elektrodien välillä. Li-ion-akut nimetään yleisesti niiden aktiivisten elektrodimateriaalien mukaisesti.

Elektrodimateriaalit ja niiden koostumus muodostavat akun sähköiset ominaisuudet, joiden mukaisesti eri akkukemialla voidaan valita käyttötarkoitukseen sopivimmat sähköiset ominaisuudet. Luvusta 2.2.3 eteenpäin esitellään yleisimmät li-ion-akut niiden kemiallisen koostumuksen mukaisesti.

### 2.3.1 Li-ion-akkujen kemiallinen toiminta

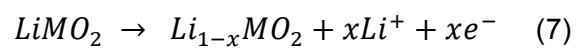
Li-ion-akun toiminta perustuu litiumionien liikkeeseen elektrodilevyjen välillä. Kun kenno on varattu, on positiivinen elektrodilevy hapettunut ja negatiivinen elektrodilevy pelkistynyt. Kun kennoon kytketään ulkoinen virtapiiri, alkaa negatiivisesti varautunut anodi luovuttaa elektroneja positiiviselle katodille. Tämä johtuu elektrodien varauseroista. Kun anodin litiummolekyylit luovuttavat elektroneja, niistä tulee positiivisesti varautuneita ioneja eli kationeja. Kationit kulkevat elektrolyytissä katodille, jossa ne saavat elektronit takaisin ja muuttuvat varauksettomiksi litiummolekyyleiksi. Kun kennoa ladataan, tapahtuvat kemialliset reaktiot päinvastoin. Kuvassa 3 on esitetty kaaviokuva li-ion akun kemiallisista reaktioista.



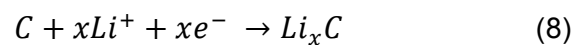
Kuva 3. Kaaviokuva li-ion-akun kemiallisesta toiminnasta [2, luku 35.3].

Esimerkkinä  $\text{LiMO}_2$ -kennon kemiallinen puolireaktio ladattaessa on seuraavanlainen:  $\text{MO}_2$  esittää metallioksidia positiivisena materiaalina kuten kobolttioksidia  $\text{CO}_2$  [2, luku 35.2.1].

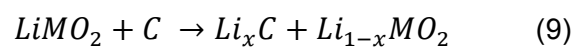
Positiivisella elektrodilla



negatiivisella elektrodilla



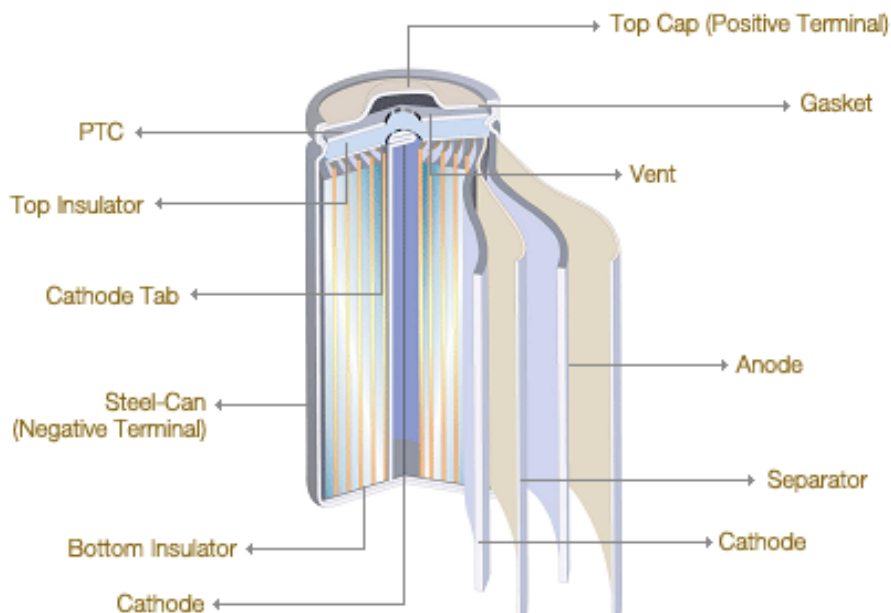
ja kokonaisreaktio:



### 2.3.2 Li-ion-kennorakenteet

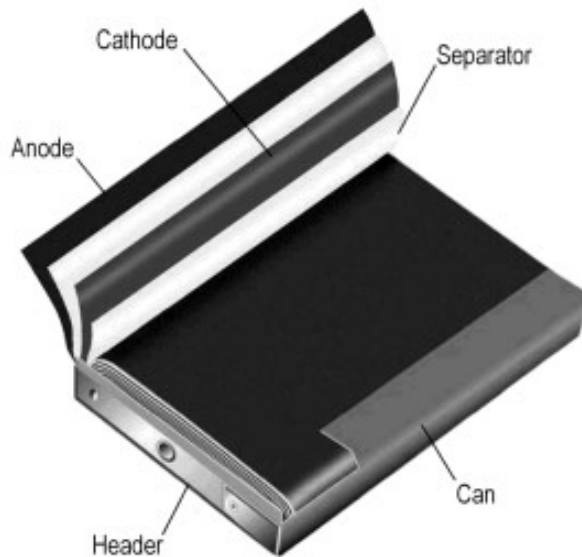
Erilaisiin käyttötarkoituksiin ja käyttöympäristöihin on valmistettu erilaisia koteloitintyyppöjä li-ion-akuille. Yleisimpinä kennorakenteina voidaan pitää sylinterimäistä, prismaattista sekä pussikennoa.

Sylinterikennoja käytetään yleisesti sähkötyökaluissa, kannettavissa tietokoneissa sekä taskulampuissa, ja yksittäisen kennon jännite on yleensä 3,7 voltia. Myös Tesla käyttää sylinterikennoista tehtyä korkeajänniteakustoa sähköautoissaan. Sylinterikennot kestävät mekaanista rasitusta erittäin hyvin metallikuorensa ansiosta. Sylinterikennossa elektrodit ja niiden erotin on rullattu yhdestä pitkästä nauhasta kuoren sisään ja akun navat ovat kennon päissä. Metallikuoren ansiosta sylinterikennot kestävät hyvin painetta eivätkä muuta muotoansa helposti, jolloin elektrodit erkanisivat toisistaan. Liiallisen kuormituksen aiheuttaman paineen nousun takia kennoissa on varoventtiili, joka päästää paineen ulos akun päädystä, kun riittävä paine on saavutettu. Yleensä sylinterikennot on myös varustettu PTC-kytkimellä, joka liiallisen kuormituksen takia katkaisee virrankulun akun napaan, jotta ylikuumentumista ei pääsisi tapahtumaan. PTC-kytkin kytkeytyy takaisin akun jäähtyttyä [2, luku 35.3]. Kuvassa 4 on esitetty sylinterikennon rakenne.



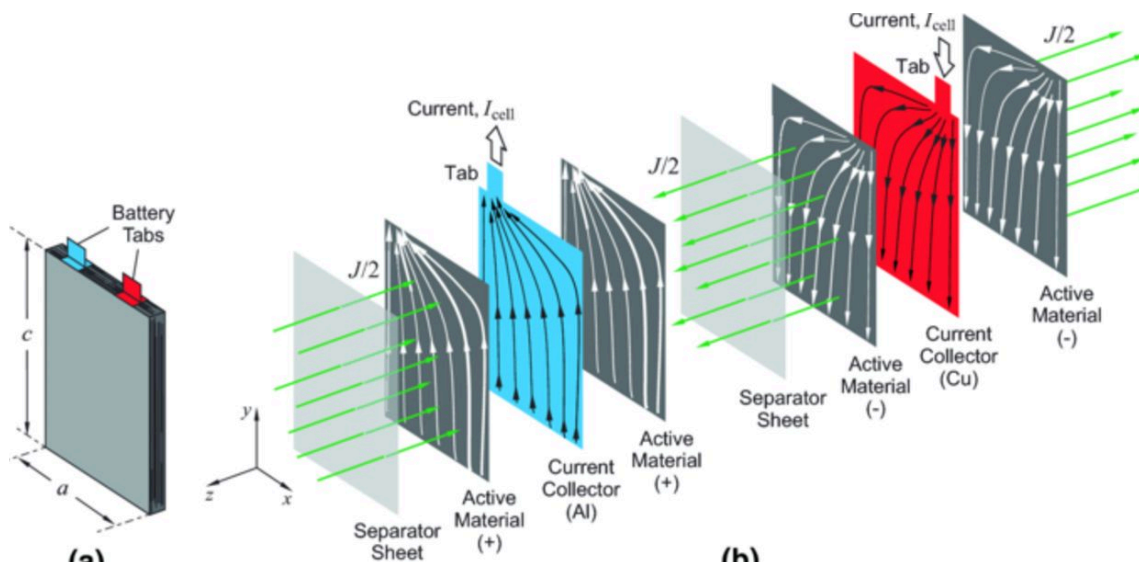
Kuva 4. Sylinterikennon rakenne [7].

Prismaattisen akun ulkoisia ominaispiirteitä ovat kulmikas muotoilu sekä yleensä kova kotelointi. Niiden ominaisjännite on yleensä 3,7 voltia, ja kennoja käyteen yleisesti kannettavassa elektroniikassa kuten matkapuhelimissa sekä kameroissa. Prismaattisen kennon elektrodipari voi olla taiteltuna kotelon sisään, tai elektrodipareja voi olla pinossa useampia jotka ovat kytketty toisiinsa. Kuvassa 5 on esitetty prismaattinen akukkenno.



Kuva 5. Prismaattinen kenno [8].

Pussikennoja käytetään esimerkiksi sähköajoneuvojen korkeajänniteakustoissa, ja niiden jännite on yleensä 3,7 voltia. Pussikennon ulkokuori on yleensä polymeeripinnoitettua alumiinifoliota, jolloin akun tilavuus saadaan minimoitua, joten pussikennojen tilavuus/kapasiteettisuhde on hyvä [9, s. 4]. Ulkokuoren heikkouden takia pussikennoja ei voi käyttää sellaisenaan sovelluksissa, koska niiden taittaminen tai puristaminen voi saada aikaan sisäisen oikosulun. Pussikennot yleensä koteloidaan erikseen akustoihin siten, että kotelointi suojaa kennoja mekaanisilta rasituksilta sekä tukee kennoa turpoamiselta. Kuvissa 6 ja 7 on esitetty li-ion-pussikkenno sekä sen yleinen rakenne.



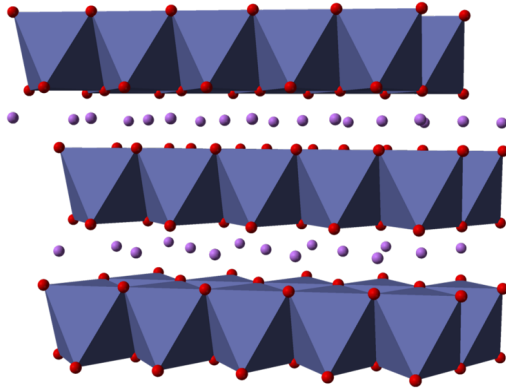
Kuva 6. Pussikennon rakenne [10].



Kuva 7. A123 20 Ah:n pussikennon [11].

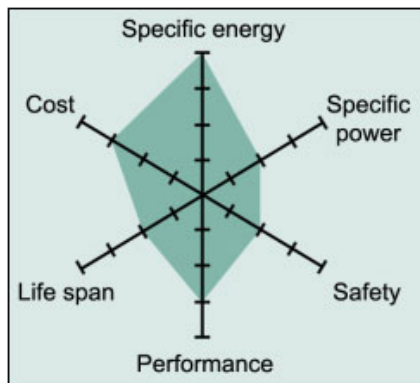
### 2.3.3 LCO

Litium-kobolttidioksidi  $\text{LiCoO}_2$  on yleisin katodimateriaali kannettavissa laitteissa kuten matkapuhelimissa ja kannettavissa tietokoneissa korkean energiatiheydensä takia. LCO akun energiatiheys on noin 150–200 Wh/kg, mutta virrananto- sekä ottokyky on verrattain pieni, vain noin 1 C. LCO-akku käyttää katodimateriaalinaan kerrosrakenteista kobolttidioksidia, jossa litiumionit, koboltti sekä happimolekyylit ovat kuvan 8 mukaisesti järjestyneet kerroksittain. Kobolttiatomit ovat oktaedrin muodossa, joiden kärkiin happiatomit (punaiset) ovat kiinnittyneet.



Kuva 8. LCO-kiderakenne [12].

LCO-akun lämpötasapaino on melko huono verrattuna muihin yleisiin akkukemioihin, ja sen terminen karkaus voi tapahtua jo 150 °C:n lämpötilassa [13]. Yleisimpien akkukemioiden vertailuun on tehty ominaisuusdiagrammeja, jotka vertailevat eri kemioiden energiatiheyttä, teho-tilavuussuhdetta, turvallisuutta, suorituskykyä, käyttöikää sekä hintaa. Kuvassa 9 on esitetty LCO-akkukemian diagrammi.



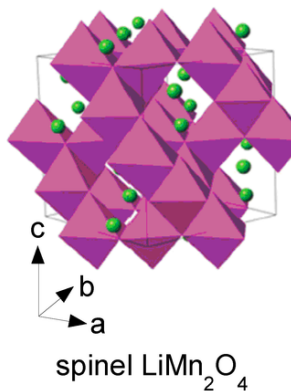
Kuva 9. LCO:n ominaisuusdiagrammi [13].

#### 2.3.4 LMO

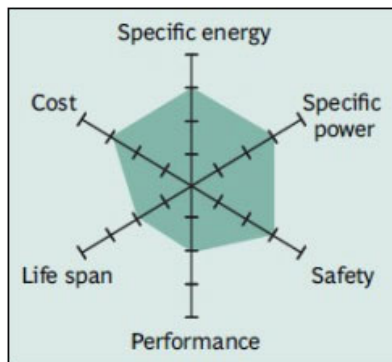
Litium-mangaanioksidi,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  on nykyisin harvinainen yksinään käytetty akkukemia, mutta sitä käytetään yhdessä esimerkiksi NMC-akkukemian kanssa. LMO-akuilla on korkea virranantokyky, jopa 10 C pienen sisäisen vastuksen takia, mutta muita yleisiä akkukemioita pienempi energiatiheys, vain n. 100–150 Wh/kg. Pieni sisäinen vastus johtuu kolmiulotteisesta spinellikiderakenteesta jossa mangaanioksidi on akussa. LMO-akkuja käytetään esimerkiksi sähköautojen akustoissa antamaan kiihdytyksessä tarvittavaa suurta virtaa, kun taas toisella akkukemialla saadaan pidennettyä ajomatkaa.



Kuvassa 10 on esitetty LMO-kiderakenne, sekä kuvassa 11 LMO:n ominaisuusdiagrammi. [13]



Kuva 10. LMO:n kiderakenne [14].



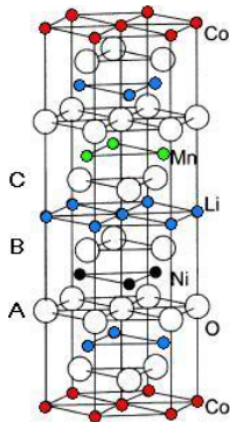
Kuva 11. LMO:n ominaisuusdiagrammi [13].

Turvallisuuskulmasta LMO-akun terminen karkaus tapahtuu melko korkealla, n. 250 °C:n lämpötilassa.

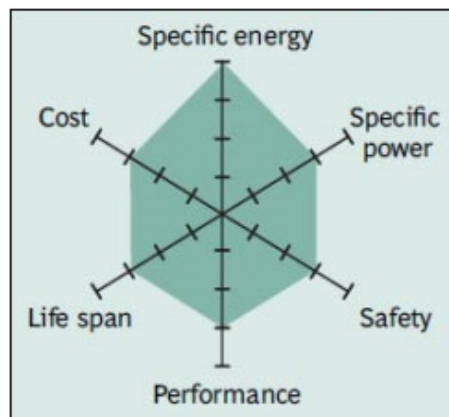
### 2.3.5 NMC

Litium-nikkelimangaanikobolttioksidi  $\text{LiNiMnCoO}_2$ -akuissa katodimateriaaliksi on valittu kolme metallia, nikkeli, mangaani sekä koboltti, minkä ansiosta on saatu hyvä kompromissi eri katodimateriaalien hyvistä ominaisuuksista. Yleisesti jokaista metallia on 1/3 katodista, myös muita suhteita on käytetty korostamaan joitain ominaisuuksia. NMC-kemia on hyvä kompromissi turvallisuuden sekä sähköisten ominaisuuksiensa ansiosta. NMC tarjoaa melko korkean energiatihyden, jopa 220 Wh/kg, sekä purettaessa jopa 2 C:n C-arvon. Terminen karkaus NMC-kemialla saavutetaan n. 220 celsiusas-

teen lämpötilassa [13]. NMC -akkujen yleisiä käyttökohteita ovat mm. sähköautot, -työkalut sekä -pyörät. NMC-akkukemiaa sähköautoissaan käyttää mm. VW eGolf sekä eUp, BMW i3, Th!nk City sekä NMC-kemiaa osana akustoa Mitsubishi i- MiEV sekä Honda Fit [15]. Kuvassa 12 on esitetty NMC-akun kiderakenne sekä kuvassa 13 NMC:n ominaisuusdiagrammi.



Kuva 12. NMC:n kiderakenne [16].



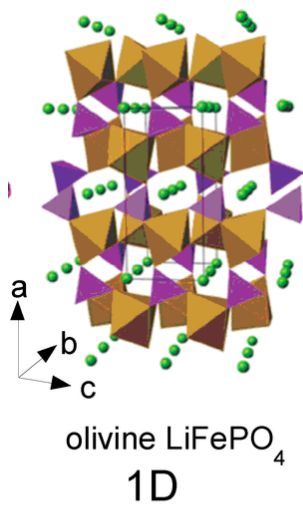
Kuva 13. NMC:n ominaisuusdiagrammi [13].

### 2.3.6 LFP

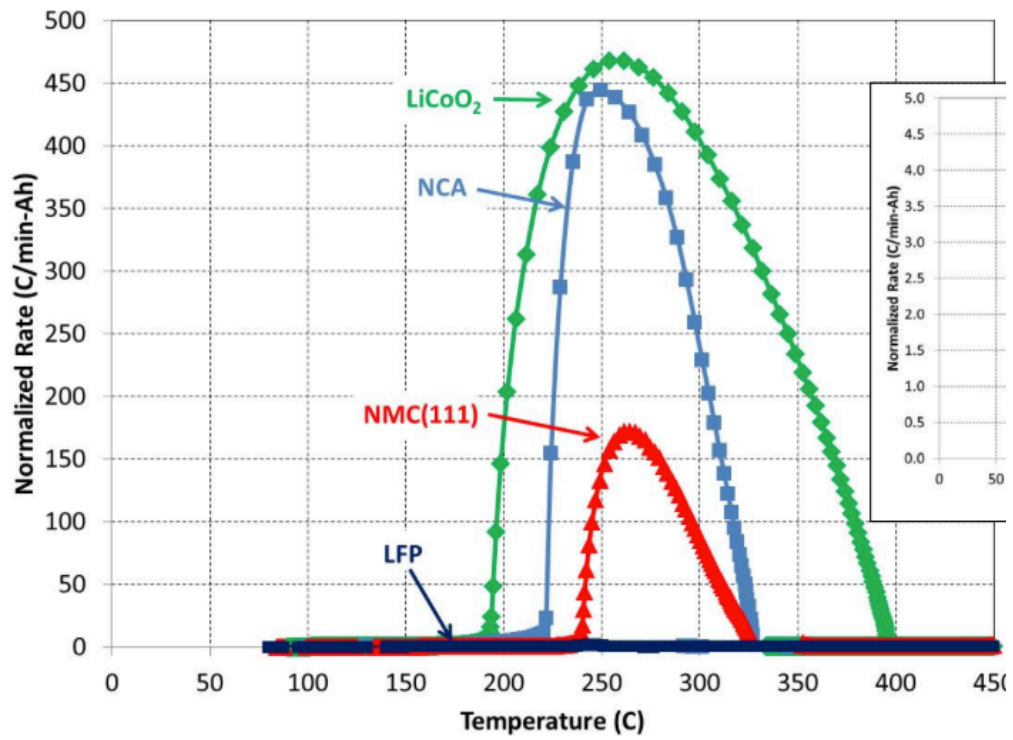
Litium-rautafosfaatti,  $\text{LiFePO}_4$ . LFP-akuissa on muita litiumakkuja hieman matalampi kennojännite, noin 3,3 voltia, minkä ansiosta LFP-akun energiatiheys on muita yleisiä akkutyyppejä matalampi. LFP-akun energiatiheys on noin 90–120 Wh/kg [13]. LFP-akkukemiaa käytetään mm. lyijyakkujen korvausakkuina ajoneuvoissa, kannettavissa sähkölaitteissa, sähkömopoissa sekä joissain sähköautoissa. LFP-akkukemia on hyvin turvallinen, ja eri lähdetietojen perusteella LFP-akulla ei ilmene termistä karkausta, kun

taas toisissa lähteissä ilmoitetaan termisen karkauksen tapahtuvan n. 270 celsiusasteessa [13; 17]. Termisen turvallisuuden yksi syy on on LFP-akun kiderakenteessa, jossa happiatomien sidokset raudan Fe:n sekä fosforin P:n kanssa ovat vahvemmat kuin muissa akkukemioissa [18]. Kuvassa 14 on esitetty LFP-akun oliviinikiderakenne.

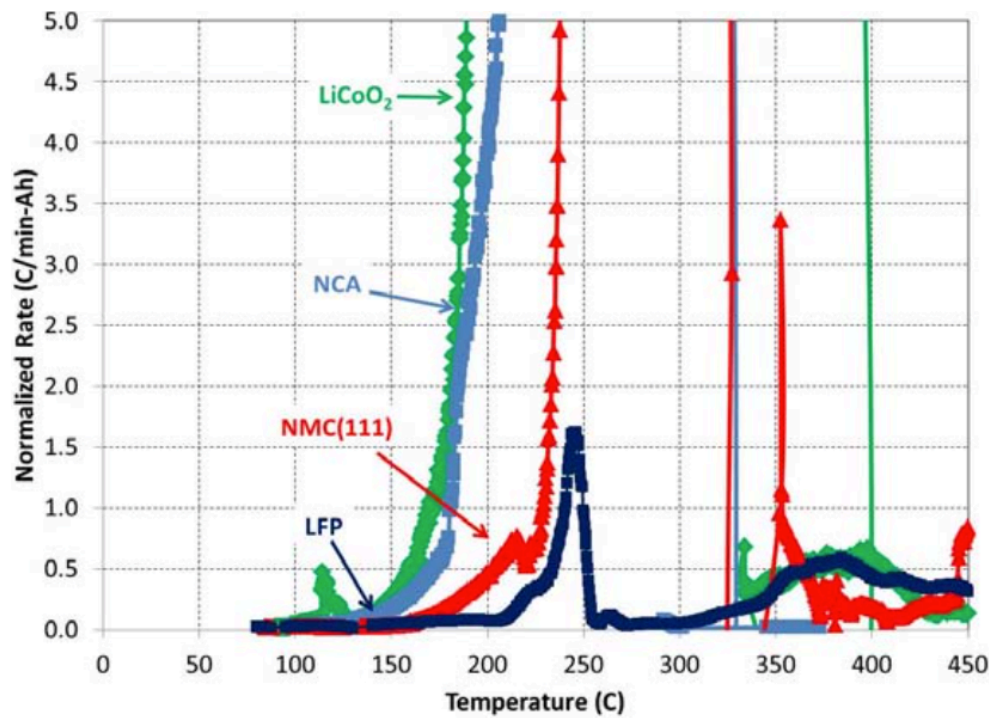
Kuvassa 15 on esitetty kaavio, jossa nähdään kolmen eri akkukemian energian vapautumisnopeus lämpötilan funktiona. Kuvassa 16 on esitetty tarkennettu kohta kuvasta 15, josta havaitaan LFP-akun purkautuvan lämmitettäessä hyvin heikosti verrattuna muihin akkukemioihin. Kuvassa 17 on esitetty LFP:n ominaisuusdiagrammi.



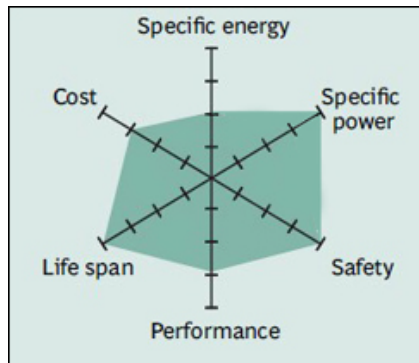
Kuva 14. LFP:n kiderakenne [14].



Kuva 15. Energian vapautumisnopeus lämpötilan funktiona [17].



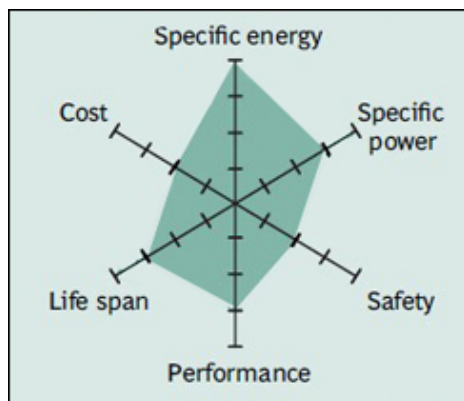
Kuva 16. Tarkennos kuvasta 15 [17].



Kuva 17. LFP:n ominaisuusdiagrammi [13].

### 2.3.7 NCA

Litium-nikkelikobolttialumiinioksidi  $\text{LiNiCoAlO}_2$  -akut ovat hyvin samanlaisia sähköisiltä ominaisuuksiltaan kuten NMC-akut. Purettaessa NCA-akun C-arvo on n. 1 C sekä ladataessa 0,7 C. NCA-akkujen kennojännite on 3,6 voltia ja niissä on korkea energiatiheys, jopa 300 Wh/kg, minkä takia se soveltuu hyvin suurta kapasitettia tarvitseviin sovelluksiin esimerkiksi sähköautojen ajoakkuihin. Tesla käyttää NCA-akkukemiaa sähköautoissaan [13; 19]. NCA-akun terminen karkaus tapahtuu jo n. 150 celsiusasteen lämpötilassa, ja NCA-akut ovat muita yleisiä akkukemioita kalliimpia. Kuvassa 18 on esitetty NCA-akkukemian ominaisuusdiagrammi.

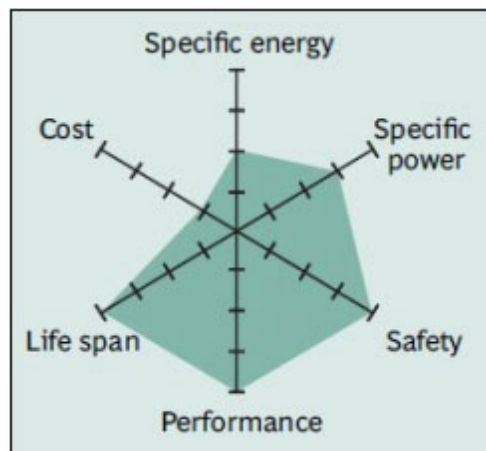


Kuva 18. NCA:n ominaisuusdiagrammi [13].

### 2.3.8 LTO

Litium-rautatitanaatti,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -akku eroaa muista perinteisistä li-ion-akuista elektrodinsa osalta. LTO-akussa katodina on käytetty joko mangaanioksidia tai nikkeliman-

gaanikobolttia sekä anodina kerrosmaisena grafiitin sijasta litiumtitaanaattia, jonka avulla anodin pinta-ala on moninkertaistettu nanokristallisen rakenteen ansiosta. Tämän rakenteen johdosta LTO-akku voi purkautua jopa 30 C:n virralla, ja sitä voidaan ladata 5 C:n virralla. LTO-akun ominaisjännite on 2,4 volttia, jonka ansiosta myös energiatiheys on pienempi kuin muilla akkukemioilla. LTO-akun energiatiheys on n. 70–80 Wh/kg, ja sillä on erittäin pitkä käyttöikä, jopa 7000 lataussykliä. LTO-akkukemia on kallis verrattuna muihin yleisiin akkukemioihin, ja sitä käytetään varavirtajärjestelmissä sekä muutamissa sähköautoissa kuten Mitsubishi i-MiEV, Honda Fit EV sekä Metropolian ERA. Kuvassa 19 on esitetty LTO -akun ominaisuusdiagrammi. [13]



Kuva 19. LTO:n ominaisuusdiagrammi [13].

## 2.4 Litiumakkujen riskitekijät

Li-ion-akkujen suunnittelussa ja käytössä on otettava huomioon akkujen erityispiirteet turvallisuuden kannalta. Suuri energiatiheys, suuret oikosulkuvirrat, ja akustojen korkeat jännitteet muodostavat sähköisiä riskejä, ja li-ion-akkuihin liittyy myös muita turvallisuusriskejä, minkä lisäksi neljä yleisesti tunnettua riskitekijää ovat

- kemialliset riskit
- sähköiset riskit
- olosuhteiden muodostamat riskit
- toimintahäiriöistä johtuvat riskit [20].

### 2.4.1 Kemiaalliset riskit

Kemiaallisia riskejä li-ion-akuissa muodostavat niiden sisältämät kemikaalit, kuten elektrolyytti, joka voi olla syövyttävää sekä palavaa. Mikäli akkuun kohdistuu liiallisia mekaanisia rasituksia ja se hajoaa tai repeää, voi elektrolyytti vuotaa ulos aiheuttaen vahinkoa ympäröiville materiaaleille tai ihmisille. Mikäli akku joutuu tulipaloon tai muuten altistuu korkeille lämpötiloille, aiheutuu kaasuntuvista ja palavista yhdisteistä myrkyllisiä palokaasuja. Luvuissa 4 sekä 5.1 on käsitelty palossa vapautuvia myrkyllisiä savukaasuja tarkemmin.

### 2.4.2 Sähköiset riskit

Li-ion-akut sisältävät huomattavan määrän sähköistä energiaa, minkä takia esimerkiksi oikosulkuvirrat ovat huomattavia. Suuret virrat voivat aiheuttaa johteiden kuumenemista, joista voi johtua tulipaloja tai muita lämpövaurioita, tai ne voivat rikkoa muita sähköisiä järjestelmiä. Akustoissa käytetään myös korkeita jännitteitä, joiden suuruus voi olla satoja voltteja ja korkeasta jännitteestä johtuen aiheuttaa sähköiskun vaaran.

Akunhallintajärjestelmät hallitsevat akustojen purku- sekä latausvirtoja, mutta vikatilanteissa tai sisäisen oikosulun tapauksessa, suojaus ei välttämättä toimi. Li-ion-akku sietää myös huonosti ylilatausta sekä syväpurkausta, minkä johdosta voi aiheutua lämpenemistä latauksen aikana ja lämpenemisen seurauksena terminen karkaus. Ylilataus tai syväpurkaus aiheuttaa myös sisäisiä vaurioita akun elektrodien, minkä seurauksena akun käyttöikä lyhenee sekä sisäisen oikosulun riski kasvaa varsinkin akun käyttöänsä loppupäässä. Ylilataus tai syväpurkaus voi tulla esiin käytettäessä vääränlaisia latauslaitteita tai käytettäessä akkua vääränlaisessa laitteessa.

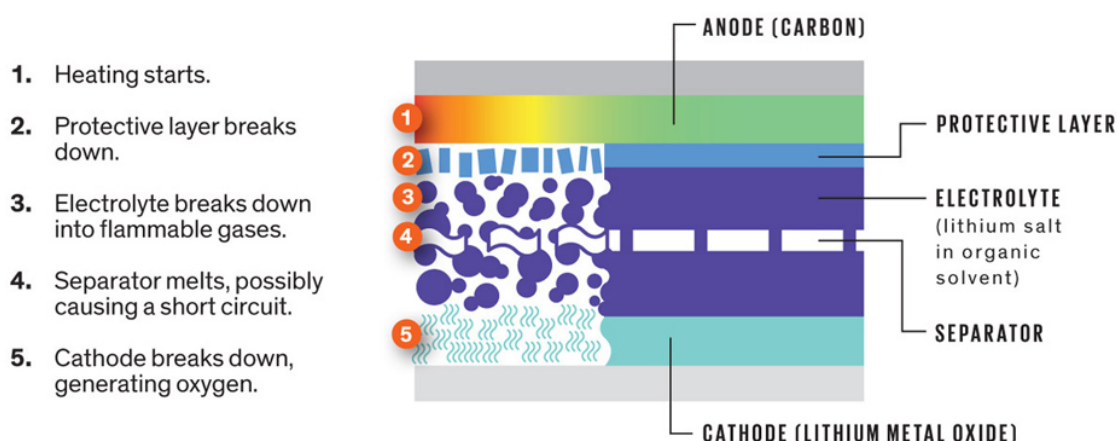
### 2.4.3 Olosuhteiden muodostamat riskit

Akkujen ympäröivät olosuhteet vaikuttavat merkittävästi niiden kestoikään ja turvallisuuteen. Kosteissa olosuhteissa akkujen eristysresistanssi voi heiketä ja aiheuttaa täten vuotovirtoja alun perin jännitteettömiksi suunniteltuihin osiin, jolloin sähköiskun vaara on olemassa. Mikäli kosteus pääsee akun sisäisiin osiin kosketuksiin litiumin kanssa, reagoi litium voimakkaasti palamalla.

Korkeat lämpötilat saattavat johtaa termiseen karkaukseen, jolloin akku syttyy palamaan hallitsemattomasti ja voi jopa räjähtää. Terminen karkaus voi olla seuraus ketjureaktiosta, jossa yksittäinen eksoterminen reaktio saa aikaan lämpöä, joka laukaisee seuraavan reaktion. Terminen karkaus voi myös muodostua akun joutuessa ulkoisen lämmönlähteen vaikutukseen. Kuvassa 20 on esitetty kaaviokuva termisen karkauksen vaiheista. Seuraava ketjureaktio on pääpiirteissään

- Noin sadan asteen lämpötilassa SEI-kerros anodin pinnalla alkaa hajota.
- Elektrolyytissä olevat liuottimet alkavat reagoida anodin litioidun grafiitin kanssa kun SEI-kerros on hajonnut. Reaktiossa muodostuu palavaa kaasua.
- Elektrodien erottimina käytetyt polypropyleeniset sekä polyeteeniset erottimet alkavat sulaa noin 130–170 asteen lämpötilassa, jolloin elektrodit saattavat osua toisiinsa ja muodostaa sisäisen oikosulun.
- Elektrolyytti alkaa hajota lämpötilan johdosta, ja muodostaa palavaa kaasua.
- Katodimateriaali alkaa hajota tuottaen happea, mikäli kyseessä on litiummetalioksidi. Hapen muodostus voimistaa kemiallisia reaktioita ja palamista.

### Thermal Runaway in a Lithium-Ion Battery



Kuva 20. Kaaviokuva termisen karkauksen vaiheista [21].

Akun sisäisen lämpötilan noustessa kasvaa paine akun sisällä kemiallisten reaktioiden muodostamien palavien kaasujen vuoksi. Kun riittävä paine on saavutettu, palava kaa-



su purkautuu akusta ulos, ja mikäli ympäristössä on palavaa materiaalia, kipinöitä tai riittävästi lämpöä, syttyy kaasu tuleen, mikä taas edesauttaa termisen karkauksen reaktioita.

#### 2.4.4 Toimintahäiriöistä johtuvat riskit

Li-ion-akustojen lataus- sekä purkuvirtoja, lämpötilaa sekä jännitteitä seurataan akustoihin liitetyillä hallintajärjestelmillä, jotta akkua voidaan käyttää turvallisesti ja sille saadaan mahdollisimman pitkä käyttöikä. Näiden järjestelmien toimintahäiriöt voivat altistaa akun liiallisille rasituksille, jolloin akusta tulee epävakaata tai sen käyttöikä lyhenee. Esimerkiksi akkujen hallintajärjestelmät valvovat latausjännitteitä jokaisen akuston kennon osalta. Tällä estetään yksittäisten kennojen yllilataus, joka voi aiheuttaa luvussa 2.3.2 käsitellyjä ongelmia.

### 3 Akkujen testaus

Tieliikenteessä käytettävien akkujen tulee läpäistä erilaisia standardoituja testejä, jotta ne voidaan hyväksyä tieliikennekäyttöön. Tässä luvussa käsitellään ISO12405-standardin [22; 23; 24] mukaisia testejä, jotka koskevat li-ion-akkujärjestelmiä sähköllä liikkuvissa tieliikennevälineissä.

Standardin testit voidaan jakaa viiteen eri testiryhmään:

1. mekaanisiin testeihin
2. ilmastotesteihin
3. simuloituihin ajoneuvo-onnettomuustesteihin
4. sähköisiin testeihin
5. järjestelmän toimivuustesteihin.

Yleisten turvallisuusvaatimusten mukaan, jotta akut läpäisevät testit, niissä ei saa kokeen aikana eikä yhden tunnin jälkeen kokeesta ilmetä merkkejä vuotoista, repeämistä, tulipalosta tai räjähdyksestä. Eristysresistanssin tulee olla ennen ja jälkeen kokeiden minimissään 100 ohmia/voltti [24, luku 5.5].

#### 3.1 Mekaaniset testit

Mekaanisiin testeihin kuuluu värinäkoelä sekä mekaaninen shokki. Värinäkoeken tarkoituksena on selvittää värinän aiheuttamia toimintavirheitä sekä mekaanista hajoamista. Värinäkoelässä akkuun kohdistetaan määrättyllä voimakkuudella vuorotellen X-, Y-, ja Z-akselin suuntaisia kiihtyvyyksiä ja koeaika jokaiselle akselinsuuntaiselle kokeelle on 21 tuntia. Värinän taajuus on 5–200 hertsiä, ja koe tehdään akun minimi-, maksimi- ja huoneenlämpötiloissa. Testin läpäistäkseen akussa ei saa ilmaantua hajoamista, eikä sähköisen kontaktin katkeamista sekä yleisten turvallisuusvaatimusten tulee täytyä. [24, luku 6.1; 22, luku 8.3.]

Mekaanisen shokin testissä testataan akun sekä sen kiinnikkeiden mekaanista kestoaa. Testissä akkuun vaikutetaan  $500 \text{ m/s}^2$  kiihtyvyydellä 6 millisekunnin ajan jolla simuloidaan esimerkiksi kadun reunakiveen ajamista kovalla nopeudella. Testi suoritetaan huoneenlämpötilassa normaalissa toimintakunnossa. Akun varaustason tulee olla 50 % kokeen aikana. Testin läpäistäkseen akussa ei saa ilmaantua hajoamista eikä sähköisen kontaktin katkeamista sekä yleisten turvallisuusvaatimusten tulee täytyä. [24, luku 6.2; 21, luku 8.4.]

### 3.2 Ilmastotestit

Ilmastotesteihin kuuluu kastekoe sekä lämpöshokkikoe. Kastekokeessa akun toimintaa testataan suurella ilman kosteusprosentilla vaihtelevassa lämpötilassa. Tällä kokeella selvitetään vuotovirtojen muodostumista kennojen ja akun rungon välille sekä kosteuden kertymistä huohotusjärjestelmän kautta akkuun, ja niiden aiheuttamia sähköisiä virhetoimintoja. Kastekokeessa akkua altistetaan 55–100 % suhteelliselle kosteudelle 25–80 celsiusasteen lämpötilassa tietynlaisen testisyklin mukaisesti. Testin läpäistäkseen toimintavirheitä ei saa ilmetä sekä yleisten turvallisuusvaatimusten tulee täytyä. [24, luku 7.1; 21, luku 8.1.]

Lämpöshokkikokeessa huoneenlämpöiseen akkuun vaikutetaan nopealla lämpötilanmuutoksella, jonka avulla selvitetään mekaaniset sekä sähköiset toimintavirheet. Kokeessa akun varaustila tulee olla 80 % sekä sen lämpötilan suojausmekanismit tulee olla kytkettynä pois. Akun nestejäähdytys voidaan jättää käyttöön kokeen ajaksi. Kokeessa huoneenlämpöisen akun lämpötila muutetaan lämpötilavälillä  $-40 - +85$  celsiusastetta, ja lämpötilamuutos tulee tapahtua maksimissaan 30 minuutissa. Akun tulee olla molemmissa testilämpötiloissa minimissään yhden tunnin ajan, ja tämä testisykli suoritetaan viisi kertaa. Kokeen läpäistäkseen akun on toimittava suunnitellusti kokeen aikana sekä sen jälkeen ja yleisten turvallisuusvaatimusten tulee täytyä. [24, luku 7.2; 21, luku 8.2.]

### 3.3 Simuloidut ajoneuvo-onnettomuudet

Simuloituihin ajoneuvo-onnettomuuksiin kuuluu neljä koetta: hitausvoimakoe, kosketusvoimakoe, upotuskoe sekä tulelle altistus -koe.

Hitausvoimakokeessa akkuun vaikutetaan eri kiihtyvyyksillä, jotka simuloivat ajoneuvon kolaritilannetta. Koe voidaan suorittaa testipenkissä tai kiinnitettynä ajoneuvoon. Koe-tavasta riippuen akkuun vaikuttaville kiihtyvyyksille on omat arvonsa. Testipenkissä pituussuuntaiselle kiihtyvyydelle maksimi-arvo on 28 G sekä poikittaiselle kiihtyvyydelle 15 G. Mikäli akku testataan kiinnitettynä ajoneuvoon, tulee koe suorittaa yleisten törmäystestien mukaisesti. Läpäistäkseen kokeen akun tulee täyttää yleiset turvallisuusvaatimukset tai vaihtoehtoisesti yleiset törmäystestin vaatimukset. [24, luku 8.1.]

Kosketusvoimakokeessa akkuun vaikutetaan puristusvoimalla, jolla simuloidaan kolarissa mahdollisia törmäysvoimia. Akku voidaan testata törmäystestin yhteydessä kiinnitettynä ajoneuvoon tai irtonaisena testipenkissä. Ilman ajoneuvoa kokeessa akkuun vaikutetaan maksimissaan 600 x 600 mm:n painelevyllä, jossa on puolipyöreitä ulokkeita. Ulokkeiden säde on 75 mm. Tällä painelevyllä vaikutetaan 100 kN:n voimalla akkuun, ja vaikutuksen kesto tulee olla 0,1–10 sekuntia. Testin läpäistäkseen yleisten turvallisuusvaatimusten tai törmäystestin vaatimusten tulee täytyä. [24, luku 8.2.]

Upotuskokeessa akku upotetaan veteen. Suurin riski kokeessa on oikosulku, joten mikäli upotuskokeessa tapahtuu oikosulku, tarkastellaan akkua oikosulkukokeen määritelmillä. [24, luku 8.3.]

Tullelle altistuskokeessa simuloidaan ajoneuvopalaa, jossa polttoaine palaa ajoneuvon alla. Kokeessa poltetaan kaupallista polttoainetta (benssiini), joka asetetaan altaaseen verkkopöydän alle. Testattava akku sijoitetaan verkkopöydälle, noin 500 mm:n korkeudelle polttoaineesta. Korkeutena voidaan myös käyttää ajoneuvosta saatuja mittoja maan ja akun pohjan väliltä. Testissä akkuun vaikutetaan ensin suoralla tulella 70 sekuntia, minkä jälkeen polttoainealtaan päälle asetetaan eräänlainen verkko, joka estää liekkien suoran pääsyn akkuun, mutta päästää lämmön lävitseen. Akkua lämmitetään epäsuoralla tulella 60 sekuntia, minkä jälkeen allas poistetaan akun alta, ja akun annetaan jäähtyä ympäröivään lämpötilaan. Kokeen läpäisemiseksi akussa ei saa ilmetä kokeen aikana eikä sen jälkeen merkkejä räjähdyksestä. [24, luku 8.4.]

### 3.4 Sähköiset testit

Sähköisiin testeihin kuuluu oikosulkukoe. Kokeen tarkoituksena on selvittää oikosulkusuojauksen toiminta akussa. Kokeen aikana akun on oltava täydessä käyttökunnos-

sa, jolloin kaikki akkuun liittyvät järjestelmät ovat toiminnassa. Akun tulee olla huoneenlämpöinen ja 100 %:n varaustilassa, ja akku oikosuljetaan kymmeneksi minuutiksi, tai kunnes akun tila muuttuu siten, että koetta ei hyväksytä. Kokeen läpäisemiseksi virran kulku on katkettava sekä yleisten turvallisuusvaatimusten tulee täytyä. [24, luku 9.1; 21, luku 9.2.2.]

### 3.5 Järjestelmän toimivuus

Järjestelmän toimivuustesteihin kuuluu ylilatauskoe, ylipurkukoe sekä lämpötilan hallintakoe. Ylilatauskokeessa selvitetään akun järjestelmien toiminta, joiden pitäisi katkaista latausvirta varausasteen ylittäessä 100 %. Koe suoritetaan huoneenlämpöiselle varaustasoltaan 100 %:n akulle, jota ladataan maksimissaan 20 % suuremmalla jännitteellä kuin akun maksimijännite ja virralla, joka on noin 2 C. Akun järjestelmien tulisi katkaista latausvirta ennen vahinkojen tapahtumista. Koetta jatketaan niin kauan, kunnes latausvirta katkeaa, akun lämpötila nousee yli 55 celsiusasteen tai akun kapasiteetti on yli 130 %. Akkua tulee valvoa yhden tunnin ajan latauksen päätyttyä. Kokeen läpäistäkseen yleisten turvallisuusvaatimusten tulee täytyä. [24, luku 10.1; 21, luku 9.3.2.]

Ylipurkukokeessa selvitetään akun järjestelmien toiminta, joiden tarkoituksena on estää akun syväpurkaus. Kokeessa niiden tulee olla 100 %:n varaustasolla sekä kaikkien sen järjestelmien tulee olla toiminnassa. Akkua puretaan C/3-purkuvirralla, kunnes jokin järjestelmä katkaisee purkuvirran. Purkuvirta tulee katkaista manuaalisesti, mikäli akun jännite laskee yli 25 % ominaisjännitteestä tai purkuvirta ei ole katkennut 30 minuutin jälkeen normaalien purkuvirtarajojen ylityksestä. Kokeen läpäisemiseksi purkuvirran tulee katketa sekä yleisten turvallisuusvaatimusten tulee täytyä. [24, luku 10.2; 21, luku 9.4.2.]

Lämpötilan hallintakokeessa selvitetään akun kykyä ehkäistä sisäistä ylikuumentumista sekä jäähdytysjärjestelmän vikaantumisesta johtuvia seikkoja. Koe suoritetaan varaustasolla, jolla akku normaalisti voi toimia ajoneuvossa. Akun jäähdytysjärjestelmä kytetään pois käytöstä sekä akun omia lämpötila-antureita käytetään lämpötilan mittaukseen. Mikäli akussa ei ole sisäisiä antureita, tulee akku varustaa termopareilla. Akku sijoitetaan uuniin, jossa sitä kuormitetaan lataamalla sekä purkamalla maksimivirralla. Akku kuumennetaan kuormituksen aikana 20 celsiusastetta yli valmistajan määrittele-

män maksimilämpötilan, ja koetta jatketaan niin pitkään kunnes, lataus- tai purkuvirran kulku katkeaa tai sen alentaa akun suojausjärjestelmät. Koe lopetetaan myös, mikäli kahden tunnin kuormituksen jälkeen akun lämpötila ei ole noussut 4:ää celsiusastetta. Kokeen läpäisemiseksi jonkin järjestelmän on katkaistava lataus- ja purkuvirta ja yleisten turvallisuusvaatimusten tulee täyttyä. [24, luku 10.3.]

## 4 Toinen tutkimus

Litiumakkujen yleistyminen maailmanlaajuisesti on luonut tarpeen tutkia akkujen käyttäytymistä normaalien käyttöolosuhteiden ulkopuolella sekä väärinkäytösten luomien riskien takia. Litiumakkuja on nykyaikana miltei kaikissa kodeissa, lisäksi sähköajoneuvot ja energiavarastot ovat yleistymässä, joten akkujen aiheuttamat riskit tulisi tuntea onnettomuuksien välttämiseksi. Litiumpohjaiset akkujärjestelmät ovat yleisimpiä sähkö- ja hybridiajoneuvojen akkujärjestelmiä, ja niiden erityispiirteet palotilanteessa on otettava huomioon pelastustoiminnassa. Akkujen palokäyttäytymistä on tutkittu erilaisilla palokokeilla, joiden avulla yritetään selvittää palotapahtuman kulkua, akkujen luomia vaaroja, akkujen käytöstä palossa, sekä niiden sammuttamista.

Tässä luvussa käsitellään tutkimusta, jonka avulla on pyritty selvittämään akkujen käyttäytymistä palossa, jotka on aiheutettu ulkoisella lämmönlähteellä. Tutkimuksessa tutkittiin yksittäisen kaupallisen li-ion-akun palon aiheuttamaa myrkyllisyys- sekä lämpöuhkaa kalorimetrillä sekä akun sisältämiä materiaaleja.

Luvussa 5 käsitellään Metropolia Ammattikorkeakoulun tekemiä polttokokeita, joiden ensimmäisessä vaiheessa tutkittiin sähköauton yksittäisen akkukennon syttymistä, palamista, palamisesta aiheutuneiden savukaasujen koostumusta sekä sammutusaineiden vaikutusta savukaasujen koostumukseen. Toisessa vaiheessa tutkittiin suurempien li-ion-akkupakettien syttymistä, palon etenemistä sekä käyttäytymistä palon aikana. Poltettujen akkujen kapasiteetit olivat kokeissa 60 Wh – 3,5 kWh.

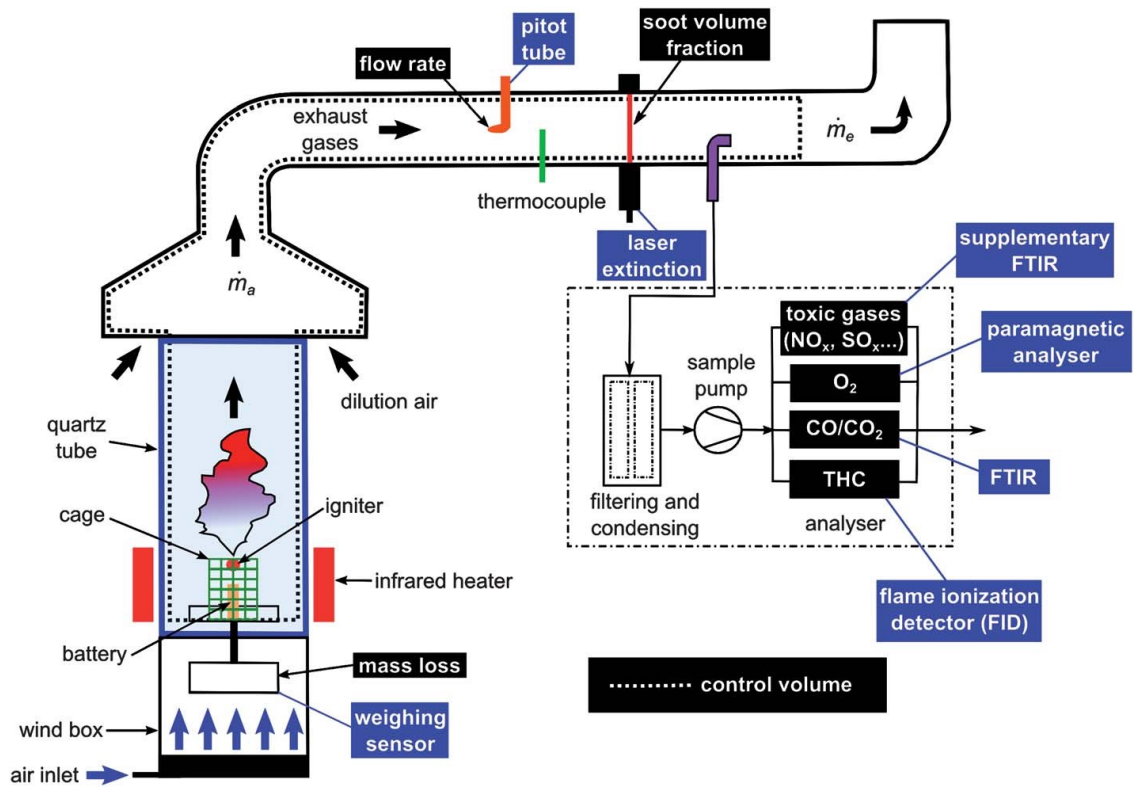
Perrine Ribière, Sylvie Grugeon, Mathieu Morcrette, Simeon Boyanov, Stéphane Laruelle and Guy Marlair julkaisivat tutkimuksen Energy & Environmental science -julkaisussa vuonna 2012. Tutkimus tutki li-ion-akun sisältämiä materiaaleja ja palotapahtuman lämpömäärää sekä määritteli lämpö- ja myrkyllisyysuhkaa palossa vapautuneista kemikaaleista. Tutkimus tehtiin FPA-kalorimetrillä eli ns. Tewarson-kalorimetrillä.

Kokeet tehtiin standardien ASTM E2058 sekä NFPA 287 mukaisesti [9, s. 5272]. ASTM eli American Society for Testing and Materials sekä NFPA eli National Fire Protection Association ovat kansainvälisiä standardoimisjärjestöjä.

#### 4.1 FPA-kalorimetri

FPA-kalorimetri eli Fire Propagation Apparatus on laite, jonka avulla voidaan tehdä erilaisten materiaalien palotutkimusta. Laitteella voidaan määrittää mm. lämmönluovutusnopeus HRR, lämpötila, jossa faasimuutos alkaa, kappaleen lämpövaste, palotapahtuman lämpötila, kemikaali- konvektio- sekä kokonaislämmön määrä, palon etenemisindeksi sekä palokaasujen koostumus. [9, s. 5272–5273.]

Laitteen toimintaperiaate on esitelty kuvassa 21. Laite koostuu pääasiassa ylä- ja alaosista, joista alaosassa näyte poltetaan kvartsiputken sisällä. Putken avulla palotapahtuman olosuhteita voidaan hallita esimerkiksi muuttamalla palotapahtuman happipitoisuutta. Näytettä lämmitetään neljällä infrapunalämmittimellä ja savukaasut voidaan sytyttää näytteen yläpuolella olevalla esiliekillä. Näyte on yhteydessä voima-anturiin, jolla voidaan määrittellä akusta palon aikana haihtuneiden aineiden massa. Alaosasta vapautuneet palokaasut johdetaan imukartioon, jossa palokaasuihin sekoittuu ilmaa, jotta kemikaalipitoisuudet saadaan laimennettua mittausta varten. Palokaasut etenevät kanavistoon, josta mitataan lämpötila termoparilla, noen muodostus laseranturilla, kaasujen koostumus FTIR-spektromerillä, jäännöshapen määrä paramagneettisella happianalysaattorilla sekä hiilivetyjä liekki-ionisaatiodektoilla. Mitattavia kaasuja ovat vetyhalidit, syaanivetyhappo, typen oksidit, rikin oksidit sekä aldehydit.

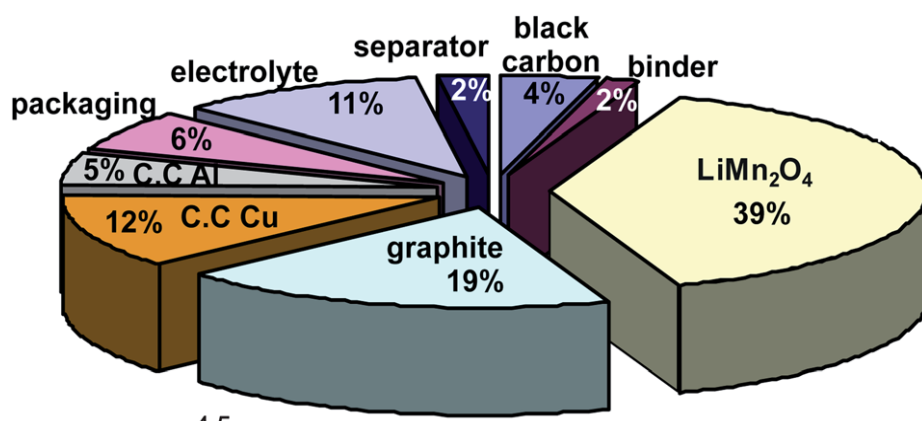


Kuva 21. FPA-kalorimetrin kaaviokuva [9, s. 5273].

#### 4.2 Koeakun rakenne

Tutkimuksessa käytettiin kaupallista 2,9 Ah:n (11 Wh) pussikennoa, jonka sisältämät materiaalit eroteltiin massaprosentin mukaan purkamalla akku ja mittaamalla sen sisältämät komponentit. Akun kokonaismassa oli 95 grammaa. Kuvassa 22 on esitetty kaaviokuva akun koostumuksesta. Varaustilaltaan tyhjä akku purettiin kammiossa joka oli täytetty argonkaasulla palon estämiseksi. Mitattujen tietojen avulla voitiin verrata alkuperäistä koostumusta palon jälkeiseen koostumukseen ja arvioida sen perusteella mitä kemikaaleja palon aikana on poistunut palokaasuna. Akun komponenttien fyysiset mitat ovat esitetty taulukossa 2. Elektrodimateriaalien rakenne määriteltiin Bruker D8 -röntgendiffraktometrin avulla sekä elektrodien erottajien materiaali määriteltiin massaspektrometrillä.





Kuva 22. Koeakun sisältämät materiaalit massaprosenteina [9, s. 5274].

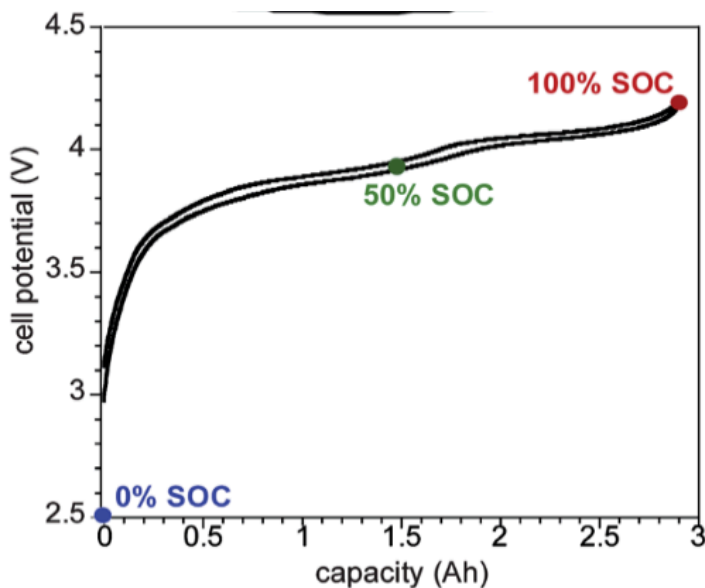
Taulukko 2. Akun komponenttien fyysiset mitat [9, s. 5275]

	Cathode	Al current collector	Anode	Cu current collector	Separator
Length/cm	11.9		12.3		12.3
Width/cm	6.5		6.9		6.9
Thickness/cm	2 × 0.007	0.04	2 × 0.0065	0.02	0.0031
Number of electrodes	11		12		

Aktiivisina elektrodimateriaaleina kyseisessä akussa havaittiin olevan grafiittia sekä LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:ää eli litium-dimangaani-tetraoksidia. Elektrolyytinä oli etyleeni-, dimetyyli- sekä dietyylikarbonaattiyhdisteitä sekä LiPF<sub>6</sub>:ta eli litiumheksafluorofosfaattia. Elektrodien sideaineena havaittiin olevan polyvinyylideenifluoridia PVdF. Tutkitusta akusta voidaan siis käyttää yleisnimitystä LMO. [9, s. 5274.]

### 4.3 Koejärjestely

Akkuja testattiin kolmella eri varaustasolla, joihin käytettiin 0 %:n, 50 %:n, ja 100 %:n varaustasoa. Jokaisella varaustasolla tehtiin kolme polttokoetta. Akut varattiin haluttuun varaustasoon vuorokauden sisällä itsepurkautumisen minimoimiseksi. Kuvassa 23 on esitetty akun jännite kapasiteetin funktiona. Kalorimetrillä paloon johdettavaa ensiöilmämäärää voidaan säätää ja tässä kokeessa se oli 350 l/min, jolloin Ilmamassamäärä vastaa ulkona tapahtuvaa paloa. Happimäärän avulla voidaan matemaattisesti arvioida lämmönluovutusnopeutta. Kaikissa kokeissa akkua kuumennettiin 35 kW/m<sup>2</sup>:n teholla. [9, s. 5274.]

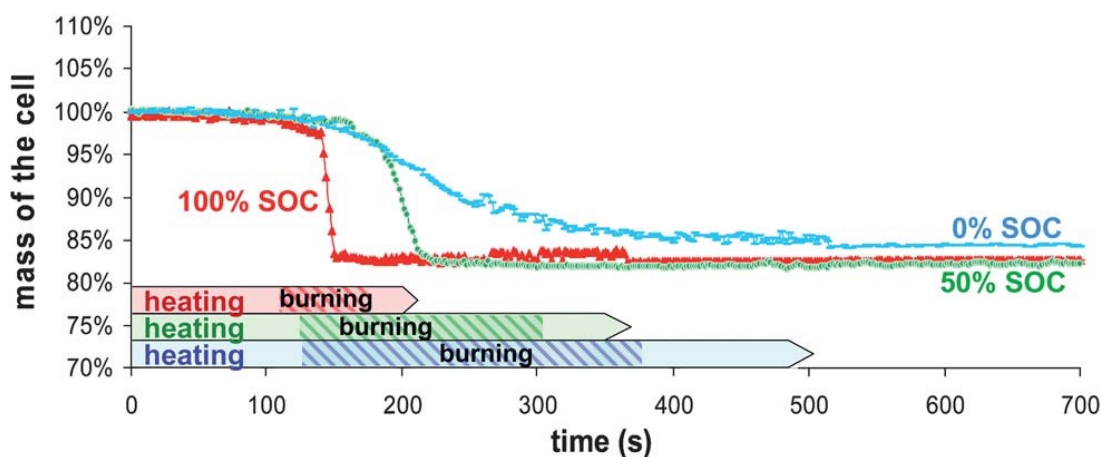


Kuva 23. Akun jännite kapasiteetin funktiona [9, s. 5274].

#### 4.4 Tulokset

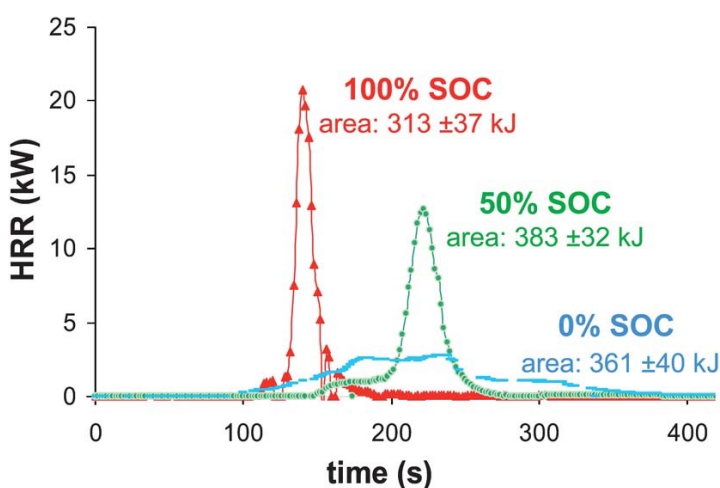
Kokeessa havaittiin, että riippumatta akun varaustasosta palon aikana hävinneet massat olivat hyvin lähellä toisiaan. Kaikilla varaustasoilla massahävikki oli noin 17 %. Palosta jääneistä akun osista voitiin havaita kuparisessa virrankeräimessä merkkejä sulaneesta alumiinista, jolloin lämpötilan voidaan olettaa olleen yli 660 celsiusastetta. Näin korkeassa lämpötilassa kaikkien orgaanisten sekä polymeeriyhdisteiden tulisi palaa, jolloin voidaan olettaa, että koko mitattu 17 %:n massahävikki koostuu niistä. Akun kuori on polymeerikerroksella päällystettyä alumiinifoliota, jossa polymeerikerros vastaa noin puolta akun kuoren kokonaismassasta. Palon jälkeen havaittiin, että akun kuori ei ollut palanut akun alapuolelta kokonaan. Kuvassa 22 esitetyistä massaprosenteista voidaan havaita, että polymeerejen sekä orgaanisten yhdisteiden yhteen laskettu massaprosentti olisi n. 21 %, kun otetaan huomioon palamaton kuoren osa. [9, s. 5274.]

Kokeessa havaittiin että kaikki akut varaustasosta riippumatta alkoivat turvota n. 90 sekunnin lämmittämisen jälkeen. Syttymiseen ja palamisen kestoon varaustasolla oli merkitystä, kuten kuvasta 24 havaitaan. Akun ollessa varaustasolla 0 %, palo kesti miltein kaksinkertaisen ajan verrattuna 100 %:n varaustasossa olevaan akkuun.



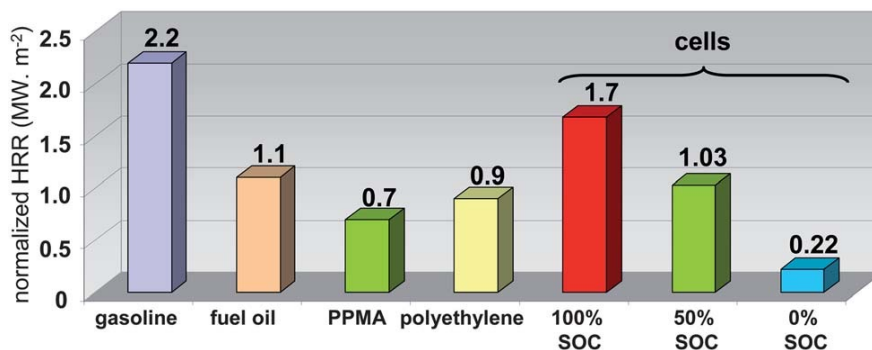
Kuva 24. Varaustason vaikutus palo aikaan [9, s. 5275].

Akun palessa sen vaikutusta ympäristöön kuvaa hyvin HRR, heat release rate eli lämmönluovutusnopeus. Kokeessa lämmönluovutusnopeus määriteltiin palon aikana kulutetun happimäärän avulla. Lämmönluovutusnopeus kasvoi akun varaustilan mukaan, jolloin 100 %:n varaustilassa olevalla akulla saatiin arvoksi 21 kW, 50 %:n varaustilassa 13 kW sekä 0 %:n vauraustilassa 2,6 kW. Kuvasta 24 havaitaan varaustason vaikutus reaktion nopeuteen, joka 100 %:n varaustasolla on huomattavasti nopeampi kuin alhaisemmilla varaustasoilla. Kuvassa 25 on myös esitetty laskettu kokonaislämpöenergia jouleina.



Kuva 25. Lämmönluovutusnopeus sekä kokonaislämpömäärä [9, s. 5275].

Kun lämmönluovutusnopeus jaetaan testatun akun pinta-alalla, voidaan sitä verrata muihin yleisiin polttoaineisiin kuten bensiiniin tai polttoöljyyn. Kuvassa 26 on esitetty vertailu akkujen, bensiinin, polttoöljyn sekä kahden polymeerin välillä. Kuvasta havaitaan, että 100 %:n varaustasolla akun suhteutettu lämmönluovutusnopeus on vain hieman matalampi kuin bensiinin, mutta korkeampi kuin polttoöljyyn. [9, s. 5275.]



Kuva 26. HRR-vertailu eri aineiden ja akkukennojen kesken [9, s. 5275].

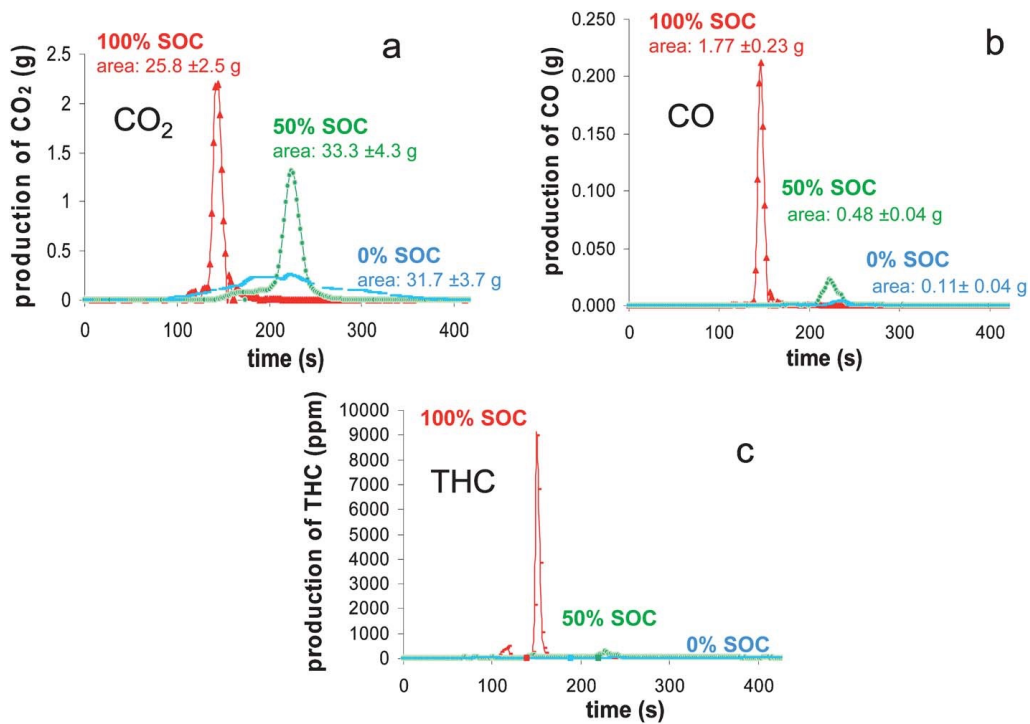
Akun aiheuttamaa myrkyllisyyssuhkaa tutkittiin mittaamalla savukaasun koostumusta. Savukaasuissa havaittiin olevan myrkyllisiä kaasuja, kuten rikkidioksidia  $\text{SO}_2$ , vetykloridia  $\text{HCl}$ , typpimonoksidia  $\text{NO}$ , häkää  $\text{CO}$ , hiilidioksidia  $\text{CO}_2$  sekä vetyfluoridia  $\text{HF}$ .

Kokeissa havaittiin varaustason vaikuttavan hiilivetyjen muodostumiseen. 100 %:n varaustasolla hiilivetyjä muodostui huomattavasti enemmän kuin alhaisemmillä varaustasoilla. Tästä voidaan päätellä, että mitä enemmän akkuun on varastoitunut energiaa, sen epätäydellisemmin akku paloi testiolosuhteissa. Kuvassa 27 on esitetty hiilivetyjen muodostuminen eri varaustasoilla. [9, s. 5276.]

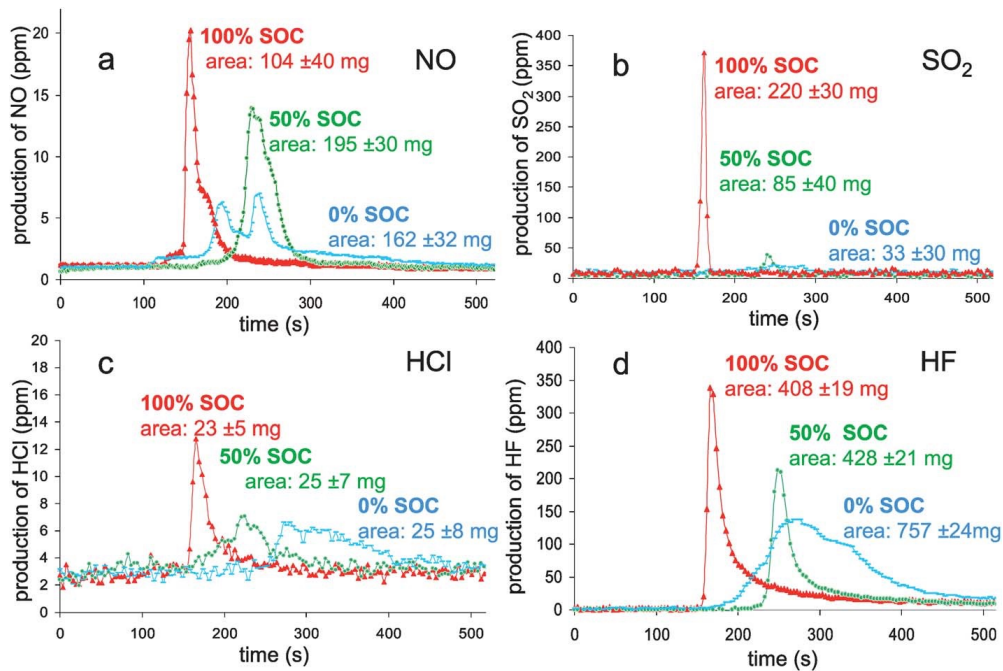
Typhen oksidien määrän havaittiin olevan yhteydessä palon voimakkuuteen. Typhen oksideja muodostui enemmän silloin, kun akun varaustaso oli suuri ja palo tapahtui nopeasti. Tosin suurempi varaustaso nopeutti paloa ja lyhensi aikaa, jolloin typhen oksideja muodostui, minkä takia niiden kokonaismäärä jäi pienemmäksi kuin muilla varaustasoilla. Kuvassa 30 (a) on esitetty typhen oksidien muodostus ajan funktiona.

Kuvassa 30 (b) on esitetty rikkidioksidin  $\text{SO}_2$  muodostuminen. Kokeessa havaittiin rikkidioksidia muodostuvan huomattavasti enemmän täydellä varaustasolla. Rikkiä käytetään elektrolyytissä lisäaineena, jonka avulla SEI-kerros anodin saadaan vahvemmak-

si. Vain 100 %:n varausasteella akun palamislämpötila riitti aiheuttamaan reaktion, jolloin rikistä muodostui rikkidioksidia.



Kuva 27. Hiilivetyjen muodostuminen eri varausasteilla. A, Hiilidioksidi. B, Hiilimonoksidi eli häkä. C, hiilivetyjen kokonaismäärä [9, s. 5277].



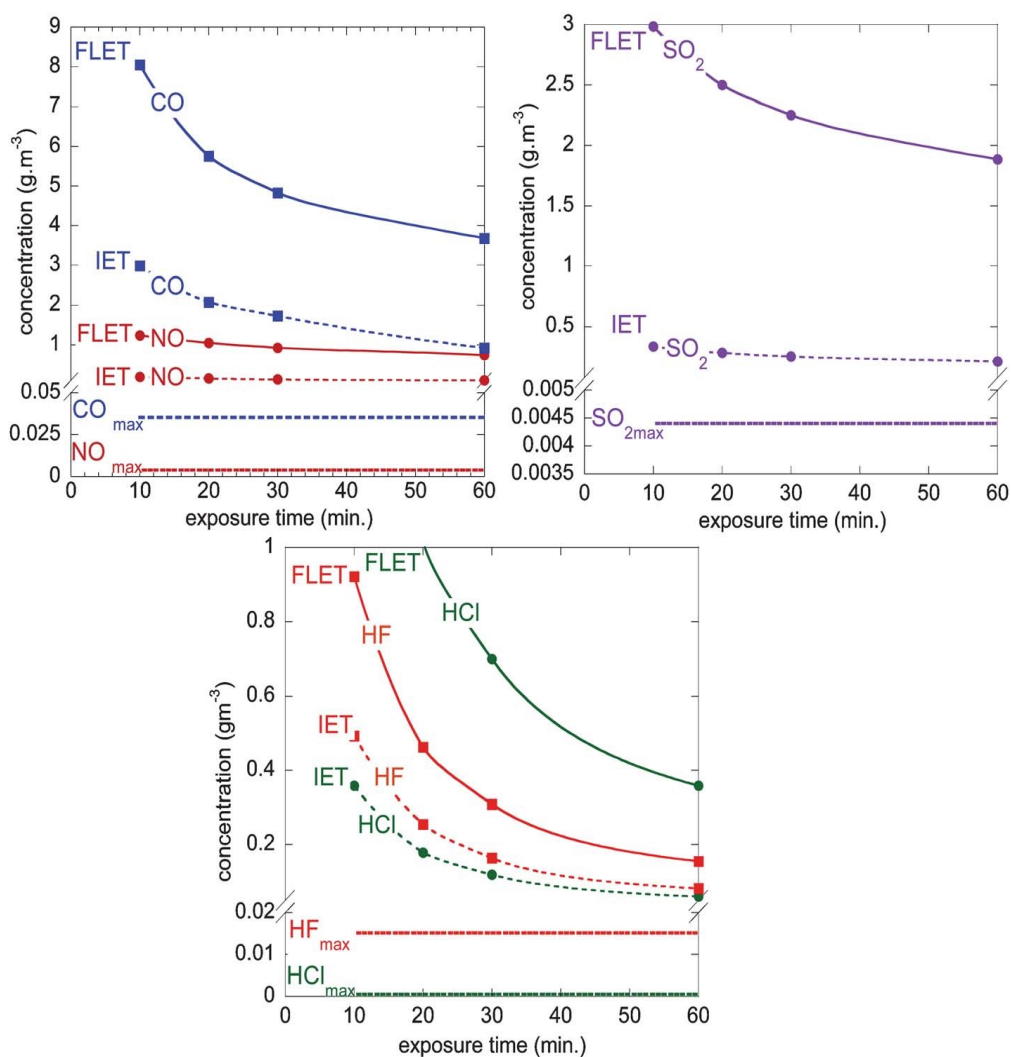
Kuva 28. Typpioksidin, rikkioksidin, vetykloridin, sekä vetyfluoridin muodostus ajan funktiona [9, s. 5275].

Vetykloridin muodostus on kuvattu kuvassa 30 (c). Klooria käytetään yleisesti polymeereissä, kuten akun pakkauksessa, sideaineena elektrodeissa sekä elektrodien erottimissa. Tarkemmissa tutkimuksissa havaittiin kloorin vapautuneen elektrodien erottimista. Akun varaustasolla ei ollut merkittävää vaikutusta vetykloridin kokonaismäärään.

Vetyfluoridin muodostus on kuvattu kuvassa 30 (d). Koeakun koostumuksesta (4.1.2) havaitaan, että fluoridia on käytetty elektrolyytissä sekä sideaineena elektrodeissa. 0 %:n varaustasolla havaittiin vetyfluoridin muodostumisen olleen suurinta ja kestäneen yli 3 minuuttia. 100 %:n varaustasolla vetyfluoridin muodostus kesti n. 50 sekuntia. Akun koostumuksesta (4.1.2) voidaan arvioida vetyfluoridin määrän olevan 1,21 grammaa elektrolyytissä sekä 1,23 grammaa sideaineena elektrodeissa, mutta palautuksessa vapautui vain 0,757 grammaa. Polttokoe suoritettiin uudestaan pelkälle elektrolyyttille, josta havaittiin vapautuvan 98 % vetyfluoridin arvioidusta kokonaismassasta. Akun palotapahtumassa osa vetyfluoridista jäi siis vapautumatta, ja sen epäiltiin absorptoituneen muihin akun osiin tai muodostaneensa muita yhdisteitä. [9, s. 5277.]

Akkupalon aiheuttamaa myrkyllisyysriskiä arvioitiin ranskalaisen standardin [9, s.5278] perusteella, jonka raja-arvoja käytettiin vertailussa. Vertailuun otettiin kaksi määritelmää jotka kuvaavat altistumisesta johtuvia seurauksia 50 m<sup>3</sup>:n tilavuudessa (huone) sekä 60 minuutin altistumisajassa. Nämä määritelmät olivat IET, irreversible effects threshold, sekä FLET, first lethal effects threshold, eli karkeasti suomennettuna peruuttamattomien vaikutusten raja-arvo sekä ensimmäisten kuolettavien vaikutusten raja-arvo. Savukaasujen myrkkypitoisuudet suhteutettiin 50 m<sup>3</sup>:n tilavuuteen. Kuvassa 29 on esitetty kaaviokuvat, joihin on merkitty eri aineiden IET- sekä FLET-arvot sekä palosta mitatut pitoisuudet suhteutettuna tilavuuteen ajan funktiona. Kaaviosta havaitaan, että testatusta akusta ei muodostunut raja-arvoja ylittäviä pitoisuuksia altistusajasta riippumatta.

Koska testattu akku oli suhteellisen pieni, 2,9 Ah, eivät pitoisuudet ylittäneet raja-arvoja. Taulukossa 3 on vertailtu, kuinka suuri wattituntimäärä tulisi akussa olla, jotta IET- sekä FLET-raja-arvot ylittyisivät. Kuten taulukosta huomataan, vetyfluoridin IET-raja-arvo ylittyisi 60 Wh:n akulla ja muiden aineiden raja-arvot täytyisivät vasta huomattavasti suuremmilla kapasiteeteilla. Akkuja, joiden kapasiteetti on noin 60 Wh, käytetään esimerkiksi kannettavissa tietokoneissa [25]. Huomiona esimerkiksi jo ladattavien hybridautojen akustojen kapasiteetit alkavat 5 kWh:n kapasiteeteista.



Kuva 29. IET, FLET sekä mitatut arvot ajan funktiona [9, s. 5278].

Taulukko 3. IET- ja FLET -raja-arvot ylittävien akkujen kapasiteetit [9, s. 5278].

(Wh)	HF	CO	NO	SO <sub>2</sub>	HCl
IET	60	290	280	530	1320
FLET	110	1140	2080	4710	7880

Lopputulemana voidaan todeta, että suuremmalla varaustasolla akun palotapahtuma tapahtuu nopeammin kuin pienemmällä varaustasolla, jolloin palo voi edetä ”räjähdysmäisesti”. Palon aikana haihtuivat polymeeri- sekä orgaaniset yhdisteet, kuten elektrolyytti sekä akun pakkausmateriaalit. Itse elektrodimateriaalit eivät haihtuneet palon ai-

kana. Tärkeimmät myrkykaasut joita palon aikana vapautui, olivat HF, CO, NO, SO<sub>2</sub> sekä HCl, joista SO<sub>2</sub> sekä HF olivat varaustasosta riippuvaisia. Rikkidioksidia SO<sub>2</sub> muodostui eniten täydellä varaustasolla, kun taas vetyfluoridia HF muodostui eniten pienimmällä varaustasolla. Suurimpana myrkyllisyysuhkana pidettiin fluoridia, joka on peräisin akun elektrolyytistä sekä elektrodien sideaineista. [9, s. 5279.]

## 5 Metropolian polttokokeet

Metropolia Ammattikorkeakoulu suoritti li-ion-akkujen polttokokeita yhteistyössä Työterveyslaitoksen sekä Pelastusopiston kanssa Pelastusopiston Korvaharjun harjoitusalueella. Polttokokeet jaettiin kahteen osaan, jossa ensimmäisessä osassa tutkittiin yksittäisiä akkukennoja ja toisessa osassa tutkittiin akkupaketteja. Akkukennojen polttokokeet suoritettiin maaliskuussa–huhtikuussa 2016 sekä akkupakettien polttokokeet kesäkuussa 2016. Kokeista on tehty videomateriaalia sekä Työterveyslaitos on julkaissut lausunnon, jossa käsitellään akkukennojen savukaasututkimuksesta saatuja tuloksia.

### 5.1 Akkukennojen polttokokeet

Akkukennojen polttokokeissa päätavoitteena oli saada selvitettyä kennojen palaessa aiheutuneiden savukaasujen koostumus sekä erilaisten sammutusaineiden vaikutus niiden muodostumiseen ja palon sammuttamiseen. Toisena tavoitteena oli tutkia kennojen syttymismekanismia sekä sitä, kuinka yksittäinen akkukenno palaa ulkoisen lämmönlähteen vaikutuksesta. Tällä haluttiin kuvata sähkö- sekä hybridauton tulipalotilannetta, ja sitä kuinka akut siinä käyttäytyvät.

Akkukennojen polttokokeet suoritettiin Pelastusopiston moniopalosimulaattorissa, johon koelaitteisto rakennettiin.

#### 5.1.1 Akkukennot ja niiden valmistelu

Tutkimus aloitettiin selvittämällä yleisimmät akkutyyppit joita tieliikenteessä käytettävissä sähköautossa käytetään. Selvitys perustettiin Trafim tietokantoihin, joiden avulla selvitettiin yleisimmät sähköautot Suomessa. Viisi yleisintä sähköautoa Suomessa ovat Tesla model S, Nissan Leaf, Tesla model X, Bmw i3, sekä Th!nk City [26]. Tesla käyt-



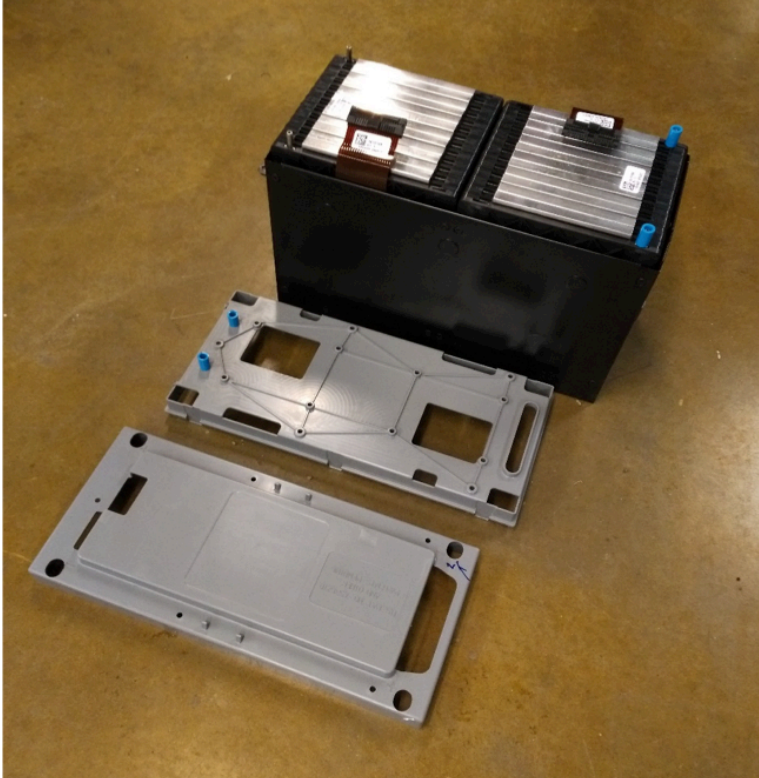
tää korkeajänniteakuissaan NCA- ja Nissan Leaf LMO-akkukemiaa [19]. Muita yleisesti käytettyjä akkukemioita ovat NMC, joita käyttää mm. VW eGolf, eUp, BMW i3, sekä Th!nk City [15]. Yleisestä saatavuudesta riippuen polttokokeisiin valittiin käytettäväksi NMC -akkukemia.

Akkukennoja ei saatu tutkimukseen hankittua yksittäisinä, vaan korkeajänniteakun moduuleina. Autossa moduuleita on kahdeksan kappaletta, joista jokainen sisältää 48 akkukennoa. Akkukennot on pakattu kahteen 24 kennon puoliskoon, joihin kennot oli pareittain kiinnitetty muovikehyksillä. Kennot oli kytketty toisiinsa ruuveilla ja kytkentäliuskoilla. Kuvissa 30–33 on esitetty akkumoduuli purettuna osiin.

Akkumoduulit purettiin Metropolia Ammattikorkeakoulun autolaboratoriossa. Purkamisen jälkeen kennojen navat teipattiin kuljetuksen ajaksi oikosulkujen välttämiseksi. Kennot olivat tyypiltään NMC-pussikennoja joiden kapasiteetti oli 17,5 Ah ja massa n. 400 grammaa. Taulukossa 4 on esitetty kennon tekniset tiedot



Kuva 30. Akkumoduuli.

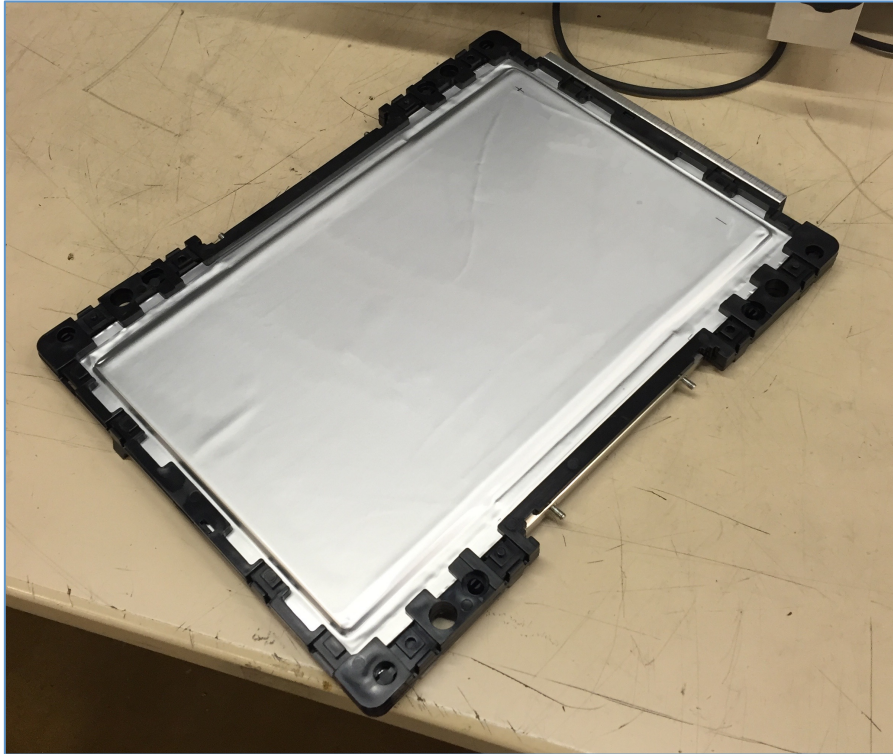


Kuva 31. Akkumoduuli, kansi irroitettuna.



Kuva 32. Puolikas akkumoduuli.





Kuva 33. Kennopari kehyksessään.

Taulukko 4. Akkukennon tekniset tiedot.

### 3. Specifications

Item		Specification		
3.1 Nominal Capacity		17.5 Ah		
3.2 Energy Density	Volume	253 Wh/l		
	Weight	172 Wh/kg		
3.3 Weight		≤450g		
3.4 Nominal Voltage		3.65 V		
3.5 Operating Voltage Range	Max.	4.10V		
	Min.	2.50V		
3.6 Standard Current	Charge	8.75A(0.5C)		
	Discharge	8.75A(0.5C)		
3.7 Maximum Current	Charge	35.0A(2.0C)		
	Discharge	25.5A(3.0C)		
3.8 Internal Resistance : Max. AC impedance at 1kHz		<2mΩ		
3.9 Operating Temperature	Charge	-20°C ~ 55°C		
	Discharge	-20°C ~ 55°C		
	Recommend	23°C ± 2°C		
3.10 Storage Temperature	Range	-40°C ~ 60°C		
	Recommend	23°C ± 2°C		
3.11 Storage Humidity		45~85%RH (not condensed)		
3.12 Cell Dimensions	Thickness	5.8	+0.1 / -0.4	mm
	Width	253	±1	mm
	Length	172	+2.0 / -1.6	mm

### 5.1.2 Polttolaitteisto

Kennojen polttamiseen tarvittava välineistö valmistettiin osaksi Metropolian hitsauslaboratoriossa sekä Pelastusopiston harjoitusalueen tiloissa. Kokeessa tarkoituksena oli lämmittää kennoa alapuolelta nestekaasupolttimella, jolloin kennosta vapautuneet savukaasut ohjataan yläpuolella olevan huuvan avulla kanavistoon, josta savukaasut johdetaan kanavapuhaltimen avulla pois. Savukaasumittaukset tehtiin poistokanavistosta.

Koetta varten valmistettiin Metropolian hitsauslaboratoriossa teräspöytä jonka korkeus oli säädettävissä. Pöydän mitat olivat 1250 x 750 mm sekä huuvan mitat 1000 x 1000 mm. Pöytälevynä pöydässä toimi kaksi teräsverkkoa, joiden väliin akkukenno voitaisiin asettaa. Pöydän korkeus tuli olla säädettävissä, koska huuvan ja polttopöydän välimatkalla säädettiin savukaasujen lämpötilaa sekä pitoisuutta. Suuremmalla välimatkalla savukaasuihin sekoittui enemmän ilmaa, jolloin lämpötilaa saatiin laskettua sekä pitoisuuksia pienennettyä mittalaitteille sopiviksi. Kuvissa 34–35 on esitetty polttopöytä sekä huuva yhdistettynä polttopöytään. Huuva ja kanavisto savukaasuille valmistettiin Pelastusopiston tiloissa.



Kuva 34. Polttopöytä.





Kuva 35. Polttopöytä ja huuva koepaikassa.

Ensimmäisissä koepoltoissa havaittiin nestekaasupolttimen pistemäisen liekin polttavan kennon puhki miltei välittömästi lämmityksen alettua, minkä takia polttopöydälle valmistettiin teräslevy. Teräslevy levitti liekin aiheuttamaa lämpöä, jolloin koko kenno ehti lämmetä ja saavuttaa termisen karkauksen ennen puhkipalamista. Koepoltoissa havaittiin myös häiriövirtausten aiheuttavan mittavirhettä savukaasumittaukseen, koska osa savukaasusta pääsi huuvan ohi. Tämä estettiin asettamalla poltettavat kennot peltiämpäriin sisään, jonka pohja oli poistettu. Ämpäriin avulla savukaasut nousivat n. 50 senttimetrin korkeudelta pöydästä huuvaan eivätkä päässeet huuvan ohi.

Savukaasut johdettiin pois 160 mm:n kierresaumakanavalla, joka oli liitetty huuvan yläosaan. Huuva alipaineistettiin kanavapuhaltimella, jonka kierrosluku oli portaattomasti säädettävissä. Kanavapuhaltimen kierrosluvulla voitiin säätää ilmavirtaus kanavassa jotta isokineettinen näytteenotto onnistuisi. Savukaasumittauksessa käytetyt mittasondit asennettiin poistokanaviin porattuihin reikiin 50 cm:n välein. Kuvassa 36 on esitetty savukaasujen poistokanavisto rakennuksen ulko-osalta.



Kuva 36. Savukaasujen poistokanavisto. Keskellä mittasondit sekä oikealla kanavapuhallin.

### 5.1.3 Mittaus

Työterveyslaitos suoritti mittaukset Pelastusopiston monipalosisimulaattorissa johon koe-laitteisto pystytettiin. Mittaajina toimivat Juha Laitinen, Pirjo Heikkinen sekä Mika Jumpponen. Pelastusopiston Ismo Huttu sekä Tuomas Kuikka hoitivat kokeissa kennojen polttamisen sekä sammutuksen.

Mittaukset suoritettiin n. 70 %:n varaustasolla oleville akkukennoille, jolloin niiden oletettiin parhaiten vastaavan tieliikenteessä olevaa varaustasoa. Mittaukset suoritettiin kahdessa vaiheessa 1.3.2016 sekä 20.4.2016, joista ensimmäisessä kennoja poltettiin ilman sammuttamista, ja toisessa vaiheessa sammutettiin vaahtosammuttimella sekä vedellä. Ensimmäisessä vaiheessa kennoja lämmitettiin nestekaasuliekillä yksitellen, kunnes kenno syttyi, ja sen annettiin palaa loppuun. Ilman sammutusta poltettiin ensin neljä kennoa, ja sen jälkeen kuusi kennoa peräkkäin.

Toisessa vaiheessa kennoja lämmitettiin nestekaasuliekillä kunnes kenno syttyi, minkä jälkeen se sammutettiin. Sammutus tehtiin Eco Presto -vaahtosammuttimella sekä vesiruiskulla. Molemmilla sammutustavoilla poltettiin ensin neljä kennoa, ja sen jälkeen kuusi kennoa peräkkäin.

Savukaasuja analysoitiin keräävillä ja suoraan osoittavilla menetelmillä. Palavat kaasut, hiilimonoksidi sekä typen oksidit mitattiin suoraan osoittavalla FTIR-menetelmällä. Keräävillä menetelmillä mitattiin seuraavia aineita:

- aldehydit
- hapot, fluoridit, kloridit
- haihtuvat orgaaniset yhdisteet
- kaasumaiset PAH-yhdisteet
- hiukkasmaiset PAH-yhdisteet
- metallit
- rikkidioksidi.

Kanavapuhaltimen avulla virtaus kanavassa säädettiin arvoon 4,7 m/s, jotta isokineettisen näytteenoton mittatilavuus 3 millimetrin mittasondin läpi olisi sopiva. Kuvassa 36 mittasondit näkyvät savukaasuputken keskellä.

#### 5.1.4 Tulokset

Kokeissa havaittiin akkukennon syttyvän tuleen noin minuutin lämmittämisen jälkeen. Ennen syttymistä kenno turposi moninkertaiseksi alkuperäiseen kokoonsa verrattuna, kunnes kennon kuori repesi saumastaan tai paloi puhki alapuolelta ja kaasuuntunut elektrolyytti pääsi ulos. Osassa kennoista purkauksen yhteydessä suihkusi palavia kipinöitä lähiympäristöön. Purkautuessaan kaasu syttyi tuleen, ja kenno jäi palamaan.

Kun liekki oli palanut joitain sekunteja, palo yltyi huomattavasti. Kenno paloi kovalla liekillä n. 10–30 sekuntia, minkä jälkeen sammui.

Sammutusaineista tehokkaammin toimi sammutusvaahto. Sammutusaineen tehokkuuden vaikutti osaltaan myös teräslevy jonka päällä kennoja poltettiin. Teräslevyn takia sammutusaine ei päässyt valumaan pois kennon päältä, mikä edesauttoi palon tukahduttamista ja jäähtymistä. Pohjatietojen perusteella sähköautopalojen sammutuksessa tehokkaimmaksi keinoksi on havaittu vesi, jonka teho ilmeisesti perustuu veden jäähdyttävään vaikutukseen akustossa. Ajoneuvokäytössä olevat akut on tiiviisti koteloitu ajoneuvon rakenteisiin, joihin vesi pääsee tunkeutumaan ja jäähdyttämään kennoja paremmin kuin sammutusvaahto. Kun kennot saadaan jäähdytettyä ajoissa, ei termistä karkausta pääse tapahtumaan ja paloa saadaan hillittyä.

Akkukennon massa näissä palokokeissa oli noin 400 grammaa. Tämä on huomattavan pieni massa verrattuna sähköauton kokonaiseen akustoon, minkä johdosta tässä tutkimuksessa saadut tulokset voivat erota huomattavasti suuremman mittakaavan autopalosta. Kuitenkin tässä mittakaavassa tehtyjen palokokeiden perusteella sammutusaineksi voidaan suositella pienille akuille sammutusvaahtoa, joka tukahdutti kennon hyvin.

Työterveyslaitoksen lausunnosta käy ilmi, että palosta vapautui merkittäviä määriä epäpuhtauksia, joista merkittävimmät olivat palosta vapautuneet fluori- sekä kloorivetyhapot. Lisäksi palossa syntyi ärsyttäviä palokaasuja kuten aldehydejä, joista merkittävimpinä formaldehydiä sekä akroleiinia. Haihtuvista orgaanisista yhdisteistä merkittävimpinä pidettiin metyylietyylikarbonaattia, dietyylikarbonaattia sekä dimetyylikarbonaattia. Muita aineita, joiden pitoisuudet oli merkittäviä olivat bentseeni, naftaleeni, asenaftyleeni, fluoreeni, sekä metallihuurut magaanista, koboltista sekä nikkelistä.

Sammutusaineiden käyttö vaikutti savukaasujen muodostumiseen siten, että kloorivety- sekä fluorivetyhapon muodostuminen väheni huomattavasti, mutta monen muun altiseen kohdalla sammuttaminen lisäsi pitoisuuksia. Riskiluokitus joka määritellään HTP-arvon perusteella arvioitiin olevan riskiluokkaa 1. Tämä tarkoittaa HTP-arvojen ylittävän jolloin haittavaikutuksia voi ilmaantua. [27, s. 14.]



## 5.2 Akkupakettien polttokokeet

Akkupakettien polttokokeissa päätavoitteena oli saada selvitettyä tieliikenteessä käytettävien li-ion-akkupakettien syttyminen ulkoisella lämmönlähteellä, paloaika sekä se, kuinka akkupaketti palon aikana käyttäytyy erilaisilla akkukemioilla ja akun konstruktiolla. Kokeissa käytettiin kolmea erilaista li-ion-akkua, jotka olivat peräisin sähköautosta EV, hybridautosta HEV sekä moottoripyörästä. Akkujen massat olivat noin 1–25 kg sekä kapasiteetit 4,6 Ah – 35 Ah. Poltetut akut olivat varaustasoltaan noin 70 %.

Koe suoritettiin Pelastusopiston Korvaharjun harjoitusalueella teräshäkissä mahdollisten heitteiden vuoksi.

### 5.2.1 Akut

Kokeessa käytettyjen akkujen ominaisuudet olivat seuraavat:

1. EV, 100 V, 35 Ah, 3,5 kWh, n. 20 kg, NMC-akkukemia.
2. HEV, 128 V, 6,5 Ah, 0,8 kWh, n. 25 kg, NCA-akkukemia.
3. Moottoripyörä, 13,8 V, 4,6 Ah, 63 Wh, n. 1,5 kg, LFP-akkukemia.

EV:n akku oli korkeajänniteakuston moduuli, jonka massa oli n. 20 kg. Kyseisessä ajoneuvossa korkeajänniteakustoon kuuluu kahdeksan kappaletta tällaisia moduuleita, ja akuston kokonaismassa on noin 260 kg. Akku sisältää 48 kappaletta 253 x 172 mm kokoisia pussikennoja, ja akusto on kytketty siten, että ajoneuvossa akkupaketin jännite on 400 voltia sekä kapasiteetti 70 Ah. Moduuli oli koottu peltikuoreen, ja siinä oli muovikansi. Kuvassa 39 on esitetty kyseinen akkumoduuli.

HEV:n akku oli moottoritilaan sijoitettava nestejäähdytteinen teräskuorinen akku, joka sisältää 35 kappaletta 38 x 145 mm:n kokoisia sylinterimäisiä kennoja. Umpinaisen rakenteen vuoksi kotelossa oli huohotinventtiili kuoren alapuolella sekä sähkö- ja jäähdytysteliitokset toisessa päässä.

Moottoripyörän akku oli li-ion -käynnistysakku, jota voidaan käyttää moottoripyörissä tai muissa pienkoneissa ilman muutoksia korvaamassa perinteistä lyijyakua. Akku oli koteloitu muovikuoreen ja erosi ulkoisesti hyvin vähän tavallisesta lyijyakusta.

Kuvissa 37, 38 ja 39 on esitetty kokeessa käytetyt akut.



Kuva 37. Moottoripyörän LFP-akku.



Kuva 38. HEV:n NCA-akku.



Kuva 39. EV:n NMC-akku.

### 5.2.2 Koejärjestely

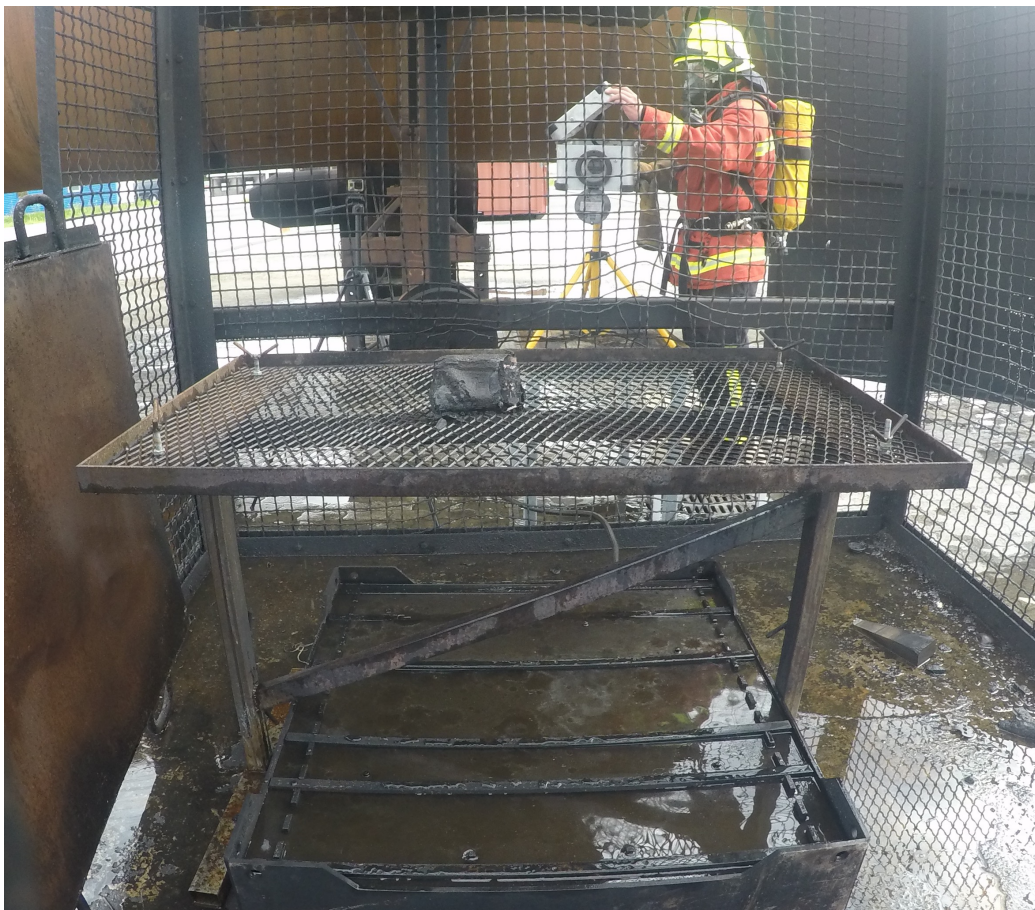
Koe suoritettiin Pelastusopiston Korvaharjun-harjoitusalueella teräshäkissä. Teräshäkkiin oli sijoitettu kuvassa 38 esitetty polttopöytä sekä sen alle allas, jossa poltettiin nestemäistä polttoainetta. Polttoaine suihkutettiin altaasta ylöspäin sumuna, ja polttoaineen määrää voitiin säätää kauko-ohjaimella. Palotapahtuma kuvattiin häkin ulkopuolelta videokameroilla sekä lämpökameralla. Kuvissa 44 ja 45 on esitetty teräshäkki sekä muu laitteisto, ja kuvassa 46 palotapahtuma käynnissä.

Akkuja pyrittiin polttamaan siten, että lämmitys liekkiä pidettiin päällä niin kauan, kunnes akku saavutti lämpötilan, jossa terminen karkaus tapahtui. Kun terminen karkaus havaittiin, pienennettiin lämmitystehoa kuitenkin lämmitys liekkiä sammuttamatta ja annettiin akun palaa. Mikäli lämpötila kuitenkin laski ja terminen karkaus lakkasi, suurennettiin lämmitystehoa kunnes, riittävä lämpötila taas saavutettiin. Täten voitiin kameroilla havaita akkujen käyttäytymistä termisen karkauksen aikana lämmitys liekin seasta. Kun palotapahtuma havaittiin loppuneeksi riittävän ajan kuluttua, sammutettiin akut vesisuihkulla ja tutkittiin akkujen jäänteet.



Kuva 40. Teräshäkki.





Kuva 41. Testilaitteisto teräshäkissä.



Kuva 42. NMC-akku poltettavana.



### 5.2.3 Tulokset

Ensimmäisenä kokeessa poltettiin moottoripyörän LFP-akku. Ensimmäiset havaitut tapahtumat akussa tulivat noin 6:n minuutin lämmityksen jälkeen, jolloin akku alkoi savuta harmaata savua, ja sen ulkokuori syttyi tuleen. Kun lämmitys liekkiä pienennettiin, ulkokuori sammui muutaman sekunnin päästä, ja lämmitystehoa nostettiin uudelleen. Akun ulkokuori syttyi tuleen useita kertoja kokeen aikana, mutta paloi yksin hyvin pienellä liekillä joitain sekunteja ja sammui. Kokeen loppupuolella noin 13 minuutin lämmittämisen jälkeen akun kuori pysyi tulessa noin 30 sekuntia, mutta paloi hyvin pienellä liekillä ja sammui. Kokonaispolttoaika oli noin 17 minuuttia, jonka aikana akkua ei saatu palamaan yksin 30 sekuntia kauempaa. Kuvassa 43 on esitetty LFP-akku kokeen jälkeen. Akun voitiin todeta olevan täysin palanut ja hiiltynyt, mistä voitiin päätellä kaiken palavan materiaalin palaneen pois kokeen aikana.



Kuva 43. LFP-akku kokeen jälkeen.

Toisena kokeessa poltettiin EV:n NMC-akku. Ensimmäiset muutokset havaittiin 2 minuutin lämmityksen jälkeen, jolloin akun muovikansi oli sulanut, ja 6 minuutin jälkeen muovikansi syttyi tuleen mutta hiipui lämmitys liekkien pienentämisen jälkeen. Kymmenen minuutin lämmityksen jälkeen akun peltikuoren väleistä tuli pieniä liekkejä ja muovikansi pysyi tulessa. Ensimmäiset termisen karkauksen merkit havaittiin 13 minuutin kohdalla jolloin, palo yltyi huomattavasti ja äkillisesti. Tällöin lämmitysteho oli säädetty pieneksi ja akun ulkokuoressa havaittiin vain pieniä liekkejä. Akun pintalämpötila oli

tällöin noin 230 celsiusastetta. Terminen karkaus kesti noin 15 sekuntia, kunnes palo laantui alkutilanteeseen. Kuvassa 44 on esitetty palotapahtuma juuri ennen ensimmäistä termistä karkausta ja kuvassa 45 kaksi sekuntia myöhemmin, kun terminen karkaus alkoi. Seuraavien minuuttien aikana akun lämpötila saavutti riittävän lämpötilan termiseen karkaukseen ja pysyi siinä vaihtelevalla voimakkuudella yli 10 minuuttia. 15 minuutin lämmityksen kohdalla akun peltikuoreen suli reikä, josta tuli palava kaasupurkaus ja siitä purkautui palavia kipinöitä lähiympäristöön. Kokonaispaloaika oli noin 25 minuuttia josta terminen karkaus kesti noin 10 minuuttia. Kuvassa 50 on esitetty NMC-akku kokeen jälkeen. Kuvan 50 perusteella voidaan todeta teräksisten osien olevan pääosin alkuperäisessä olomuodossaan, pois lukien teräskuoren kohta, johon suli reikä, jolloin lämpötila palossa on ollut alle 1400 celsiusastetta.



Kuva 44. NMC-akku ennen termistä karkausta.





Kuva 45. NMC-akun terminen karkaus.



Kuva 46. NMC-akku kokeen jälkeen.

Kolmantena kokeessa poltettiin HEV:n NCA-akku. Ensimmäiset palohavainnot akusta tehtiin noin 8 minuutin lämmittämisen jälkeen, jolloin akun toisessa päässä havaittiin pieniä liekkejä. Akun päässä sijaitsevat sähkö- ja jäähdytysnesteliitokset, joiden muoviosat ilmeisesti paloivat. Ensimmäiset termisen karkauksen merkit havaittiin 13 minuutin lämmityksen jälkeen, jolloin akun kuoresta olevasta venttiilistä purkautui nopea palava kaasupurkaus. Akun pintalämpötila oli tällöin noin 170 celsiusastetta. Kuvassa 47 on esitetty akku juuri ennen ensimmäistä purkausta ja kuvassa 48 purkauksen aikana. Ensimmäisen purkauksen jälkeen akun kuoren venttiiliin jäi palamaan n. 30-senttimetrinen liekki, joka paloi miltei koko loppukokeen ajan.



Kuva 47. HEV:n akku ennen ensimmäistä purkausta.



Kuva 48. HEV:n akku ensimmäisen purkauksen aikana.



Seuraava kaasupurkaus havaittiin 17 minuutin lämmityksen jälkeen, minkä jälkeen purkauksia havaittiin muutaman minuutin välein. Koko kokeen aikana yksittäisiä kaasupurkauksia havaittiin yli 50 kappaletta, jotka aiheuttivat nopean, yli metrin mittaisen liekin purkautumisen akusta. Kokeen loppupuolella yli 30 minuutin lämmityksen jälkeen kaasupurkaukset muuttuivat useita sekunteja kestäviksi. Kokonaispaloaika oli noin 45 minuuttia. Kuvassa 53 on esitetty HEV:n akku palon jälkeen. Huomattavaa on se, että akku ei ole palon aikana muuttunut ulkoisesti juuri lainkaan (vrt. kuvaan 38).



Kuva 49. HEV:n NCA-akku palon jälkeen.

Tässä kokeessa havaittiin tämän kokoluokan li-ion-akkupakettien vaativan suhteellisen pitkän ja voimakkaan ulkoisen lämmönlähteen vaikutuksen, jotta akku saavuttaa termiseen karkaukseen tarvittavan lämpötilan. Ja vaikka termisen karkauksen lämpötila saavutettaisiin, ei akkujen aiheuttamien palavien kaasupurkausten havaittu aiheuttavan merkittävää lisävaaraa ajoneuvopalon mittakaavaan verrattuna.

Pohjatietojen perusteella ajoneuvopalon kesto aika on noin 15 minuuttia, jona aikana tässä kokeessa havaittiin NMC- ja NCA-akuissa termisen karkauksen merkkejä, mutta vaikutukset ympäristöön olivat vähäisiä ja yksittäisiä. LFP-akussa ei havaittu merkkejä termisestä karkauksesta eikä muustakaan akun aiheuttamasta merkittävästä vaarasta.

## 6 Yhteenveto

Tämän opinnäytetyön yhtenä tavoitteena oli syventyä akkupalohankkeen yhteydessä selvitettyihin esitietoihin, joiden avulla voitiin suorittaa käyttötarkoitustaan vastaavat polttokokeet. Esitietojen avulla selvitettiin nykyaikaisten li-ion-akkujen mahdollisia riskitekijöitä ja ominaisuuksia, joiden avulla polttokokeiden yksityiskohtia voitiin suunnitella etukäteen ja arvioida saatujen tulosten oikeellisuutta.

Akkukennojen ja akkupakettien polttokokeet saatiin suoritettua onnistuneesti ja siinä mittakaavassa kuin alun perin oli suunniteltu. Akkujen käyttäytyminen, eri akkukemioiden vaikutus palotapahtumaan sekä mittaustulokset akkukennojen savukaasujen pitoisuuksista olivat vertailukelpoisia muihin aiheesta tehtyihin tutkimuksiin verrattuna. Polttokokeista saatiin kuvattua videomateriaalia, joista tehtiin videokoosteet, jotka havainnollistavat hyvin akun käyttäytymistä palon eri vaiheissa.

Akkukennojen sammuttamisessa päädyttiin toimivimpana vaihtoehtona sammutusvaahtoon, joka tukahdutti yhden akkukennon kokoisen palon hyvin, ja sammutusvaahdon käyttö pienensi fluori- ja kloorivetyhappojen pitoisuuksia savukaasuissa. Tosin sammutusvaahdon käyttö lisäsi muiden altisteiden muodostumista, mutta merkittävimpinä pidettyjen fluori- ja kloorivetyhappojen pitoisuudet pienenivät. Akkukennojen palotutkimuksessa havaittiin jo yhden akkukennon palon aiheuttavan HTP-arvojen ylittymisen, jolloin palo edustaa riskiluokitusta 1.

Kokeissa käytettyjen sähkö-, hybridi- ja moottoripyöräkokoluokan akkupakettien havaittiin syttyvän heikosti ulkoisella lämmönlähteellä. Ensimmäiset havainnot akkujen termisestä karkauksesta tehtiin noin 13 minuutin lämmityksen jälkeen, kun liekit pääsevät suoraan kontaktiin akun kanssa. Todellisuudessa ajoneuvojen akut ovat koteloituna ajoneuvoon, joka myös heikentää lämmön vaikutusta. Kun akut saavuttivat termisen karkauksen lämpötilan, ei niistä koettu olevan merkittävää lisävaaraa ajoneuvopalon kokoluokassa.

## Lähteet

- [1] Ajoneuvotilastopalvelu. Verkkodokumentti. Tieliikenteen turvallisuusvirasto Trafi. <<http://trafi2.stat.fi/PXWeb/pxweb/fi/TraFi/>>. Luettu 15.9.2016.
- [2] Linden David & Reddy Thomas B. 2001. Handbook of Batteries. New York: McGraw-Hill.
- [3] Teletekniikkaa rautalangasta vääntäen. 1998. Verkkodokumentti. Tietoverkkolaboratorio. <<https://www.netlab.tkk.fi/opetus/s38118/s98/htyo/34/rakenne.shtml>>. Luettu 2.3.2017.
- [4] OVA-ohje. Verkkodokumentti. Työterveyslaitos. <<http://www.ttl.fi/ova/rikkiha.html>>. Luettu 20.10.2016.
- [5] Batteries and fuel cells. Verkkodokumentti. OpenStax College, chemistry. <<http://philschatz.com/chemistry-book/contents/m51152.html>>. Luettu 30.10.2016.
- [6] Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. Verkkodokumentti. Science Direct.. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312003989>>. Luettu 2.3.2017.
- [7] Cell construction. Verkkodokumentti. Electropaedia. <[http://www.mpoweruk.com/cell\\_construction.html](http://www.mpoweruk.com/cell_construction.html)> Luettu 2.3.2017.
- [8] Batteries in a portable world. Verkkodokumentti. TehcNick. <[https://technick.net/guides/electronics/bpw/c03\\_02/](https://technick.net/guides/electronics/bpw/c03_02/)>. Luettu 2.3.2017.
- [9] Perrine Ribiére, Sylvie Grugeon, Mathieu Morcrette, Simeon Boyanov, Stephane Laruellea and Guy Marlair. Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry. Verkkodokumentti. Energy & Environmental Science 5/2012. <<http://pubs.rsc.org/-/content/articlelanding/2012/ee/c1ee02218k/>> Luettu 2.1.2017.
- [10] Peyman Taheria, Abraham Mansouri. Potential and Current Distributions in Planar Electrodes of Lithium-Ion Batteries. Verkkodokumentti. ECS digital library. <<http://ma.ecsdl.org/content/MA2014-02/5/397.abstract>> Luettu 3.3.2017.
- [11] AMP20 Lithium Ion Prismatic Cell. Verkkodokumentti. A123 systems. <<http://www.a123systems.com/Collateral/Images/English-US/AMP20.jpg>>. Luettu 3.3.2017.

- [12] Litiumkobolttioksidi. Verkkodokumentti. Wikipedia.  
<[https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium\\_cobalt\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_cobalt_oxide)>. Luettu 2.3.2017.
- [13] Types of lithium-ion. Verkkodokumentti. Battery University.  
<[http://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion)>. Luettu 3.3.2017.
- [14] Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. Inorganics. Verkkodokumentti. MPDI. <<http://www.mdpi.com/2304-6740/2/1/132/htm>>. Luettu 3.3.2017.
- [15] Samu Kukkonen. Current trends in battery technology. Verkkodokumentti. VTT.  
<[https://ecv-fi-bin.directo.fi/@Bin/3783da758898ce110e236f0e1fc28f82/1489405806/application/pdf/210144/Kukkonen\\_Current%20Trends%20in%20Battery%20Technology.pdf](https://ecv-fi-bin.directo.fi/@Bin/3783da758898ce110e236f0e1fc28f82/1489405806/application/pdf/210144/Kukkonen_Current%20Trends%20in%20Battery%20Technology.pdf)>. Luettu 3.3.2017.
- [16] Yukinori Koyamaa. Crystal and electronic structures of superstructural. Verkkodokumentti. Journal Of Power Sources.  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303001940>>. Luettu 3.3.2017.
- [17] Cell Specification with Cell Data. Verkkodokumentti. Super Lib.  
<<http://cordis.europa.eu/docs/projects/cnect/4/285224/080/deliverables/001-D41SuperLIBDeliverablev03942012final.pdf>>. Luettu 3.3.2017.
- [18] Lithium Ion (LiFePO4). Verkkodokumentti. AccuTronics.  
<[https://www.accutronics.co.uk/pages/lithium\\_ion\\_lifepo4.html](https://www.accutronics.co.uk/pages/lithium_ion_lifepo4.html)>. Luettu 10.3.2017.
- [19] Safety of lithium-ion. Verkkodokumentti. Batteryuniversity.  
<[http://batteryuniversity.com/learn/article/safety\\_of\\_lithium\\_ion\\_batteries](http://batteryuniversity.com/learn/article/safety_of_lithium_ion_batteries)>. Luettu 10.3.2017.
- [20] Safety of lithium-ion batteries. Verkkodokumentti. The european association for advanced rechargeable batteries. <<http://www.rechargebatteries.org/wp-content/uploads/2013/07/Li-ion-safety-July-9-2013-Recharge-.pdf>>. Luettu 4.4.2017.
- [21] Ryan Whitman. Doping lithium-ion batteries could prevent overheating and explosion Verkkodokumentti. Extremetech.  
<<https://www.extremetech.com/extreme/208888-doping-lithium-ion-batteries-could-prevent-overheating-and-explosion>>. Luettu 5.4.2017.
- [22] ISO-standardi 12405-1:2011. Electrically propelled road vehicles testspecification for lithium-ion traction battery packs and systems 2011.High power applications. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

- [23] ISO-standardi 12405-2:2012. Electrically propelled road vehicles test specification for lithium-ion traction battery packs and systems 2012. High energy applications. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- [24] ISO-standardi 12405-3:2014. Electrically propelled road vehicles test specification for lithium-ion traction battery packs and systems 2014. Safety performance requirements. Helsinki: Suomen standardoimisliitto.
- [25] Dell primary battery. Verkkodokumentti. Dell.  
<<http://accessories.us.dell.com/sna/productdetail.aspx?c=us&l=en&s=gen&sku=ND8CG&mfgpid=206124>>. Luettu 12.2.2017.
- [26] Trafín avoin tietokanta. Verkkodokumentti, Tieliikenteen turvallisuusvirasto Trafi.  
<[https://www.trafi.fi/tietopalvelut/tilastot/tieliikenne/ajoneuvokanta/ajoneuvokannan\\_kayttovoimatilastot/sahkokayttoiset\\_autot](https://www.trafi.fi/tietopalvelut/tilastot/tieliikenne/ajoneuvokanta/ajoneuvokannan_kayttovoimatilastot/sahkokayttoiset_autot)>. Luettu 12.2.2017.
- [27] Laitinen, Juha & Jumpponen, Mika. 2016. Korkeajänniteakkukkennojen ja akkujen palot, niiden sammuttaminen ja riskienhallinta. Työterveyslaitos. TYHYG-2016-327990.