



SEE-2L

Sicherheit elektrochemischer Energiespeicher in Second-Life-Anwendungen (SEE-2L)

Schlussbericht zum Teilvorhaben

**Sicherheitstechnische Untersuchung von Lithium-Ionen-Batterien im Labor- und
Realmaßstab**

Förderkennzeichen

13N15492

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Institut für Apparate- und Umwelttechnik
Abt. Anlagentechnik und Anlagensicherheit
Universitätsplatz 2
39106 Magdeburg

Autoren:

Dr.-Ing. Sarah-K. Hahn, Kofi Owusu Ansah Amano M.Sc., Elena Gimadieva M.Sc., Prof. Dr.-
Ing. Ulrich Krause

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Ulrich Krause

Tel. : 0391 67 58832

Fax: 0391 67 41128

E-Mail : ulrich.krause@ovgu.de

Magdeburg, den 24. Oktober 2023

Inhalt

I Kurzdarstellung.....	3
1. Aufgabenstellung.....	3
2. Voraussetzungen	4
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde.....	5
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	6
II. Eingehende Darstellung	7
1. Literaturrecherche.....	7
2. Versuche im Labor- und halbtechnischen Maßstab.....	7
3. Versuche im Demonstrator	19
4. Simulationen.....	21
5. Schlussfolgerungen.....	25
6. Verwertung der Ergebnisse.....	26
Quellenangaben.....	26
III Erfolgskontrollbericht.....	26
IV Publikationsverzeichnis.....	28

I Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Ziel des Vorhabens SEE-2L war die Schaffung von Verfahrensgrundlagen für den sicheren Betrieb elektrochemischer Energiespeichersysteme mit hohem Energieinhalt in sogenannten Second-Life-Anwendungen anhand eines Demonstrators im technischen Maßstab. Der Schwerpunkt lag auf der Untersuchung von Systemzuständen, bei denen die Gefahr eines „Thermal Runaway“ besteht sowie die Bedingungen dessen Propagation und mögliche Maßnahmen zu dessen Eindämmung bzw. Unterdrückung.

Hierfür sollte auf dem „Testgelände Technische Sicherheit“ des Projektpartners „Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung“ (BAM) ein Demonstrator errichtet werden, der Versuche zum Thermal Runaway von Batteriemodulen und kompletten Batterien ermöglicht. Die Zuordnung des Demonstrators zu einer Forschungseinrichtung des öffentlichen Dienstes sollte dessen Verfügbarkeit für neutrale Forschung bewirken.

Im Vorhaben sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Wie verlaufen durchgehende Reaktionen in großen Energiespeichersystemen in Bezug auf Temperaturentwicklung, Zeitskala und „Kettenreaktion“?
- Wie lassen sich durchgehende Reaktionen in Batteriemodulen (frühzeitig) erkennen und kontrollieren?
- Welche Löschverfahren sind sinnvoll?
- Wie sind die Auswirkungen auf die umgebende Gebäudekonstruktion?
- Wie müssen stationäre Speicheranlagen im Kontext des baulichen Brandschutzes berücksichtigt werden?
- Welche Handlungshinweise und Grundlagen für Schulungskonzepte lassen sich für Feuerwehren ableiten?

Weiterhin sollten Konzepte für „inhärent sichere“ Batterien untersucht werden, d.h. Konfigurationen, bei denen der Thermal Runaway in einzelnen Zellen oder einem Modul nicht zum Abbrennen der gesamten Batterie führt.

Das Ziel des Teilvorhabens der OVGU war, die Anzahl und das Ausmaß sicherheitsrelevanter Ereignisse in stationären Speicheranlagen, in denen Lithium-Ionen-Technologien eingesetzt werden, zu verringern. Hierfür wurden sicherheitstechnische Untersuchungen im Labormaßstab und im Demonstrator durchgeführt und deren Ergebnisse zur Ableitung von Sicherheitsmaßnahmen aufbereitet. Besondere Beachtung galt dabei:

- der Charakterisierung der im Thermal Runaway freigesetzten Gase hinsichtlich Stoffmenge und chemischer Zusammensetzung,
- der Charakterisierung der zeitlichen Entwicklung des Runaway sowie der dabei erreichten Maximaltemperaturen,

- der Entwicklung eines numerischen Simulationsmodells für die Propagation des Runaway durch Batteriemodule und zwischen Modulen,
- der Entwicklung und Erprobung von wärmeabsorbierenden Schichten zur Verhinderung bzw. Verzögerung der Propagation.

2. Voraussetzungen

Das Institut für Apparate- und Umwelttechnik (IAUT) verfügt über ein Labor, Mess- und Analysentechnik für Brand- und Explosionsversuche sowie über Rechenkapazität für Brandsimulationen. Am IAUT besteht eine (informelle) Arbeitsgruppe „Batterieforschung“, die an mehreren Forschungsvorhaben zur Batteriesicherheit, z.B. innerhalb des „Kompetenzzentrums Elektromobilität“ an der OVGU beteiligt war.

Der OVGU stand eine projektfinanzierte Stelle für wissenschaftliche Mitarbeiter/innen zur Verfügung. Diese wurde während der Projektlaufzeit besetzt, allerdings gab es im letzten Projektjahr einen Wechsel in der Besetzung. Es konnte sichergestellt werden, dass alle Arbeitspakete im Umfang der Teilvorhabensbeschreibung bearbeitet wurden. Außerdem wurden studentische Hilfskräfte im Vorhaben angestellt.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben SEE-2L hatte eine reguläre Laufzeit von 24 Monaten sowie zusätzlich eine Verlängerung von drei Monaten und endete am 30.04.2023. Es wurde in der Antragsphase nach inhaltlichen Gesichtspunkten in fünf Arbeitspakete aufgeteilt, deren Bearbeitung, soweit es möglich oder erforderlich war, auch parallel erfolgte. Einige dieser Pakete bauten auf den Ergebnissen der anderen auf, so dass diese zeitlich versetzt waren. Die OVGU beteiligte sich mit unterschiedlicher Intensität an allen fünf Arbeitspaketen.

Das Konsortium hatte sich im Rahmen der vertrauensvollen Zusammenarbeit gegenseitig über die Aktivitäten informiert. In halbjährlichen regelmäßigen Verbundtreffen mit Teilnahme des Projektträgers und der assoziierten Partner wurden die aktuellen Arbeitsergebnisse aller Partner vorgestellt und weitere Vorgehensweisen besprochen. Die Struktur des Vorhabens geht aus folgender Tabelle 1 hervor.

Die Öffentlichkeitsarbeit und der Transfer der Ergebnisse zu den Anwendern wurde in erster Linie vom Projektpartner vfdb mit Unterstützung des Instituts der Feuerwehr Nordrhein-Westfalen und der anderen Projektpartner durchgeführt. Am 10.05.2023 wurden die Ergebnisse des Projektes auf einer internationalen Fachtagung (EUSAS 2023) in Frankfurt am Main vorgestellt.

Tab. 1: Struktur des Vorhabens TEBRAS, Teilvorhaben der OvGU, Arbeitspakete, Ziele und Ergebnisse

AP 01 : Thermal Runaway	
Ziel	Möglichkeiten zur Detektion und Vermeidung eines Thermal Runways identifizieren
Ergebnisse	Überblick zu Vorstufen von Versagensmechanismen mit Gegenüberstellung mobiler und stationärer Speichertechnologien
AP 02 : Konzipierung und Aufbau Großversuchsstand	
Ziel	Versuchskonzept erarbeiten und seine technische Umsetzung unterstützen
Ergebnis	Versuchsplanung (inkl. Zeit- und Ressourceneinsatz), Aufbau des Versuchsstandes in Zusammenarbeit mit der BAM
AP 03: Experimentelle Untersuchungen im Großmaßstab	
Ziel	Realversuche durchführen, um kritische und sichere Zustände quantifizieren zu können, und Ergebnisse zur Veröffentlichung aufbereiten
Ergebnis	Daten zu sicheren und kritischen Zuständen zur allgemeinen Veröffentlichung
AP 04 : Untersuchung von Löschverfahren und -taktiken	
Ziel	Auswertung bisheriger Versuche zur Bewältigung kritischer Zustände und ergänzende Realversuche, Schlussfolgerungen für den verkleinerten Versuchsstand
Ergebnis	Aussagen zur Bewältigung kritischer Zustände zur allgemeinen Veröffentlichung
AP 05: Schulungs- und Sicherheitskonzepte	
Ziel	Forschungsergebnisse für Anwender aufarbeiten
Ergebnis	Handlungshilfen und Schulungskonzepte für die Feuerwehren, Versuchsstand „kleiner Demonstrator“

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Erste Arbeiten zur Sicherheit elektrochemische Energiespeicher wurden am IAUT in einem durch den europäischen Fond für regionale Entwicklung geförderten Projekt „KeM - Kompetenzzentrum eMobility“ (1.1.2019 – 31.12.2021) unternommen. So thematisierte das Teilprojekt „Inhärent sichere Batterien für die Elektromobilität“ die Sicherheit elektrochemischer Energiespeicher auf Lithium-Basis in ihrem ersten Lebenszyklus [1]. Insbesondere wurde die Initialisierung des Thermal Runaway durch elektrische Überladung sowie die Eignung von Dehnmesstreifen als Sensoren zur Früherkennung exothermer Vorgänge in Batteriezellen untersucht [2].

Parallel dazu fanden Untersuchungen zur Auslösung des Thermal Runaway durch thermische Überlastung von Batteriezellen statt. Hierfür wurden sowohl Pouchzellen als auch zylindrische Zellen verwendet. Die thermische Initialisierung erfolgte entweder über eine Punktquelle (Glühkerze) oder eine Flächenquelle (Heizplatte), [3]. Dabei wurden sowohl die absolut freigesetzte Menge an Reaktionsgasen als auch deren chemische Zusammensetzung gemessen. Im Ergebnis dieser Untersuchungen entstanden mehrere Masterarbeiten [4], [5], [6].

Während der Projektlaufzeit von SEE-2L wurden keine Forschungsergebnisse anderer Institutionen bekannt, die Einfluss auf das Vorhaben ausübten.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit wurde außer mit den Konsortiumspartnern mit den im Vorhabentrag genannten assoziierten Partnern zusammengearbeitet.

6. Mittelverwendung

Es standen 351.960,00 € an bewilligter Zuwendung zur Verfügung. Zusätzlich wurde eine Projektkostenpauschale in Höhe von 70.392,00 € bewilligt. Die gesamte Höhe der Zuwendung betrug somit 422.352,00 €.

Alle Positionen des Finanzierungsplanes wurden eingehalten. Umwidmungen erfolgten mit Zustimmung des Projektträgers.

II. Eingehende Darstellung

Die wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse sind im Folgenden zusammengetragen.

1. Literaturrecherche

Es wurde eine Literaturrecherche zur Initialisierung des Thermal Runaway sowie zu den dabei freigesetzten Gasen in Bezug auf Menge und chemische Zusammensetzung durchgeführt.

Unter „Thermal Runaway“ wird dabei – wie aus Sicherheitsbetrachtungen an Chemiereaktoren bekannt – ein Zustand verstanden, in dem die beteiligten Reaktionspartner so heftig und schnell miteinander reagieren, dass ein äußerer Eingriff in die Reaktion diese nicht mehr unter Kontrolle bringen kann. In der deutschen Sprache ist hierfür auch der Begriff „durchgehende Reaktion“ üblich.

Besondere Beachtung wurde auf Veröffentlichungen zu Pouchzellen sowie zu Lithium-Batterien gelegt, in denen die Materialkombination Nickel-Mangan-Cobaltdioxid (NMC) verwendet wird. Bei diesen Batterien wird vermutet, dass die thermische Stabilität geringere als bei anderen Batterietypen ist [7].

Insgesamt wurden 228 Literaturstellen ausgewertet, die hier nicht alle dargestellt werden können. Zusammenfassend lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten:

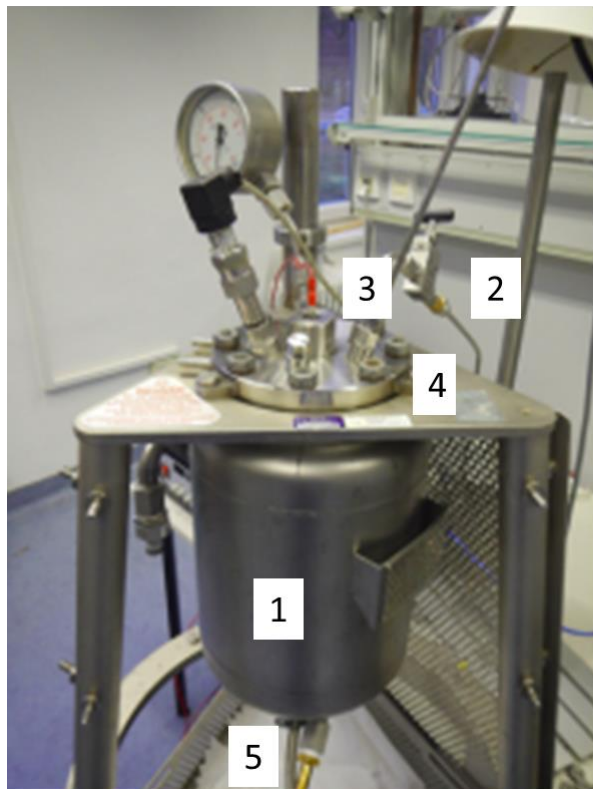
- Die Wahrscheinlichkeit des Eintretens eines Thermal Runaway steigt mit dem SOC.
- Die freigesetzte Gasmenge liegt je nach Batterietyp im Bereich von 2,5 bis 7,5 l/Ah und steigt tendenziell ebenfalls mit dem SOC.
- Es muss unterstellt werden, dass das freigesetzte Gasgemisch explosionsfähig ist.

2. Versuche im Labor- und halbtechnischen Maßstab

2.1. Versuchsaufbau des Laborreaktors

Zur Untersuchung der Initialisierung des Thermal Runaway und der Menge und Zusammensetzung der dabei freigesetzten Gase wurde ein Laborreaktor mit 10 Litern Rauminhalt und einem zulässigen Betriebsdruck von 0.1 MPa verwendet. Dieser ist in Abb 1., die dazugehörige Peripherie in Abb. 2 gezeigt. Die Steuerung der Stromversorgung für das Heizelement sowie die Datenerfassung erfolgten durch ein LabView®-Programm. Die freigesetzten Reaktionsgase wurden zur Gasanalyse mittels der im Gerät vorhandenen Pumpe in ein Fourier-transformiertes Infrarot (FTIR)-Spektrometer geleitet, wobei ein Filter zum Abscheiden von Partikeln vorgeschaltet wurde. Messzelle und Zuführungsleitung zum FTIR-Spektrometer wurden auf 180 °C geheizt, so dass auch höhersiedende Komponenten in der Dampfphase verblieben und messtechnisch erfasst werden konnten.

Die Beschickung mit den Batteriezellen sowie dem Heizelement erfolgte über die durch den Flansch verdeckte Öffnung auf der Oberseite des Reaktors.



- 1 Reaktorgefäß
- 2 Gasprobenentnahme
- 3 Drucksensor
- 4 Beschickungsöffnung
- 5 Entspannungsventil

Abb. 1 Reaktionsgefäß zur Untersuchung der Menge und Zusammensetzung freigesetzter Gase aus Lithiumbatterien

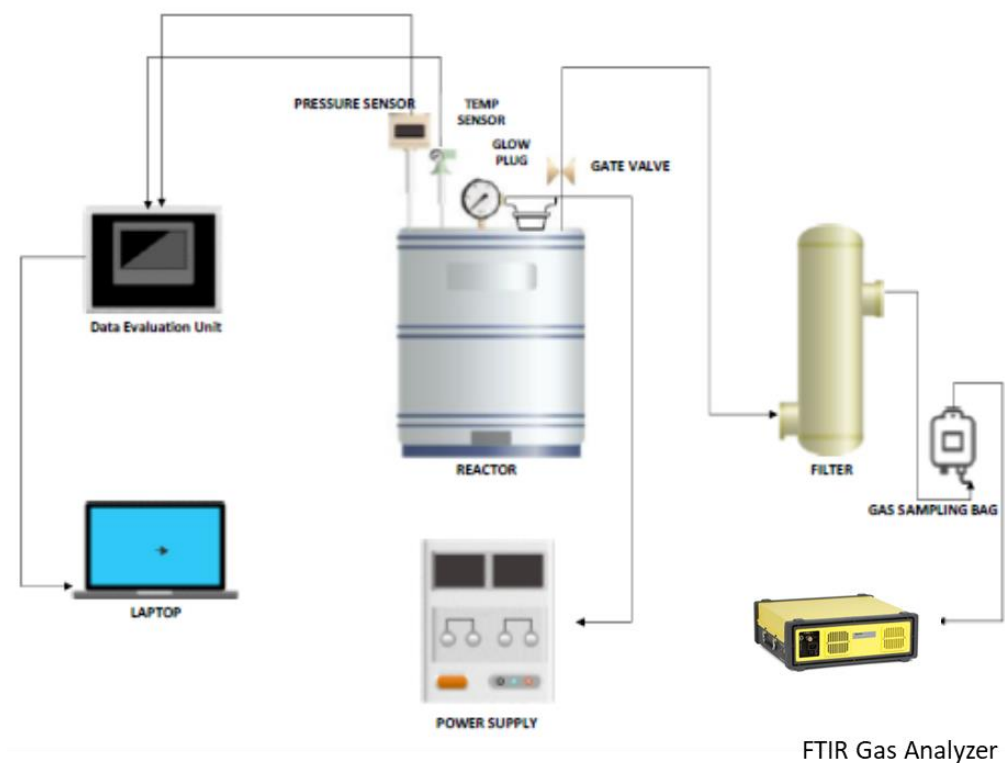


Abb. 2 Signalfließbild der Mess- und Steuerungssignale sowie Gasprobenentnahme am Laborreaktor

2.2 Versuchsaufbau des Reaktors im halbertechnischen Maßstab

Für Versuche im halbertechnischen Maßstab wurde ein Reaktionsgefäß mit 100 Litern innerem Rauminhalt verwendet, dass im Testgelände Technische Sicherheit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zur Verfügung stand. Den prinzipiellen Aufbau zeigt Abb. 3. Wie der 10-Liter-Reaktor war auch der 100-Liter-Reaktor mit einem Drucksensor ausgestattet.

In den Reaktor konnten Verbünde aus mehreren Batteriezellen eingebracht werden. Eine solche Anordnung zeigt Abb. 4. Sie besteht in diesem Fall aus zwei Batteriezellen einer keramischen Heizplatte sowie zwei Blechen zum Schutz vor sich ablösenden Metallteilen. In die Anordnung wurden je nach Versuch bis zu 8 Thermoelemente eingebracht. Der gesamte Aufbau wurde in einen eimerförmigen Probenhalter (Nr. 4 in Abb. 3) eingesetzt, der mit Streben zur Aufhängung am Deckel des Reaktors versehen war.

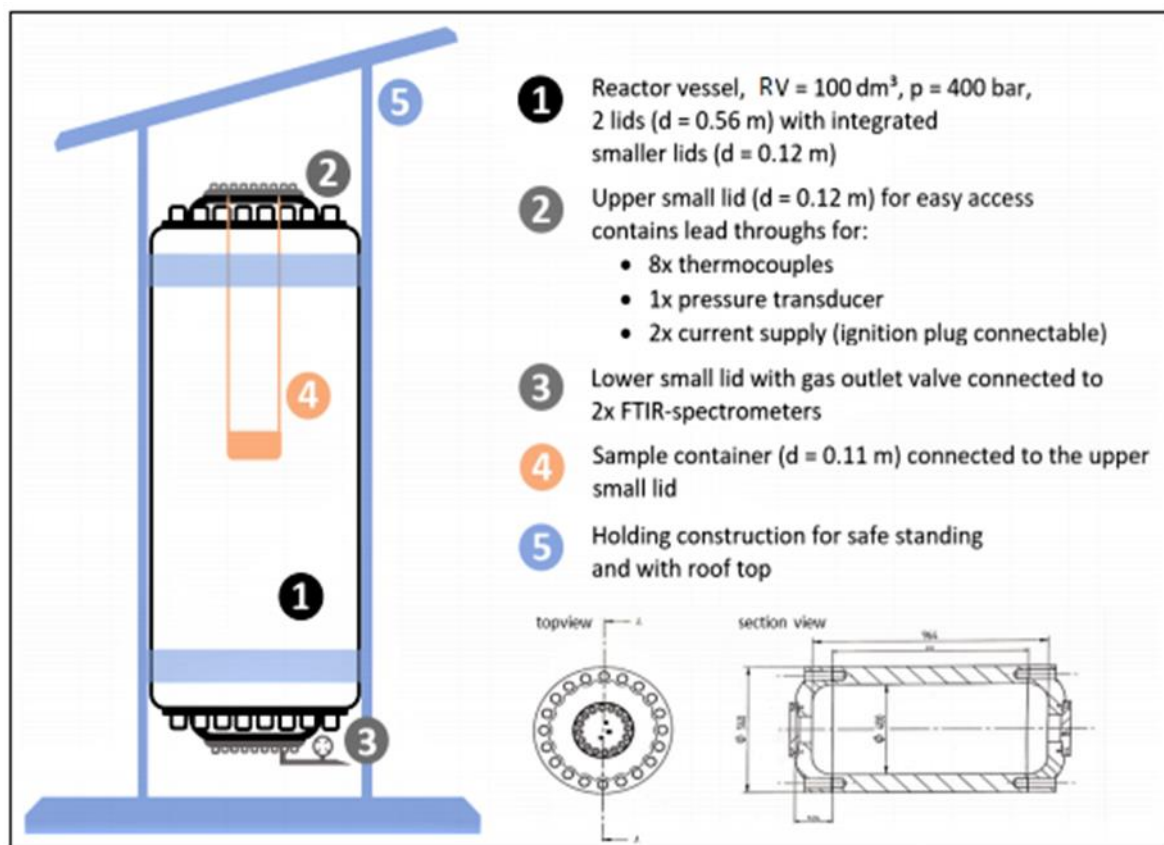


Abb. 3 Aufbau des Reaktors im halbertechnischen Maßstab (100 Liter Innenvolumen), (aus [3])

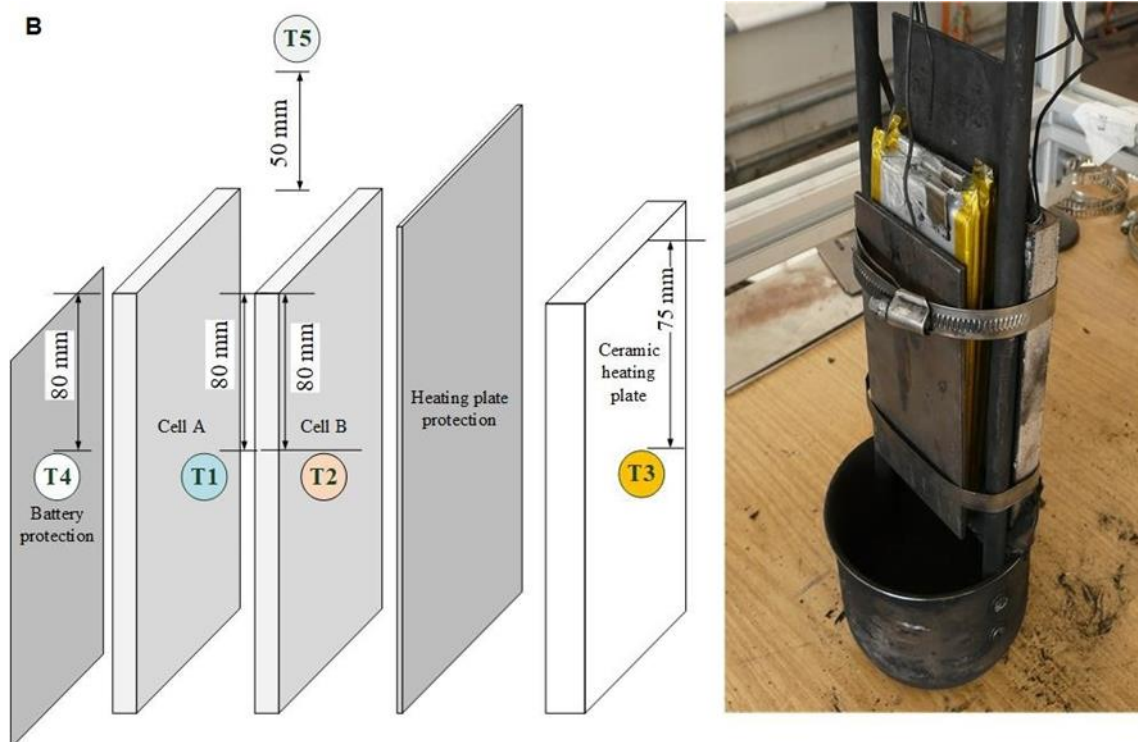


Abb. 4 Versuchsanordnung zur Untersuchung der Ausbreitung des Thermal Runaway mit einem Zellverbund (aus [3])

2.3 Versuchsaufbau zum Einsatz isolierender Schichten

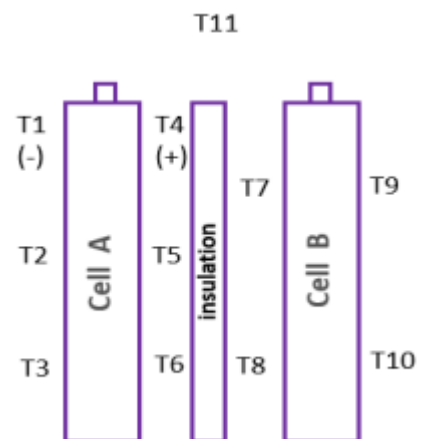
Weitere Versuche dienten der Untersuchung der Propagation des Thermal Runaway zwischen benachbarten Batteriezellen sowie des Einflusses wärmeabsorbierender Schichten. Durch diese sollte eine Verzögerung oder im besten Fall eine Verhinderung der Propagation erreicht werden. Eine solche isolierende Schicht ist als ausgeformtes Bauteil in Abb. 5 dargestellt. Abbildung 6 zeigt die Anordnung von zwei Pouchzellen mit der dazwischen angebrachten Isolationsschicht. Versuche wurden mit Isolationsschichten von 5 mm, 10 mm und 20 mm Dicke unternommen.

In diesen Versuchen wurden Li-Ionen-Pouchzellen vom NMC-Typ mit 2,5 Ah und 12,5 Ah Ladekapazität verwendet. Die Auslösung des Thermal Runaway erfolgte durch elektrische Überladung („Overcharging“), d.h. durch fortgesetzte Einspeisung des Ladestroms über 100 % SOC hinaus.

Es wurden fünf verschiedene Materialkombinationen für die Isolationsschicht eingesetzt. Die Zusammensetzungen zeigt Tabelle 2. Bei Pyrobubbles® handelt es sich um Hohlkugeln aus Schaumglas mit einem Durchmesser von 3 mm bis 5 mm. PCM (Phase Change Material) ist ein Polymer, dessen Schmelzpunkt bei ca. 80 °C liegt. Es wurde eingesetzt, um die Schmelzenthalpie zur Absorption der Reaktionswärme auszunutzen. Siliziumdioxid lag in Form von pyrogenem Staub vor.



Abb. 5 Isolationsschicht aus Schaumglas-Hohlkugeln und Wasserglas als konfektioniertes Bauteil mit einer Schichtdicke von 20 mm



a)

b)

Abb. 6 Versuchsaufbau zum Einfluss wärmeabsorbierender Schichten auf die Propagation des Thermal Runaway, a) Anordnung der Batteriezellen und der Isolationsschicht sowie elektrische Anschlüsse, b) Anordnung der Thermoelemente

Tab. 2 Zusammensetzung der Isolationsschichten

Material	Variante	Bestandteile	Massenanteile in %
Komposit	1	Natrium-Bikarbonat	6
		Siliziumdioxid	2
		Wasserglas	92
	2	PyroLiqEp	53
		Schaumglas	47
Pyrobubbles® (plattenförmig)	3	Pyrobubbles	40
		Wasserglas	60
PCM*-Komposit	4	Pyrobubbles	40
		PCM	60
PCM*	5	PCM	100
PyroLiqEp	6	Pyrobubbles	15
		Wasserglas	22
		Epoxidharz	42
		Siliziumdioxid	21

*PCM = Phase Change Material

2.4 Versuchsergebnisse im Laborreaktor

Für die Versuche kamen Li-Ionen-Pouchzellen vom NMC-Typ mit 2,5 Ah Ladekapazität zum Einsatz. Die Abmessungen dieser Zellen betrugen 78,5 mm x 60 mm x 5,7 mm. Die chemische Zusammensetzung der Batteriematerialien zeigt Tabelle 3.

Tab. 3 chemische Bestandteile der Pouchzellen für die Versuche im 10-Liter-Reaktor (aus [5])

Composition	Chemical Formula	CAS No	Weight (%)
Lithium Cobalt Oxide	LiCoO_2	12190-79-3	29.00%
Polyvinylidene Fluoride (PVDF)	$(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$	24937-79-9	0.625%
Graphite	C	7782-42-5	14.682%
Ethylene Carbonate	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	96-49-1	4.071%
Ethyl Methyl Carbonate	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$	623-53-0	3.02%
Dimethyl Carbonate	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	616-38-6	8.14%
Propylene Carbonate	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	108-32-7	1.862%
1,3-Propanesultone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$	1120-71-4	0.201%
Vinylene Carbonate	$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$	872-36-6	0.234%
Lithium Hexafluorophosphate	LiPF_6	21324-40-3	3.023%
Carboxymethylcellulose	Carboxymethylcellulose	9004-32-4	0.227%
Polypropylene	$(\text{C}_2\text{H}_4)_n$	9002-88-4	4.219%
Copper	Cu	7440-50-8	18.814%
Aluminum	Al	7429-90-5	9.458 %
Nickel	Ni	7440-02-0	0.115%
Styren-Butadiene Rubber (SBR)	$(\text{C}_8\text{H}_8\text{C}_4\text{H}_6)_x$	9003-55-8	0.762%
Carbon Black	C	1333-86-4	1.547%

Die Batteriezellen wurden mittels einer Glühkerze punktuell thermisch überbeansprucht. Es zeigte sich, dass das Schadensbild der Batteriezellen abhängig vom SOC war, s. Abb. 7. Bei 100 % SOC wurde so viel Wärme freigesetzt, dass es zu einem teilweisen Abbrand der Metallhülle der Zelle kam.

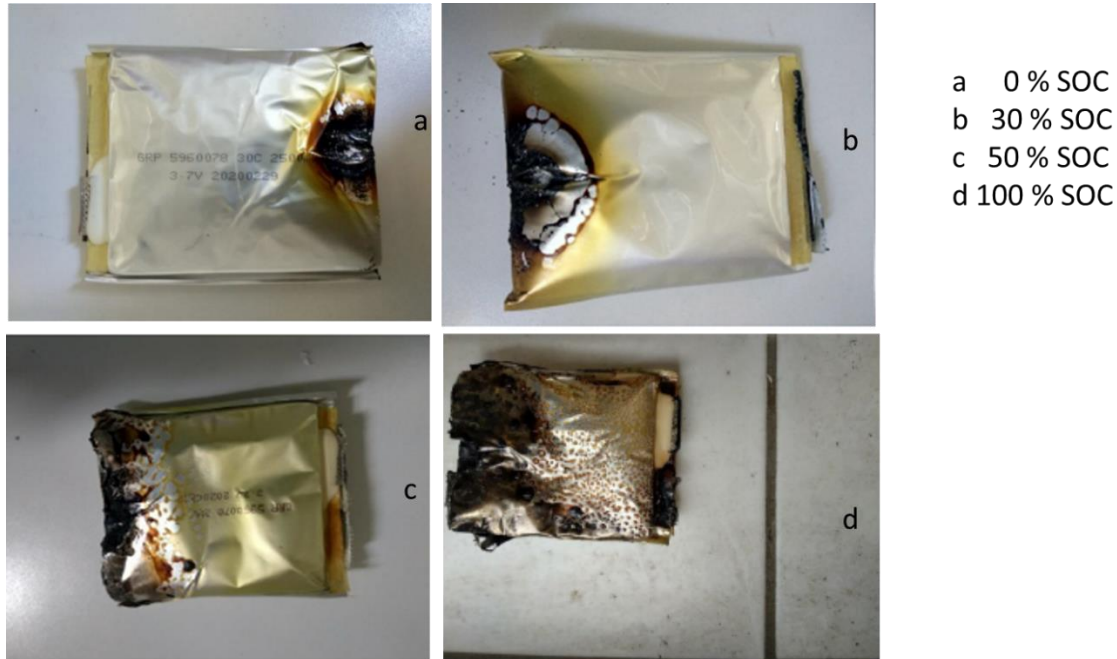


Abb. 7 Schadenszustände an 10 Ah-Pouchzellen bei thermischer Überlastung für verschiedene SOC

Das Ziel der Versuche bestand in der Messung der freigesetzten Gasmenge und in der Bestimmung deren chemischer Zusammensetzung mittels FTIR-Spektroskopie in Abhängigkeit vom SOC. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Abb. 8. Die gezeigten Datenpunkte sind Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen. Erkennbar ist ein Trend der Zunahme der Volumenkonzentrationen der gezeigten Gase mit dem SOC. Für das Beispiel Kohlenstoffmonoxid ist in Abb. 9 die Volumenkonzentration einschließlich der ihrer Streuung gegeben. Anzumerken ist, dass die maximal gemessene Volumenkonzentration von 90353 ppm recht genau der unteren Explosionsgrenze von Kohlenstoffmonoxid entspricht.

Tabelle 4 zeigt den relativen Massenverlust der Batteriezellen für die gewählten SOC. Aus diesem lässt sich näherungsweise die Menge an freigesetzten Gasen abschätzen.

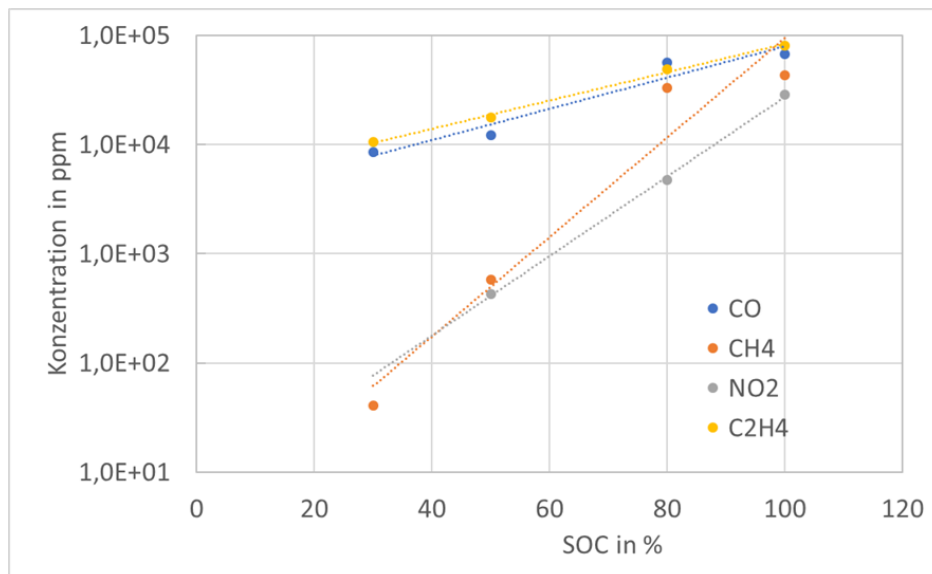


Abb. 8 Abhängigkeit der Volumenkonzentrationen im Thermal Runaway freigesetzter Gase vom SOC für Pouchzellen mit 2,5 Ah Ladefähigkeit

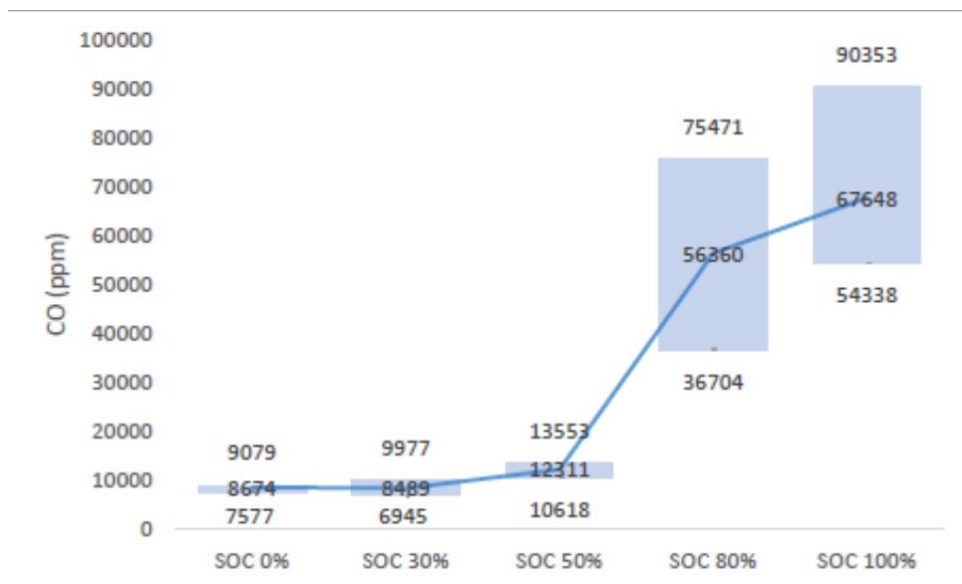


Abb. 9 Abhängigkeit der Volumenkonzentrationen im Thermal Runaway freigesetzten Kohlenstoffmonoxids vom SOC für Pouchzellen mit 2,5 Ah Ladefähigkeit; Mittelwerte aus drei Versuchen und Streuung

Tab. 4 relativer Massenverlust im Thermal Runaway von Pouchzellen mit 2,5 Ah Ladefähigkeit in Abhängigkeit vom SOC

SOC in %	$\Delta m/m_0$ in %
0	7
10	8
50	10
80	18
100	22

2.5 Versuchsergebnisse im Reaktor im halbtechnischen Maßstab

In insgesamt 19 Einzeltests wurden Li-Ionen-Batteriezellen mit 10 Ah bzw. 32 Ah Ladekapazität durch thermische Überlastung in den Thermal Runaway gebracht. Die spektroskopisch ermittelten Volumenkonzentrationen der freigesetzten Gase für verschiedene SOC zeigt Tabelle 5. Dargestellt sind die Mittelwerte aus jeweils drei identischen Versuchen. Neben einzelnen Zellen wurden auch Verbünde von vier (α) und zwei (β) Zellen sowie einzelne Zellen mit 32 Ah Kapazität (γ) untersucht.

Tab. 5 Volumenkonzentrationen von im Thermal Runaway freigesetzten Gasen aus Pouchzellen vom NMC-Typ (aus [3])

Test	SOC, %	CO, ppm	CH ₄ , ppm	H ₂ O, ppm	HF, ppm	HCN, ppm	C ₂ H ₆ , ppm	C ₂ H ₄ , ppm	NH ₃ , ppm
Test series 1									
#01–#03	80–89	45,500	14,370	36,660	7	50	2040	5960	0
#04	90–100 α	238,240	88,430	40,000	10	48	2490	167,420	5650
Test series 2									
#01–#03	30–50	7970	2740	50,000	0	130	6450	6410	3
#04–#06	80–89	12,650	3040	53,000	0	166	4880	10,350	0
#07–#09	90–100	33,970	9030	53,500	0	147	5090	9110	3
#10–#12	90–100 β	101,290	23,980	56,670	0	137	5440	30,790	0
#13–#15	90–100 γ	136,120	60,810	46,670	0	287	10,030	71,040	0

α , 4-cell stack; β , double cells; γ , 32 Ah cells.

Einen typischen Verlauf des Drucks im 10-Liter-Reaktionsgefäß über der Zeit zeigt Abb. 10. Der Peak nach etwa 970 s deutet das Versagen der Zellohülle an, der Peak nach etwa 995 s das Maximum der Gasfreisetzung.

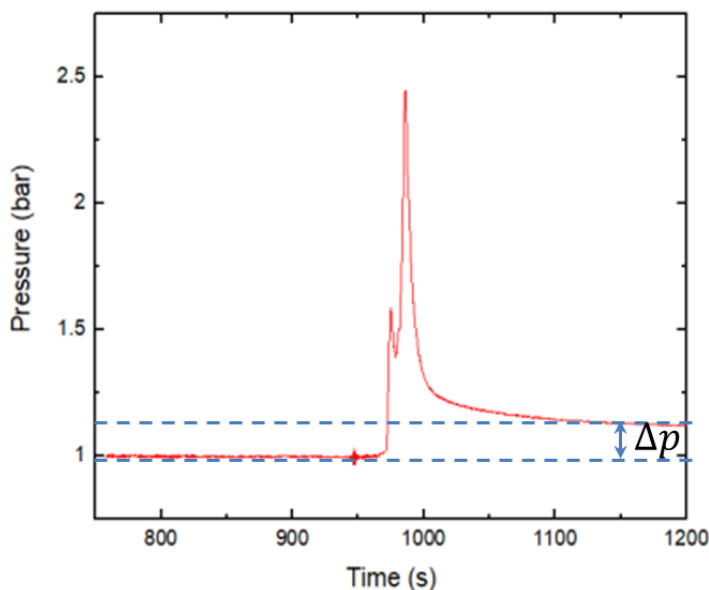


Abb. 10 Druck-Zeit-Verlauf im 10-Liter-Reaktor während der Freisetzung von Gasen aus dem Thermal Runaway einer 10 Ah Li-NMC Pouchzelle mit 100 % SOC (aus [3])

Die Anzahl der freigesetzten Mole in der Gasphase ergibt sich aus der Zustandsgleichung des idealen Gases. Nach dem Druck und der Temperatur abgeleitet, lautet diese

$$dn = \frac{V_R}{RT} dp - \frac{pV_R}{RT^2} dT \quad (1)$$

mit n als Anzahl der Mole in der Gasphase, V_R als Volumen des Reaktors, p als Druck, T als Temperatur und R als universeller Gaskonstante. Wird die Druckerhöhung im Reaktor nach der Abkühlung der Gasphase auf die Anfangstemperatur betrachtet ($dT = 0$), führt die Integration von Gl. (1) auf

$$\Delta n = \frac{V_R}{RT} \Delta p \quad (2)$$

Die darin enthaltene Druckdifferenz Δp ist in Abb. 10 blau gekennzeichnet. Mit der Umrechnung, dass 1 mol eines idealen Gases einem Volumen von 22,4 l entspricht, lässt sich das Volumen der freigesetzten Gase angeben. Abb. 11 zeigt das absolute und das auf die Ladekapazität bezogene Volumen der freigesetzten Gase in Abhängigkeit vom SOC für die in Tab. 4 angeführten Versuchsserien.

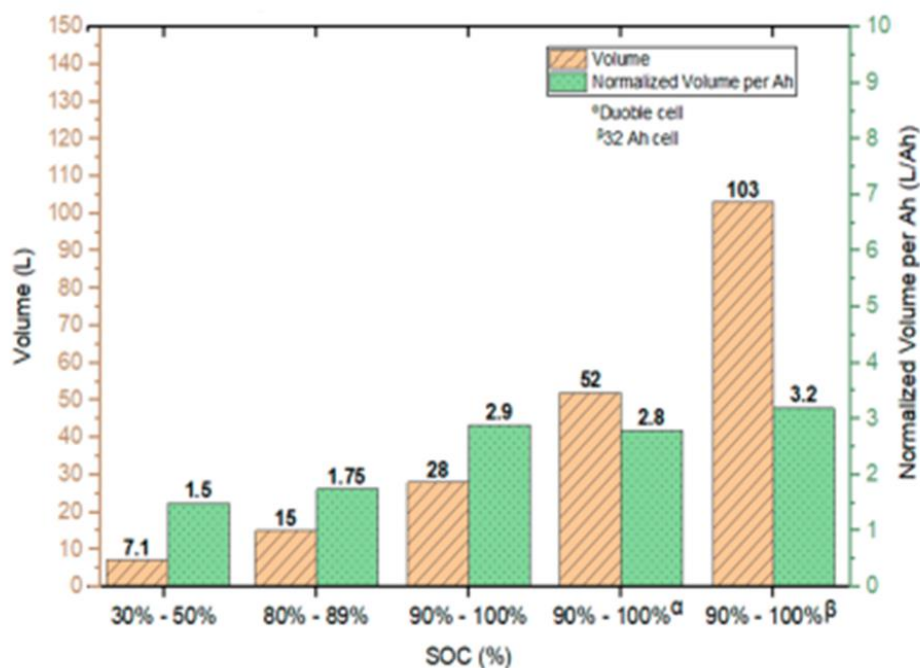


Abb. 11 Volumen der im Thermal Runaway freigesetzten Gase (absolut und bezogen auf die Ladekapazität) in Abhängigkeit vom SOC von 10 Ah und 32 Ah Li-NMC-Pouchzellen (α : zwei 10 Ah-Zellen; β - 32 Ah-Zelle), (aus [3])

Die Versuche deuten darauf hin, dass aus voll aufgeladenen Batteriezellen des untersuchten Batterietyps ca. 3 l/Ah an Gasen freigesetzt werden und dass die freigesetzte Gasmenge für nicht vollständig geladene Batterien geringer ausfällt. Für zylindrische Zellen mit NMC-Chemie

berichtete Hussain [6] eine freigesetzte Gasmenge von ca. 2 l/Ah, während er für zylindrische Zellen mit anderer Zellchemie Gasmengen von bis zu 4 l/Ah fand.

In einigen Versuchen wurden Drucksteigerungen im Reaktionsgefäß beobachtet, die durch den Anstieg der Molenzahl durch Freisetzung von Gasen allein nicht erklärt werden konnten. Offenbar kam es zur Explosion des Gasgemischs nach der Freisetzung. Wie aus Tab. 4 hervorgeht, werden brennbare Gase freigesetzt und deren Volumenanteile überschreiten die untere Explosionsgrenze (für CO bei 9 % Vol.). Abbildung 12 zeigt die Druck-Zeit-Verläufe für drei Versuche mit jeweils zwei 10 Ah-Zellen unter identischen Anfangsbedingungen. In zwei Versuchen (P13 und P15) kam es zur Freisetzung von Gasen und zur Druckerhöhung entsprechend der Molmengen der freigesetzten Gase. Erkennbar ist die Zeitverzögerung von 13 s (P13) bzw. 11 s (P15) zwischen der initialen und der sekundären Zelle.

Im Unterschied dazu trat bei Versuch 14, wie Abb. 12 zeigt, eine verzögerte Freisetzung der Gase ein, wobei der Übergang in die Sekundärexplosion innerhalb von etwa 50 ms erfolgte, was durch Abb. 12 nicht aufgelöst wird. Die Drucksteigerung dabei betrug etwa 7 bar. Bei insgesamt drei der fünfzehn Versuche dieser Serie wurde eine Explosion der freigesetzten Gase (Sekundärexplosion) beobachtet, wobei in allen diesen Fällen die Batteriezellen vollständig aufgeladen waren.

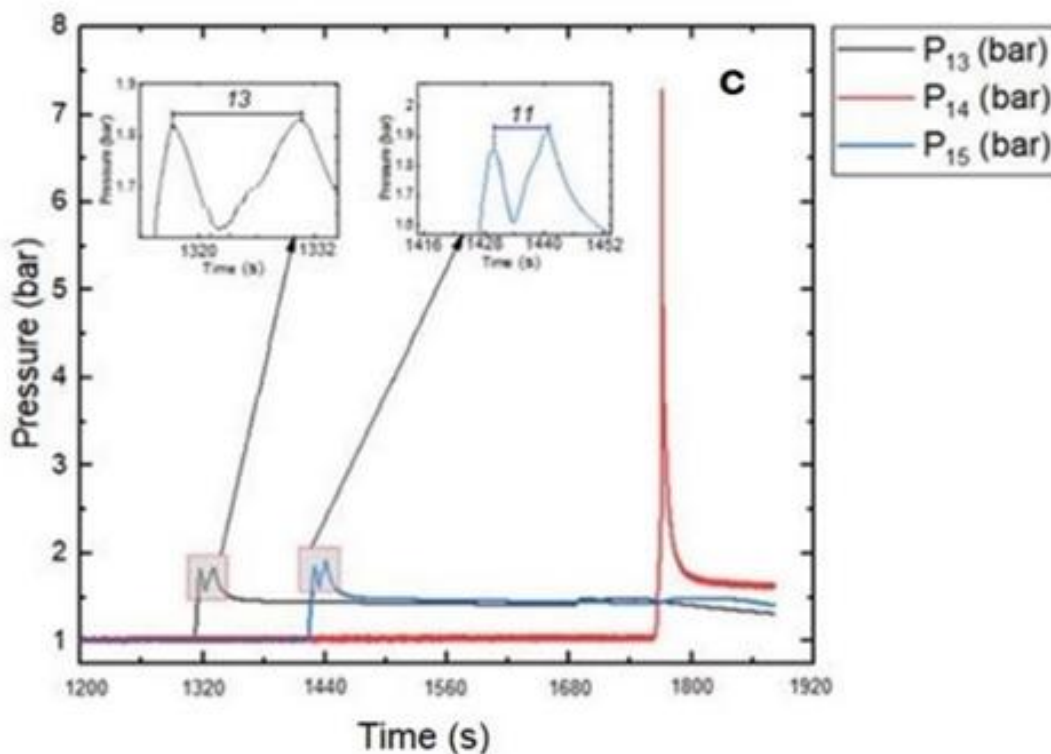


Abb. 12 Druck-Zeit-Verläufe von drei Versuchen mit jeweils zwei 10 Ah-Pouchzellen, von denen eine thermisch aktiviert wurde; Sekundärexplosion in Versuch P14

2.6 Versuchsergebnisse zum Einsatz isolierender Schichten

Es wurden neun Versuche mit isolierenden Schichten von 5 mm bis 20 mm Dicke mit Zellen von 2,5 Ah Kapazität unternommen. Tabelle 6 zeigt die dabei gemessenen Maximaltemperaturen der initialisierten Zelle (A), der Isolationsschicht sowie der sekundären Zelle (B). Weiterhin sind die Temperatur der initialisierten Zelle bei Eintritt des Thermal Runaway (T_{onset}) und die Zeitspanne vom Zuschalten der Ladespannung bis zum Einsetzen des Thermal Runaway (Δt_{onset}) dargestellt.

Tab. 6 Versuche mit Isolationsschichten zwischen Batteriezellen mit 2,5 Ah Ladekapazität

Versuch Nr.	Schichtdicke in mm	Material	$T_{\text{max,A}}$ in °C	T_{Schicht} in °C	$T_{\text{max,B}}$ in °C	T_{onset} in °C	Δt_{onset} in s
1	0	-	479			86	1660
2	0	-	646		606	95	756
3	20	Komposit	552	38	37	83	1596
4	10		628	67	44	78	1463
5	10		434	69	48	79	1183
6	5		674	100	71	74	1448
7	10	Pyrobubbles® (plattenförmig)	679	72	55	75	1490
8	10	PCM-Komposit	645	60	57	98	1176
9	10	PCM	578	99	90	100	1273

Die Versuche zeigten, dass vor allem die Isolationsschichten, die Schaumglas-Hohlkugeln enthalten, einen Temperaturgradienten erzeugen, der verhindert, dass die Sekundärzelle eine Temperatur erreicht, bei der der Thermal Runaway ausgelöst wird. Hierfür war jedoch eine Schichtdicke von mindestens 10 mm erforderlich. Ebenfalls eine gute Wirkung zeigte die Kombination aus Schaumglas-Hohlkugeln und PCM. Es muss jedoch eine Anordnung gewählt werden, bei der das geschmolzene PCM nicht entweichen kann. Als Beispiel sind in Abb. 13 die Temperaturverläufe an den in Abb. 6 gezeigten Positionen bei Einsatz einer Isolationsschicht aus dem Material Komposit (s. Tab. 1) mit 20 mm Dicke dargestellt. Während auf der Seite der überlasteten Zelle im Thermal Runaway Temperaturen bis über 600 °C erreicht werden, steigen die Temperaturen auf der „kalten“ Seite (sekundäre Zelle) nicht über Werte, die einen Thermal Runaway auslösen würden. Dieser Versuch wurde bei 100 % SOC durchgeführt.

Die Versuche zeigten weiterhin eine große Streuung der Auslösezeiten des Thermal Runaway, die bereits aus den früheren Versuchen bekannt war.

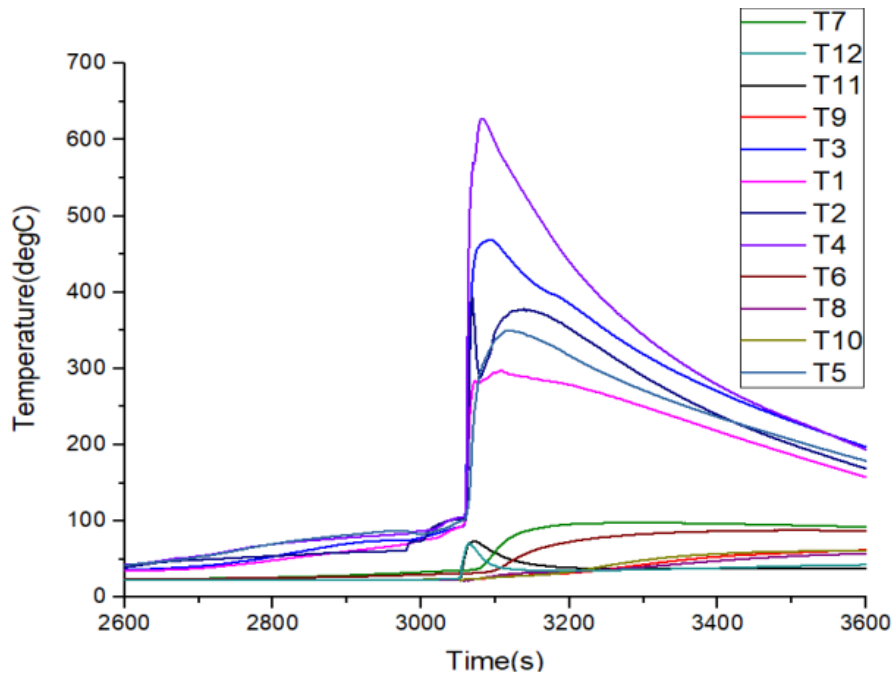


Abb. 13 Temperatur-Zeit-Verläufe in der Anordnung von zwei Batteriezellen und Isolationsschicht (Komposit) mit 20 mm Dicke

Ohne dass an dieser Stelle sämtliche Versuchsergebnisse mit isolierenden Schichten im Einzelnen erörtert werden können, ergeben sich aus diesen Versuchen folgende Schlussfolgerungen:

- Mit Isolationsschichten aus geeigneten Materialkombinationen und von ausreichender Dicke lässt sich die Propagation des Thermal Runaway effektiv unterbinden bzw. deutlich (mehrere Minuten) verzögern.
- Schaumglas-Hohlkugeln stellen ein geeignetes Isolationsmaterial dar, wenn sie mit einem Bindemittel (z.B. Wasserglas) in eine geeignete geometrische Form gebracht werden können.
- Die erreichte Verzögerung (selbst bei Propagation des Runaway) erlaubt die Einleitung von Gegenmaßnahmen.
- PCM sind nur bedingt für den genannten Zweck geeignet. Der Phasenwechsel tritt bei vergleichsweise geringen Temperaturen ein, so dass im Bereich der Temperaturen bei der höchsten Wärmefreisetzung die Schmelzwärme zur Wärmeabsorption nicht mehr zur Verfügung steht. Einige der PCM sind überdies brennbar. Jedoch hat die Kombination der PCM mit Schaumglas-Hohlkugeln eine signifikante Verzögerung der Propagation gezeigt.

3. Versuche im Demonstrator

3.1 Versuchsziele im Demonstrator

Die Versuche im Demonstrator dienen vor allem der Maßstabsübertragung von der Zell- auf die Modulebene. Es sollten folgende Teilaspekte untersucht werden:

- Wärmefreisetzung bei der thermischen Initialisierung des Runaways in kompletten Batteriemodulen,
- Anteil der Strahlungswärme am freigesetzten Wärmestrom,
- Menge und Zusammensetzung der freigesetzten Gase u.a. Anteil des Fluorwasserstoffs,
- Abhängigkeit der freigesetzten Wärme und der Menge und Zusammensetzung der Gase vom SOC.

3.2 Versuchsaufbau des Demonstrators

Der Demonstrator wurde auf dem Testgelände Technische Sicherheit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) errichtet. Er besteht aus zwei an den Längsseiten verbundenen 20-Fuß-Containern. In das Innere der Anordnung wurde eine Trägerkonstruktion mit Waage zur Aufnahme kompletter Batteriepakete eingebaut. Die Waage diente zur Erfassung des Masseverlusts der Batterie während des Versuchs, s. Abb. 14.

Zur gefahrlosen Abführung der Reaktionsgase wurde ein Entlüftungssystem mit Filter angebracht. Nicht auf der Abb. 14 erkennbar ist eine mittlerweile zusätzlich installierte Löschanlage. Die Versuche fanden bei verschlossenen Türen der Container statt.

Für eine ausführliche Beschreibung des Versuchsaufbaus sei auf den Abschlussbericht zum Teilvorhaben der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung verwiesen [8].

Für die Versuche im Demonstrator wurde folgende Instrumentierung verwendet:

- Fourier-transformiertes Infrarot-Spektrometer Gasmet DX 4000 zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der im Versuchsraum freigesetzten Gase,
- Laser-Ionisationsdetektoren für die Bestimmung der Volumenanteile von Fluorwasserstoff und von Wasserstoff im Versuchsraum,
- Highspeed-Infrarot-Kamera Image®IR 9400 zur Messung der Temperaturen und Strahlungswärmestromdichten bei Öffnung der Batteriezellen und Freisetzung der Reaktionsgase,
- Thermoelemente zur lokalen Temperaturmessung.

Kontrollraum

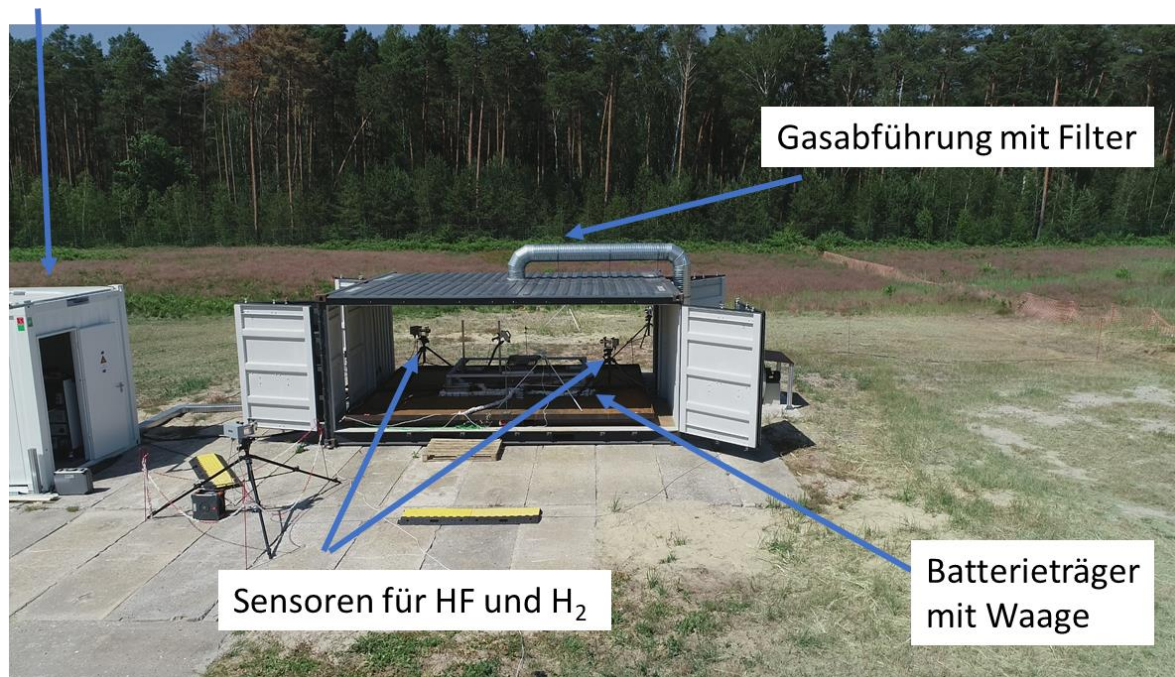


Abb. 14 Aufbau der Demonstratoranlage für die Abuse-Tests von Batteriemodulen und kompletten Batterien auf dem Testgelände der BAM

4. Simulationen

In einem Thermal Runaway durchlaufen die Bestandteile einer Batteriezelle verschiedene chemische Reaktionen, die vom Zelltyp abhängen. Ein Beispiel zeigt Abb. 15. Separator, Anode und Kathode zeigen Zersetzungsreaktionen, während der Elektrolyt oxidiert.

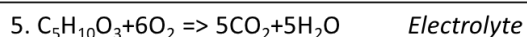
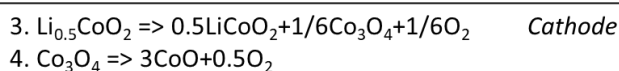
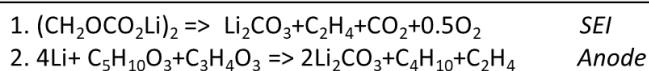


Abb. 15 Reaktionen der Batteriebestandteile bei Zellen vom NMC-Typ [aus [9]]

Basierend auf den Laborversuchen wurde ein mathematisches Modell für den Wärmetransport durch die Mehrschicht-Anordnung aus Batteriezellen und Isolationsschicht unter Berücksichtigung der im Thermal Runaway ablaufenden Reaktionen erstellt. Im Detail

beschrieben ist dieses Modell in [9]. Im einfachsten Fall entspricht die Anordnung Abb. 16. Mit Q_{heat} ist der für den Fall der thermischen Überhitzung einzubringende Wärmestrom gemeint.

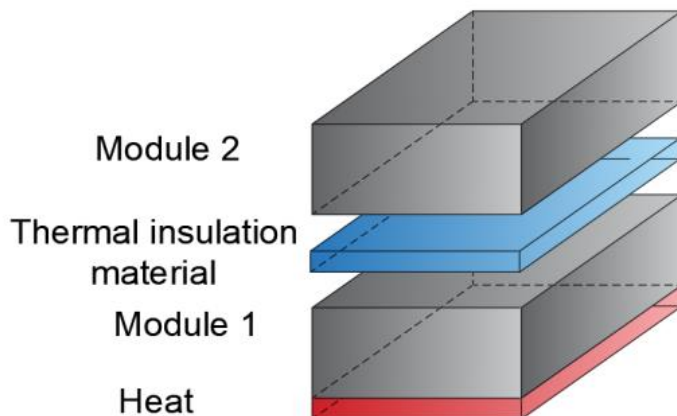


Abb. 16 Wärmeleitmodell für durch eine Isolationsschicht getrennte Batteriemodule.

Es wurde angenommen, dass der Wärmestrom durch die Anordnung nur durch Wärmeleitung stattfindet. Angewendet auf die Anordnung einer Isolationsschicht zwischen zwei Modulen lautet das verwendete Gleichungssystem für den dreidimensionalen Fall

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot k \nabla T + Q_{\text{gen}} \quad (3)$$

Hierin bedeuten ρ die mittlere Dichte der Batterie, c_p deren mittlere spezifische Wärmekapazität, T die Temperatur, k die mittlere Wärmeleitfähigkeit und t die Zeit. Unter der Voraussetzung, dass die jeweiligen Dicken der wärmeleitenden Schichten klein gegenüber den Längen und breiten sind, kann Gl. (3) auf den eindimensionalen Fall reduziert werden.

Q_{gen} auf der rechten Seite der Gl. (3) stellt die Wärmestromdichte (volumenbezogene Wärmefreisetzungsrate) dar, die im Inneren der Batterie beim Thermal Runaway frei wird.

$$Q_{\text{gen}} = Q_{\text{SEI}} + Q_{\text{ne}} + Q_{\text{pe}} + Q_e \quad (4)$$

Die Wärmefreisetzungsrate aus der chemischen Reaktion der Batteriebestandteile setzt sich zusammen aus den Wärmefreisetzungsraten des Separators Q_{SEI} , der negativen und der positiven Elektrode Q_{ne} und Q_{pe} sowie der des Elektrolyten Q_e , in Gl. (4) jeweils als volumenbezogene Größen. Diese Größen lassen sich aus den jeweiligen Reaktionsraten der einzelnen Materialien und deren spezifischer Reaktionswärme Δh_R berechnen. Zum Beispiel für den Separator (Indes SEI) ergibt sich

$$Q_{\text{SEI}} = R_{\text{SEI}} \cdot \Delta h_{R,\text{SEI}} \quad (5)$$

Die Reaktionsrate R_{SEI} folgt aus der Formalkinetik der Zersetzungsreaktion des Separatormaterials.

$$R_{SEI} = A_{SEI} \times c_{SEI}^{ni,1} \times \exp\left(-\frac{E_{a,SEI}}{RT}\right) \quad (6)$$

A_{SEI} ist der präexponentielle Faktor der Zersetzungsreaktion, c_{SEI} die Massenkonzentration des Separatormaterials in der Batterie, E_a die scheinbare Aktivierungsenergie, T die Temperatur und R die universelle Gaskonstante. A_{SEI} und E_a müssen experimentell bestimmt werden.

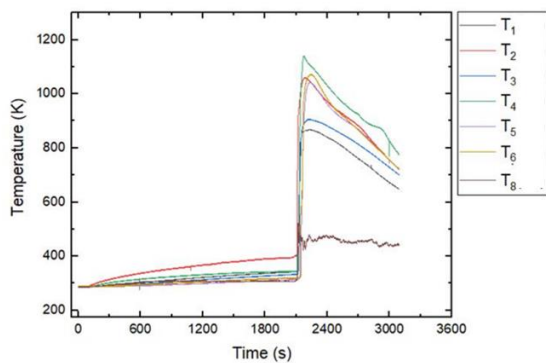
Analog zu den Gleichungen für die Reaktion des Separatormaterials werden die für die weiteren Batteriematerialien aufgesetzt. Die Zahlenwerte der verwendeten Größen zeigt Tabelle 7.

Tab. 7 Stoffeigenschaften der Batteriematerialien und formalkinetische Parameter der Zersetzungsreaktionen (aus [9])

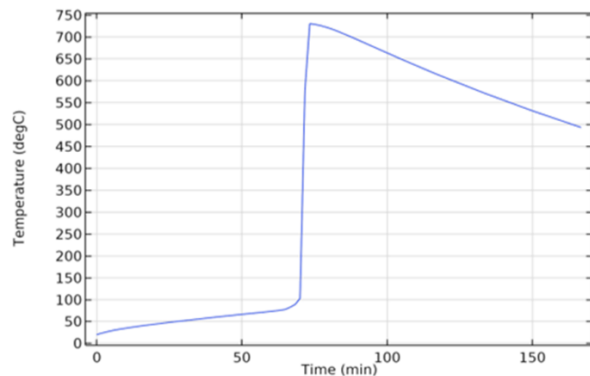
Parameter	Expression	Value
Frequency factor (s-1)	A_{SEI}	1.667×10^{15}
	A_{ne}	2.5×10^{13}
	A_{pe}	6.667×10^{13}
	A_e	5.14×10^{25}
Heat of reaction (Jkg-1)	H_{ne}	1.714×10^6
	H_{SEI}	2.57×10^5
	H_{pe}	3.14×10^5
	H_e	1.55×10^5
Material content(kgm-3)	W_{SEI}	1.39×10^3
	W_{ne}	1.39×10^3
	W_{pe}	1.3×10^3
	W_e	5.0×10^2
Activation energy(Jmol-1)	$E_{a,SEI}$	1.351×10^5
	$E_{a,ne}$	1.351×10^5
	$E_{a,pe}$	1.396×10^{13}
	$E_{a,e}$	2.74×10^5
Initial dimensionless content	c_{SEI}	0.15
	c_{ne}	0.75
	α	0.04
	c_e	1
Reaction order	$ni, 1$	1
	$ni, 2$	1
Initial thickness of SEI	$t_{sei,ref}$	0.033

Das vorgestellte Gleichungssystem wurde in das Finite-Elemente-Programm COMSOL Multiphysics® implementiert. Es wurden zunächst Validierungsrechnungen zum Test der prinzipiellen Funktionsfähigkeit des Modells an Anordnungen mehrerer Batteriezellen unternommen. Ein Beispiel zeigt Abb. 17. Dargestellt ist der Vergleich mit einem Versuch von Amano et al. [10].

Die Einleitung des Thermal Runaway in der initialen Batteriezelle kann vom gewählten Modell qualitativ wiedergegeben werden. Allerdings sind Abweichungen zwischen Experiment und Simulation erkennbar. Der steile Temperaturanstieg, der das „Durchgehen“ der Reaktion kennzeichnet, tritt in der Simulation nach etwa 70 min ein im Vergleich zu 35 min im Versuch. Die maximale im Versuch beobachtete Temperatur lag bei etwa 860 °C, in der Simulation wurden 735 °C berechnet. Dies deutet darauf hin, dass die aus der Literatur entnommenen formalkinetischen Konstanten in der Berechnung der Reaktionsrate mit Unsicherheiten behaftet sind. Eine systematische Untersuchung dieser Konstanten mit Bestimmung der Unsicherheiten aus den möglichen Bestimmungsverfahren (Dynamische Differenz-Kalorimetrie, Thermogravimetrische Analyse) ist eine noch zu lösende Aufgabe. Anzumerken ist jedoch, dass sich auch in den Versuchen große Abweichungen in den Auslösezeiten für den Runaway sowie in den Maximaltemperaturen zeigten. Die wurde bereits weiter oben im Zusammenhang mit Abb. 12 diskutiert. Zu beachten ist, dass in Abb. 17 a) die Temperatur in K, in Abb. 17 b) in °C dargestellt ist (Umrechnung: $T [K] = T [^{\circ}C] + 273,15$).



a) Experiment



b) Simulation

Abb. 17 Vergleich experimentell ermittelter und berechneter Temperatur-Zeit-Verläufe im Thermal Runaway von 10 Ah-pouchzellen mit 90 % SOC.

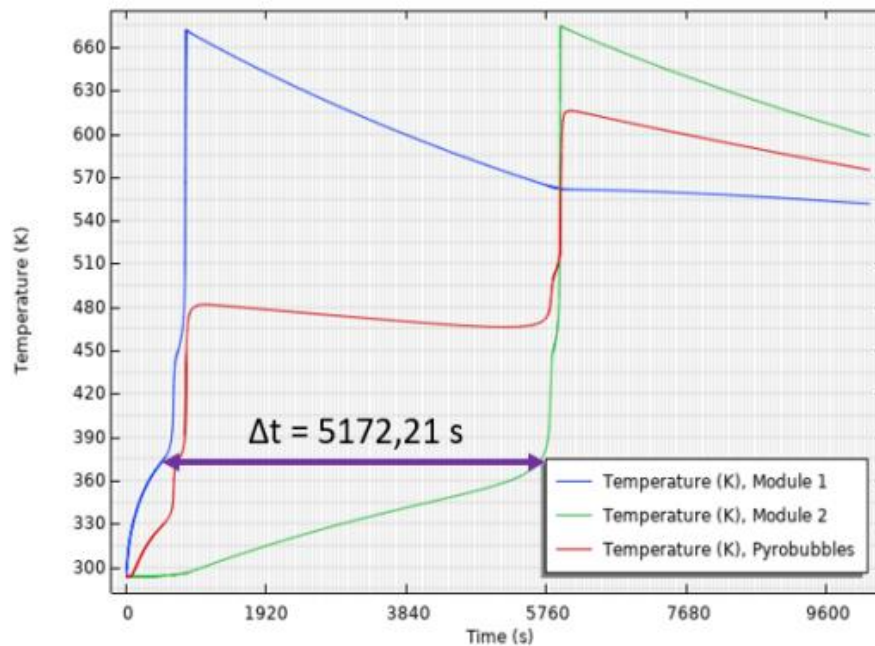


Abb. 18 Temperatur-Zeit-Verläufe in einer Anordnung aus zwei Batteriemodulen und dazwischenliegender Isolationsschicht aus Pyrobubbles® und Wasserglas

5. Schlussfolgerungen

Im Vorhaben wurde eine Versuchsanlage errichtet, mit Messtechnik ausgestattet und in Betrieb genommen, in denen Versuche an Batteriemodulen und kompletten Batteriepaketen möglich sind („großer Demonstrator“). Diese Anlage steht nun für weitere Projekte zur Verfügung.

Es wurden erste Untersuchungen mit Batteriemodulen und -paketen eines Fahrzeugherstellers unternommen, die nicht mehr für den Antrieb von Fahrzeugen verwendet wurden, aber für „Second-Life“- (bzw. „Second use“-)Anwendungen in Frage kommen. Die Batteriepakete erreichten noch 80 % des ursprünglichen SOC und zeigten in Bezug auf Lade- und Entladecharakteristik keine Auffälligkeiten. Der Thermal Runaway konnte wie bei Neubatterien nur durch gezielten „Abuse“ (lokale thermische Überhitzung) eingeleitet werden.

Im Labormaßstab wurde an einzelnen Batteriezellen und kleinen Zellverbünden Thermal-Runaway-Tests unternommen, um Menge und chemische Zusammensetzung der im Runaway freigesetzten Gase zu bestimmen. Es zeigte sich für die verwendeten NMC-Pouchzellen eine spezifische Gasmenge von ca. 3 l/Ah, was im Bereich der Literaturdaten liegt. Weiterhin wurde eine Abhängigkeit der Gasmenge vom SOC festgestellt.

Es konnte ein mathematisches Modell erstellt werden, mit dem der komplette Prozess von der Einleitung des Runaway über die chemische Umsetzung der Batterieinhaltsstoffe bis zur Propagation des Runaway abgebildet werden kann. Dieses Modell wurde in eine Finite-Elemente-Software implementiert und steht nunmehr ebenfalls für weitere Untersuchungen zur Verfügung.

6. Verwertung der Ergebnisse

Die Otto-von-Guericke-Universität hat die im Vorhaben erzielten Ergebnisse bisher in den unter Abschnitt IV aufgeführten Publikationen veröffentlicht. Weitere Veröffentlichungen in internationalen wissenschaftlichen Journalen (peer-reviewed) sind in Vorbereitung.

Quellenangaben

- [1] Hahn S.-K., Saupe A., Exotherme Reaktionen bei Lithium-Ionen Batterien, 14. Magdeburger Maschinenbau-Tage, Magdeburg, 2019
- [2] Vorwerk P., Prognose kritischer Zustände bei Pouch-Zellen mittels Dehnungsmessstreifen, Masterarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2020
- [3] Amano K. O. A.; Hahn S.-K.; Tschirschwitz R.; Rappsilber T.; Krause U., An experimental investigation of thermal runaway and gas release of NMC lithium-Ion pouch batteries depending on the state of charge level, Batteries - Basel: MDPI, Bd. 8 (2022), 5, 16 S.
- [4] Schmidt P., Entwicklung eines Experimentes zur quantitativen Analyse der Zusammensetzung von Reaktionsgasen bei der thermischen Zersetzung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren, Masterarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2019
- [5] Butt N., Improvement of an Experimental set-up for quantitative gas measurement during thermal degradation of Lithium-ion batteries, Masterarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2021
- [6] Hussain A., Practical risk assessment of harmful gases released during thermal runaway of lithium-ion batteries, Masterarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2022
- [7] Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Mechanism of Thermal Runaway in Lithium-Ion Cells, 2018, J. Electrochem. Soc.165 (7) A1303-A1308
- [8] Tschirschwitz R.,
- [9] Wanhe K.N., Numerical Analysis of the Heat Transfer in Lithium Ion Battery Stacks, Masterarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2020
- [10] Amano K.O.A., Experimental Investigation on the Explosion Characteristics of Lithium-based (NMC) Pouch Batteries during Thermal Runaway, Masterarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2021