

# Entwicklung eines flexiblen Modells zur Simulation des Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von  
Niklas Weber, M. Sc.  
aus Bonn

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2025

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Wetzel





Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

*Im Büro wäscht ja nicht nur eine Hand die andere, da waschen sich komplette Kollegen gegenseitig.*

- Bernd Stromberg



# Danksagung

Im Folgenden möchte ich einigen Personen danken, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Den größten Anteil hat Herr Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl, der mir die Möglichkeit gegeben hat, die Arbeit unter seiner Betreuung durchzuführen. In meinen Jahren am MVM habe ich besonders seine vertrauensvolle Art der Betreuung zu schätzen gelernt, die einem gewisse Freiheiten gibt aber auch die nötige Hilfestellung. Ein Dank gebührt auch dem Team des AP1 im Projekt AgiloBat für den regelmäßigen fachlichen Austausch, der mich weiter gebracht hat. Besonders möchte ich die Zusammenarbeit mit Sebastian Schuhmann hervorheben. Durch seine experimentelle Arbeit hat er Vieles, was in dieser Arbeit zu lesen ist, überhaupt erst ermöglicht. Auch abseits davon war er stets eine große Unterstützung mit einem offenen Ohr für Probleme und Diskussionen. Fachlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben außerdem Tobias Rieger, Jan Schneider und Christian Michel, die ich bei ihren Abschlussarbeiten oder als HiWi betreuen durfte. Bei der Erstellung dieser schriftlichen Ausarbeitung haben mich durch Korrekturlesen Malte Hennig, Nikolai Erhardt, erneut Sebastian Schuhmann sowie meine Eltern Bernd Weber und Hildegard Breuer-Weber unterstützt. Ihnen gebührt dafür ein großer Dank. Wie viele Doktoranden vor mir verdanke auch ich Vieles dem Einsatz der Mitarbeiter\*innen des MVM, also der Verwaltung, dem Sekretariat, der IT, der PMT, den Technikern sowie den Werkstätten, auch wenn ich mit letzteren als Simulant naturgemäß nicht so viel zu tun hatte wie manch anderer Kollege. Ganz besonders möchte ich auch bei den vielen Kolleg\*innen bedanken, mit denen ich über die Jahre im MVM sein durfte. Die vielen guten Zeiten, die wir innerhalb und außerhalb des Arbeitsalltags hatten, werde ich so schnell nicht vergessen. Auch der Zusammenhalt und die Hilfsbereitschaft innerhalb der Arbeitsgruppe sind alles andere als selbstverständlich (siehe auch das vorangestellte Zitat).

Abschließend möchte ich den Freunden und Angehörigen danken, die mich außerhalb des Instituts über die Jahre hinweg bei der Promotion unterstützt haben, insbesondere meiner Familie, die mich überhaupt erst auf diesen Weg gebracht hat.



# Zusammenfassung

Lithium-Ionen-Batterien haben sich als eine der Schlüsseltechnologien für die Energiespeicherung etabliert. Insbesondere in Hinblick auf mobile Anwendungen fokussiert sich deren Entwicklung auf die Steigerung der Energiedichte auf Material-, Zell- und Systemebene. Mit erhöhter Energiedichte steigen allerdings auch die von den Batterien ausgehenden Sicherheitsrisiken. Mechanische, elektrische und thermische Fehlbelastungen können zu einem Thermal Runaway führen, bei dem durch unkontrollierte chemische Zersetzungsreaktionen in kurzer Zeit große Mengen an Wärme und Gas freigesetzt werden. Daraus ergibt sich für Batteriepacks die Notwendigkeit eines Sicherheitssystems, das einen Thermal Runaway verhindert oder dessen Folgen abmildert. Diese Arbeit widmet sich der Entwicklung eines flexiblen Simulationsmodells für den Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien, das der Optimierung eines solchen Sicherheitssystems dient.

Zur Entwicklung eines chemischen Modells sind zunächst die Identifikation der wichtigsten Zersetzungsreaktionen sowie die Parametrierung der Reaktionskinetiken nötig. Die ausschlaggebenden Reaktionen bezüglich der Wärme- und Gasfreisetzung beim Thermal Runaway sind die Reaktion des interkalierten Lithiums mit dem Lösungsmittel des Elektrolyten an der Anode sowie die Freisetzung von Sauerstoff durch Kristallumbildung und die daran anschließende partielle oder vollständige Oxidation des Lösungsmittels an der Kathode. Weitere Reaktionen, die den Verlauf des Thermal Runaway signifikant beeinflussen, umfassen die Bildung von Lithiumsalzen auf der Anodenoberfläche, die Zersetzung und die Verdampfung des Lösungsmittels des Elektrolyten sowie weitere Gasphasenreaktionen.

Zur Validierung der entwickelten Modelle auf Zellebene dienen Heizrampenversuche mit einzelnen Zellen verschiedener Kapazität. Bezüglich der Wärmefreisetzung erfolgt ein Vergleich der experimentellen und simulierten Temperaturkurven, insbesondere der Start- und Maximaltemperaturen des Thermal Runaway. Hinsichtlich der Maximaltemperaturen zeigen Experimente und Simulationen übereinstimmend eine steigende Tendenz mit ansteigender Zellkapazität. Die Starttemperaturen hingegen sind davon weitestgehend unabhängig. Die Validierung hinsichtlich der Gasfreisetzung erfolgt anhand von deren Gesamtmenge und der Volumenanteile der Hauptkomponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  sowie der kurzkettingen Kohlenwasserstoffe.

Aus weiteren Einzelzellensimulationen lassen sich Informationen zum Einfluss des inneren Aufbaus der Batteriezellen und der Versuchsbedingungen ableiten. Insbesondere ist damit das Thermal-Runaway-Verhalten verschiedener Zelltypen wie Hochenergie- und Hochleistungszellen zu untersuchen. Als wichtiger Einflussfaktor stellt sich außerdem die Elektrolytmenge heraus, da das Lösungsmittel an den zentralen Zersetzungsreaktionen beider Elektroden beteiligt ist.

Den nächsten Schritt in der Modellentwicklung stellt die Erweiterung auf Systeme mit mehreren Batteriezellen dar. Dabei ist ein verstärkter Fokus auf den Wärmetransport innerhalb und zwischen den Zellen nötig, da dieser für die Propagation des Thermal Runaway entscheidend ist. Vor allem die durch Zersetzungsreaktionen entstehenden Gase beeinflussen den Wärmetransport stark, da sie einen zusätzlichen thermischen Widerstand innerhalb der Batteriezellen bieten, was durch eine Erweiterung des thermischen Modells berücksichtigt wird. Anwendungstechnisch relevant ist außerdem, dass dieser thermische Widerstand und damit auch die Propagation des Thermal Runaway von der Anpresskraft, die von außen auf die Batteriezellen aufgebracht wird, abhängt.

Abschließend werden die entwickelten und validierten Modelle auf ein vollständiges Batteriesystem angewendet, um den Einfluss der Anordnung der Komponenten zu untersuchen und dadurch ein tieferes Verständnis hinsichtlich der Optimierung von Sicherheitssystemen von Batteriepacks zu erlangen. Der Fokus liegt dabei vor allem auf der Positionierung und der Dicke thermischer Barrieren, die zwischen den Zellen platziert werden, um die Propagation des Thermal Runaway zu verhindern oder zu verlangsamen. Auch hier ist eine detaillierte Betrachtung des Wärmetransports und der Wärmeakkumulation von entscheidender Bedeutung. Insgesamt zeigt sich, dass wenige dicke Barrieren einen effizienteren Schutz vor Propagation bieten als viele dünne. Außerdem erfolgt eine Untersuchung, wie sich verschiedene Kühlungen auf die Systemsicherheit auswirken. Es wird demonstriert, dass diese nur in Synergie mit thermischen Barrieren einen signifikanten Einfluss auf die Propagation des Thermal Runaway haben.

# Abstract

Lithium-ion batteries have become established as one of the key technologies for energy storage. Especially in view of mobile application their development focuses on the enhancement of the energy density on material, cell and system level. With increasing energy density, safety concerns related to the battery technology rise accordingly. Mechanical, electrical and thermal abuse potentially lead into a thermal runaway which causes the release of vast amounts of heat and gas in a short period of time due to uncontrolled chemical degradation reactions. For battery packs, this implies the necessity of a safety system that prevents thermal runaway or mitigates its consequences. This work attends to the development of a flexible simulation model of the thermal runaway of lithium-ion batteries which subserves the optimization of such a safety system.

The development of a chemical model starts with the identification of the most important degradation reactions as well as parameterization of their reaction kinetics. The crucial reactions regarding heat and gas generation are the reaction of intercalated lithium with electrolyte solvent on the anode side as well as liberation of oxygen due to structural changes of the cathode active material and the consequential partial and full oxidation of the solvent. Further reactions with significant impact on the process of thermal runaway include the formation of lithium salts on the anode surface, the degradation and evaporation of electrolyte solvent as well as further gas phase reactions.

The validation of the developed models on cell level is conducted based on heat ramp trials with single cells with varying capacity. Regarding heat release, experimental and simulated temperature curves are compared, especially the onset and maximum temperatures of thermal runaway. Concerning the maximum temperatures experiments and simulations concurrently show an increasing trend with rising cell capacity. The onset temperatures are however nearly independent thereof. The validation of gas generation is conducted on the basis of their total amount and the volume fractions of the main components  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$  as well as short-chain hydrocarbons.

Further single cell simulations gain insight on the influence of the inner build-up of the battery cells and the test conditions. This also allows the investigation on the thermal runaway behavior of different cell types such as high energy and high power cells. Further, the amount of electrolyte proves to be an important influencing factor since the solvent

takes part in the main degradation reactions of both electrodes.

The next step in model development is the enhancement on systems with multiple battery cells. This purpose requires an increased focus on the heat transfer within and between the cells since it is crucial for the propagation of thermal runaway. Especially gases evolving from degradation reactions impact the thermal transport significantly since they pose an additional thermal resistance within the battery cell. This is regarded by an enhancement of the thermal model. For application it is further relevant, that this thermal resistance and hence also the propagation of thermal runaway depend on the pressing force which is externally exerted on the battery cells.

Finally, the developed and validated models are applied on an entire battery system in order to investigate on the influence of the arrangement of the components. This allows a deeper understanding regarding the optimization of the battery pack's safety system. These investigations focus on the positioning and the thickness of thermal barriers which are placed between the battery cells in order to prevent or mitigate the propagation of thermal runaway. Again, a detailed consideration of thermal transport and heat accumulation is essential. Overall, it shows that few thick barriers pose a more efficient propagation protection than many thin barriers. Further, it is analyzed how different cooling systems affect the battery pack safety. It is demonstrated that cooling systems only meaningfully support the prevention of thermal runaway prevention when they are in synergy with thermal barriers.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung und Motivation . . . . .	1
1.2	Zielsetzung und Struktur der Arbeit . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Allgemeines zu Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	7
2.1.1	Funktionsweise und Aufbau . . . . .	7
2.1.2	Bestandteile und Materialien . . . . .	9
2.2	Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	13
2.2.1	Gefahrenpotential . . . . .	13
2.2.2	Initiierung . . . . .	14
2.2.3	Chemische Reaktionen während des Thermal Runaway . . . . .	15
2.2.4	Thermische Propagation . . . . .	22
2.2.5	Experimentelle Charakterisierung . . . . .	23
2.2.6	Modellierung . . . . .	27
2.3	Modul- und Pack-Design . . . . .	30
2.3.1	Allgemeiner Aufbau . . . . .	30
2.3.2	Kühlsysteme . . . . .	32
2.3.3	Schutzmaßnahmen vor Thermal Runaway und Propagation . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Modellentwicklung</b>	<b>37</b>
3.1	Modellierung der chemischen Zersetzungsreaktionen . . . . .	37
3.1.1	Auswahl der Reaktionen . . . . .	37
3.1.2	Reaktionskinetiken . . . . .	41
3.1.3	Bestimmung der kinetischen Parameter und Sensitivitätsanalyse . . . . .	43
3.2	Thermisches 3D-Modell . . . . .	48
3.2.1	Thermisches Batteriemodell . . . . .	48
3.2.2	Kühlsystem und sonstige Komponenten . . . . .	50
3.3	Modellierung der Batterieeigenschaften . . . . .	51
3.3.1	Berechnung der gemittelten Stoffdaten . . . . .	51

3.3.2	Einfluss entstehender Gase auf den thermischen Transport . . . . .	53
3.4	Implementierung der Modelle . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Simulation von Einzelzellenversuchen und Validierung</b>	<b>59</b>
4.1	Experimenteller Aufbau und dessen Darstellung in der Simulation . . . . .	60
4.1.1	Aufbau des Versuchsstands und Versuchsdurchführung . . . . .	60
4.1.2	Versuchsstand in der Simulation . . . . .	62
4.1.3	Getestete Batteriezellen . . . . .	63
4.2	Modellvalidierung durch Einzelzellenexperimente . . . . .	65
4.2.1	Experimentelle Beobachtungen . . . . .	65
4.2.2	Temperaturverlauf . . . . .	68
4.2.3	Gasfreisetzung . . . . .	72
4.3	Simulationsstudie zu den Einflussfaktoren auf den Thermal Runaway einzelner Zellen . . . . .	75
4.3.1	Einfluss der Heizrate . . . . .	76
4.3.2	Einfluss der Elektrolytmenge . . . . .	77
4.3.3	Thermal Runaway bei verschiedenen Zelltypen . . . . .	80
4.4	Fazit: Simulation von Einzelzellenversuchen . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Simulation von Zweizellenversuchen und Validierung</b>	<b>85</b>
5.1	Experimenteller Aufbau und dessen Darstellung in der Simulation . . . . .	85
5.2	Modellvalidierung durch Zweizellenexperimente . . . . .	88
5.2.1	Versuche mit verschiedenen thermischen Barrieren . . . . .	88
5.2.2	Tests unter erhöhter Anpresskraft . . . . .	94
5.2.3	Gaszusammensetzung bei Zweizellenversuchen . . . . .	97
5.3	Fazit: Simulation von Zweizellenversuchen . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Anwendung der validierten Modelle auf vollständige Batteriesysteme</b>	<b>101</b>
6.1	Simulationsaufbau . . . . .	101
6.2	Ergebnisse der Batteriepacksimulationen . . . . .	103
6.2.1	Positionierung und Dicke der thermischen Barrieren . . . . .	103
6.2.2	Synergieeffekte von Sicherheits- und Kühlsystem . . . . .	107
6.2.3	Einfluss des Anpressdrucks auf die thermische Propagation . . . . .	111
6.2.4	Thermische Propagation bei verschiedenen Zelltypen . . . . .	113
6.3	Fazit: Simulation vollständiger Batteriesysteme . . . . .	114
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
	<b>Anhang</b>	<b>123</b>



Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	125
Literaturverzeichnis	129



# Kapitel 1

## Motivation und Zielsetzung

### 1.1 Einleitung und Motivation

Lithium-Ionen-Batterien lassen sich heutzutage in vielfältigen Einsatzgebieten finden. Dazu gehören unter anderem die mobile Unterhaltungselektronik, z.B. Smartphones, Tablets und Laptops, elektrische Werkzeuge und Spielzeuge sowie medizinische Anwendungen [1]. Durch den Wandel hin zu klimaneutralen Energiequellen finden sie außerdem als stationäre Energiespeicher und in der E-Mobilität wachsende Einsatzfelder [2].

Wie an der Vielzahl an Anwendungsgebieten zu erkennen ist, haben sich Lithium-Ionen-Batterien bereits als eine der Schlüsseltechnologien für die Energiespeicherung etabliert. Dennoch sind der technologische Fortschritt und das Wachstum des Marktes in diesem Bereich weiterhin rasant [3, 4]. Der Fortschritt erstreckt sich von den Materialien über das Design der Batteriezellen und der Batteriepacks bis hin zu den Produktions- und Recyclingprozessen. Ein Fokus dieser Entwicklungen ist die Erhöhung der volumetrischen und gravimetrischen Energiedichte der Batteriezellen. Diese erfolgt in erster Linie über die Entwicklung neuartiger Aktivmaterialien, aber auch über innere Design-Parameter wie die Schichtdicke und die Porosität der Elektroden [5, 6].

Mit steigender Energiedichte gewinnen allerdings auch Sicherheitsaspekte verstärkt an Bedeutung [5]. Unfälle im Zusammenhang mit Lithium-Ionen-Batterien werden in aller Regel durch eine thermische, mechanische oder elektrische Fehlbelastung verursacht, die einen Thermal Runaway auslöst [7]. Vereinfacht gesagt handelt es sich dabei um die unkontrollierte Freisetzung der in der Batterie gespeicherten Energie, was auch erklärt, warum eine höhere Energiedichte das Risiko zu schwerwiegenderen Unfällen birgt [8]. Folgen des Thermal Runaway sind die massive Freisetzung von Wärme sowie von toxischen Gasen und Partikeln innerhalb der Batterien. Daraus resultiert die mechanische Beschädigung des Gehäuses und weiterer Komponenten des Batteriesystems, die den entstehenden Drücken und Temperaturen nicht standhalten können [7]. Daher schreitet mit der Entwicklung der

Lithium-Ionen-Batterien auch die der Sicherheitskonzepte voran, die den Thermal Runaway verhindern oder zumindest die Folgen abmildern sollen. Insbesondere steht dabei im Fokus, zu unterbinden, dass der Thermal Runaway in einer Batteriezelle einen weiteren in der Nachbarzelle auslöst. Dazu werden etwa thermische Isolationen zwischen den Zellen verbaut, die die Wärmeübertragung minimieren [9]. Auch die Abführung der entstehenden heißen Gase spielt eine wichtige Rolle [10].

Aus der großen Bandbreite an Anwendungen von Lithium-Ionen-Batterien ergeben sich auch verschiedenste Voraussetzungen für die Auslegung des Sicherheitssystems - alleine schon aus regulatorischer Sicht [11]. So sind beispielsweise gesetzliche Vorschriften für die Luftfahrt wesentlich strenger als für stationäre Energiespeicher. Zusätzlich müssen auch anwendungsspezifische, thermische oder mechanische Belastungen beim Design berücksichtigt werden. Die Anforderungen an die Sicherheitsmaßnahmen hängen außerdem stark von der Größe und dem Aufbau des Batteriesystems sowie von der Art der verwendeten Batteriezellen und der Peripheriekomponenten ab. Sie sind daher höchst individuell, was eine systemspezifische Auswahl und Dimensionierung der Sicherheitskomponenten notwendig macht. Die Optimierung des Sicherheitssystems dient dabei nicht nur der Prävention von Unfällen. Ein weiteres Ziel ist es, durch möglichst effizienten Einsatz der Sicherheitskomponenten, die dafür nötige Masse und Volumen zu minimieren und somit die Energiedichte auf Systemebene zu steigern [12, 13].

Wegen des mit den experimentellen Untersuchungen verbundenen Aufwands ist eine modell- und simulationsbasierte Optimierung des Sicherheitssystems zweckmäßig. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn eine rasche Risikoevaluierung eines Batteriepacks erforderlich ist und sich die Anforderungen daran ändern können. Diese Arbeit ist im Rahmen des Projektes AgiloBat entstanden, das eine flexible Entwicklung und Fertigung von Batteriezellen und -systemen anstrebt [14]. In diesem Kontext ist das im Folgenden entwickelte Simulationsmodell zur Dimensionierung von Sicherheitsmaßnahmen ein Teil eines Entwicklungstools für die gesamte Auslegung eines Batteriesystems. Dieses umfasst neben der Sicherheitsbetrachtung eine optimierte Bauraumnutzung, die elektrische Auslegung der einzelnen Zellen sowie deren Verschaltung und das Design des Kühlsystems. Die Komplexität des gesamten Auslegungsprozesses unterstreicht erneut die Notwendigkeit eines möglichst anpassungsfähigen Simulationstools, das auf den Input aus vorhergehenden Entwicklungsschritten reagieren kann.

Bestrebungen, die Vorgänge beim Thermal Runaway zu modellieren und zu simulieren, gibt es etwa seit der Jahrtausendwende. Hierzu haben Richard, MacNeil und Dahn die Wärmefreisetzung verschiedener Batteriebestandteile bei erhöhten Temperaturen, wie sie beim Thermal Runaway auftreten, in einem Kalorimeter untersucht [15, 16, 17, 18]. Daraus leiteten sie Modellgleichungen für die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktionen ab. Hatchard et al. nutzten diese Modellgleichungen, um das thermische Verhalten einer Bat-

terie, die im Ofen erhitzt wird, zu simulieren [19]. Aufbauend darauf haben seitdem einige Autoren diese Modelle entweder erweitert oder nach ähnlichem Vorgehen eigene Modelle für andere Batteriematerialien entwickelt. So haben z.B. Shurtz et al. das Modell zur Anodenzerersetzung auf einen größeren Temperaturbereich ausgedehnt und um eine detaillierte Betrachtung der Oberflächenabhängigkeit erweitert [20, 21]. Ren et al. sowie Kriston et al. haben ebenfalls anhand kalorimetrischer Experimente Modellgleichungen für die Zersetzungsreaktionen modernerer Kathoden entwickelt [22, 23].

Bisher fokussieren sich die Modelle zur Beschreibung des Thermal Runaway hauptsächlich auf die Berechnung der Wärmefreisetzung nach empirisch gefundenen Gleichungen und vernachlässigen die detaillierte Betrachtung der ablaufenden chemischen Reaktionen. Die Einbindung konkreter chemischer Reaktionen in das Modell bringt jedoch zwei große Vorteile mit sich. Erstens erhöht sich durch das tiefere Verständnis der Thermal-Runaway-Prozesse die Übertragbarkeit der Modelle auf andere Systeme und damit deren Flexibilität. Zweitens erlaubt dies zusätzlich zur Wärmefreisetzung eine Vorhersage der Menge und Zusammensetzung der bei Thermal Runaway erzeugten Gase. Auf Basis dessen ist im folgenden Kapitel die konkrete Zielsetzung dieser Arbeit aufgezeigt, die die Entwicklung der Modelle sowie deren Anwendung umfasst.

## 1.2 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Grundsätzlich erfolgt die Entwicklung des numerischen Tools anhand von drei Schritten, die verschiedene Skalen von Zell- bis Systemebene abdecken. So sind die angesprochenen Vorteile, die durch die Einbindung eines chemischen Reaktionsnetzwerks entstehen, sowohl für flexible Einzelzellenmodelle als auch für die Auslegung eines gesamten Sicherheitssystems nutzbar. Die Struktur der Modellentwicklung und damit auch dieser Arbeit ist daher wie folgt:

1. Entwicklung eines Simulationsmodells für einzelne Batteriezellen sowie dessen Validierung
2. Erweiterung des Modells auf Konstellationen mit mehreren Batteriezellen
3. Anwendung des Modells zur Simulation vollständiger Batteriesysteme

Aus dem im vorherigen Kapitel genannten Einsatzgebiet des entwickelten Simulationsmodells ergeben sich einige Anforderungen, die gleichzeitig auch Teilziele dieser Arbeit darstellen und im Rahmen dieser drei Schritte erfüllt werden. Die Grundlagen dafür sind in Kapitel 2 erläutert. Hier wird zunächst in Kapitel 2.1 eine Zusammenfassung des allgemeinen Aufbaus sowie die typischerweise verwendeten Materialien, die beim Thermal Runaway Gegenstand der Zersetzungsreaktionen sind, gegeben. Anschließend erfolgt in

Kapitel 2.2 ein Überblick über die Vorgänge beim Thermal Runaway, von den möglichen Auslösern über die detaillierten Zersetzungsreaktionen bis zu den Folgen. Außerdem werden bisher entwickelte Literaturmodelle betrachtet. Kapitel 2.3 enthält schließlich eine Übersicht über den Stand der Technik beim Design von Batteriesystemen inklusive der Kühlsysteme und Sicherheitsmaßnahmen. Im Folgenden werden die Teilziele dieser Arbeit sowie die Erfüllung dieser in den Kapiteln 3 bis 6 beschrieben.

### **Vorhersage der Freisetzung von Wärme und Gas beim Thermal Runaway**

Die Hauptgefahrenquellen beim Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien sind die Generierung von großen Mengen an Wärme und Gas in kurzer Zeit. Die Grundlage eines numerischen Tools zur Sicherheitsbetrachtung von Batterien ist daher, ebendies präzise vorhersagen zu können. Die Basis dafür bietet das in Kapitel 3.1 vorgestellte chemische Modell, das die wichtigsten Zersetzungsreaktionen der verschiedenen Batteriebestandteile zusammenfasst. Die Evaluierung der Wichtigkeit der einzelnen Reaktionen erfolgt daher anhand von deren Beitrag zur Wärme- und Gasproduktion. Zur Betrachtung der Wärmeentwicklung ist außerdem ein thermisches Simulationsmodell nötig, das in Kapitel 3.2 beschrieben ist. Die Validierung der kombinierten Modelle erfolgt in den Kapiteln 4 und 5 anhand der experimentellen Untersuchung einzelner Batteriezellen im Thermal Runaway.

### **Anwendbarkeit auf Systeme mit mehreren Batteriezellen**

Für die Modellierung eines Thermal Runaway in Systemen mit mehreren Zellen ist die Betrachtung des Wärmetransports, sowohl zwischen den als auch innerhalb der Batteriezellen, von besonderer Bedeutung. In Kapitel 3.3.2 wird daher ein Modell entwickelt, das den Einfluss der entstehenden Gase auf den thermischen Transport abbildet. Dieses wird in den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 mithilfe von Experimenten mit zwei Batteriezellen validiert. Außerdem erfolgen in diesen Kapiteln numerische Untersuchungen zum Effekt von thermischen Isolationen auf die Wärmeübertragung zwischen zwei Zellen, die ebenfalls validiert sind. Zur Anwendung auf vollständige Batteriesysteme ist außerdem die Einbindung von Kühlsystemen in das Simulationsmodell nötig. Ein solches Modell wird in Kapitel 3.2.2 gezeigt und in Kapitel 6.2.2 angewendet.

### **Anpassbarkeit an verschiedene Zellformate und Zelltypen**

Um das erarbeitete Simulationstool in einer flexiblen Batterieentwicklung einsetzen zu können, ist es nötig, dass es für ein möglichst breites Spektrum an Batteriesystemen anwendbar ist. Das betrifft sowohl das Format und den inneren Aufbau einzelner Zellen als auch den Aufbau des gesamten Batteriesystems. Um die Formatflexibilität der Simulationsmodelle zu gewährleisten ist, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, ein thermisches 3D-Modell

notwendig. In Kapitel 3.3.1 ist außerdem erläutert, wie innere Aufbauparameter der Zellen wie die Porosität, die Anzahl und die Dicke der Schichten in das chemische und das thermische Batteriemodell einfließen, was in den Kapiteln 4.3.3 und 6.2.4 Anwendung findet. In Kapitel 6 ist außerdem die Flexibilität der Modelle hinsichtlich des Aufbaus und der Form eines vollständigen Batteriesystems sowie der Auswahl des Kühlsystems demonstriert.

### **Ableitung von allgemeinen Erkenntnissen und Handlungsempfehlungen zum Design von Sicherheitssystemen**

Neben der Entwicklung der Modelle ist ein weiteres Teilziel, diese zum Erkenntnisgewinn zu nutzen. Dies bezieht sich sowohl auf Prozesse und Phänomene während des Thermal Runaway innerhalb der Batteriezellen als auch auf anwendungsorientierte Leitlinien für die Auslegung von Sicherheitskomponenten. Kapitel 4.3 zeigt den bisher kaum erforschten Einfluss innerer Designparameter der Batterien auf das Thermal-Runaway-Verhalten. Dazu gehören Porosität und Schichtdicke der Elektroden sowie die Elektrolytmenge. In Kapitel 5 werden thermische Transportphänomene untersucht, die durch die Gaserzeugung beim Thermal Runaway und die von außen auf die Batteriezellen aufgebrachten Kräfte verursacht werden. Schließlich werden in Kapitel 6 allgemeine Handlungsempfehlungen für Batteriepack-Designer entwickelt, z.B. hinsichtlich der Menge, Dimension und Positionierung thermischer Isolationen.





# Kapitel 2

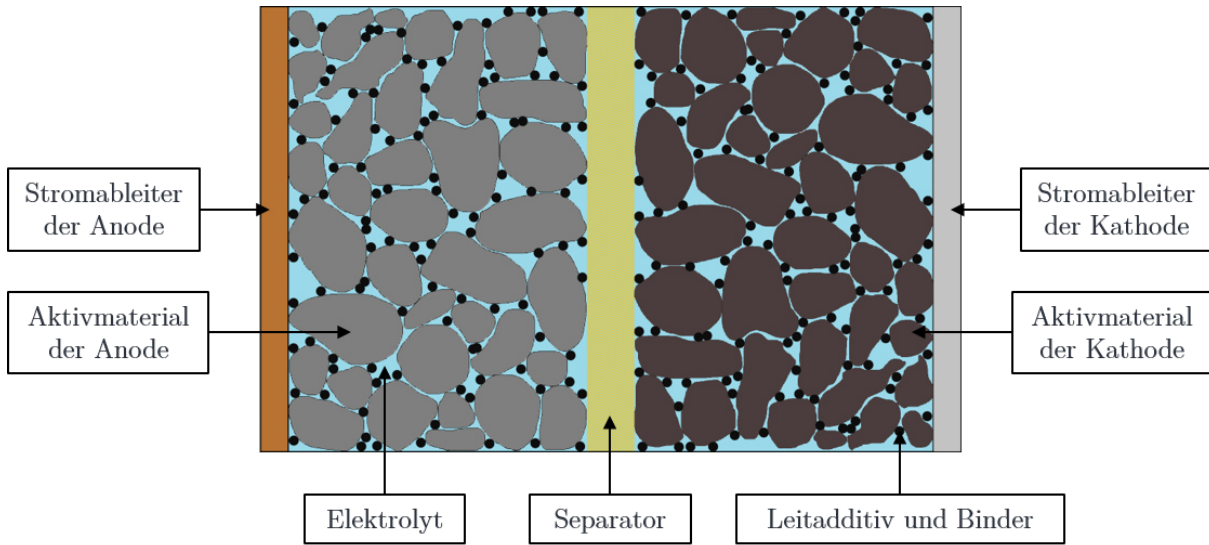
## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Allgemeines zu Lithium-Ionen-Batterien

Um die Mechanismen, die beim Thermal Runaway eine Rolle spielen, darzustellen, ist es unerlässlich, zunächst einige allgemeine Punkte zur Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien zu beleuchten. Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit sekundären Lithium-Ionen-Batterien, also solchen, die durch Anlegen einer Ladespannung wieder aufgeladen werden können. Im Folgenden wird zunächst auf die elektrochemischen Vorgänge in der Batteriezelle sowie deren Aufbau eingegangen. Letzteres betrifft sowohl die äußere Form der Batterien als auch deren innere Struktur. Anschließend folgt ein Überblick darüber, welche Materialien in modernen Lithium-Ionen-Batterien verwendet werden, da diese während des Thermal Runaway Gegenstand der Zersetzungsreaktionen sind.

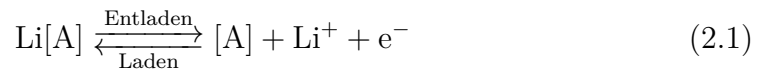
#### 2.1.1 Funktionsweise und Aufbau

Wie alle elektrochemischen Zellen bestehen Lithium-Ionen-Batterien grundsätzlich aus zwei Elektroden, einer positiven (Kathode) und einer negativen (Anode), und einem ionenleitenden Elektrolyten. Es hat sich etabliert, dass die positive Elektrode als Kathode bezeichnet wird und die negative als Anode, obwohl dies streng genommen nur während des Entladevorgangs zutrifft. Zusätzlich ist ein Separator enthalten, der für die räumliche Trennung zwischen den Elektroden sorgt [24]. In den kommerziell verfügbaren, sekundären Lithium-Ionen-Batterien bestehen die Elektroden aus porösen Schichten von Aktivmaterial, in deren Struktur Lithium interkalieren und deinterkalieren kann. Diese Schichten sind auf Metallfolien aufgebracht, die einerseits die mechanische Stabilität unterstützen und andererseits als Stromableiter fungieren [25]. Häufig werden die Metallfolien beidseitig mit Elektrodenmaterial beschichtet. Eine schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle ist in Abbildung 2.1 zu sehen.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle.

Die positive und die negative Elektrode weisen eine elektrochemische Potentialdifferenz auf, wodurch beim Laden der Batterie elektrische Energie gebunden und beim Entladen freigesetzt wird. Beim Entladevorgang deinterkaliert Lithium aus der Anode, wobei ein Lithium-Ion in Lösung geht. Auf der Kathodenseite wird ein Lithium-Ion reduziert; dieses lagert sich als elementares Lithium in die Kathodenstruktur ein. Das an den Reaktionen beteiligte Elektron wird über einen elektrischen Verbraucher außerhalb der Batterie von der Anode zur Kathode geleitet. Beim Ladevorgang laufen die Prozesse in umgekehrter Richtung ab. Dies ist in den Reaktionsgleichungen 2.1 und 2.2 dargestellt [25].



Die Gleichungen sind allgemein gefasst, [A] und [K] repräsentieren das jeweilige Interkalmationsmaterial von Anode und Kathode. Der Separator, der zwischen den beiden Elektroden liegt, ist ebenfalls eine poröse Schicht, die mit dem flüssigen Elektrolyten getränkt ist, um so die Ionenleitfähigkeit sicherzustellen [26].

Um die Transportwege für Ionen und Elektronen möglichst kurz zu halten, liegt die Dicke der einzelnen Elektroden- und Separatorschichten im Mikrometerbereich. Um dennoch die angestrebte Gesamtkapazität zu erreichen, wird dieser geschichtete Aufbau für die Produktion der gesamten Batterie entweder mehrfach aufeinander gestapelt oder zu einer Rolle aufgewickelt, abhängig von der äußeren Geometrie der Batterie. Man unterscheidet drei gängige äußere Bauformen: zylindrische, prismatische und Pouch-Zellen. Für zylindrische Zellen werden die Schichten gewickelt und ein festes, zylinderförmiges Gehäuse

verbaut. Bei prismatischen und Pouch-Zellen werden die Schichten gestapelt, sodass sich ein quaderförmiger Aufbau ergibt. Prismatische Zellen haben wie zylindrische Zellen ein festes Gehäuse, während Pouch-Zellen von einer dünnen flexiblen Folie umgeben sind [27]. Dies hat Vorteile hinsichtlich des Gewichts der Zelle und damit der Energiedichte; außerdem erleichtert es eine flexiblere Fertigung. Nachteilig ist allerdings die mangelnde mechanische Stabilität der Pouchfolien.

Die genaue Dicke der Elektroden-schichten ist abhängig von den elektrischen Anforderungen an die Batterie. Für eine möglichst hohe Energiedichte (Hochenergiezellen) werden dickere Elektroden-schichten von bis zu 320  $\mu\text{m}$  eingesetzt [28]. Dadurch wird der Anteil an inerten Separatoren und Stromableitern reduziert und ein höherer Anteil an Aktivmaterial erreicht. Soll hingegen eine möglichst hohe Leistungsdichte (Hochleistungszellen) erzielt werden, so liegt die Elektrodendicke im Bereich von 30 bis 45  $\mu\text{m}$  [29]. Die kürzeren Wege sorgen dafür, dass die Transportwiderstände auch bei hohen Lade- und Entladeströmen nicht unverhältnismäßig hoch werden [30]. Die Schichtdicke des Separators liegt unabhängig vom Zelltyp bei 25  $\mu\text{m}$  oder niedriger, die der Stromableiter im Bereich von 10 bis 20  $\mu\text{m}$  [31]. Auch die Porosität der Elektroden-schichten unterscheidet sich zwischen Hochenergie- und Hochleistungszellen. Eine niedrigere Porosität erhöht den Volumenanteil an Aktivmaterial und damit die Energiedichte, wirkt sich aber wegen des geringeren Volumenanteils an Elektrolyt sowie steigender Tortuosität negativ auf den Ionentransport aus [30, 32]. Bei Hochleistungszellen liegt die Porosität bei bis zu 45 % [30]; für Hochenergie-Anwendungen können die Elektroden auf eine Porosität von 20 % (Anoden) bzw. 25 % (Kathoden) verdichtet [33] werden. Des Weiteren ist in der Regel die Partikelgröße bei Hochleistungszellen geringer als bei Hochenergiezellen, um eine möglichst hohe reaktive Aktivmaterialoberfläche und kurze intrapartikuläre Diffusionswege zu erzielen [34].

Bei der Dimensionierung der Elektroden-schichten ist außerdem zu beachten, dass die negative und die positive Elektrode in etwa die gleiche Kapazität haben sollten, um die Masse an überflüssigem Material zu minimieren. Es ist allerdings ratsam, dass die Anode eine etwas höhere Kapazität als die Kathode aufweist, um Ablagerungen von elementarem Lithium beim Laden zu vermeiden [35].

## 2.1.2 Bestandteile und Materialien

Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, sind die Hauptbestandteile von Lithium-Ionen-Batterien die positive und die negative Elektrode (Kathode und Anode), die dazugehörigen Stromableiter, der Separator und der Elektrolyt. Die beiden Elektroden müssen jeweils in der Lage sein, Lithium-Atome in ihre Struktur aufzunehmen. Darüber hinaus ist eine möglichst hohe Differenz des elektrochemischen Potentials zwischen Anode und Kathode erstrebenswert, um die energetische Speicherdichte zu maximieren.

Für die negative Elektrode hat sich Graphit weitestgehend als Aktivmaterial durchgesetzt.

Graphit zeichnet sich durch eine theoretische spezifische Kapazität von  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  und eine relativ geringe Volumenausdehnung bei der Lithium-Interkalation von um die 10 % aus [36]. Darüber hinaus ist es ein kostengünstiges Material mit hoher Verfügbarkeit. Das Potential gegenüber einer Lithium-Metall-Referenzelektrode liegt bei 0,05 V bis 0,25 V [37]. Es ist eine notwendige Eigenschaft von Anodenaktivmaterialien, dass diese Potentialdifferenz positiv ist, um Ablagerungen von elementarem Lithium zu vermeiden, da dies zu Kapazitätsverlust und Sicherheitsrisiken durch Dendritenbildung führen kann. Je höher das Potential ist, desto weniger anfällig ist die Anode für Lithium-Ablagerungen [38]; jedoch sinkt auch die Energiedichte mit steigendem Potential. Neben Graphit hat sich auch Lithiumtitanat ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) als Anodenaktivmaterial in kommerziell verfügbaren Lithium-Ionen-Batterien bewährt. Gegenüber Graphit bietet es Vorteile in den Kategorien Sicherheit und Zyklenstabilität. Die Energiedichte fällt aufgrund des hohen Potentials von 1,55 V gegenüber der Lithium-Metall-Elektrode und der geringen spezifischen Kapazität von etwa  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  allerdings deutlich niedriger aus [39]. Daher ist es eher für stationäre Anwendungen eine interessante Alternative.

In den vergangenen Jahren hat Silicium als Anodenaktivmaterial an Bedeutung gewonnen, da es sich im Vergleich zu Graphit durch eine höhere Energiedichte auszeichnet. Die theoretische spezifische Kapazität liegt mit  $3579 \text{ mAh g}^{-1}$  erheblich höher als bei Graphit [40]. Problematisch bleibt allerdings die hohe Volumenausdehnung von Silicium von etwa 300 %, was durch die daraus entstehenden mechanischen Belastungen zu einer geringen Zyklenstabilität der Anoden führt [40, 41]. Aus diesem Grund wird Silicium in aller Regel nicht eigenständig als Anodenaktivmaterial genutzt, sondern mit Graphit gemischt als Verbundanode verwendet [42]. Aktuell stehen auch Lithium-Metall-Anoden vermehrt im Fokus der Forschung. Statt interkaliert innerhalb eines Wirtsgitters liegt das Lithium in metallischer Form vor, wodurch die Energiedichte enorm gesteigert wird. Wegen des Fehlens eines anodenseitigen Interkalationsmaterials werden solche Lithium-Ionen-Batterien irreführenderweise häufig als „anodenfrei“ (oder engl.: „anode-free“) bezeichnet [43, 44]. Jedoch sorgt die hohe Reaktivität von elementarem Lithium mit gängigen Elektrolyten für Sicherheitsbedenken und eine geringe Zyklenstabilität. Diese Problem sind zu lösen, etwa durch die Entwicklung passenderer Elektrolyten für diesen Batterietyp, bevor ein breiter kommerzieller Einsatz denkbar ist [44, 45].

Kathodenseitig werden als Aktivmaterial beinahe ausschließlich Metalloxide und -phosphate verwendet. Besonders verbreitet sind Metalloxide der Form  $\text{LiMO}_2$ , die eine geschichtete Kristallstruktur aufweisen, wobei M die Übergangsmetalle repräsentiert. Die zwei wichtigsten Vertreter dieser Klasse sind Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide ( $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ , NMC) und Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxide ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , NCA). Letzteres hat eine spezifische Kapazität von etwa  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  [46]. Während sich bei NCA die angegebene Zusammensetzung weitgehend

durchgesetzt hat, sind bei NMC verschiedene Verhältnisse der drei Übergangsmetalle zu finden. Beginnend bei gleichen molaren Anteilen ( $\text{NMC111}$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) ging in die Entwicklung in den vergangenen Jahren immer mehr in Richtung höherer Nickelanteile, da so eine höhere Energiedichte zu realisieren ist. Mittlerweile sind vor allem  $\text{NMC622}$  ( $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ) und  $\text{NMC811}$  ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ) Stand der Technik. Die spezifischen Kapazitäten der drei Varianten liegen in etwa bei  $160 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $\text{NMC111}$ ),  $185 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $\text{NMC622}$ ) und  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $\text{NMC811}$ ) [46, 47]. Die mit dem Nickelanteil steigende Energiedichte hat allerdings den Preis einer verringerten thermischen Stabilität [47]. Sowohl bei NCA als auch bei den nickelreichen NMC-Varianten sind die hohe Energie- und Leistungsdichte als Vorteile zu nennen [24]. Problematisch ist allerdings die mögliche Sauerstofffreisetzung unter Fehlbelastung, die zu Sicherheitsrisiken führt [47]. Ein sicherheitstechnischer Vergleich der verschiedenen Kathodenmaterialien erfolgt in Kapitel 2.2.3. Der kommerziell bedeutsamste Vertreter der Metallphosphate ist Lithium-Eisenphosphat ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP). LFP erreicht zwar mit einer spezifischen Kapazität von etwa  $160 \text{ mAh g}^{-1}$  nicht die Energiedichte der geschichteten Metalloxide, zeichnet sich aber durch eine hohe thermische Stabilität und Zyklenstabilität sowie die gute Verfügbarkeit der benötigten Rohstoffe aus. Ein weiterer Nachteil ist allerdings die geringe elektrische Leitfähigkeit von LFP [38, 48].

Neben dem Aktivmaterial enthalten die Elektroden Binder, die die mechanische Stabilität der porösen Schichten gewährleisten, und Leitadditive, die die elektrische Leitfähigkeit verbessern und damit den Innenwiderstand der Batteriezelle verringern. Die Bindermaterialien müssen sich bei der Elektrodenherstellung im Prozesslösungsmittel lösen, dürfen sich aber in der fertigen Batterie nicht im Lösungsmittel des Elektrolyten lösen. Die Auswahl des Binders geht daher stets mit der Auswahl des Prozesslösungsmittels einher [33]. Bei der Trocknung der Elektroden bilden sie polymere Strukturen aus, die die Aktivmaterialpartikeln miteinander und mit dem Stromableiter verbinden. Bei der Anodenherstellung wird Wasser als Lösungsmittel verwendet, weswegen wasserlösliche Binder wie Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) gängig sind [49]. Für die Prozessierung der Kathode wird wegen der Reaktivität der Kathodenaktivmaterialien mit Wasser meist ein organisches Lösungsmittel verwendet, üblicherweise N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Der darin lösliche, fluorhaltige Binder Polyvinylidenfluorid (PVDF) hat sich für die Kathode als Stand der Technik durchgesetzt [33]. Leitadditive bestehen in aller Regel aus Leitruß-Nanopartikeln.

Als Stromableiter bieten sich aufgrund der benötigten hohen elektrischen Leitfähigkeit und ihrer mechanischen Stabilität Metalle an. Neben der Wirtschaftlichkeit müssen diese als weitere Voraussetzung chemische und elektrochemische Stabilität gegenüber den anderen Batteriebestandteilen aufweisen. Anhand dieser Aspekte haben sich für die Anode Kupfer und für die Kathode Aluminium als Stromableiter etabliert [50].

Der Separator einer Lithium-Ionen-Batterie hat die Aufgabe, eine räumliche Trennung der beiden Elektroden herzustellen, aber den Transport von  $\text{Li}^+$ -Ionen zu ermöglichen; gleichzeitig muss er aber auch eine möglichst niedrige elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um einen internen Kurzschluss zu vermeiden. Kommerziell kommen vor allem poröse, polymere Membranen aus Polyethylen (PE) und/oder Polypropylen (PP) zum Einsatz [51]. Diese sind häufig keramisch beschichtet, etwa mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$ , um die mechanische und thermische Stabilität zu verbessern und damit bei verschiedenen Belastungen vor einem inneren Kurzschluss zu schützen [26].

Der poröse Separator ist mit einem flüssigen Elektrolyten getränkt, der die Ionenleitfähigkeit gewährleistet. Dieser besteht aus zwei Hauptkomponenten, dem Leitsalz und dem Lösungsmittel. Das Leitsalz muss sich möglichst komplett im gewählten Lösungsmittel lösen, eine hohe Ionenmobilität ermöglichen und sich chemisch inert gegenüber allen anderen Batteriekomponenten verhalten. Unter diesen Voraussetzungen hat sich Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) durchgesetzt und ist in praktisch jeder kommerziell verfügbaren Lithium-Ionen-Batterie enthalten. Gegenüber anderen getesteten Kandidaten wie Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ), Lithiumhexafluoroarsenat ( $\text{LiAsF}_6$ ), Lithiumbis(fluorosulfonyl)imid ( $\text{LiFSI}$ ) oder Lithiumbis(oxalato)borat ( $\text{LiBOB}$ ) weist es zwar keine besonders herausstechende Eigenschaft auf, erfüllt die genannten Anforderungen aber im Gesamtpaket am besten [52].

Das Lösungsmittel hat, neben der schon genannten Löslichkeit des Leitsalzes, eine niedrige Viskosität zur verbesserten Ionenbeweglichkeit sowie ebenfalls chemische Inertanz gegenüber anderen Zellbestandteilen als Voraussetzung [52]. Insbesondere letztere bewirkt aufgrund der stark reduzierenden Anoden und der stark oxidierenden Kathoden eine große Einschränkung bei der Auswahl. Da bisher kein einzelnes Lösungsmittel gefunden wurde, das alle Anforderungen zur Genüge erfüllt, werden Mischungen des zyklischen, organischen Ethylencarbonat (EC) mit azyklischen, organischen Carbonaten wie Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) verwendet [53]. EC weist dabei eine hohe dielektrische Permittivität auf und verbessert damit die Löslichkeit des Leitsalzes. Als Nachteile sind jedoch die relativ hohe Viskosität sowie der Schmelzpunkt von  $36,4^\circ\text{C}$  zu nennen. Die Beimischung der niederviskosen DMC, DEC und EMC sorgt dafür, dass der Elektrolyt im üblichen Betriebsbereich von  $-30$  bis  $60^\circ\text{C}$  flüssig ist und senkt außerdem die Viskosität [52].

Die als Lösungsmittel verwendeten organischen Carbonate sind allerdings nicht chemisch stabil gegenüber dem Reduktionspotential der Anode. Sie reagieren daher bei der Formierung, dem ersten Aufladen der Batterie nach Zellbau, an der Anodenoberfläche mit Lithium zu einer Schicht von organischen und anorganischen Lithiumsalzen. Diese wird „Solid Electrolyte Interphase“ (SEI, deutsch etwa: „Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase“) genannt [54]. Zu den organischen Bestandteilen der SEI gehören Lithiummethylenedicarbo-

nat (LEDC,  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ ), Lithiumalkylcarbonate ( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ) und Lithiumalkylether ( $\text{ROLi}$ ). Die anorganischen Salze sind vor allem Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), Lithiumfluorid ( $\text{LiF}$ ) und Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) [55, 56].

Die SEI, die eigentlich selber ein Produkt von Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten ist, bildet für den weiteren Betrieb der Batterie eine Schutzschicht gegen die Zersetzung des Lösungsmittels. Es ist daher für die Zyklenstabilität unerlässlich, dass eine stabile SEI gebildet wird, insbesondere in Hinblick auf die Volumenänderung des Aktivmaterials bei Lade- und Entladevorgängen. Des Weiteren muss die SEI aber auch für den Transport von Lithium-Ionen durchlässig sein, um die elektrische Performance der Batterie nicht zu beeinträchtigen [54]. Zur Verbesserung der Eigenschaften der SEI werden dem Elektrolyten Additive hinzugefügt, die auch SEI-Bildner genannt werden. Gängige SEI-Bildner sind Vinylencarbonat (VC), Vinylethylencarbonat (VEC) und Fluorethylencarbonat (FEC), wobei VC am verbreitetsten ist [57, 58]. Dieses wird ebenfalls bei der Formierung reduziert, bildet dabei aber eine polymere Schicht, die wesentlich gleichmäßiger und stabiler ist [59, 60]. Auch auf der Kathodenseite bildet sich eine Oberflächenschicht durch die Oxidation des Elektrolyten, diese hat allerdings weder in Bezug auf die Performance der Batterie noch in Hinblick auf den Thermal Runaway die Bedeutung der SEI [55].

## 2.2 Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien

Dieses Kapitel beleuchtet die Prozesse, die mit dem Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien zusammen hängen. Zunächst werden die Gefahren, die von einem Thermal Runaway ausgehen, sowie die Umstände, die dazu führen, beschrieben. Die detaillierte Beschreibung der Zersetzungsreaktionen bildet anschließend die Basis für die chemische Modellierung. Des Weiteren wird das Phänomen der Propagation des Thermal Runaway durch Wärmeübertragung betrachtet. Schließlich erfolgt eine Zusammenfassung der experimentellen Charakterisierungsmethoden, die für die Thermal-Runaway-Modellierung eine Rolle spielen, und ein Literaturüberblick über bereits verfügbare Modelle.

### 2.2.1 Gefahrenpotential

Unter einem Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien versteht man allgemein unkontrollierte chemische Reaktionen der Batteriekomponenten, die in einem kurzen Zeitraum zur Freisetzung großer Mengen an Wärme und Gasen führen. Neben den direkten Folgen dessen für Mensch und Umwelt treten mechanische Beschädigungen und häufig auch Feuer und Explosionen auf. Mechanische Beschädigungen entstehen durch hitzebedingtes Schmelzen von Bauteilen und durch Überdruck, der durch entstehende Gase verursacht wird und das Batteriegehäuse zum Bersten bringen kann [7].

Zu den austretenden Gasen gehören neben den volloxidierten Produkten Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ )

und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) auch teiloxydierte Gase wie Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ). Außerdem werden mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, in der Regel hauptsächlich Methan und Ethen, und verdampftem Lösungsmittel organische Spezies freigesetzt [61, 62, 63]. Dementsprechend ist ein signifikanter Anteil der freigesetzten Gase brennbar. Beim Austritt aus dem Batteriegehäuse kann es durch Kontakt mit Luftsauerstoff zu weiteren Verbrennungsreaktionen und daher zu sichtbarer Flammenentwicklung kommen [63].

Zusätzlich zur Brennbarkeit der freigesetzten Gase stellt auch deren Toxizität je nach Szenario einen weiteren Gefahrenherd dar. Neben dem bereits erwähnten  $\text{CO}$  sind vor allem fluorhaltige Komponenten, wie Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ) und Phosphoroxidfluorid ( $\text{POF}_3$ ), zu nennen, die aus Zersetzungsreaktionen des Leitsalzes und fluorhaltiger Binder wie PVDF entstehen [64, 65]. Weitere toxische Komponenten, die beim Thermal Runaway häufig detektiert werden, sind Formaldehyd und Schwefeloxide [66]. Da Schwefel kein Bestandteil der gängigen Hauptkomponenten ist, hängt das Auftreten von Schwefeloxiden stark von der Chemie von Bindern und Additiven ab [67]. Auch der Einsatz von alternativen Leitsalzen wie LiFSI kann zu deren Emission führen [68].

Neben der Zellchemie und dem Aufbau der Batterie hängt das Ausmaß der genannten Gefahrenpotentiale auch vom Ladezustand (SOC, engl. „state of charge“) ab. Grundsätzlich führt ein hoher SOC zu einem heftigeren Thermal Runaway, bei dem in kürzerer Zeit mehr Wärme und Gas freigesetzt werden [69, 67]. Dies lässt sich vereinfacht durch den höheren Energieinhalt begründen; eine genauere Betrachtung dessen erfolgt in Kapitel 2.2.3.

In praktischen Anwendungen entstehen katastrophale Unfälle vor allem in größeren Batteriesystemen durch das Überspringen des Thermal Runaway auf Nachbarzellen (siehe Kapitel 2.2.4), wodurch das gesamte Batteriepack in Brand gerät [70]. Viel beachtet sind insbesondere Unfälle in Mobilitätsanwendungen wie E-Bikes und Elektroautos [71, 72].

### 2.2.2 Initiierung

Die Initiierung des Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien erfolgt zumeist durch mechanische, elektrische oder thermische Fehlbelastungen, in selteneren Fällen auch durch Produktionsfehler [7]. Mechanische Fehlbelastungen können in mobilen Anwendungen durch Unfälle entstehen. Kritisch ist dabei vor allem die Beschädigung der Separatorschichten, die dazu führt, dass die räumliche Trennung zwischen Anode und Kathode nicht mehr gegeben ist. Dies kann durch Quetschen, Einkerbung oder Penetration der Zelle erfolgen [73]. Ist der Separator defekt, so kommt es zu einem internen Kurzschluss. Dies kann auch durch einen Produktionsfehler, etwa durch Einlagerung von Fremdpartikeln, auftreten [74]. Dadurch wird in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge der gespeicherten Energie in Wärme umgewandelt, sodass die Batterie eine Temperatur erreicht, bei



der die in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Zersetzungsreaktionen einsetzen, die zum Thermal Runaway führen. Ein innerer Kurzschluss kann auch durch Schmelzen oder thermische Zersetzung des Separators entstehen, was den Aufheizprozess massiv beschleunigt. Dies kann auch im Zuge der anderen Thermal-Runaway-Initiierungsmechanismen erfolgen. Die Schmelzpunkte von PE und PP liegen bei 130 °C bzw. 170 °C [7]. Da sich in den vergangenen Jahren aber vermehrt keramisch beschichtete Separatoren mit verbesserter thermischer Stabilität durchgesetzt haben (vgl. Kapitel 2.1.2), hat dieser Vorgang an Bedeutung verloren, da er erst bei Temperaturen jenseits von 200 °C einsetzt [75].

Mögliche elektrische Fehlbelastungen sind äußere Kurzschlüsse, Überladung und Überentladung [74]. Äußere Kürzschlüsse führen ebenso wie die inneren zu einem starken Temperaturanstieg durch die sehr schnelle Entladung. Neben Fehlschaltungen kann auch Eindringen von Wasser in das Batteriesystem eine Ursache dafür sein [7]. Bei der Überladung führen mehrere Gründe zum Erreichen der Temperatur, bei der ein Thermal Runaway einsetzt. Erstens liegen die zellinternen Widerstände beim Laden über 100 % SOC höher als beim regulären Laden, sodass vermehrt Verlustwärme freigesetzt wird [76]. Zweitens wird die Kathode instabil, wenn zu viel Lithium deinterkaliert wird. Dann bildet sich die Kristallstruktur um, wobei Sauerstoff freigesetzt wird, der mit dem Lösungsmittel des Elektrolyten exotherm reagiert [77, 78]. Dies trifft allerdings nur bei geschichteten Metalloxid-Kathoden zu. Drittens wird bei Überladung auch die Kapazität des Anodenaktivmaterials überschritten, sodass die Lithium-Atome nicht mehr interkalieren können. Es lagert sich daher in elementarer Form ab. Dabei bilden sich nadelförmige Dendriten, die den Separator beschädigen und einen inneren Kurzschluss verursachen [76].

Die Überentladung von Lithium-Ionen-Batterien kann zum Auflösen des Anoden-Stromableiters führen, sobald Lithium komplett aus dem Anoden-Aktivmaterial deinterkaliert ist. Lagert sich das Kupfer des Stromableiters im Separator ab, so kann dies ebenfalls einen internen Kurzschluss herbeiführen [79]. Aufgrund des niedrigen Energieinhaltes der Batterie nach der Überentladung führt das nicht direkt zum Thermal Runaway, potentiell aber, wenn die Batterie anschließend weiter betrieben wird.

Schließlich kann die zum Erreichen der kritischen Temperatur nötige Wärme der Batterie auch durch eine thermische Fehlbelastung direkt von außen zugeführt werden [74]. In Batteriemodulen ist dies außerdem durch den Thermal Runaway einer Nachbarzelle möglich. Dies wird auch als thermische Propagation bezeichnet und in Kapitel 2.2.4 weiter behandelt.

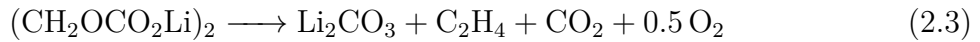
### 2.2.3 Chemische Reaktionen während des Thermal Runaway

Auch wenn sich gewisse Charakteristiken von Thermal-Runaway-Versuchen, wie die Menge freigesetzter Wärme und Gase, durchaus zwischen den verschiedenen Initiierungsarten unterscheiden können [80], sind die im Inneren der Batterie ablaufenden Reaktionen quali-

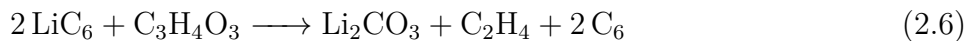
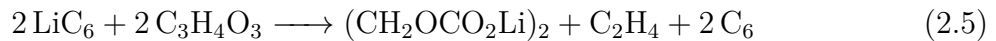
tativ dennoch sehr ähnlich. Während des Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien läuft eine Vielzahl chemischer Zersetzungsreaktionen ab. Beinahe alle Zellbestandteile unterliegen diesen Reaktionen, wenn gewisse Temperaturen überschritten werden. Es können hier selbstverständlich nicht alle ablaufenden Reaktionen dargestellt werden. Im Folgenden wird daher eine Übersicht über die wichtigsten Zersetzungsmechanismen gegeben, die für die Freisetzung von Wärme und Gas und somit für die chemische Modellierung entscheidend sind. Abhängig von der genauen chemischen Zusammensetzung der Batteriezellen (vgl. Kapitel 2.1.2) unterscheiden sich auch die Degradationsreaktionen. Der Fokus liegt hier aber auf den etabliertesten und daher in der praktischen Anwendung relevantesten Zellchemien. Es wird außerdem davon ausgegangen, dass die Batterie geladen ist, also dass das Anodengraphit lithiiert und das Kathodenaktivmaterial delithiiert ist.

### Anodenreaktionen

Die ersten exothermen Zersetzungsreaktionen beginnen bereits bei etwa 60 bis 100 °C. Es handelt sich dabei um die Degradation der anodischen Oberflächenschicht, der SEI. Beispielhaft für die Zersetzung der organischen SEI-Komponenten seien hier Reaktionen von LEC und  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  genannt, da dies die organischen Hauptbestandteile der SEI sind [81, 82].



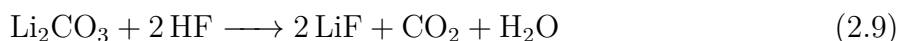
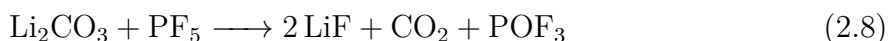
Wie aus den Reaktionsgleichungen hervorgeht, entstehen bei der Dekomposition von LEC und  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  weitere gängige SEI-Bestandteile. Dennoch wird Anodenoberfläche wieder frei, die vorher von der SEI belegt war. Dadurch und durch die im Vergleich zum normalen Betrieb erhöhten Temperaturen laufen auch die typischen SEI-Bildungsreaktionen verstärkt ab. Beispiele dafür sind die Reaktionen von interkaliertem Lithium mit EC ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ), dem Lösungsmittel des Elektrolyten, mit LEC und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als Produkt [83]. Man spricht daher auch von der Zersetzung der primären SEI unter Bildung einer sekundären SEI.



$\text{LiC}_6$  ist das Anodenaktivmaterial mit interkaliertem Lithium und  $\text{C}_6$  die deinterkalierte Anode. Es ist zu beachten, dass die Reaktionen 2.5 und 2.6 in ähnlicher Weise auch mit anderen Lösungsmitteln als EC stattfinden, z.B. mit DMC, DEC oder EMC. Die Reaktionen unterscheiden sich vor allem in der Freisetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Wäh-

rend bei der Zersetzung von EC hauptsächlich Ethen produziert wird, entstehen durch die Reaktion der anderen drei genannten Lösungsmittel vor allem Methan und Ethan. Wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt, liegt in Batterien üblicherweise ein Gemisch verschiedener Lösungsmittel vor. Daher entsteht auch ein Gemisch kurzkettiger Kohlenwasserstoffe, wobei Ethen und Methan den Hauptanteil ausmachen [61]. Aus den beiden Reaktionen 2.5 und 2.6 ist außerdem die anodenseitige SOC-Abhängigkeit des Thermal Runaway zu erkennen, da eine geladene Anode mehr interkaliertes Lithium enthält.

Mit steigender Temperatur steigt auch der Anteil der anorganischen Lithiumsalze auf der Anodenoberfläche, da diese im Vergleich zu den organischen thermisch stabiler sind [84, 85]. Um die Zusammensetzung der Lithiumsalze an der Anodenoberfläche zu untersuchen, haben Abraham et al. Lithium-Ionen-Batterien auf 150 °C erhitzt und dann rapide abgekühlt. Anschließend wurden die gequenchten Zellen disassembliert und die Oberfläche des Aktivmaterials mittels Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und Ramanspektroskopie untersucht. Neben Phosphaten und Polycarbonaten, auf deren Auftreten im Weiteren noch eingegangen wird, wurden LiF und Li<sub>2</sub>O, jedoch kein Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf der Anode nachgewiesen [84]. Vergleichbare Experimente von Haik et al. ergaben, dass LiF ab etwa 120 °C die Hauptkomponente an der Anodenoberfläche ist und legen ebenfalls nahe, dass Li<sub>2</sub>O auch auftritt [85]. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, dass (unter anderem) in Reaktion 2.6 gebildetes Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> über die folgenden Reaktionen zu Li<sub>2</sub>O und LiF weiterreagiert [85, 57], sodass es auf der Anodenoberfläche nur in geringen Mengen vorliegt.



Die Bildung von LiF wird durch die Zersetzung des Leitsalzes LiPF<sub>6</sub> ermöglicht, die Phosphorpentafluorid (PF<sub>5</sub>) erzeugt. Alternativ ist auch eine Reaktion mit Fluorwasserstoff (HF) möglich. Dieses entsteht aus einer Reaktion von Leitsalz mit Wasser, das entweder durch Verunreinigungen des Elektrolyten oder durch andere Thermal-Runaway-Reaktionen eingetragen wird [86].

Die Zersetzungs- und Neubildungsreaktionen der SEI werden außerdem stark von möglichen Elektrolyt-Additiven beeinflusst. Wie in Kapitel 2.1.2 genannt, sind VC, VEC und FEC die gängigsten Zusätze, um die SEI-Bildung zu unterstützen. Forestier et al. haben daher in kalorimetrischen Experimenten untersucht, welchen Einfluss diese Zusätze auf das thermische Verhalten von Anodenaktivmaterial in Elektrolyt haben [57]. In allen drei Fällen ist die Wärmefreisetzung im typischen Temperaturbereich für SEI-Reaktionen bis etwa 150 °C im Vergleich zur Referenzprobe ohne Additive erheblich reduziert. Am deut-

lichsten fällt die Verminderung der Wärmefreisetzung bei VC, dem ohnehin am häufigsten eingesetzten SEI-Bildner, aus, da dieser auch die stabilste Oberflächenschicht erzeugt. Es ist demzufolge davon auszugehen, dass die polymeren Schichten, die durch die Additive auf der Anodenoberfläche gebildet werden, der SEI nicht nur im regulären Batteriebetrieb eine höhere Stabilität verleihen, sondern sich auch positiv auf die thermische Stabilität auswirken. Dadurch verzögern sich nicht nur die SEI-Zersetzungsreaktionen, sondern es wird auch weniger Oberfläche für die genannten Neubildungsreaktionen freigegeben. Der genaue Reaktionsablauf der SEI-Degradation bei Verwendung von Additiven ist allerdings bisher kaum erforscht.

Die Bildungsreaktion von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aus interkaliertem Lithium und Elektrolyt-Lösungsmittel, Reaktion 2.6, ist anodenseitig als Hauptreaktion zu betrachten, da sie dort einen Großteil der Wärme und Gase während des Thermal Runaway produziert [87]. Aus diesem Grund sind das thermische Verhalten und die Reaktionsmechanismen vergleichsweise eingehend untersucht [20, 21, 88, 89]. Es ist Konsens, dass die Reaktion durch die bestehende Schicht an Lithiumsalzen auf der Oberfläche der Aktivmaterialpartikeln inhibiert wird. Die Reaktion findet an der Grenzfläche zwischen der Salzschrift und dem flüssigen Elektrolyten statt. Daraus folgt, dass Lithium-Atome vom Aktivmaterial-Partikel durch die Salzschrift hin zur Grenzfläche mit dem Elektrolyten transportiert werden müssen. Der Transport erfolgt getrennt in Form von Lithium-Ionen und Elektronen, wobei das Tunneln der Elektronen den geschwindigkeitslimitierenden Schritt darstellt [90]. In kalorimetrischen Experimenten mit Anodenaktivmaterial und Elektrolyt ist die Inhibierung dadurch evident, dass die Wärmefreisetzung im Bereich von etwa 120 bis 200 °C nahezu konstant ist, sich also eine Plateau-Region ausbildet. Ab ca. 200 °C ist dann aber üblicherweise wieder ein rapider Anstieg der Wärmefreisetzung mit der Temperatur zu sehen, wie es für eine nicht inhibierte Reaktion zu erwarten wäre. Die Gründe dafür sind bisher nicht im Detail geklärt. Erklärungsansätze reichen von einer Dickenlimitierung der inhibierenden Schicht [20] bis zum Zerfall dieser Salzschrift [23]. Zhou et al. haben außerdem den Einfluss der Leitsalz-Konzentration im Elektrolyten auf das thermische Verhalten von Anodenaktivmaterial mit Elektrolyt untersucht [91]. Sie zeigen, dass das Leitsalz entscheidend für die inhibierende Wirkung ist. Bei kalorimetrischen Experimenten mit Anodenaktivmaterial und Lösungsmittel ohne Leitsalz ist die beschriebene Plateau-Region nicht zu beobachten; mit steigendem Leitsalz-Gehalt bildet sich das Plateau immer stärker aus. Das legt nahe, dass die aus der Zersetzung des Leitsalz entstehenden Oberflächenspezies, also vor allem  $\text{LiF}$  aber auch Phosphate, maßgeblich den Reaktionsverlauf beeinflussen.

Des Weiteren ist die Reaktionsrate auch von der spezifischen Oberfläche der Aktivmaterialpartikeln, wobei eine größere Oberfläche die Reaktion beschleunigt, sowie deren Beschaffenheit abhängig [21, 92]. Letzteres ist eine Folge der Kristallstruktur von Graphit.

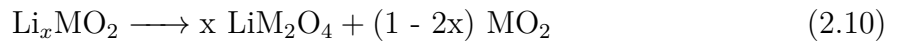
Basalflächen, bei denen eine Graphen-Schicht die Oberfläche bildet, sind weit weniger reaktiv als die Seitenflächen des Kristalls [21, 93].

### Kathodenreaktionen

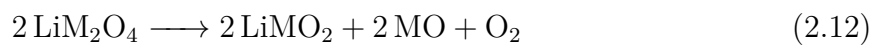
Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben sind die anwendungstechnisch bedeutsamsten Kathodenmaterialien die geschichteten Metalloxide Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) und Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) sowie Lithium-Eisenphosphat (LFP). Bei den geschichteten Metalloxiden liegt das Gefahrenpotential grundsätzlich darin, dass es bei hohen Temperaturen zu Umbildungen der Kristallstrukturen kommt, bei denen Sauerstoff freigesetzt wird [94]. Dieser wird in stark exothermen Oxidationsreaktionen mit anderen Zellbestandteilen, vor allem den organischen Lösungsmitteln des Elektrolyts, umgesetzt.

Zur besseren Lesbarkeit werden im Weiteren die verwendeten Übergangsmetalle in den Summenformeln durch M abgekürzt, also z.B.  $M = Ni_a Mn_b Co_c$  für NMC. Die ablaufenden Zersetzungsreaktionen sind für die verschiedenen Schichtoxide identisch. Es ist außerdem zu beachten, dass auch bei vollständig geladenen Batterien noch ein Restanteil Lithium in der Kathode interkaliert ist; anders ausgedrückt ist  $x > 0$ , wenn  $Li_x MO_2$  das Kathodenaktivmaterial repräsentiert. Dies ist nötig, da Schichtoxid-Kathoden unterhalb eines Lithiierungsgrades ebenfalls zur Freisetzung von elementarem Sauerstoff neigen [95]. Die im Folgenden gezeigten Reaktionsgleichungen setzen voraus, dass  $x \leq 0,5$  ist, was bei geladenen Batterien dieses Typs aber praktisch auch immer gegeben ist. Beispielsweise ist  $x \approx 0,3$  bei NMC622-Batterien.

Die Umbildung der Kristallstrukturen läuft in mehreren Schritten ab [96, 97]. Im ersten Schritt bildet sich eine Spinellstruktur ( $LiM_2O_4$ ) aus, wobei zunächst noch kein Sauerstoff freigesetzt wird. Außerdem reagiert übriges  $MO_2$  zu  $M_3O_4$ , das ebenfalls eine Spinellstruktur aufweist [96].

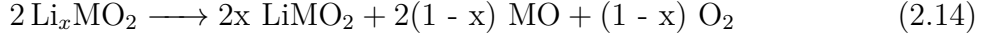


Anschließend erfolgt die Umbildung zu  $MO$ , dessen Kristallstruktur der von Natriumchlorid gleicht. Dabei wird weiterer Sauerstoff generiert. Des Weiteren wird durch den Zerfall von  $LiM_2O_4$  auch wieder  $LiMO_2$  in der geschichteten Struktur ausgebildet [96].

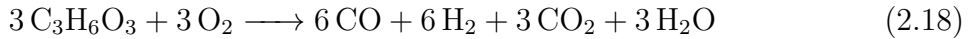
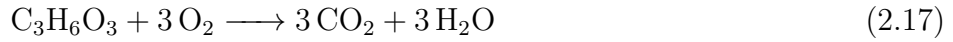
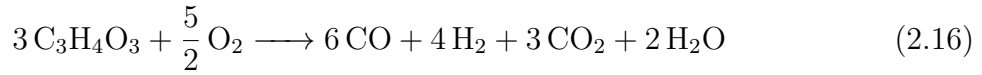
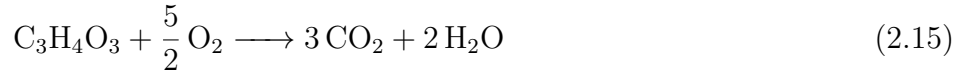


Der gesamte Prozess der Kathodenzersetzungsreaktionen lässt sich durch Reaktionsglei-

chung 2.14 zusammenfassen. Diese zeigt die kathodenseitige SOC-Abhängigkeit des Thermal Runaway, da die durch  $x$  ausgedrückte Lithiummenge mit steigendem Ladezustand abnimmt.



Der in den Reaktionen 2.11 bis 2.13 freigesetzte Sauerstoff oxidiert die organischen Lösungsmittel, sodass typische Verbrennungsprodukte wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen [94]. Auch partielle Oxidationsreaktionen, die zusätzlich  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  produzieren, finden statt [96]. Beispielhaft seien hier die Reaktionen für EC ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ) und DMC ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) gezeigt.

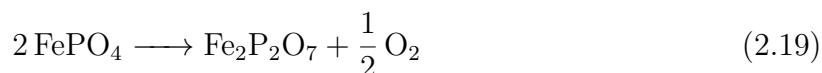


Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Zersetzungsreaktionen zwischen den unterschiedlichen Typen der Schichtoxide qualitativ nicht. Die Temperaturregionen, in denen die Umbildungen der Kristallstruktur stattfinden, sind hingegen stark abhängig von Art und Zusammensetzung der in M zusammengefassten Übergangsmetalle. Bei NMC-Kathoden gilt grundsätzlich, dass ein höherer Nickelanteil sowie geringere Cobalt- und Mangananteile die thermische Stabilität vermindern [5, 47, 98]. Bak et al. haben mittels Röntgendiffraktometrie NMC-Kathoden mit unterschiedlichen Massenanteilen (NMC433, NMC532, NMC622 und NMC811) im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $600^\circ\text{C}$  untersucht. Bei NMC433-Kathoden wurde im gesamten Temperaturbereich keine Bildung der MO-Phase detektiert. Dementsprechend niedrig fiel auch die Sauerstoff-Freisetzung aus. Im Kontrast dazu ist bei NMC811 die Umbildung zur MO-Phase bereits bei etwa  $365^\circ\text{C}$  vollständig abgeschlossen und die Sauerstofffreisetzungsrates erreicht bereits bei  $150^\circ\text{C}$  ihr Maximum [97].

Dies lässt sich mit den unterschiedlichen stabilisierenden Effekten von Mangan und Cobalt innerhalb des Kristallgitters erklären. Die im Gitter vorliegenden  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen sind chemisch vergleichsweise stabil gegenüber Reduktion, was die Gefahr der Freisetzung von elementarem Sauerstoff vermindert. Mangan-Ionen neigen allerdings zur Migration innerhalb des Kristallgitters, was die Umbildung zur Spinellstruktur erleichtert. Cobalt-Ionen tun ebendies nicht, was dem Gitter eine verstärkte strukturelle Stabilität verleiht [95].

Da NCA auch ein Vertreter der Schichtoxid-Kathoden ist, ist der Ablauf der Zersetzungsreaktionen ebenfalls sehr ähnlich zu NMC [99]. Die thermische Stabilität von NCA ist in etwa vergleichbar mit NMC622 [97, 99]. LFP hingegen unterscheidet sich als Phos-

phat-Kathode grundlegend in seiner Struktur von NMC und NCA. Aufgrund der starken kovalenten P-O-Bindung innerhalb des Phosphat-Anions ist eine Sauerstoff-Freisetzung im Vergleich zu den anderen Aktivmaterialien energetisch ungünstig [100], weswegen LFP als die sicherste unter den gängigen Kathoden gilt [101, 102]. Dennoch ist die Sauerstoff-Freisetzung bei hohen Temperaturen über Reaktion 2.19 möglich [103]. Die Reaktion setzt im Vergleich zu den Schichtoxiden aber erst bei erheblich höheren Temperaturen ein und die Gesamtwärmefreisetzung ist wesentlich geringer [101].

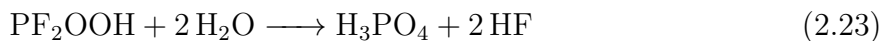
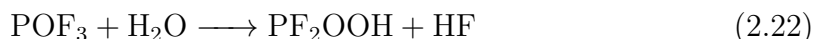


### Elektrolytreaktionen und Sonstige

Neben den bereits beschriebenen Reaktionen des Elektrolyt-Lösungsmittels mit dem Aktivmaterial, ist der Elektrolyt an weiteren Zersetzungsreaktionen während des Thermal Runaway beteiligt. Ebenfalls schon angesprochen wurde die Gleichgewichtsreaktion des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  zu  $\text{LiF}$  und  $\text{PF}_5$  [104].



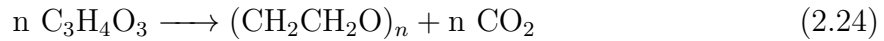
Aufgrund der Reaktivität der entstehenden fluor- und phosphorhaltigen Spezies ist dies der Ausgangspunkt für die Bildung einer Vielzahl von Salzen und Gasen. Nach Reaktion 2.8 bildet sich  $\text{PF}_5$  um zu Phosphoroxidfluorid ( $\text{POF}_3$ ). Durch weitere Oxidationsschritte unter Beteiligung von Wasser entstehen außerdem Fluorwasserstoff und Phosphorsäure [64, 105].



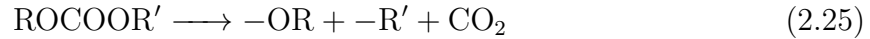
Von besonderer Bedeutung ist wegen der Toxizität vor allem die Bildung von HF [65]. Außerdem erklärt die in Reaktion 2.23 gezeigte Entstehung von Phosphorsäure die Bildung von Lithiumphosphaten auf der Anodenoberfläche [84]. Die hochreaktiven Zwischenprodukte  $\text{PF}_5$ ,  $\text{POF}_3$  und  $\text{PF}_2\text{OOH}$  reagieren außerdem mit Alkylresten zu weiteren toxischen Gasen, die allerdings nur in geringen Mengen auftreten [105].

Zusätzlich zum Leitsalz sind auch die organischen Carbonate, die als Lösungsmittel des Elektrolyten verwendet werden, anfällig für weitere Zersetzungsreaktionen. Durch den Zerfall der Carbonat-Gruppe wird dabei  $\text{CO}_2$  freigesetzt. EC ist aufgrund der C-C-Doppelbindung das reaktivste der gängigen Lösungsmittel [106]. Bei der ringöffnenden Reaktion

bildet sich außerdem ein polymeres Produkt.

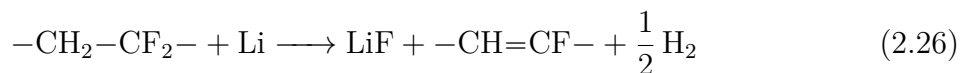


Die nicht ringförmigen Lösungsmittel DMC, EMC und DEC bilden bei der Zersetzung Ethoxy-, Methoxy- und Alkylintermediate, die ihrerseits reaktiv sind und zur Bildung weiterer Spezies führen [106].



R und R' markieren, je nach Lösungsmittel, Methyl- oder Ethylgruppen. Die Reaktionen 2.24 und 2.25 werden von Zersetzungsprodukten des Leitsalzes, vor allem  $\text{PF}_5$ , katalysiert [104, 106, 107]. Lamb et al. haben dies experimentell untersucht und dabei sowohl die Menge der freiwerdenden Gase in Abhängigkeit der Temperatur als auch deren Zusammensetzung analysiert [106]. Sie fanden heraus, dass das thermische Verhalten der vier Lösungsmittel unterschiedlich auf die Zugabe von  $\text{LiPF}_6$  reagiert. Bei EC und DEC werden die Zersetzungsreaktionen durch Leitsalz deutlich beschleunigt. EMC und DMC zeigen ohne Leitsalz im gesamten Versuchsbereich bis etwa  $400^\circ\text{C}$  keinerlei Anzeichen von Zersetzungsreaktionen. Mit Leitsalz hingegen zersetzt sich EMC ab etwa  $170^\circ\text{C}$  rapide. Einzig DMC zersetzt sich auch in Versuchen mit Leitsalz nicht. Die gasförmigen Produkte bestehen, wie anhand der Reaktionen 2.24 und 2.25 zu erwarten, zum überwiegenden Teil aus  $\text{CO}_2$ . Allerdings entstehen aus Nebenreaktionen auch  $\text{H}_2$  und kurzkettige Kohlenwasserstoffe [106].

Schließlich unterliegen auch die Binder Zersetzungsreaktionen während des Thermal Runaway. So reagiert zum Beispiel PVDF mit Lithium unter Bildung von  $\text{H}_2$  und  $\text{LiF}$  [108].



Aufgrund des geringen Massenanteils der Binder, der Konkurrenz zu anderen Lithium verbrauchenden Reaktionen (z.B. Reaktionen 2.5 und 2.6) und der vergleichsweise langsamen Reaktionskinetiken ist dies allerdings in Hinblick auf Wärme- und Gasfreisetzung der gesamten Zelle von untergeordneter Bedeutung [109]. Fluorhaltige Binder wie PVDF können allerdings zur Bildung von HF beitragen, das auch schon in entsprechend geringen Mengen toxisch ist [65].

## 2.2.4 Thermische Propagation

Wie in Kapitel 2.2.1 schon angerissen, besteht in Systemen mit mehreren Batteriezellen die Gefahr der Fortpflanzung eines Thermal Runaway, die auch thermische Propagation oder Thermal-Runaway-Propagation genannt wird. Sie ist definiert als „sequentielles Auftreten



von Thermal Runaway in einem Batteriesystem, ausgelöst durch den Thermal Runaway einer Zelle in diesem Batteriesystem“ [110]. Mit Bezug auf Kapitel 2.2.2 lässt es sich auch so formulieren, dass eine defekte Batteriezelle im System eine thermische Fehlbelastung anderer Zellen verursacht, die darin wiederum einen Thermal Runaway auslöst. Daraus wird offensichtlich, dass die Wärmeübertragung innerhalb des Batteriesystems für das Auftreten und die Geschwindigkeit der Propagation entscheidend ist.

Verschiedene Wärmeübertragungswege kommen dafür infrage. Der erste ist die direkte Wärmeleitung zwischen zwei benachbarten Zellen über eine gemeinsame Kontaktfläche [111, 112]. Zweitens setzt eine Batteriezelle beim Thermal Runaway eine signifikante Menge an heißen Gasen und Partikeln frei, die ebenfalls dazu beitragen, umliegende Zellen zu erwärmen. Dieser Effekt wird durch die Brennbarkeit der austretenden Gase verstärkt; dies führt zu weiteren exothermen Reaktionen außerhalb der Batteriezellen, die die Gase und Partikeln weiter erhitzen [113, 114]. Bei den beim Thermal Runaway erreichten Temperaturen ist drittens auch Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung von Bedeutung [115, 116]; dies findet in der Forschung bisher allerdings vergleichsweise wenig Beachtung. Die Wichtigkeit der drei genannten Wärmeübertragungspfade hängt von Design und Geometrie des Batteriesystems ab (siehe Kapitel 2.3), insbesondere aber auch von der Bauform der einzelnen Zellen. Zylindrische Zellen haben inhärent nur kleine Kontaktflächen, dafür aber gewisse Hohlräume zwischen benachbarten Zellen. Dadurch ist die direkte Wärmeleitung nur von geringer Bedeutung, Wärmeübergang durch austretende Gase und Partikeln sowie Strahlung dominieren [117]. Bei prismatischen und Pouch-Zellen hingegen ist wegen der großen Kontaktfläche und dem Fehlen von Hohlräumen zwischen den Zellen die Wärmeleitung entscheidend [112]. Allerdings kann auch hier durch heiße Gas- und Partikelströmungen im Gehäuse die thermische Propagation massiv beschleunigt werden. Je nach Aufbau des Batteriesystems und der Peripherie ist auch Wärmeleitung über andere Systembauteile wie Stromableiter oder das Gehäuse zu berücksichtigen [112]. Schließlich sei noch erwähnt, dass der Thermal Runaway einer Zelle in einem Batteriesystem neben der thermischen auch eine elektrische Fehlbelastung der anderen Zellen auslöst. Durch die elektrische Verschaltung der Batteriezellen in einem System, treten im Versagensfall Spannungsstöße auf, die den Thermal Runaway weiterer Zellen ebenfalls begünstigen [118, 119]. Gegenmaßnahmen, die die Propagation über alle genannten Wege verhindern oder verlangsamen, werden in Kapitel 2.3.3 thematisiert.

### 2.2.5 Experimentelle Charakterisierung

Eine Vielzahl experimenteller Methoden auf unterschiedlichsten Zeit- und Größenskalen steht zur Charakterisierung des Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien zur Verfügung. Zunächst ist grundsätzlich zu unterscheiden zwischen Versuchen, die im Rahmen von Forschung und Entwicklung erfolgen, und denen, die zur Sicherheitsbewertung eines

bereits entwickelten Batteriesystems dienen. Letztere werden anhand von Normen zur Zertifizierung durchgeführt. Auf die Unmenge an verschiedenen gesetzlichen Vorschriften und Normen, deren genaue Ausgestaltung stark vom Land und von der Anwendung abhängen, wird hier nicht im Detail eingegangen. Zusammengefasst werden die Batteriezellen einer Reihe von mechanischen (Vibration, Schock), thermischen (hohe und niedrige Temperaturen) und elektrischen (Kurzschluss, Überladung, Überentladung) Belastungen ausgesetzt, um zu überprüfen, ob diese zum Thermal Runaway führen. Bei größeren Batteriesystemen wird außerdem die Anfälligkeit auf thermische Propagation getestet. Als Beispiel sei hier das weit verbreitete Testprotokoll UN 38.3 der Vereinten Nationen genannt [120].

Der Fokus liegt hier allerdings auf den wissenschaftlich motivierten experimentellen Untersuchungen, die für das Verständnis dieser Arbeit relevant sind. Einen großen Bereich stellt dabei die thermische Charakterisierung der Batteriezellen beim Thermal Runaway dar. Diese reichen von der kalorimetrischen Untersuchung kleiner Proben einzelner Zellbestandteile bis hin zu thermischen Propagations-Experimenten mit ganzen Batteriesystemen. Für Ersteres haben sich die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl.: „differential scanning calorimetry“) und die „Accelerating Rate Calorimetry“ (ARC) etabliert [121]. Bei der DSC wird die Probe mit einer konstanten Heizrate, zumeist zwischen  $1 \text{ K min}^{-1}$  und  $10 \text{ K min}^{-1}$ , erwärmt. Dabei wird der von der Probe aufgenommene oder freigesetzte Wärmestrom über der Temperatur aufgezeichnet, sodass Rückschlüsse darauf gezogen werden können, in welchen Temperaturbereichen gewisse Reaktionen ablaufen und wieviel Wärme dabei insgesamt freigesetzt wird. Die dabei entstehende Kurve ist allerdings abhängig von der Heizrate. Eine Voraussetzung für ein aussagekräftiges Ergebnis ist außerdem, dass die Temperatur der Probe trotz der Wärmezufuhr von außen und Reaktionen im Inneren näherungsweise homogen gehalten wird, was nur bei geringen Probengrößen zu realisieren ist. Die DSC eignet sich deswegen insbesondere für die thermische Charakterisierung von Aktivmaterialproben, nicht aber für ganze Batteriezellen [122, 123]. Wird der Test mit verschiedenen Heizraten wiederholt, lassen sich daraus reaktionskinetische Parameter ableiten, was das Verfahren für die Modellierung interessant macht [23, 107, 20].

Die ARC hat gegenüber der DSC den Vorteil, dass sie bezüglich der Probengröße weniger restriktiv ist. Zwar wird sie auch zur Untersuchung einzelner Batteriebestandteile genutzt, ist aber auch für vollständige Batteriezellen einsetzbar. In der ARC wird die Probe stufenweise in kleinen Inkrementen aufgeheizt bis durch die Exothermie der chemischen Reaktionen in der Probe eine definierte Selbstaufheizungsrate ( $0,02 \text{ K min}^{-1}$  sind typisch) erreicht wird. Um dies zu überprüfen, erfolgt zwischen den Heizstufen eine Wartezeit, in der der Probenraum adiabat gehalten wird. Daher ist das Vorgehen auch „Heat-Wait-Search-Verfahren“ (deutsch: Heizen-Warten-Suchen) bekannt. Die ARC wird ebenfalls zur Bestimmung von Reaktionskinetiken der Zersetzung von Aktivmaterial verwendet [18, 15]. Bei ganzen Zellen dient die ARC zur Bestimmung der gesamten freigesetzten Wärme und

der Onset-Temperatur [124, 125]. Diese ist definiert als die Temperatur, ab der die Selbstheizung einsetzt und die Batteriezelle ohne weitere externe Wärmezufuhr in den Thermal Runaway geht.

Die nächste Stufe auf der Größenskala stellen Autoklaven-Experimente dar, die sich für größere, einzelne Batteriezellen und kleinere, mehrzellige Batteriesysteme eignen. Der Autoklav bietet erstens einen Schutz des Anwenders vor giftigen Gasen und Partikeln und zweitens eine definierte Atmosphäre für die Thermal-Runaway-Experimente. Anders als bei den kalorimetrischen Methoden können neben der thermischen Initiierung auch weitere Arten den Thermal Runaway zu triggern einfach implementiert werden [80]. Ein häufig genutztes Verfahren zur mechanischen Initiierung ist die Penetration mit einem Nagel, die einen internen Kurzschluss verursacht [126, 127]. Nebendem kommt das Überladen als elektrische Trigger-Methode zum Einsatz [80]. Dennoch ist auch bei Autoklav-Experimenten die thermische Initiierung am weitesten verbreitet. Hierzu wird zumeist eine Heizrampe mit konstanter Aufheizrate angelegt. Das Ziel ist hierbei den Ablauf des Thermal Runaway in einem realitätsnäheren Versuchsaufbau zu verstehen und die Temperaturen, bei denen signifikante Ereignisse eintreten, als Vergleichsgrößen zu identifizieren. Dazu gehören die Temperatur des ersten Ausgasens, die Onset-Temperatur sowie Maximal- bzw. Peak-Temperatur [62, 128]. Die Definition der Onset-Temperatur ist in diesem Fall aufgrund der nicht adiabatischen Versuchsdurchführung unklarer als bei der ARC. Es hängt von den Umgebungsbedingungen und insbesondere vom abgeführten Wärmestrom ab, ab welcher Temperatur die Selbstaufheizung einer Batterie ohne weitere Wärmezufuhr zum Thermal Runaway führt. Der Begriff wird daher in der Literatur nicht einheitlich genutzt. Einige Autoren verwenden ihn, wie auch in dieser Arbeit, für die Temperatur, bei der der Übergang zum extrem schnellen Temperaturanstieg erfolgt, und sprechen von der Onset-Temperatur des schnellen Thermal Runaway [62, 129]. Dafür existiert allerdings ebenfalls keine einheitlich definierte Selbstaufheizrate. Auch die Gesamtwärmefreisetzung ist wegen des abgehenden Wärmestroms nur indirekt und im Vergleich zu kalorimetrischen Experimenten wesentlich ungenauer zu bestimmen [127].

Neben der thermischen Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien werden Autoklaven-Experimente genutzt, um zu untersuchen, in welcher Menge und Zusammensetzung Gase beim Thermal Runaway ausgestoßen werden. Die Berechnung der Gasmenge erfolgt direkt über den Behälterdruck und die Gastemperatur nach dem idealen Gasgesetz [62, 127].

$$n_{\text{gas}} = \frac{p_{\text{gas}} V_{\text{Aut}}}{RT_{\text{gas}}} - n_0 \quad (2.27)$$

$T_{\text{gas}}$ ,  $n_{\text{gas}}$  und  $p_{\text{gas}}$  sind Temperatur, Stoffmenge und Druck des Gases zum Zeitpunkt der Bestimmung.  $V_{\text{Aut}}$  ist das freie Volumen des Autoklaven und  $n_0$  die Gasmenge im Behälter zu Versuchsbeginn. Für die Bestimmung der Gaszusammensetzung werden die Gase entweder während oder nach dem Thermal Runaway aus dem Autoklaven abgezogen und

der Gasanalytik zugeführt. Diese besteht zumeist aus einem Gaschromatographen (GC) und nachgeschalteten Detektoren. Zu den gängigen Detektoren gehören Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (TCD, engl.: „thermal conductivity detector“) [61, 62], Flammenionisationsdetektor (FID) [61], Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) [80, 65, 64] und Massenspektrometer (MS) [38].

Neben den freigesetzten Gasen werden auch die Feststoffe untersucht, die nach dem Versuch in der Batterie verbleiben. Wie schon in Kapitel 2.2.3 angesprochen lassen anschließende Oberflächenuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie oder Ramanspektroskopie des Aktivmaterials Rückschlüsse auf ablaufende Reaktionen zu [84, 85, 97]. Mikroskopische Untersuchungen geben Aufschluss über die Veränderung der Partikelstruktur des Aktivmaterials während des Thermal Runaway [84, 123, 130]. Bildgebende Verfahren liefern auch während des Thermal Runaway Informationen zu den Abläufen innerhalb der Batterie. So haben Finegan et al. gezeigt, dass sich mittels Röntgentomographie und -radiographie die Deformation der Batterieschichten durch entstehende Gaseinschlüsse beobachten lässt [131].

Eine weitere Möglichkeit, um möglichst realitätsnah das Gefahrenpotential, das vom Thermal Runaway in Batteriesystemen ausgeht, zu evaluieren, ist die sogenannte Feuerkalorimetrie. Dabei wird die Batteriezelle erhitzt bis sie Gase freisetzt, die nach Austritt aus der Zelle entzündet werden [67, 132]. Das Ziel dieses Verfahrens ist, das Risiko durch die entstehenden Gase zu bewerten. Dazu wird einerseits die durch den Brand der Gase entstehende Wärme aufgezeichnet und andererseits die Gaszusammensetzung bestimmt, um die Toxizität einzuschätzen. Insbesondere eignet sich die Feuerkalorimetrie zur Quantifizierung hochtoxischer, phosphor- und fluorhaltiger Spezies, die nur in geringen Mengen auftreten wie HF und  $\text{POF}_3$  [65, 133]. Ein gängiger Apparat, der zu diesem Zweck genutzt wird, ist das Kegel-Kalorimeter [132, 133].

Das obere Ende der Größenskala stellen schließlich thermische Propagations-Experimente dar. Diese zielen darauf ab, die in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Propagations-Mechanismen zu untersuchen und herauszufinden, in welchem Zeitraum diese stattfinden [134, 135]. Des Weiteren werden Gegenmaßnahmen wie thermische Isolationen oder Kühlungen getestet [136, 137, 138]. Diese werden in den Kapiteln 2.3.2 und 2.3.3 weiter thematisiert. Während kleinere Propagations-Experimente ebenfalls noch in einem Autoklav durchgeführt werden können, ist dies z.B. bei vollständigen Systemen für E-Autos nicht mehr möglich, da die Menge freigesetzter Gase und Wärme dessen Kapazität überschreiten würde. Diese finden stattdessen in eigens dafür ausgelegten Räumen oder dafür ausgewiesenen Flächen im Freien statt [139]. Das Ziel von Tests in dieser Größenordnung ist insbesondere die thermische Propagation zwischen mehreren Modulen zu untersuchen [140]. Außerdem ist es für die praktische Anwendung der Systeme von Interesse, wie lange es dauert bis Gefährdungen außerhalb des Batteriepack-Gehäuses auftreten [139].

### 2.2.6 Modellierung

Aufgrund der Vielfalt an chemischen, thermischen und mechanischen Prozessen innerhalb einer Lithium-Ionen-Batterie während des Thermal Runaway ist es praktisch nicht möglich und aufgrund des Modellierungs- und Rechenaufwands auch nicht zweckmäßig, alle Abläufe in einem Modell darzustellen. Stattdessen fokussieren sich bestehende Modelle auf gewisse Teilaspekte, etwa die Initiierung, die Wärmefreisetzung, die Gasfreisetzung oder die thermische Propagation. Weitere Ungenauigkeiten bei der Modellierung ergeben sich daraus, dass nicht alle Abläufe vollständig erforscht und verstanden sind und dass gewisse Prozesse kaum reproduzierbar und daher auch nicht vorhersagbar sind. Beispiele für Letzteres sind die Bildung von Gas-Einschlüssen innerhalb der Batterie-Struktur und das Aufreißen der äußeren Schutzfolie von Pouch-Zellen. Beides tritt zwar in Versuchen zuverlässig auf, aber der genaue Ort hängt von geringen lokalen Unterschieden in der mechanischen Stabilität ab, was sich von Batteriezelle zu Batteriezelle unterscheidet.

Die ersten Modelle zur Wärmefreisetzung der Batteriekomponenten beim Thermal Runaway wurden um die Jahrtausendwende von der Forschungsgruppe um Jeff Dahn veröffentlicht. 1999 haben Richard und Dahn mithilfe von ARC-Experimenten Modellgleichungen für die Zersetzung von lithiiertem Graphit in Elektrolyt entwickelt [15, 16]. Diese beschreiben den Fortschritt der Zersetzungsreaktionen des Anodenaktivmaterials anhand von dimensionslosen Größen, ohne sich dabei auf konkrete chemische Reaktionen zu beziehen.

$$-\frac{dx_f}{dt} = x_f^n A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (2.28)$$

$$-\frac{dx_i}{dt} = x_i^m A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \exp\left(\frac{-z}{z_0}\right) \frac{a}{a_0} \quad (2.29)$$

$x_f$  und  $x_i$  sind die dimensionslosen Größen zur Beschreibung des Fortschritts der Reaktionen von SEI und Aktivmaterial (wobei  $x_f$  und  $x_i$  von 1 bis 0 laufen). Gleichung 2.28 entspricht einer Arrhenius-Kinetik für die SEI-Zersetzung, wobei  $n$ ,  $A_1$  und  $E_1$  die Reaktionsordnung, der prä-exponentielle Faktor und die Aktivierungsenergie sind. Für die Reaktion des lithiierten Graphits haben Richard et al. die Kinetik um einen weiteren exponentiellen Term  $\exp\left(\frac{-z}{z_0}\right)$  erweitert. Dieser repräsentiert die in Kapitel 2.2.3 beschriebene Inhibierung der Reaktion durch entstehende Salze auf der Lithium-Oberfläche. Dies wird durch ein ebenfalls dimensionsloses Maß  $z$  für die Dicke der Salzschrift ausgedrückt, das mit fortschreitender Reaktion wächst. Des Weiteren ist in Gleichung 2.29 durch den Bruch  $\frac{a}{a_0}$  eine Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Aktivmaterials enthalten, wobei eine größere Oberfläche die Zersetzungsreaktion beschleunigt. Aus den Kinetiken in den Gleichungen 2.28 und 2.29 berechnen Richard et al. dann mithilfe der ebenfalls empirisch gefundenen Reaktionsenthalpien die Wärmefreisetzung der Anodenzersetzungsreaktionen. Analog dazu haben MacNeil und Dahn 2000 Kathodenaktivmaterial - das damals verbreit-

tete Lithiumcobaltoxid (LCO) - mittels ARC und DSC untersucht, um eine Reaktionskinetik für dessen Zersetzung und damit auch die Wärmefreisetzung abzuleiten [17, 18]. Die besten Fits wurden mit autokatalytischen Kinetikansätzen folgender Form erzielt.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^m (1 - \alpha)^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.30)$$

$\alpha$  ist die Fortschrittsvariable für die Zersetzungsreaktion, die in diesem Fall allerdings bis 1 läuft. Die ermittelten Kinetiken wurden anschließend von Hatchard et al. verwendet, um das Verhalten ganzer Batteriezellen unter thermischer Belastung zu simulieren [19] und den Einfluss des Wärmetransports zwischen Batteriezelle und Umgebung zu untersuchen [141].

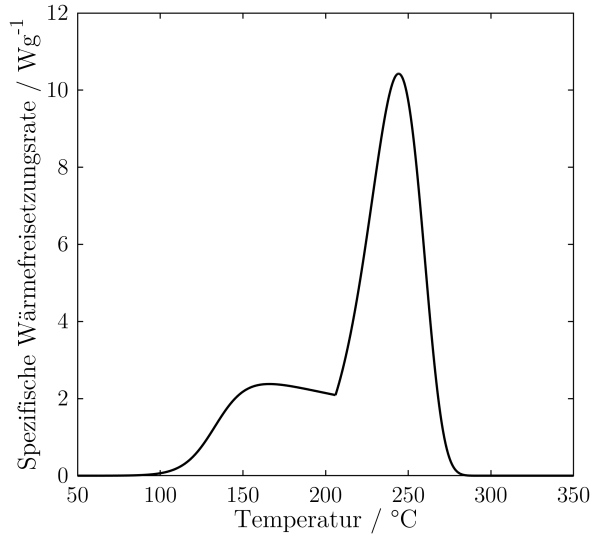
Die Arbeit der Dahn-Gruppe bildet die Grundlage für eine Vielzahl von neueren Modellen, die diese auf einen breiteren Anwendungsbereich erweitern [20, 23, 142, 143, 144]. Eine wesentliche Einschränkung der Dahn-Modelle ist, dass die Kinetik der Anodenzersetzung nur bis etwa 200 °C gültig ist. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, erfolgt ab dieser Temperatur ein rapider Anstieg der Reaktionsrate, der nicht mit einem weiteren Wachstum der inhibierenden Schicht in Einklang zu bringen ist. Zur Veranschaulichung dieses Verhaltens zeigt Abbildung 2.2 eine typische DSC-Kurve von lithiiertem Graphit in Elektrolyt.

Verschiedene Modellansätze wurden entwickelt, um diese Charakteristik abzubilden.

Kriston et al. schlagen ein Zwei-Reaktions-Modell vor, bei dem die Geschwindigkeit der Abreaktion von lithiiertem Graphit durch zwei Terme mit unabhängigen Reaktionsparametern ausgedrückt wird [23].

$$-\frac{dx_i}{dt} = x_i A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + x_i A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \exp\left(\frac{-z}{z_0}\right) \quad (2.31)$$

Der zweite Term in Gleichung 2.31 beschreibt die inhibierte Reaktion bis etwa 200 °C und hat daher die gleiche Form wie Gleichung 2.29. Der erste Term repräsentiert die nicht inhibierte Reaktion ab 200 °C. Shurtz et al. verwenden hingegen Gleichung 2.29 von Richard et al. ohne Modifikation, führen allerdings einen zusätzlichen Modellparameter  $z_{\text{crit}}$  ein, der das dimensionslose Maß für die Dicke der inhibierenden Schicht auf einen festen Wert



**Abbildung 2.2:** Typische Wärmefreisetzungskurve von lithiiertem Graphit in Elektrolyt. Die Kurve zeigt das Verhalten nach dem Modell von Shurtz et al. [20].

limitiert [20]. Dadurch entspricht die Reaktionskinetik ab dem Erreichen von  $z = z_{\text{crit}}$  einer Arrhenius-Kinetik, was ebenfalls das in Abbildung 2.2 gezeigte DSC-Verhalten erklärt. Ein weiteres Problem der Dahm-Modelle ist, dass die Kinetik der Zersetzung des Kathodenaktivmaterials für LCO parametrisiert ist, das inzwischen allerdings kaum noch Anwendung findet (vgl. Kapitel 2.1.2). Aus diesem Grund haben seitdem zahlreiche Autoren kinetische Ansätze für weitere Kathodenmaterialien entwickelt. Dabei wird entweder die in Gleichung 2.30 gezeigte autokatalytische Reaktionskinetik verwendet [107, 145] oder ein einfacher Arrhenius-Ansatz [22, 146]. Kriston et al. sowie Wang et al. schlagen außerdem mehrstufige Reaktionskinetiken mit unabhängigen Kinetikparametern vor, um den Phasen der Kristallumbildung im Kathodenaktivmaterial gerecht zu werden (vgl. Kapitel 2.2.3) [23, 147]. Aufgrund der im Vergleich zur Anode großen Vielfalt an verwendeten Kathodenaktivmaterialien, ist insgesamt die Datenlage für jedes einzelne Aktivmaterial jedoch deutlich dünner.

Um thermische Propagations-Phänomene zu simulieren, werden solche Modelle, die die Wärmefreisetzung von Lithium-Ionen-Batterien beim Thermal Runaway vorhersagen, durch die Kopplung mit der Wärmetransportgleichung 2.32 auf gesamte Batteriezellen und auf größere Batteriesysteme mit mehreren Zellen angewendet [134, 148, 149, 150].

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \dot{q} \quad (2.32)$$

$\rho$ ,  $c_p$  und  $\lambda$  sind die Dichte, spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit der Batterie.  $\dot{q}$  beschreibt die volumenbezogene Wärmefreisetzung durch Thermal-Runaway-Reaktionen. Einige Autoren verwenden dazu stark vereinfachte Wärmefreisetzungsmodelle, um die Rechenzeit bei der Anwendung auf viele Zellen zu minimieren [149, 150]. Zwei wesentliche vereinfachende Annahmen, die in Gleichung 2.32 getroffen sind, sind die Vernachlässigung von konvektivem Wärmetransport durch den flüssigen Elektrolyten und die homogenisierte Betrachtungsweise der Batterie, bei der die thermischen Eigenschaften der Elektrodenschichten nicht gesondert berücksichtigt, sondern über den gesamten Zellstack gemittelt werden. Beide Annahmen sind durch die geringen Schichtdicken begründet [151, 152].

Neben der Wärmeentwicklung und -übertragung ist auch die Gasfreisetzung beim Thermal Runaway Gegenstand der Modellierung. Zielgrößen sind dabei etwa die Menge freigesetzter Gase, der in der Zelle entstehende Druck sowie die Austrittsgeschwindigkeit der Gase beim Verlassen der Zelle. Für die Berechnung von Druck und Geschwindigkeit sind allerdings ein festes Gehäuse und ein definierter Austrittsquerschnitt nötig, was bei zylindrischen und prismatischen Zellen, die über ein Sicherheitsventil verfügen, gegeben ist. Auf Pouch-Zellen lassen sich die Modelle somit aber nicht anwenden. Die Abschätzung der Gasmenge erfolgt anhand des Phasengleichgewichts von flüssigem und gasförmigem Elektrolyt sowie anhand der in den Gleichungen 2.28, 2.29 und 2.30 gezeigten Reaktions-

kinetiken für die Gas erzeugenden Zersetzungsreaktionen [129, 144, 153].

Ausgehend davon sind des Weiteren numerische Strömungssimulationen der heißen Gase im Gehäuse außerhalb der Batterie möglich, um deren Beitrag zur thermischen Propagation zu analysieren [113, 117, 154] (vgl. Kapitel 2.2.4). Dies wird von einigen Autoren durch die Modellierung der Reaktionen der freigesetzten Gase ergänzt [114, 155]. Kim et al. haben außerdem einen Modellansatz zur Strömungssimulation der freigesetzten Gase innerhalb der porösen Batteriestruktur entwickelt [156]. Ein zentrales Problem dabei ist allerdings der Verlust der mechanischen Stabilität der Elektrodenschichten während des Thermal Runaway, der dazu führt, dass sich die Randbedingungen der Strömung fortlaufend ändern.

Schließlich fokussieren sich einige Modellierungsarbeiten auf die Initiierung des Thermal Runaway. Nageltests werden durch elektrische Simulationen dargestellt, die die Entladung durch den entstehenden inneren Kurzschluss abbilden [157, 158]. Dadurch ergibt sich lokal ein hoher Wärmequellterm, der an die thermischen und chemischen Modelle übergeben wird. Zhang et al. haben außerdem ein Finite-Elemente-Modell entwickelt, dass den inneren Kurzschluss und die daraus resultierende Wärmeentwicklung durch lokale Quetschung einer Batteriezelle vorhersagt [159].

## 2.3 Modul- und Pack-Design

Zur Modellierung und Simulation der thermischen Propagation ist es notwendig, nicht nur die Batteriezellen zu betrachten, sondern auch die in einem Batteriesystem enthaltenen Peripheriekomponenten. Daher ist in diesem Kapitel ein Überblick über den Stand der Technik beim Design von Batteriemodulen und Packs gegeben, angefangen mit dem allgemeinen Aufbau über die typischen Kühlsysteme bis hin zu den Sicherheitskomponenten. Letztere sind von besonderer Wichtigkeit, da die Auslegung des Sicherheitssystems ein Ziel der Batteriepack-Simulationen ist.

### 2.3.1 Allgemeiner Aufbau

Für viele Anwendung ist es nötig, mehrere Batteriezellen zu verschalten, um die nötige Systemspannung und Stromstärke zu erreichen. Diese werden zu einem Batteriepack zusammengebaut. Entsprechend große Batteriesysteme sind außerdem in Unterbaugruppen aufgeteilt, die Module genannt werden. Dies erleichtert die Montage und Wartung und bietet zusätzlichen Schutz vor thermischer Propagation zwischen den Modulen [24]. Neben den Batteriezellen enthält ein Batteriepack zahlreiche weitere (mögliche) Bauteile wie Pack- und Modulgehäuse, das Batterie-Management-System (BMS), elektrische Verbinder sowie Sicherheits- und Kühlkomponenten. Grundsätzlich sind die Zwecke der Peripherie-Komponenten die mechanische Integration sowie die Gewährleistung der mechanischen



Stabilität und das elektrische und thermische Management [24]. Das Pack-Design hat des Weiteren einen signifikanten Einfluss auf die Energiedichte auf Systemebene. In Batteriesystemen beträgt die Masse der Peripherie-Komponenten etwa 30-50 % der Gesamtmasse [160]. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die verwendeten Pack-Bestandteile möglichst effizient zu nutzen, um Platz und Gewicht einzusparen.

Kühl- und Sicherheitskomponenten werden in Kapitel 2.3.2 bzw. 2.3.3 thematisiert. Das Gehäuse dient dem Schutz der Batterien vor mechanischen Belastungen. Es ist meist aus Metallen wie Stahl oder Aluminium oder aus Kunststoffen gefertigt [13]. Die elektrischen Zellverbinder verschalten die Zellen in einer Reihen- oder Parallelschaltung oder einer Kombination aus beidem. Dies hängt von den Anwendungsanforderungen an Systemspannung und Stromstärke ab. Das BMS ist eine Art Minicomputer, das die Messungen von Spannung, Stromfluss und Temperatur innerhalb des Batteriepacks überwacht und die Lade- und Entladeströme regelt. Anhand der gemessenen Werte schätzt das BMS auch den SOC und den Alterungszustand (SOH, engl. „state of health“) der Batteriezellen ab [161]. Außerdem sorgt es für einen gleichmäßigen Ladezustand der Batterien (das sogenannte Balancing) und für einen sicheren Betrieb der Batterien, indem Überladung und Überentladung verhindert und ein sicherer Temperaturbereich gewährleistet wird [162].

Innerhalb der Module sind zylindrische Zellen zumeist in einem Wabenmuster angeordnet, um die maximale Packungsdichte zu erzielen. Diese ist dennoch geringer als die Packungsdichte von Modulen mit prismatischen oder Pouch-Zellen, die jeweils an den Seitenflächen nebeneinander eingebaut werden. Bei Pouch-Zellen ist überdies das Aufbringen einer externen Kraft nötig, was über Verspannungsplatten an den Modulenden realisiert wird [163]. Grund dafür ist, dass äußerer Druck auf die Zellen bis zu einem gewissen Optimum die Alterung verlangsamt [164, 165]. Der dem zugrunde liegende Mechanismus ist bisher nicht vollständig bekannt [165]. Bei zylindrischen und prismatischen Zellen ist eine äußere Verspannung aufgrund des festen Gehäuses nicht nötig. Da die Elektroden-schichten sich beim Laden und Entladen ausdehnen und zusammenziehen und somit für eine Volumenänderung der Zellen sorgen, ist die auf die Zellen aufgebrachte Kraft zeitlich nicht konstant. Die Volumenzunahme ist außerdem teilweise irreversibel, sodass die Dicke der Zellen mit steigender Zyklenzahl anwächst. Damit steigen auch die wirkenden Kräfte innerhalb eines Batteriepacks während des Lebenszyklus an, was bei der Auslegung der Verspannungsplatten ebenfalls zu berücksichtigen ist [163]. Um den Effekt der zyklischen Volumenänderung abzumildern, werden bei prismatischen und Pouch-Zellen innerhalb der Module elastische Kompressionspads verbaut, die die Schwankungen der wirkenden Kräfte gering halten [166]. Für zylindrische Zellen ist dies aufgrund der Freiräume zwischen den Zellen nicht nötig.

### 2.3.2 Kühlsysteme

Während der Lade- und Entladevorgänge von Lithium-Ionen-Batterien entsteht Wärme durch unvollständige Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie und umgekehrt. Maßgeblich für die generierte Wärmemenge sind die Lade- bzw. Entladerate sowie der Innenwiderstand der Zelle [151]. Große Batteriesysteme mit einer Vielzahl an Abwärme produzierenden Zellen benötigen daher ein Kühlsystem. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben trägt dieses zum Schutz vor Thermal Runaway und Propagation bei. Die Hauptaufgaben des Kühlsystems sind aber, die Temperatur der Zellen während des Normalbetriebs im optimalen Betriebsfenster, etwa 15 - 35 °C [167], zu halten und die Temperaturgradienten innerhalb des Batteriepacks zu minimieren, um allen Zellen die gleichen Arbeitsbedingungen zur Verfügung zu stellen. Des Weiteren ist es vorteilhaft, die Temperaturgradienten innerhalb der einzelnen Batteriezellen möglichst gering zu halten. Unter diesen Umständen arbeiten die Zellen am effizientesten und die Alterung ist ebenso minimiert wie mögliche thermische Gefahren für das Batteriepack [168, 169]. Neben der Erfüllung dieser Aufgaben, sind einige weitere Faktoren bei der Auslegung des Kühlsystems zu berücksichtigen. Dazu gehören der Energieverbrauch und die Masse des Kühlsystems sowie ökonomische Faktoren, also Konstruktionsaufwand und Kosten. Aufgrund der individuellen Anforderungen jedes Batteriepacks an das Kühlsystem, hat sich auch ein gewisser Variantenreichtum an verschiedenen Systemen entwickelt [167, 170, 171]. Ein Hauptunterscheidungskriterium unterschiedlicher Kühlsysteme ist das Kühlmedium; dazu wird entweder die Umgebungsluft oder eine Flüssigkeit verwendet [170, 172]. Es wird weiter zwischen passiver und aktiver Luftkühlung unterschieden, wobei passive Luftkühlung eigentlich das Fehlen eines Kühlsystems beschreibt, sodass Wärme nur über natürliche Konvektion abgeführt wird. Dementsprechend kommt sie nur bei entsprechend kleinen Batteriesystemen zum Einsatz. Bei der aktiven Luftkühlung wird hingegen ein Gebläse verwendet, um den Luftstrom und damit auch den Wärmeübergang zu verstärken. Zusätzlich können Kühlrippen verbaut werden, die dazu dienen, die Wärmeübertragungsfläche zu vergrößern [173]. Diese sind entweder so zwischen den Batteriezellen platziert, dass sie aus dem Zellstack herausragen oder außen am Gehäuse angebracht [167, 173].

Flüssigkühlsysteme lassen sich anhand der Art des Kontakts zwischen Flüssigkeit und Batteriezellen unterscheiden. Besteht ein direkter Kontakt, so spricht man auch von Immersionskühlung, da die Batteriezellen praktisch in die Kühlflüssigkeit eingetaucht sind [174, 175]. Indirekte Flüssigkühlung wird über Kühlplatten realisiert, die mit Kanälen, in denen die Kühlflüssigkeit strömt, versehen sind. Bei der Seitenkühlung sind mehrere dieser Kühlplatten zwischen den Zellen platziert; bei der Bodenkühlung ist pro Modul nur eine Kühlplatte verbaut, die alle Zellen an der Unterseite kontaktiert [176]. Bei Pouch-Zellen bietet die Tab-Kühlung eine weitere Möglichkeit. Dabei stehen die Kühlplatten im Kontakt mit den Stromableitertabs der Batteriezellen. Dies hat den Vorteil, dass die

metallischen Tabs von allen Bestandteilen der Batterie bei Weitem die höchste Wärmeleitfähigkeit haben, sodass die Wärmeübertragung innerhalb der Batterie beschleunigt ist und so geringere Temperaturgradienten entstehen [177]. In der praktischen Umsetzung bringt die Tab-Kühlung allerdings Nachteile mit sich. Die Konstruktion solcher Systeme ist herausfordernd, da die Tabs nicht nur dem Kühlsystem, sondern vor allem auch den elektrischen Verbindern Platz bieten müssen. Des Weiteren muss ein Kurzschluss, über die Kühlung verhindert werden, was den Einsatz metallischer Kühlplatten problematisch macht [174, 176].

Von der Art der Flüssigkühlung hängt außerdem das verwendete Kühlmedium ab. Für indirekte Kühlsysteme wird wegen der praktisch unbegrenzten Verfügbarkeit und der guten Wärmeübertragungseigenschaften zumeist Wasser verwendet. Um die Anwendung bei Umgebungstemperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$  zu ermöglichen, ist es üblich, diesem das Frostschutzmittel Glykol beizumischen [178]. Bei der Immersionskühlung steht das Kühlmittel in direktem Kontakt mit elektrischen Leitern wie den Stromableitern und elektrischen Verbindern. Daher verbietet sich der Einsatz elektrisch leitender Flüssigkeiten wie Wasser, da dies zu Kurzschlüssen führen würde. Stattdessen eignen sich deshalb dielektrische, nicht brennbare Wärmeübertragungsöle [174]. Diese haben allerdings im Vergleich zum Wasser/Glykol-Gemisch eine erheblich geringe Wärmeleitfähigkeit und -kapazität sowie eine höhere Viskosität, was den Energieverbrauch der Kühlmittelpumpen erhöht [178]. Neben diesen bereits etablierten Kühlmedien gelten Hydrofluorether als vielversprechende Kandidaten, da sie bei Betriebstemperatur der Batterien verdampfen, wodurch zusätzliche Wärme abgeführt wird [174]. Außerdem wurden im akademischen Bereich mit Nanopartikeln beladene Flüssigkeiten sowie Flüssigmetalle getestet; beide sind aus ökonomischen Gründen bisher aber nicht anwendungstauglich [178].

Neben den fluidgekühlten Systemen besteht die Möglichkeit, ein Batteriepack durch Phasenwechselmaterialien (PCM, engl. „phase change material“) zu temperieren. Bei diesen handelt es sich um Feststoffe, die in etwa bei der optimalen Betriebstemperatur schmelzen und eine hohe Schmelzenthalpie aufweisen, sodass sie dabei viel Wärme aufnehmen können. Ein Beispiel dafür sind Paraffine [171, 179]. Streng genommen stellen PCMs demnach eine Art Wärmepuffer dar und keine kontinuierliche Kühlung. Sie lassen sich allerdings auch mit Luft- oder Flüssigkühlung kombinieren.

Mehrere Autoren haben die Vor- und Nachteile verschiedener Kühlsysteme analysiert und verglichen [167, 170, 171, 179]. Sie kommen zu dem Schluss, dass Luftkühlung mit dem geringsten konstruktiven Aufwand verbunden ist; die Kühlwirkung ist jedoch begrenzt und damit auch die Größe der Batteriesysteme, bei denen dies angewendet werden kann. Außerdem haben aktive Luftkühlungen bei gleicher Kühlleistung einen höheren Energiebedarf als Systeme mit flüssigem Kühlmittel [170]. Flüssigkühlsysteme bieten die höchste Kühlleistung bei vergleichsweise geringem Energiebedarf und erweisen sich daher als die

effizienteste Option für Großanwendungen und solche, die nur enge Temperaturgrenzen zulassen. Dem gegenüber stehen als Nachteile der hohe Aufwand für Konstruktion und Montage, die demzufolge hohen Kosten und die zusätzlich eingebrachte Masse durch das flüssige Kühlmedium und die Peripheriekomponenten. Im Vergleich zwischen indirekter und direkter Flüssigkühlung hat letztere den Vorteil, dass weniger Komponenten benötigt werden und durch den großflächigen direkten Kontakt die geringsten Temperaturgradienten erzielt werden. Allerdings ist der Energiebedarf durch die hohe Viskosität der typischen Immersions-Flüssigkeiten ein Problem [174]. Bei PCMs handelt es sich wie gesagt nicht um kontinuierliche Kühlsysteme, sondern um temporäre Wärmespeicher, woraus sich der Nachteil ergibt, dass die Kühlwirkung nur über einen begrenzten Zeitraum gewährleistet ist. Anschließend muss eine Ruhephase erfolgen, in der das PCM wieder zu einem Feststoff erstarrt. Bei hohem Wärmespeicherbedarf bringen sie außerdem viel zusätzliches Volumen und Masse mit sich. Zu den Vorteilen der PCM-basierten Kühlungen gehören hingegen der geringe konstruktive Aufwand und dass kein Energiebedarf für Peripheriekomponenten besteht [171, 179].

### 2.3.3 Schutzmaßnahmen vor Thermal Runaway und Propagation

Der Schutz vor Thermal Runaway und Propagation in einem Batteriepack findet auf mehreren Ebenen statt; er umfasst Maßnahmen auf Zell-, Pack- und Modulebene. Grundsätzlich werden dabei drei Ziele verfolgt:

1. Verhinderung des Thermal Runaway einzelner Batteriezellen
2. Vermeidung oder zumindest die Verlangsamung des Überspringens auf weitere Zellen im Batteriepack bei Thermal Runaway einer einzelnen Zelle
3. Abmilderung der Konsequenzen für Mensch und Umwelt

Auf Zellebene lässt sich die Wahrscheinlichkeit eines Thermal Runaway in erster Linie durch die Auswahl der Zellchemie und durch entsprechende Qualitätssicherung der Produktionsprozesse regulieren [74]. Eine Übersicht über die Anfälligkeit verschiedener Zellbestandteile ist bereits in den Kapiteln 2.1.2 und 2.2.3 zu finden. Dabei müssen stets Abwägungen zwischen verschiedenen Faktoren wie der Energie- und Leistungsdichte auf der einen, sowie der Sicherheit auf der anderen Seite getroffen werden. Darüber hinaus wurden Ansätze entwickelt, um die verwendeten Materialien zu modifizieren und so die Sicherheit zu erhöhen. Beispiele dafür sind die keramische Beschichtung der Polymer-Separatoren zur Erhöhung der Schmelztemperatur und der Zusatz von SEI stabilisierenden Additiven zum Elektrolyten (siehe Kapitel 2.1.2). Auch für die Aktivmaterialien wurden

Oberflächenbeschichtungen erforscht, die eine Barriere zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt herstellen und damit die Zersetzungsreaktionen inhibieren [101, 180]. Dafür sind vor allem anorganische Oxide und Fluoride (z.B.  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{AlF}_3$  oder  $\text{FeF}_3$ ) vielversprechende Kandidaten [7, 180]. Als weitere Maßnahme auf Zellebene sind zylindrische und prismatische Zellen mit einem Sicherheitsventil ausgestattet, um das Bersten des Gehäuses bei Gasentwicklung zu verhindern [180].

Der Fokus liegt in dieser Arbeit aber eher auf den Sicherheitsvorkehrungen auf Modul- und Packebene. Auch hier gilt es zunächst den Thermal Runaway einzelner Zellen zu verhindern, indem Fehlbelastungen der Batterien verhindert werden. In Kapitel 2.3.1 wurde bereits beschrieben, wie das BMS durch softwaregestützte Steuerung der Stromflüsse Überladung und Überentladung verhindert. Darüber hinaus verfügen Batteriepacks über Sicherungen, die einem Kurzschluss vorbeugen. Die einfachste und billigste Ausführung davon stellen die Schmelzsicherungen dar. Diese erhitzen sich bei einem äußeren Kurzschluss durch ihren elektrischen Widerstand so stark, dass sie schmelzen, wodurch der Stromkreis unterbrochen wird. Die Schmelztemperatur liegt üblicherweise etwa 30 - 50 °C oberhalb der Betriebstemperatur der Batterien [180]. Eine weitere Möglichkeit ist die Sicherung per Kaltleiter, die nur bei niedrigen Temperaturen eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Erwärmen sie sich durch einen hohen Kurzschlussstrom, so steigt der Widerstand massiv an, sodass der Stromfluss beinahe zum Erliegen kommt. Kaltleiter-Sicherungen haben gegenüber Schmelzsicherungen den Vorteil, dass sie nicht ausgetauscht werden müssen, sobald sie ihre Funktion ein Mal erfüllt haben. Zusätzlich sind vor allem zylindrische und prismatische Zellen häufig mit einem sogenannten „Current Interrupting Device“ (CID, deutsch etwa: „Stromfluss unterbrechende Vorrichtung“) ausgestattet. Diese ist mit dem Sicherheitsventil der Zelle gekoppelt und unterbricht den Stromfluss, wenn der interne Druck durch Gasentstehung entsprechend hoch wird [101].

Um die thermische Initiierung eines Thermal Runaway im Batteriepack zu verhindern, sind die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen, verschiedenen Kühlsysteme geeignet. Diese werden vom BMS unterstützt, um zu gewährleisten, dass alle Batterien im sicheren Temperaturbereich bleiben. Ist mit größeren thermischen Belastungen von außerhalb des Batteriepacks zu rechnen, so können außerdem thermische Isolationen am Gehäuse des Batteriepacks verwendet werden [9]. Das Packgehäuse spielt zusätzlich eine entscheidende Rolle bei der Vermeidung mechanischer Fehlbelastungen. Hier können zusätzliche, dämpfende Strukturen verbaut werden, falls das Batteriepack in der Anwendung mechanischen Schlägen oder Vibrationen ausgesetzt ist [9].

Für den Fall, dass dennoch der Thermal Runaway in einer Zelle initiiert wird, müssen außerdem Gegenmaßnahmen gegen dessen Propagation getroffen werden. Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben beruht thermische Propagation auf dem Wärmetransport zwischen den Zellen durch Konduktion, Strahlung und Konvektion. Die Ziele sind daher die Hinderung

dieser Übertragungspfade sowie das Abführen der entstehenden Wärme. Eine einfache und weit verbreitete Methode zur Unterbindung von Konduktion ist der Gebrauch von thermischen Barrieren, sowohl innerhalb eines Moduls zwischen den Batteriezellen als auch zwischen verschiedenen Modulen [13]. Dafür werden Materialien verwendet, die eine niedrige Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Temperatur- und Feuerbeständigkeit aufweisen und somit die Zellen voneinander thermisch isolieren [9]. Ein typisches Beispiel für Barrierenmaterialien sind die Schichtsilikate der Glimmergruppe, die neben den genannten Anforderungen auch elektrisch isolierend und kostengünstig sind. Auch polymere Schäume wie Polyurethan kommen zu diesem Zweck zum Einsatz [181].

Neben der thermischen Isolation ist es in vielen Designs vorgesehen, dass die Barrieren weitere Funktionen erfüllen. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben werden innerhalb der Module Kompressionspads verbaut, die die Volumenänderung der Batteriezellen während des Betriebs kompensieren. Da sowohl Kompressionspads als auch thermische Barrieren zwischen den Zellen lokalisiert sind, ist es naheliegend, die Funktion beider zu verbinden, um Platz und Masse einzusparen [182]. Dafür eignet sich ein Verbundmaterial aus Glimmerplatten und kompressiblen Harzen ebenso wie kompressible Polymer-Schäume. Außerdem besteht die Möglichkeit, kombinierte Barrieren, bestehend aus einer Isolation und dem in Kapitel 2.3.2 erwähnten Phasenwechselmaterial, zu verwenden. Dadurch werden nicht nur Wärmeübertragungspfade gehindert, sondern auch Wärme im Phasenwechselmaterial gespeichert, woraus ein wesentlich effektiverer Schutz vor thermischer Propagation resultiert [137].

Bei entsprechend großen Batteriesystemen sind die Gehäuse außerdem mit Ventilen versehen, die im Normalbetrieb den Druckausgleich mit der Umgebung gewährleisten. Im Fall eines Thermal Runaway werden durch sie die entstehenden heißen Gase abgelassen. Dies verhindert das Bersten des Gehäuses und vermindert die Gefahr thermischer Propagation über Konvektion. Überdies können dadurch Austrittsort und -geschwindigkeit der Gase so definiert werden, dass Gefahren von Menschen in der Umgebung abgewendet werden [9, 13]. Um die Gase nach dem Austritt aus den Batteriezellen möglichst direkt zum Gehäuseventil zu leiten, enthalten Batteriepacks zudem häufig Gaskanäle. Bei zylindrischen und prismatischen Zellen sind diese so angebracht dass das Gas direkt von den Sicherheitsventilen der Zellen in den Kanal hineinströmt. Dadurch wird verhindert, dass die Gase sich im gesamten Batteriepack verteilen, was die Gefahr thermischer Propagation durch konvektiven Wärmetransport reduziert [10].

# Kapitel 3

## Modellentwicklung

Dieses Kapitel dient der Beschreibung aller Modelle, die in den nachfolgenden Kapiteln zur Simulation des Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien verwendet werden. Kapitel 3.1 befasst sich mit der Auswahl der Zersetzungsreaktionen sowie der Parametrierung ihrer Reaktionskinetiken. Es folgt die thermische Modellierung der Batterien und der Peripheriekomponenten wie des Kühlsystems in Kapitel 3.2. Kapitel 3.3 widmet sich der Berechnung der für die Modelle nötigen Batterieeigenschaften aus den gegebenen Daten. Abschließend ist in Kapitel 3.4 beschrieben, wie die Modelle in die Simulationssoftware implementiert wurden und wie die numerische Lösung dieser erfolgt.

### 3.1 Modellierung der chemischen Zersetzungsreaktionen

#### 3.1.1 Auswahl der Reaktionen

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben läuft während des Thermal Runaway einer Lithium-Ionen-Batterie eine Vielzahl an Zersetzungsreaktionen der verschiedenen Komponenten ab. Der Versuch, alle stattfindenden Reaktionen in einem chemischen Modell abzubilden, ist aus mehreren Gründen zwecklos: Erstens sind schlicht nicht alle Reaktionen vollständig bekannt. Zweitens müssten dazu auch die Bestandteile der modellierten Batterien detailliert bekannt sein. Informationen über die genaue Zusammensetzung der Batterie, zumindest einige der verwendeten Zusätze, werden aber häufig nicht weitergegeben. Drittens steigt der Modellierungsaufwand mit steigender Anzahl an Reaktionen massiv an. Dies betrifft insbesondere die Bestimmung der Kinetik-Parameter (vgl. Kapitel 3.1.3). Viertens sind viele der Reaktionen von geringer Bedeutung. Ihr Einfluss auf die Gas- und Wärmefreisetzung ist geringer als die ohnehin vorhandenen Modellfehler und somit vernachlässigbar. Fünftens ist auch der Rechenaufwand stark abhängig von der Anzahl an verwendeten Re-

aktionen. Es ist somit eine Abwägung zu treffen zwischen der Genauigkeit der Ergebnisse und der Laufzeit der Simulationen, die nötig ist, um diese Ergebnisse zu erzielen.

Aus diesen Gründen folgt die Notwendigkeit, eine Auswahl zu treffen, welche Reaktionen im chemischen Modell abgebildet werden. Die Auswahl der Reaktionen basiert auf einer Reihe von Kriterien, die im Folgenden aufgelistet sind:

1. Die Bedeutung der Reaktion für Wärme- und Gasfreisetzung: Da das Hauptziel des Modells ist, dies möglichst akkurat vorherzusagen, sind offensichtlich die Reaktionen, die dazu den größten Beitrag leisten, zu berücksichtigen.
2. Der Verbrauch von Reaktanten: Einige Spezies, die an Reaktionen mit starker Wärme- und Gasentstehung beteiligt sind, unterliegen weiteren, konkurrierenden Thermal-Runaway-Reaktionen. Da die Komponenten innerhalb der Batterie nur begrenzt zur Verfügung stehen, ist es nötig, die weiteren Reaktionen, die diese Spezies verbrauchen, ebenfalls miteinzubeziehen.
3. Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen: Neben den genannten Hauptzielen, ist es erstrebenswert, weitere Sachverhalte, die aus der Literatur oder den Validierungsexperimenten bekannt sind, durch die Modelle abzubilden. Das betrifft beispielsweise die nach dem Thermal Runaway zurückbleibenden Spezies.

Außerdem ist zu beachten, dass die Reaktionsauswahl auf die Zellchemie der Batterien ausgerichtet ist, die auch in den begleitenden Experimenten verwendet werden. Diese sind in Kapitel 4.1.3 detailliert beschrieben. Tabelle 3.1 bietet eine Übersicht über die zehn im chemischen Modell verwendeten Reaktionsgleichungen. Zur Vereinfachung werden im Weiteren die dort gelisteten Reaktionsnummern zur Referenzierung der Modellreaktionen genutzt.

Auf der Anodenseite ist die Reaktion von interkaliertem Lithium mit dem Lösungsmittel des Elektrolyten, die durch Gleichung 2.6 beschrieben ist, hauptverantwortlich für die Freisetzung von Wärme und Gas beim Thermal Runaway. Diese Reaktion kann prinzipiell mit jedem der in Batterien üblichen organischen Lösungsmittel stattfinden. Um die Anzahl der Reaktionen zu begrenzen, wird aber EC als repräsentatives Lösungsmittel ausgewählt, einerseits, weil es das am häufigsten in Batterien eingesetzte organische Carbonat ist, und andererseits, weil es eine höhere Reaktivität bei den Anodenreaktionen aufweist [20]. Als Folge dessen entsteht im Modell Ethen als einziger kurzkettiger Kohlenwasserstoff, anders als bei Experimenten, bei denen zusätzlich vor allem Methan entsteht als Produkt der Reaktion mit DMC oder EMC. Neben dieser Anoden-Hauptreaktion, die im Weiteren als R1 bezeichnet wird, sind im Modell für die Anode die beiden Folgereaktionen 2.7 und 2.8 enthalten, die die Bildung der finalen Oberflächenspezies  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiF}$  darstellen (R2 und R3). Die Bildung und Zersetzung der organischen SEI-Bestandteile in den Gleichungen 2.3, 2.4 und 2.5 wird nicht in das Modell aufgenommen. Zum einen, weil sie bei vergleichsweise



**Tabelle 3.1:** Übersicht über die im chemischen Modell verwendeten Reaktionsgleichungen mit den im Weiteren für die Referenzierung benutzten Reaktionsnummern.

Nr.	Beschreibung	Reaktionsgleichung
R1	Anoden-Hauptreaktion	$2 \text{LiC}_6 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 \longrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{C}_6$
R2	Bildung von LiF	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{PF}_5 \longrightarrow 2 \text{LiF} + \text{POF}_3 + \text{CO}_2$
R3	Bildung von Li <sub>2</sub> O	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$
R4	Kathodenzersetzung, vollständige Oxidation	$5 \text{MO}_2 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 \longrightarrow 5 \text{MO} + 3 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
R5	Kathodenzersetzung, partielle Oxidation	$5 \text{MO}_2 + 3 \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 \longrightarrow 5 \text{MO} + 6 \text{CO} + 4 \text{H}_2 + 3 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
R6	Zersetzung des Leitsalzes	$\text{LiPF}_6 \longrightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$
R7	Zersetzung des Lösungsmittels	$n \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 \longrightarrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n + n \text{CO}_2$
R8	Verdampfung des Lösungsmittels	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 (\text{l}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 (\text{g})$
R9	Bildung von HF	$\text{POF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$
R10	Wassergas-Shift-Reaktion	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

niedrigen Temperaturen ablaufen, auf denen nicht der Fokus dieser Arbeit liegt. Zum anderen, weil die heutzutage übliche Verwendung von Additiven zur SEI-Stabilisierung (siehe Kapitel 2.1.2 und 2.2.3) die Bedeutung dieser Reaktionen für den Thermal Runaway erheblich vermindert.

Auf der Kathodenseite spielt die Freisetzung von Sauerstoff durch die Reaktionen in den Gleichungen 2.10 bis 2.13 in Kombination mit der anschließenden Reaktion des entstandenen Sauerstoffs mit dem organischen Lösungsmittel in den Gleichungen 2.15 bis 2.18 die entscheidende Rolle in Bezug auf Wärme- und Gasfreisetzung. Zur Vereinfachung und in Ermangelung detaillierter kinetischer Daten zu den einzelnen Schritten der Kristallumbildung werden diese zu einer Reaktion zusammengefasst wie in Gleichung 2.14 dargestellt. Da sich die Oxidation der organischen Carbonate direkt daran anschließt, ist es zur Reduktion der Anzahl an Reaktionen zweckmäßig, die Oxidationsreaktionen mit der Reaktion, die Sauerstoff freisetzt, zu verbinden. Da jedoch eine vollständige und eine partielle Oxidationsreaktion zu berücksichtigen sind, müssen dafür zwei getrennte Reaktionen im Modell enthalten sein, nämlich R4 und R5. Wie auch bei der Anoden-Hauptreaktion R1 repräsentiert EC dabei die verschiedenen Lösungsmittel des Elektrolyten. Reaktionsablauf und -enthalpie der Oxidation sind ohnehin ähnlich zwischen den verschiedenen organischen Carbonaten [94].

Da das Lösungsmittel ein wichtiges Edukt für die Zersetzungsreaktionen von Anode und Kathode ist, sind auch weitere Nebenreaktionen von Bedeutung, die es verbrauchen. Daher werden die Polymer bildende Zersetzung des organischen Carbonats, dessen Reaktionsgleichung in Gleichung 2.24 dargestellt ist, sowie dessen Verdampfung als Reaktionen R7 und R8 dem Modell hinzugefügt. Im Elektrolyt ist neben der Zersetzung und Verdampfung des

Lösungsmittels auch der Zerfall des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  in das Modell miteinzubeziehen (R6). Dieser ist durch Gleichung 2.20 gegeben und stellt den Ausgangspunkt der Bildung von  $\text{LiF}$  sowie von fluorhaltigen Gasen dar. Die Zwischenprodukte  $\text{PF}_5$ ,  $\text{POF}_3$  und  $\text{PF}_2\text{OOH}$  sind allerdings kaum in den freigesetzten Gasen zu finden, da sie zu  $\text{HF}$  weiterreagieren. Dazu werden die Reaktionen nach den Gleichungen 2.22 und 2.23 als Reaktion R9 zusammengefasst dem Modell hinzugefügt. Reaktion R9 beschreibt demnach die Bildung von  $\text{HF}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aus  $\text{POF}_3$ . Schließlich ist zur genaueren Prädiktion der Gaszusammensetzung die Wassergas-Shift-Reaktion zu berücksichtigen, deren Reaktionsgleichung durch R10 gegeben ist. Sie ist von Bedeutung, da sie die Hauptkomponenten der freigesetzten Gase, also  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  betrifft.

Nicht im Modell enthalten sind Zersetzungsreaktionen der Binder und weiterer Komponenten, die nicht zuletzt aufgrund ihres geringen Massenanteils nur eine untergeordnete Rolle spielen. Außerdem wird auch die Kurzschlussreaktion, die durch Schmelzen des Separators einsetzen kann, nicht betrachtet. Durch die Verwendung moderner, keramisch verstärkter Separatoren sind diese bis zu Temperaturen stabil, bei denen ein innerer Kurzschluss einen vernachlässigbaren Effekt auf den Thermal Runaway hat. Ren et al. haben gezeigt, dass der innere Widerstand zu diesem Zeitpunkt durch den Verbrauch von Elektrolyt und das Blockieren von Poren bereits so stark erhöht ist, dass kaum noch Wärme durch die Kurzschlussreaktion freigesetzt wird [183].

In Tabelle 3.2 ist ein Überblick über die insgesamt 21 Spezies gegeben, die im chemischen Modell verwendet werden. Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  liegt bei den beim Thermal Runaway erreichten Temperaturen eigentlich nicht als Feststoff vor, reagiert aber in der Realität zu festen Phosphatsalzen weiter und wird daher als festes Produkt betrachtet. Diese Reaktionen sind allerdings nicht im Modell enthalten.

**Tabelle 3.2:** Übersicht über die im Modell verwendeten chemischen Spezies.

Ausgangsstoffe	Feste Produkte	Gasförmige Produkte
$\text{LiC}_6$	$\text{C}_6$	$\text{CO}_2$
$\text{MO}_2$	$\text{MO}$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{LiPF}_6$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{CO}$
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ (l)	$\text{LiF}$	$\text{H}_2$
	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4$
	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ (g)
	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{PF}_5$
		$\text{POF}_3$
		$\text{HF}$

### 3.1.2 Reaktionskinetiken

Für alle zehn in Tabelle 3.1 gezeigten Reaktionen werden die Reaktionsgeschwindigkeiten nach dem Potenzgesetz in Gleichung 3.1 bestimmt.

$$r_i = k_i \prod_j x_j^{a_{j,i}} \quad (3.1)$$

$k_i$ ,  $x_j$  und  $a_{j,i}$  sind die Reaktionskonstante von Reaktion  $i$ , der lokale Massenanteil von Spezies  $j$  und die zu dieser Spezies gehörige partielle Reaktionsordnung für Reaktion  $i$ . Aus den Reaktionsraten ergibt sich die zeitliche Änderung der Massenanteile aller Komponenten nach Gleichung 3.2 mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_{i,j}$  von Spezies  $j$  in Reaktion  $i$ .

$$\frac{dx_j}{dt} = \sum_i \nu_{i,j} r_i \quad (3.2)$$

Die Berechnung der anfänglichen Massenanteile wird in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Zur Bestimmung der temperaturabhängigen Reaktionskonstanten  $k_i$  wird für alle Reaktionen mit Ausnahme der Anoden-Hauptreaktion R1 ein Arrhenius-Ansatz verwendet:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (3.3)$$

wobei  $A_i$  der prä-exponentielle Faktor und  $E_i$  die Aktivierungsenergie von Reaktion  $i$  sind.  $R$  und  $T$  sind die allgemeine Gaskonstante und die lokale Temperatur. Demnach sind zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten für jede der Reaktionen die beiden Parameter der Arrhenius-Gleichung 3.3,  $A_i$  und  $E_i$ , sowie die partiellen Reaktionsordnungen  $a_{j,i}$  nötig. Die Bestimmung dieser Parameter erfolgt in Kapitel 3.1.3.

Wie schon in den Kapiteln 2.2.3 und 2.2.6 thematisiert, ist die Anoden-Hauptreaktion R1 durch die Ablagerung von Lithium-Salzen auf der Oberfläche inhibiert. Diese entstehen durch die Reaktionen R1, R2 und R3. In der Literatur wird das durch einen exponentiellen Term in Abhängigkeit vom dimensionslosen Maß für die Dicke der Salzschrift  $z$  ausgedrückt, was sich in Gleichung 3.4 widerspiegelt.

$$k_{R1} = A_{R1} \exp\left(-\frac{E_{R1}}{RT}\right) \exp(-z) \quad (3.4)$$

Anders als die Literaturmodelle, die Gleichung 3.4 in dieser oder ähnlicher Form als Reaktionskinetik für die Reaktion R1 verwenden, handelt es sich bei dem in dieser Arbeit entwickelten Modell um ein rein chemisches, das keine dimensionslosen Hilfsgrößen enthält. Daher müssen für  $z$  und  $z_{\text{crit}}$  Ausdrücke gefunden werden, die auf den Spezies-Konzentrationen basieren. Die in Kapitel 2.2.3 beschriebene Studie von Zhou et al. zeigt, dass die Leitsalz-Konzentration im Elektrolyten entscheidenden Einfluss auf die Inhibierung der

Anoden-Hauptreaktion R1 hat [91]. Da das Leitsalz erst die Bildung von LiF ermöglicht, impliziert dies, dass LiF die wichtigste inhibierende Spezies ist. Dies wird durch XRD-Untersuchungen der Anodenoberflächen bei erhöhten Temperaturen unterstützt, die LiF als Hauptkomponente nachweisen [84, 85] (siehe Kapitel 2.2.3). Somit liegt es nahe, die inhibierende Größe  $z$  in Gleichung 3.4 über eine Proportionalitätskonstante  $K$  an den lokalen Massenanteil an LiF  $x_{\text{LiF}}$  zu koppeln.

$$z = K x_{\text{LiF}} \quad (3.5)$$

Wie in den Kapiteln 2.2.3 und 2.2.6 beschrieben, ist die inhibierende Wirkung der Salzschrift allerdings limitiert. Shurtz et al. führen dazu einen maximalen Wert für  $z$  ein [20]. Dieser wird  $z_{\text{crit}}$  genannt und beträgt  $z_{\text{crit}} = 5,8$ . Der Grund für diese Limitierung ist bisher nicht abschließend erforscht. Ein Erklärungsansatz ist, dass die maximal zu bildende Menge an LiF durch die Menge an Edukten limitiert ist, wie auch durch die Kopplung von  $z$  an den LiF-Anteil  $x_{\text{LiF}}$  ausgedrückt. Um den von Shurtz et al. durch die Auswertung zahlreicher Literaturdaten empirisch gefundenen maximalen Wert von  $z$  zu erhalten, fließt dieser mit in die Berechnung der Konstante  $K$  ein. Somit ergibt sich für  $K$  Gleichung 3.6 und damit für  $z$  Gleichung 3.7.

$$K = \frac{z_{\text{crit}}}{x_{\text{LiF},\text{max}}} \frac{x_{\text{Electrolyte},0}}{x_{\text{LiC}_6,0}} \quad (3.6)$$

$$z = z_{\text{crit}} \frac{x_{\text{LiF}}}{x_{\text{LiF},\text{max}}} \frac{x_{\text{Electrolyte},0}}{x_{\text{LiC}_6,0}} \quad (3.7)$$

Gleichung 3.7 ist so formuliert, dass der maximale Wert für  $z$  genau dann  $z_{\text{crit}} = 5,8$  entspricht, wenn die anfänglichen Massenanteile von Anodenaktivmaterial und Elektrolyt,  $x_{\text{Electrolyte},0}$  und  $x_{\text{LiC}_6,0}$ , identisch sind. Dies entspricht den Versuchsbedingungen der meisten von Shurtz et al. ausgewerteten Experimente. Der Quotient dieser beiden Massenanteile ist in Gleichung 3.7 nötig, da die maximal zu bildende Menge an LiF auf die Masse an Aktivmaterial bezogen werden muss, auf dessen Oberfläche sich dieses ablagern kann. Der maximale Massenanteil an LiF  $x_{\text{LiF},\text{max}}$  ist außerdem proportional abhängig vom anfänglichen Anteil an Leitsalz  $x_{\text{LiPF}_6,0}$  und somit durch Gleichung 3.8 gegeben.

$$x_{\text{LiF},\text{max}} = 3 x_{\text{LiPF}_6,0} \frac{\widetilde{M}_{\text{LiF}}}{\widetilde{M}_{\text{LiPF}_6}} \quad (3.8)$$

$\widetilde{M}_{\text{LiF}}$  und  $\widetilde{M}_{\text{LiPF}_6}$  sind die jeweiligen Molmassen und der Faktor 3 resultiert aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichungen R2 und R6.

### 3.1.3 Bestimmung der kinetischen Parameter und Sensitivitätsanalyse

Wie im vorigen Kapitel angesprochen, ist es zur Verwendung des Reaktionsnetzwerks in einer Simulationsumgebung notwendig, die Reaktionsparameter der zehn Reaktionen festzulegen, um die Reaktionsgeschwindigkeiten zu berechnen. Durch die Vielzahl an unbekannten Parametern ist es nicht möglich, alle Reaktionskinetiken durch die begleitenden Experimente zu parametrieren. Die Bestimmung der Parameter erfolgt daher durch mehrere Vorgehensweisen. Einige der Reaktionen sind bereits detailliert kalorimetrisch untersucht worden, sodass für die Reaktionskinetiken Literaturdaten zu finden sind. Für manche Reaktionen ist es ausreichend, anhand des Temperaturbereichs, in dem sie üblicherweise auftreten, eine Abschätzung der Modellparameter zu treffen, da sie in einem gewissen Wertebereich nur einen geringen Einfluss auf die Simulationsergebnisse haben. Zur Identifikation dieser Reaktionen wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Die übrigen Parameter werden schließlich anhand der in Kapitel 4 gezeigten Experimente bestimmt. Zur Reduktion der unbekannten Parameter werden zunächst die partiellen Reaktionsordnungen  $a_{j,i}$  aller Spezies in allen Reaktionen auf  $a_{j,i} = 1$  festgelegt. Eine Ausnahme davon bieten lediglich die partiellen Reaktionsordnungen des Elektrolyten in den Hauptreaktionen von Anode und Kathode (R1, R4 und R5). In Anlehnung an die klassischen Literaturmodelle (siehe Kapitel 2.2.6), bei denen die Geschwindigkeit dieser Reaktionen nur von der Konzentration an Aktivmaterial, nicht aber von der des Elektrolyten abhängt, werden diese zu 0 gesetzt. Dadurch wird die Übereinstimmung mit diesen weit verbreiteten Modellen bewahrt, zusätzlich aber dennoch der Verbrauch des Lösungsmittels berücksichtigt.

Da die beiden Parameter  $A_i$  und  $E_i$  nicht unabhängig voneinander abzuschätzen sind, ist es üblich, dass der prä-exponentielle Faktor  $A_i$  von vorne herein festgelegt wird. Die Aktivierungsenergie  $E_i$ , die wegen des exponentiellen Zusammenhangs ohnehin einen erheblich höheren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, wird dann anhand der vorhandenen Informationen geschätzt. Der prä-exponentielle Faktor liegt in der Regel im Bereich von  $A_i \approx 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [184, 185]. Tabelle 3.3 zeigt die verwendeten Werte für diese beiden Reaktionsparameter in allen Reaktionen, die im Weiteren erklärt werden.

Für die Sensitivitätsanalyse werden Simulationen von bis zum Thermal Runaway aufgeheizten Batterien durchgeführt. Dabei erfolgt die Variation eines einzelnen Reaktionsparameters im Vergleich zum Referenzfall, bei dem die in Tabelle 3.3 gezeigten Werte zum Einsatz kommen. Auch hier werden wegen des wesentlich stärkeren Einflusses nur die Aktivierungsenergien der zehn Reaktionen verändert; diese werden jeweils um 10 % erhöht bzw. vermindert. Zur Bewertung des Einflusses des variierten Parameters dient dann die Bewertung der relevantesten Ergebnisse in Bezug auf Wärme- und Gasfreisetzung der Batteriezelle: die Onset-Temperatur des schnellen Thermal Runaway, die maximal erreichte

Temperatur sowie die relative Zusammensetzung der vier Haupt-Gaskomponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Eine Übersicht über diese Ergebnisse ist in Tabelle 3.4 gegeben. Die Simulationen für die Sensitivitätsanalyse sind analog zu denen der in Kapitel 4 beschriebenen Heizrampenversuche. Für eine detaillierte Beschreibung des Simulationsaufbaus und -ablaufs sei daher darauf verwiesen. Der Fokus liegt hier auf dem Vergleich der Ergebnisse relativ zum Referenzfall.

**Tabelle 3.3:** Parameter der Reaktionskinetiken der zehn im chemischen Modell berücksichtigten Zersetzungsreaktionen.

Nr.	Beschreibung	Prä-exponentieller Faktor $A_i$	Aktivierungsenergie $E_i$
R1	Anoden-Hauptreaktion	$2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$135,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
R2	Bildung von $\text{LiF}$	$2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$112,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
R3	Bildung von $\text{Li}_2\text{O}$	$2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$124,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
R4	Kathodenzersetzung, vollständige Oxidation	$3,3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$	$173,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
R5	Kathodenzersetzung, partielle Oxidation	$3,3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$	$173,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
R6	Zersetzung des Leitsalzes	$2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$120,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
R7	Zersetzung des Lösungsmittels	$9,0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$90,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
R8	Verdampfung des Lösungsmittels	$2,2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	$95,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
R9	Bildung von $\text{HF}$	$2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$124,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
R10	Wassergas-Shift-Reaktion	$2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$249,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

Für die Anoden-Hauptreaktion R1 sind im Vergleich zu allen anderen Reaktionen zahlreiche Veröffentlichungen zur kalorimetrischen Charakterisierung verfügbar. Das liegt zum einen an der Wichtigkeit der Reaktion für Wärme- und Gasfreisetzung und zum anderen daran, dass in den letzten 25 Jahren beinahe ausschließlich Graphit als Anodenaktivmaterial verwendet wurde. Anders als bei der Kathode konzentrieren sich die vorhandenen Studien daher auf dieses eine Aktivmaterial. Wie schon im vorigen Kapitel beschrieben, haben Shurtz et al. Daten aus zahlreichen dieser Publikationen analysiert, um daraus eine Reaktionskinetik abzuleiten [20]. Die Ergebnisse sind ein prä-exponentieller Faktor von  $A_{\text{R1}} = 2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und eine Aktivierungsenergie von  $E_{\text{R1}} = 135 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die für diese Arbeit übernommen werden. In der Sensitivitätsanalyse führt eine Erhöhung der Aktivierungsenergie um 10 % zu einer um etwa  $33^\circ\text{C}$  verminderten Maximaltemperatur. Dies ist damit zu begründen, dass die Reaktion R1 während des schnellen Thermal Runaway langsamer abläuft, wodurch mehr Lösungsmittel durch die Konkurrenzreaktionen R7 und R8 verbraucht wird, sodass insgesamt weniger Anodenaktivmaterial abreagiert. Das ist auch an dem geringen Anteil an  $\text{C}_2\text{H}_4$ , das ausschließlich durch Reaktion R1 gebildet wird, in der Gaszusammensetzung zu sehen. Eine Verminderung der Aktivierungsenergie

von R1 sorgt dafür, dass eine signifikante Menge des Anodenaktivmaterials bereit bei etwa 120 °C abreagiert, bevor die Bildung des inhibierenden Salzes LiF einsetzt. Dadurch wird während des schnellen Thermal Runaway weniger Wärme freigesetzt, sodass ebenfalls eine im Vergleich zum Referenzfall verminderte Maximaltemperatur resultiert. Der Anteil an C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ist allerdings erhöht. Außerdem ist die Onset-Temperatur durch die höhere Reaktionsrate von R1 um etwa 8 °C reduziert.

Die beiden Salzreaktionen an der Anodenoberfläche R2 und R3 sind jeweils Folgereaktionen der Anoden-Hauptreaktion R1. Beide setzen bereits im Temperaturbereich unterhalb von 150 °C ein [85, 84]. Da R2 und R3 konkurrierende Reaktionen mit Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Edukt sind und LiF die dominierende Oberflächenspezies ist, muss die Bildungsreaktion von LiF R2 schneller ablaufen als die Bildungsreaktion von Li<sub>2</sub>O R3. Um die beiden Bedingungen hinsichtlich Temperaturbereich und Reaktionsabfolge zu erfüllen, werden die Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen auf  $E_{R2} = 112,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $E_{R3} = 124,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  geschätzt. Der Einfachheit halber werden die prä-exponentiellen Faktoren analog zu R1 auf  $A_{R2} = A_{R3} = 2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  gesetzt. Die Sensitivitätsanalyse für  $E_{R2}$  und  $E_{R3}$  zeigt, dass insbesondere die Reaktionsabfolge von R2 und R3 einen starken Einfluss auf die Ergebnisse hat. Wird  $E_{R2}$  erhöht oder  $E_{R3}$  vermindert, sodass beide Reaktionen ähnlich schnell verlaufen, so ist eine verminderte Onset-Temperatur sowie eine stark erhöhte Maximaltemperatur zu beobachten. Der Grund dafür ist, dass durch die geringere Menge an gebildetem LiF die inhibierende Wirkung auf die Anoden-Hauptreaktion R1 nach Gleichungen 3.4 und 3.7 ebenfalls vermindert wird. Dadurch produziert diese Reaktion deutlich früher erheblich mehr Wärme. Die mangelnde Inhibierung ist auch durch den steigenden Anteil an C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, einem Produkt von R1, in der Gaszusammensetzung evident. Eine Verminderung von  $E_{R2}$  und eine Erhöhung von  $E_{R3}$  hingegen führen nur zu einer geringfügigen Änderung aller Ergebnisse. Daraus lässt sich schließen, dass eine gewisse Unsicherheit dieser Parameter für die Modellgenauigkeit weitestgehend irrelevant ist, solange die oben genannte Reaktionsabfolge gewährleistet ist. Somit ist die getroffene Abschätzung von  $E_{R2}$  und  $E_{R3}$  ausreichend genau.

Die Bildungsreaktion von LiF R2 benötigt als zusätzliches Edukt PF<sub>5</sub>, das aus der Zersetzungsreaktion des Leitsalzes R6 entsteht. Diese läuft in einem ähnlichen Temperaturbereich wie die beiden Salzreaktionen R2 und R3. Erneut ist die Reaktionsabfolge zu beachten. Da LiF die Haupt-Oberflächenspezies der Anode ist, muss Reaktion R6 vor Reaktion R3 einsetzen, um PF<sub>5</sub> für Reaktion R2 zu produzieren. Daher werden die Parameter der Reaktion R6 auf  $A_{R6} = 2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und  $E_{R6} = 120,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  geschätzt. Aus der Sensitivitätsanalyse geht hervor, dass eine Verminderungen der Aktivierungsenergie nur einen marginalen Einfluss auf Wärme- und Gasentwicklung hat, da die Reaktionsabfolge intakt bleibt. Bei einer Erhöhung der Aktivierungsenergie ist die Bildung von LiF über Reaktion R2 und damit auch die inhibierende Wirkung auf die Anoden-Hauptreakti-

on R1 verzögert. Dadurch reagiert ein signifikanter Teil des Anodenaktivmaterials bereits während der Aufheizphase ab. Dieses steht dann während des schnellen Thermal Runaway nicht mehr zur Verfügung, sodass eine niedrigere Maximaltemperatur erreicht wird.

Anders als bei der Anode sind bei der Kathode nur vereinzelt kinetische Studien für die heute gängigen Aktivmaterialien vorhanden. Kinetische Analysen mit LCO, die u.a. von MacNeil et al. durchgeführt wurden [18, 17], sind durch die Entwicklung moderner Kathodenmaterialien überholt. Aufgrund der zentralen Bedeutung der Kathodenzersetzungsreaktionen R4 und R5 für die Wärme- und Gasfreisetzung liegt es daher nahe, die kinetischen Parameter anhand der in Kapitel 4 gezeigten Validierungsexperimente zu fitten. Wie die Sensitivitätsanalyse zeigt, hat das Verhältnis der beiden Kathodenzersetzungsreaktionen R4 und R5 zueinander einen entscheidenden Einfluss auf die Gaszusammensetzung. Ist Reaktion R5 dominant gegenüber R4, so erhöht sich der Anteil der teiloxidierten Produkte CO und H<sub>2</sub> in den freigesetzten Gasen. Ist hingegen R4 dominant, so macht das volloxydierte CO<sub>2</sub> den Hauptanteil aus. Der Vergleich mit den experimentellen Daten in Kapitel 4.2.3 zeigt eine exzellente Übereinstimmung der Gaszusammensetzung, wenn die beiden Reaktionen R4 und R5 gleich schnell ablaufen. Dies bietet außerdem den Vorteil, dass die Parameter der beiden Reaktionen in Bezug auf die Wärmefreisetzung gemeinsam gefittet werden können. Als prä-exponentieller Faktor wird der Wert von MacNeil et al. übernommen, auch wenn es sich um ein anderes Kathodenmaterial handelt [18]; dementsprechend ist  $A_{R4} = A_{R5} = 3,33 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergien werden anhand der in Kapitel 4.2.2 gezeigten Temperaturdaten auf  $E_{R4} = E_{R5} = 173,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  festgelegt. Die Sensitivitätsanalyse verdeutlicht die Bedeutung der Kathodenzersetzungsreaktionen, insbesondere der Reaktion R4, für die Wärmefreisetzung. Eine Erhöhung der Aktivierungsenergie von R4 um 10 % führt dazu, dass der Thermal Runaway nicht stattfindet, während eine Verminderung von  $E_{R4}$  um 10 % eine um 47 °C verringerte Onset-Temperatur und eine um 177 °C erhöhte Maximaltemperatur zur Folge hat. Ist die Aktivierungsenergie von R5 reduziert, so ergibt sich zwar ebenfalls eine deutlich niedrigere Onset-Temperatur, aber auch eine geringere Maximaltemperatur, da ein größerer Anteil des Kathodenaktivmaterials über Reaktion R5 abreagiert statt über Reaktion R4, die erheblich mehr Wärme freisetzt (siehe Tabelle 3.5). Ebenfalls aufgrund des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeiten von R4 und R5 kehrt sich dieser Effekt um, wenn die Aktivierungsenergie von Reaktion R5 stattdessen erhöht wird.

Die Reaktionen R7 und R8 beschreiben die Zersetzung und die Verdampfung des Lösungsmittels des Elektrolyten. Für beide sind in der Literatur kinetische Studien zu finden. Für die Reaktion R7 wird nach Zhou et al. der prä-exponentielle Faktor auf  $A_{R7} = 9,0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  und die Aktivierungsenergie auf  $E_{R7} = 90,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  festgelegt [107]. Die Verdampfung des Lösungsmittels hängt neben der Temperatur auch vom Partialdruck des verdampften Lösungsmittels sowie dem Gasdruck und -volumen innerhalb der Batteriezelle ab. All



diese Größen sind kaum im Modell zu erfassen, insbesondere dann, wenn die Zelle öffnet und ein Gasaustausch mit der Umgebung stattfindet. Als gute Näherung dient daher eine Arrhenius-Kinetik mit Parametern, die von Kriston et al. in DSC-Experimenten gefunden wurden, nämlich  $A_{R8} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  und  $E_{R8} = 95,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  [23]. Sowohl bei Reaktion R7 als auch für Reaktion R8 führt eine Erhöhung der Aktivierungsenergie zu einer höheren Maximaltemperatur der Batterie und eine Verringerung der Aktivierungsenergie zu einer niedrigeren Maximaltemperatur. Bei der Verdampfung des Lösungsmittels R8 ist dieser Effekt wesentlich ausgeprägter. Wie in Kapitel 3.1.1 erwähnt, liegt das daran, dass beide Reaktionen Lösungsmittel verbrauchen, das dann nicht mehr für die Reaktionen R1, R4 und R5 zur Verfügung steht, die den Großteil der Wärme erzeugen. Dies unterstreicht auch die Wichtigkeit davon, die Konkurrenzreaktionen zu den Hauptreaktionen miteinzubeziehen.

Die Bildungsreaktion von HF R9 kann erst einsetzen, sobald Wasser durch die Kathodenreaktionen R4 und R5 erzeugt wurde. Die Kathodenreaktionen laufen hauptsächlich während des schnellen Thermal Runaway ab. Während der hohen Temperaturen in dieser Phase reagiert  $\text{POF}_3$  in kürzester Zeit vollständig nach Reaktion R9 ab. Dementsprechend zeigen auch die Simulationsergebnisse in einem weiten Bereich eine äußerst geringe Sensitivität für die Reaktionsparameter von R9, solange gewährleistet ist, dass diese nach der Produktion von Wasser ausreichend schnell abläuft. Die Reaktionsparameter können daher auf beinahe willkürliche Werte von  $A_{R9} = 2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und  $E_{R9} = 124,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  festgelegt werden.

Die Wassergas-Shift-Reaktion R10 stellt als Gleichgewichtsreaktion einen Sonderfall dar. Dementsprechend ist sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion eine Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen. Diese hängen über eine Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{GGW}}$  zusammen. Diese ist durch die empirisch gefundene Gleichung 3.10 in Abhängigkeit der Temperatur gegeben [186].

$$k_{\text{hin}} = K_{\text{GGW}} k_{\text{rück}} = A_{R10} \exp\left(-\frac{E_{R10}}{RT}\right) \quad (3.9)$$

$$K_{\text{GGW}} = \exp\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right) \quad (3.10)$$

Für die Modellierung ist allerdings problematisch, dass die Wassergas-Shift-Reaktion nicht nur innerhalb der Batterie abläuft, sondern auch nach dem Austreten der Gase. Die Temperatur der Gase außerhalb der Zelle wird in der Simulation allerdings nicht verfolgt, da dies einen unverhältnismäßigen Modellierungs- und Rechenaufwand mit sich brächte. Aufgrund dessen lassen sich Reaktionskinetiken aus der Literatur nicht übertragen. Aus diesem Grund werden die Reaktionsparameter anhand der Gaszusammensetzung aus den Experimenten in Kapitel 4 angepasst und auf die Werte  $A_{R10} = 2,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und  $E_{R9} = 249,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  gesetzt. Es ist zu erwarten, dass diese Werte nicht ohne Weiteres

auf andere experimentelle Aufbauten übertragbar sind. Allerdings zeigt die Sensitivitätsanalyse, dass der Einfluss der Wassergas-Shift-Reaktion R10 in Bezug auf die Wärmeentwicklung ohnehin vernachlässigbar ist. Die Molanteile der Gase variieren in einem Intervall von bis zu 2 %.

**Tabelle 3.4:** Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse zum Einfluss der Reaktionsparameter auf die Wärme- und Gasfreisetzung. Die Aktivierungsenergie jeder Reaktion wurde im Bereich von  $\pm 10\%$  variiert.

Variierter Reaktionsparameter	Wert in $\text{kJ mol}^{-1}$	Onset-Temp. in $^{\circ}\text{C}$	Max. Temp. in $^{\circ}\text{C}$	Rel. Volumenanteile in %			
				$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$
Referenz		214,1	569,8	41,4	27,0	17,3	14,3
R1: $E_{\text{R1}} \pm 10\%$	148,5	218,9	536,6	41,1	28,9	19,0	11,0
	121,5	205,7	546,9	41,9	24,9	16,5	16,6
R2: $E_{\text{R2}} \pm 10\%$	123,4	206,8	611,9	41,7	25,6	16,2	16,5
	101,0	214,5	561,3	41,4	27,1	17,5	14,0
R3: $E_{\text{R3}} \pm 10\%$	137,2	214,5	562,9	41,4	27,1	17,5	14,0
	112,2	203,8	628,8	41,8	25,2	16,1	17,0
R4: $E_{\text{R4}} \pm 10\%$	191,0	-	207,2	31,5	36,0	24,0	8,6
	156,2	167,3	746,5	65,9	3,5	1,6	29,1
R5: $E_{\text{R5}} \pm 10\%$	191,0	221,2	687,2	66,6	4,3	2,0	27,1
	156,2	174,6	494,2	28,5	37,4	25,0	9,1
R6: $E_{\text{R6}} \pm 10\%$	132,7	215,3	530,5	41,5	26,9	17,7	13,9
	108,5	214,0	571,3	41,4	27,1	17,4	14,1
R7: $E_{\text{R7}} \pm 10\%$	99,1	214,2	581,0	41,0	27,0	17,2	14,8
	81,1	213,0	501,3	44,9	27,6	18,3	9,2
R8: $E_{\text{R8}} \pm 10\%$	104,6	210,9	679,0	41,9	24,9	14,5	18,6
	85,6	212,3	218,7	43,1	23,8	15,9	17,2
R9: $E_{\text{R9}} \pm 10\%$	137,2	214,4	566,5	41,4	27,0	17,4	14,2
	112,2	213,9	572,6	41,4	27,0	17,3	14,3
R10: $E_{\text{R10}} \pm 10\%$	274,3	214,1	569,9	41,6	26,6	17,6	14,2
	224,5	214,1	568,9	42,5	24,6	18,9	14,0

## 3.2 Thermisches 3D-Modell

### 3.2.1 Thermisches Batteriemodell

Für die thermische 3D-Simulation der Zellen wird ein homogenisiertes Batteriemodell verwendet. Das bedeutet, dass die Stoffeigenschaften über die gesamte Batterie gemittelt

werden, statt die verschiedenen Schichten aufgelöst zu betrachten. Die Berechnung der gemittelten Stoffeigenschaften der Batterien wird in Kapitel 3.3.1 im Detail erläutert. Die Kopplung des chemischen mit dem thermischen Modell erfolgt über den Quellterm  $\dot{q}$  in Gleichung 2.32. In kartesischen Koordinaten ist diese wie folgt formuliert.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\perp} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_{\parallel} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_{\parallel} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \dot{q}_B \quad (3.11)$$

Wie Gleichung 3.11 impliziert, ist die gemittelte Wärmeleitfähigkeit der Batteriezellen wegen ihrer geschichteten Struktur anisotrop.  $\lambda_{\perp}$  beschreibt die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zu den Elektroden-, Stromableiter- und Separatorschichten und  $\lambda_{\parallel}$  parallel dazu. Im Falle eines Thermal Runaway beschreibt der Quellterm  $\dot{q}_B$  die Wärmefreisetzung durch Zersetzungsreaktionen. Dementsprechend berechnet er sich aus den Reaktionsraten  $r_k$ , die durch Gleichung 3.1 bestimmt werden, und den Reaktionsenthalpien  $\Delta H_{r,k}$ , die in Tabelle 3.5 gegeben sind.

$$\dot{q}_B = \sum_k r_k \Delta H_{r,k} \quad (3.12)$$

Es ist zu beachten, dass für Reaktion R7 wegen des undefinierten polymeren Produkts keine Reaktionsenthalpie gefunden werden konnte. Es ist allerdings ohnehin anzunehmen, dass der Einfluss von Reaktion R7 auf die gesamte Wärmeentwicklung gering ist; daher wird die Reaktionsenthalpie als 0 angenommen. Für die Gasentwicklung und den Verbrauch des Lösungsmittels ist diese Reaktion dennoch von Bedeutung.

**Tabelle 3.5:** Reaktionsenthalpie der zehn im chemischen Modell berücksichtigten Zersetzungsreaktionen und die dazugehörigen Quellen.

Nr.	Beschreibung	Reaktionsenthalpie	Referenzen
R1	Anoden-Hauptreaktion	$-281,4 \text{ kJ mol}^{-1}$	[20]
R2	Bildung von LiF	$-77,1 \text{ kJ mol}^{-1}$	[187, 20, 188]
R3	Bildung von Li <sub>2</sub> O	$222,6 \text{ kJ mol}^{-1}$	[189, 20]
R4	Kathodenzersetzung, vollständige Oxidation	$-201,5 \text{ kJ mol}^{-1}$	[94, 96]
R5	Kathodenzersetzung, partielle Oxidation	$-105,5 \text{ kJ mol}^{-1}$	[94, 96]
R6	Zersetzung des Leitsalzes	$84,27 \text{ kJ mol}^{-1}$	[188]
R7	Zersetzung des Lösungsmittels		
R8	Verdampfung des Lösungsmittels	$60,8 \text{ kJ mol}^{-1}$	[20]
R9	Bildung von HF	$-123,4 \text{ kJ mol}^{-1}$	[187, 190]
R10	Wassergas-Shift-Reaktion	$-41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$	[187]

An den Rändern der Batterien, die nicht mit weiteren Komponenten in Kontakt stehen, findet ein Wärmeaustausch mit der Umgebung durch Konvektion und Strahlung statt. Als Randbedingung für Gleichung 2.32 wird daher die Wärmestromdichte  $\dot{q}_{RB}$  nach folgender

Gleichung bestimmt.

$$\dot{q}_{\text{RB}} = h(T_{\text{RB}} - T_{\text{u}}) + \sigma\epsilon(T_{\text{RB}}^4 - T_{\text{u}}^4) \quad (3.13)$$

$\epsilon$  und  $\sigma$  sind der Emissionsgrad der Batterieoberfläche und die Stefan-Boltzmann-Konstante.  $T_{\text{RB}}$  und  $T_{\text{u}}$  sind die Temperaturen der Batterieoberfläche und der Umgebung.  $h$  ist der konvektive Wärmeübertragungskoeffizient. Wie in Kapitel 3.4 näher beschrieben, sind die verschiedenen Komponenten der simulierten Systeme als getrennte Regionen mit separaten Erhaltungsgleichungen dargestellt. Daher sind für jede dieser regionalen Erhaltungsgleichungen weitere Randbedingungen, die den Wärmetransport zwischen den Regionen beschreiben, nötig. Gleichung 3.14 ist so formuliert, dass die Wärmestromdichte zwischen den Regionen konserviert wird.

$$\lambda_i \left( \frac{\partial T}{\partial n} \right)_i = -\lambda_j \left( \frac{\partial T}{\partial n} \right)_j \quad (3.14)$$

Hierbei beschreibt  $\left( \frac{\partial T}{\partial n} \right)$  den senkrecht zum Rand gerichteten Temperaturgradienten in der Region  $i$  bzw.  $j$ .

### 3.2.2 Kühlsystem und sonstige Komponenten

Neben den Batteriezellen sind im Rahmen der thermischen Simulation weitere Komponenten miteinzubeziehen. Für experimentelle Aufbauten, wie sie in den Kapiteln 4 und 5 thematisiert werden, betrifft dies Heizelemente und Isolationsplatten. Bei der Simulation ganzer Batteriesysteme, wie in Kapitel 6 gezeigt, müssen Sicherheitskomponenten wie thermische Barrieren und die verschiedenen Kühlsysteme betrachtet werden. Grundsätzlich gelten für alle verschiedenen Komponenten die allgemeine Wärmeleitungsgleichung 2.32 sowie die dazugehörige Randbedingung 3.13, die den Austausch mit der Umgebung durch Wärmestrahlung und Konvektion beschreibt. Anders als in den Batterien ist die Wärmeleitfähigkeit in den weiteren Regionen näherungsweise isotrop. In Kühl- und Heizkomponenten sind zusätzliche Wärmequellen bzw. -senken zu berücksichtigen. Die Modellierung der Heizelemente orientiert sich stark am Versuchsaufbau und wird in Kapitel 4.1 im Detail beschrieben.

Die Darstellung des Kühlsystems in der Simulation hängt davon ab, welche Art der Kühlung verwendet wird (siehe Kapitel 2.3.2). Luftkühlung wird über die Randbedingung der Wärmeleitungsgleichung einbezogen. Da passive Luftkühlung komplett auf natürlicher Konvektion beruht, ist dafür keine Anpassung der Randbedingung nötig. Aktive Luftkühlung hingegen beeinflusst den Wärmeübertragungskoeffizienten  $h$  in Gleichung 3.13 durch erzwungene Konvektion, die durch ein Gebläse erzeugt wird.

Immersionskühlung erfordert keine weiteren Einbauten innerhalb der Batteriemodule und kann daher ebenfalls über die Randbedingung der Wärmeleitungsgleichung implementiert

werden. Bei indirekter Flüssigkühlung hingegen werden Kühlplatten zusätzlich in das System eingebracht. Befinden sich diese zwischen den Batteriezellen, so handelt es sich um eine Seitenkühlung. Für eine Bodenkühlung wird nur eine Kühlplatte verwendet, die mit allen Batteriezellen an deren Unterseite in Kontakt steht. Um die Rechenzeit im Rahmen zu halten, wird die Strömung des Kühlmediums nicht detailliert aufgelöst. Stattdessen werden die Kühlplatten als weitere Feststoffregion mit einer volumenbezogenen Wärmesenke  $\dot{q}_{\text{kühl}}$ , die nach Gleichung 3.15 berechnet wird, behandelt.

$$\dot{q}_{\text{kühl}} = \frac{\dot{V}_k \rho_k c_{p,k}}{V_{\text{Platte}}} (\min(T_{\text{Platte}}, T_{k,S}) - T_{k,0}) \quad (3.15)$$

$\dot{V}_k$ ,  $\rho_k$  und  $c_{p,k}$  sind hier der Volumenstrom, die Dichte und die Wärmekapazität des Kühlmittels.  $T_{k,0}$  ist dessen Temperatur beim Eintritt in die Kühlplatte und  $T_{k,S}$  die Siedetemperatur des Kühlmittels bei Umgebungsdruck.  $V_{\text{Platte}}$  und  $T_{\text{Platte}}$  stellen das Volumen und die lokale Temperatur der Kühlplatte dar.

Gleichung 3.15 stellt eine Enthalpiebilanz des Kühlmediums dar, die als einfacher Modellierungsansatz für die Wärmesenke  $\dot{q}_{\text{kühl}}$  verwendet wird. Dabei erfolgt eine Gewichtung der Wärmesenke anhand der aufgelösten lokalen Temperatur in der Kühlplatte. Die in Gleichung 3.15 enthaltene Temperaturdifferenz ist außerdem limitiert auf die Differenz von der Siedetemperatur und der Eingangstemperatur des Kühlmediums. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, dass das Kühlsystem beim Sieden der Flüssigkeit kaum mehr eine näherungsweise ideale Wärmeabfuhr erreichen kann, da das Sieden zur Hinderung des Wärmeübergangs führt. Des Weiteren führt dies auch häufig zur Beschädigung des Kühlsystems, was die Wärmeabfuhr ebenfalls einschränkt [138, 191]. Dieser Modellansatz ermöglicht wegen der nicht aufgelösten Strömung keine detaillierte Analyse der Temperaturverteilung innerhalb der Kühlplatte, erlaubt aber die Untersuchung des generellen Einflusses der Kühlplatten auf das thermische Propagations-Verhalten.

## 3.3 Modellierung der Batterieeigenschaften

### 3.3.1 Berechnung der gemittelten Stoffdaten

Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, löst ein homogenisiertes Batteriemodell, wie es in dieser Arbeit verwendet wird, die Elektroden-, Separator- und Stromableiterschichten der Zellen nicht einzeln auf. Stattdessen werden über alle Schichten gemittelte Stoffdaten verwendet. Eine Anforderung an das in dieser Arbeit entwickelte Modell ist die Anpassbarkeit an verschiedene Zelltypen mit unterschiedlichem inneren Aufbau. Dementsprechend fließen Design-Parameter der Batterien, wie die Anzahl  $n_i$ , die Dicke  $s_i$  und die Porosität  $\epsilon_i$  direkt in das Modell ein. Insbesondere die Dicke und die Porosität der Elektrodenschich-

ten sind entscheidende Faktoren beim Design von Hochenergie- bzw. Hochleistungszellen [32, 192]. Als weiterer Input für die folgenden Berechnungen sind die Stoffeigenschaften der einzelnen Schichten nötig. Für die Batteriezellen, die in den Kapiteln 4 und 5 zur experimentellen Validierung dienen, wurden diese vom Institut für thermische Verfahrenstechnik des KIT zur Verfügung gestellt. Der erste Schritt zur Berechnung der gemittelten Batterieeigenschaften aus dem genannten Input ist die Bestimmung des Gesamtvolumens  $V_i$  jeder Komponente  $i$ .

$$V_i = n_i s_i F_i (1 - \epsilon_i) (1 - \gamma_i) \quad (3.16)$$

$F_i$  ist die Fläche einer Schicht von Komponente  $i$ . Für die Aktivmaterialsichten wird ein zusätzlicher Faktor  $(1 - \gamma_i)$  benötigt, mit dem der Volumenanteil  $\gamma_i$  anderer Komponenten wie Binder und Additive innerhalb der Aktivmaterialsicht berücksichtigt wird. In allen anderen Schichten ist  $\gamma_i = 0$ . Mit den in Gleichung 3.16 berechneten Volumina  $V_i$  und bekannten Dichten der einzelnen Komponenten  $\rho_i$  kann dann die mittlere Dichte wie folgt bestimmt werden.

$$\bar{\rho} = \frac{\sum_i V_i \rho_i}{\sum_i V_i} \quad (3.17)$$

Und für die Massenanteile  $x_i$  folgt dann Gleichung 3.18.

$$x_i = \frac{V_i \rho_i}{\sum_j V_j \rho_j} \quad (3.18)$$

Bei der Berechnung des Massenanteils des Kathodenaktivmaterials ist außerdem zu beachten, dass auch die Kathode einer vollständig geladenen Batterie nicht komplett delithiiert ist. Das in dieser Arbeit verwendete NMC622 ist voll geladen noch zu etwa 30 % lithiiert. In Hinblick auf die Thermal-Runaway-Reaktionen R4 und R5 ist nur der delithiierte Anteil an Kathodenaktivmaterial von Bedeutung, da dieser erheblich reaktiver ist (vgl. Kapitel 2.2.3).

Wie in Kapitel 3.2.1 erwähnt, ist die Wärmeleitfähigkeit von Batterien wegen ihrer geschichteten Struktur anisotrop. Senkrecht zu den Elektroden-, Stromableiter- und Separatorschichten bilden diese eine Reihenschaltung von Wärmeübertragungswiderständen und parallel dazu eine Parallelschaltung. Dementsprechend wird die Wärmeleitfähigkeit in die beiden Richtungen nach den Gleichungen 3.19 und 3.20 bestimmt, wobei  $\lambda_i$  die Wärmeleitfähigkeit der jeweiligen Komponente repräsentiert.

$$\lambda_{\perp} = \frac{\sum_i n_i s_i}{\sum_i \frac{n_i s_i}{\lambda_i}} \quad (3.19)$$

$$\lambda_{\parallel} = \frac{\sum_i n_i s_i \lambda_i}{\sum_i n_i s_i} \quad (3.20)$$

Für die spezifische Wärmekapazität der Batterien  $c_p$  muss aufgrund des Mangels an Da-

ten, insbesondere im Bereich hoher Temperaturen wie sie beim Thermal Runaway erreicht werden, eine Abschätzung getroffen werden. Typische Literaturwerte für die mittlere spezifische Wärmekapazität von Lithium-Ionen-Batterien liegen etwa im Bereich von 800 - 1200 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> [19, 152, 193]. Dies bezieht sich allerdings auf Messungen bei Raumtemperatur. Loges et al. haben gezeigt, dass die Wärmekapazität mit steigender Temperatur signifikant ansteigt [193], weswegen in dieser Arbeit ein etwas höherer Wert von 1300 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> für die spezifische Wärmekapazität angenommen wird.

### 3.3.2 Einfluss entstehender Gase auf den thermischen Transport

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, geht mit den Zersetzungsreaktionen während des Thermal Runaway die Generierung verschiedener Gase einher. Dies beeinflusst den Wärmetransport innerhalb einer Batteriezelle. Signifikante Mengen an Gas entstehen bei thermischer Belastung ab etwa 90 °C [124]. Ihre Auswirkung auf den Wärmetransport ist insbesondere bei Pouch-Zellen nicht zu vernachlässigen [194], da diese anders als zylindrische und prismatische Zellen nicht über ein festes Gehäuse verfügen. Dementsprechend bläht sich die flexible Hülle bei Gasentstehung auf. Der Effekt kommt besonders in Systemen bzw. Versuchen mit mehreren Zellen zum Tragen, da der Wärmetransport für die thermische Propagation entscheidend ist (siehe Kapitel 2.2.4).

Zur Modellierung des Einflusses der Gase auf den Wärmetransport wird der gesamte Wärmeübertragungswiderstand  $R_{\text{tot}}$  einer Batteriezelle mit Gas betrachtet. Dieser setzt sich aus dem Widerstand des Batteriestacks  $R_{\text{B}}$  und dem der entstehenden Gase  $R_{\text{gas}}$  zusammen. Als vereinfachende Modellannahme wird im Folgenden davon ausgegangen, dass sich innerhalb der Zellen Gasschichten mit gleichmäßiger Dicke bilden. Daraus ergibt sich, dass der Effekt für den Wärmetransport in Richtung parallel zu den Schichten vernachlässigbar ist, da die Wärmeleitung in dieser Richtung ohnehin von den gut leitenden, metallischen Stromableitern dominiert ist. Aus Gleichung 3.20 folgt daher, dass das Hinzufügen weiterer Schichten mit geringer Wärmeleitfähigkeit nur geringfügige Auswirkungen hätte. Dementsprechend wird im Weiteren nur der Wärmetransport senkrecht zu den Schichten betrachtet. Der gesamte thermische Widerstand  $R_{\text{tot}}$  in dieser Richtung ist also die Summe von  $R_{\text{B},\perp}$  und  $R_{\text{gas}}$ , da es sich um eine Reihenschaltung der Widerstände handelt.  $R_{\text{B},\perp}$  ergibt sich aus der Wärmeleitfähigkeit in senkrechter Richtung  $\lambda_{\perp}$ , berechnet durch Gleichung 3.19, und der gesamten Dicke des Batteriezellstacks  $s_{\text{B}}$ .

$$R_{\text{tot},\perp} = R_{\text{B},\perp} + R_{\text{gas}} = \frac{s_{\text{B}}}{\lambda_{\perp}} + R_{\text{gas}} \quad (3.21)$$

Um dies in das thermische Simulationsmodell einzubinden, ist es nicht zweckmäßig, die Ausdehnung der Batteriezelle als Größenänderung des Rechengebiets darzustellen. Der

zusätzliche Rechenaufwand durch das veränderliche Rechengitter wäre immens und dem Zugewinn an Genauigkeit nicht angemessen. Stattdessen wird der zusätzliche thermische Widerstand durch eine effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\perp,\text{eff}}$  ausgedrückt, die sich aus  $R_{\text{tot},\perp}$  und  $s_B$  berechnet.

$$\lambda_{\perp,\text{eff}} = \frac{s_B}{R_{\text{tot},\perp}} \quad (3.22)$$

Zur Berechnung von  $R_{\text{tot},\perp}$  ist des Weiteren eine Vorschrift zur Bestimmung von  $R_{\text{gas}}$  nötig. Zu diesem Zweck wird das Verhalten von Pouch-Zellen während eines thermisch initiierten Thermal Runaway genauer betrachtet (siehe auch Kapitel 5). Die Modellierung des thermischen Widerstands durch entstehende Gase lässt sich dabei in vier Bereiche einteilen:

1. Aufheizen der Batterie bis etwa 100 °C: Bis zu diesem Punkt ist die Menge der generierten Gase relativ gering und der Effekt auf den thermischen Widerstand  $R_{\text{tot}}$  daher vernachlässigbar. Demzufolge wird der thermische Widerstand der Gase als  $R_{\text{gas},1} = 0$  angenommen und  $R_{\text{tot}}$  bleibt konstant bei  $R_{\text{tot},1} = R_B$ .
2. Aufblähen der Zelle bis zum Aufplatzen der Pouch-Hülle: Ab etwa 100 °C ist ein merklicher Anstieg des thermischen Widerstands durch entstehende Gase vorhanden. In dieser Phase steigt die Dicke der entstehenden Gasschichten der Zelle proportional mit der Menge an freigesetztem Gas  $n_{\text{gas}}$  an. Dementsprechend steigt der gasbedingte thermische Widerstand proportional mit der Gasmenge an, bis eine kritische Gasmenge  $n_{\text{gas,Vent}}$  erreicht ist, bei der die Schweißnaht der Pouch-Hülle aufreißt. Zu diesem Zeitpunkt hat der gasbedingte thermische Widerstand sein Maximum  $R_{\text{gas,max}}$  erreicht. Der Zusammenhang wird über Gleichung 3.23 ausgedrückt.

$$R_{\text{gas},2} = \frac{n_{\text{gas}}}{n_{\text{gas,Vent}}} \cdot R_{\text{gas,max}} \quad (3.23)$$

Die Menge entstandener Gase  $n_{\text{gas}}$  lässt sich mithilfe des chemischen Modells bestimmen, indem die Stoffmenge aller gasförmigen Spezies aufsummiert wird.

3. Zwischen dem Aufplatzen der Pouch-Hülle und dem schnellen Thermal Runaway: Durch das Aufplatzen der Pouch-Hülle entweicht ein Teil des eingeschlossenen Gases, sodass auch der thermische Widerstand zunächst abfällt. Anschließend stehen aber die weitere Produktion von Gasen und deren Ausströmen aus der Zelle näherungsweise im Gleichgewicht, woraus eine konstante Gasmenge in der Zelle resultiert. Daher sind die thermischen Widerstände  $R_{\text{gas},3}$  und  $R_{\text{tot},3}$  in dieser Phase ebenfalls konstant.
4. Abkühlphase: Nach dem Auftreten des schnellen Thermal Runaway und dem Erreichen der Maximaltemperatur kühlt die Zelle ab. Dann findet keine weitere Gas-



freisetzung statt und der überwiegende Teil der produzierten Gase hat die Zelle verlassen. Daher gilt dann wieder  $R_{\text{gas},4} = 0$  und  $R_{\text{tot},4} = R_B$ .

Das Modell enthält drei unbekannte Parameter: den maximalen thermischen Widerstand der Gase direkt vor dem Aufplatzen der Pouch-Hülle  $R_{\text{gas,max}}$ , die bis zu diesem Zeitpunkt produzierte Gasmenge  $n_{\text{gas,Vent}}$  und den thermischen Widerstand der Gase im Zeitraum zwischen dem Aufplatzen der Zelle und dem schnellen Thermal Runaway  $R_{\text{gas},3}$ . Die Parametrierung des Modells erfolgt mithilfe der Zwei-Zellen-Experimente und wird daher in Kapitel 5 beschrieben.

### 3.4 Implementierung der Modelle

Für die numerische Lösung der in den Kapiteln 3.1 bis 3.3 beschriebenen Modellgleichungen wird die Open-Source-Software OpenFOAM in der Version 8 verwendet. OpenFOAM beruht auf der Finite-Volumen-Methode (FVM), die dementsprechend auch bei der Lösung der partiellen Differentialgleichung 3.11, die allgemein den Wärmetransport beschreibt, Anwendung findet. Konkret wird dazu der Solver *chtMultiRegionFoam* verwendet, der die Möglichkeit bietet, die Wärmeleitung in mehreren Feststoffregionen zu berechnen. Die Aufteilung des gesamten Rechengebiets in verschiedene Regionen ist nützlich, um den unterschiedlichen Stoffeigenschaften der verschiedenen Komponenten eines simulierten Versuchsstands (Kapitel 4 und 5) bzw. Batteriesystems (Kapitel 6) Rechnung zu tragen. Für jede Region wird eine eigene Wärmeleitungsgleichung gelöst; die Gleichungen der einzelnen Regionen sind über die Randbedingung in Gleichung 3.14 gekoppelt. Wie bei der FVM üblich, ist jede Region in Rechenzellen unterteilt, zwischen denen die Wärmeströme zur Lösung der partiellen Differentialgleichungen berechnet werden. Unter Ausnutzung einer Symmetrieebene werden in dieser Arbeit pro Batteriezelle, abhängig von deren Größe, etwa 12000 bis 21000 Rechenzellen verwendet. Eine Gitterstudie hat gezeigt, dass dies ausreichend ist, um eine näherungsweise gitterunabhängige Lösung zu erzielen. Der Zeitschritt zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung beträgt in allen Simulationen 10 ms.

Für die in dieser Arbeit vorliegende Problemstellung wurde der Solver erweitert, um zusätzlich das in Kapitel 3.1 beschriebene chemische Modell in den Feststoffregionen zu lösen. Die grundlegende Struktur zur Implementierung chemischer Reaktionsgleichungen ist bereits in OpenFOAM vorhanden; jedoch ist sie in erster Linie auf Fluidregionen ausgelegt. Das Herzstück dieser Struktur ist der ODE-Solver (also ein Löser für Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen, ODE = „Ordinary Differential Equation“). Dieser bestimmt ausgehend von der lokalen Temperatur und den lokalen Konzentrationen der verschiedenen Spezies die Reaktionsgeschwindigkeiten der im Modell implementierten Zersetzungsreaktionen. Daraus werden anschließend die Änderungen der Konzentrationen

berechnet. Außerdem gibt der chemische Löser basierend auf den Reaktionsgeschwindigkeiten und den Reaktionsenthalpien einen lokalen Wärmequellterm an die thermische Simulation. Für die Diskretisierung der Temperatur- und Konzentrationsfelder wird ebenfalls auf das Finite-Volumen-Gitter zurückgegriffen. Die Lösung der ODE-Systeme des chemischen Modells erfolgt demzufolge in jeder Rechenzelle separat. OpenFOAM stellt dafür eine Vielzahl verschiedener ODE-Solver zur Verfügung. Eine Studie zu Rechenzeit, Genauigkeit und Stabilität der verfügbaren Solver ergibt, dass sich für das vorliegende Problem der Löser, der auf die Trapez-Methode erster Ordnung zurückgreift, am besten eignet. Die Ergebnisse sind bei allen Solvern annähernd identisch, sodass insbesondere die Rechenzeit und das störungsfreie Durchlaufen der Simulationen den Ausschlag für die Trapez-Methode gibt. Durch die darin integrierte automatische Zeitschrittsteuerung kann außerdem der globale Zeitschritt, der auch für die thermische Simulation verwendet wird, weiter unterteilt werden. Dies gewährleistet eine ausreichend genaue Lösung des chemischen Modells während des schnellen Thermal Runaway, bei dem für einen kurzen Zeitraum enorme Reaktionsgeschwindigkeiten vorliegen. In Zeiten mit geringen Reaktionsgeschwindigkeiten gleichen sich die Zeitschritte der chemischen und thermischen Löser hingegen, um Rechenzeit einzusparen.

Insbesondere für die Simulation von großen Batteriesystemen mit vielen Batteriezellen ist eine parallele Ausführung der Berechnungen auf mehreren Prozessoren nötig, um die Rechenzeit in einem annehmbaren Rahmen zu halten. In OpenFOAM ist die Möglichkeit zur Parallelisierung mittels „Message Passing Interface“ (MPI, deutsch etwa: „Nachrichtenaustausch-Schnittstelle“) bereits implementiert. Dabei wird das Rechengebiet auf mehrere separate Programme aufgeteilt, die jeweils auf einem Prozessor laufen und eine eigene Datenbasis haben. An den Grenzflächen zwischen den Gebieten, die zu unterschiedlichen Prozessoren gehören, werden dann die nötigen Informationen durch MPI ausgetauscht. Allerdings ist es bei Simulationsfällen mit mehreren Regionen nötig, jede Region in sich auf die entsprechende Anzahl an verwendeten Prozessoren aufzuteilen, was zu einer Vielzahl an kleinen Teilgebieten führt, die miteinander kommunizieren müssen. Durch die für die Kommunikation benötigte Rechenzeit ist diese Art der Parallelisierung in Fällen mit zahlreichen, relativ kleinen Regionen, wie sie in dieser Arbeit vorliegen, äußerst ineffizient. Stattdessen bietet sich für solche Fälle OpenMP als Parallelisierungstool an. Der zentrale Unterschied zur Parallelisierung mittels MPI liegt darin, dass nicht jeder Prozessor mit einer eigenen Datenbasis arbeitet, sondern alle Prozessoren auf eine gemeinsame Datenbasis zugreifen, sodass die Notwendigkeit des Datenaustausches zwischen den Prozessoren wegfällt; in der Computertechnik ist daher auch von Shared-Memory-Parallelisierung die Rede im Gegensatz zur Distributed-Memory-Parallelisierung, die bei MPI zum Einsatz kommt. Bei der Parallelisierung mit OpenMP lässt es sich zunutze machen, dass in den verschiedenen Regionen auch separate Erhaltungsgleichungen verwendet werden. Diese lassen sich

demnach gleichzeitig auf mehreren Prozessoren lösen. Problematisch ist allerdings, wenn mehrere Prozessoren gleichzeitig auf dieselben Daten, beispielsweise die Temperaturfelder der Regionen, zugreifen bzw. diese ändern. Da dies zu kritischen Fehlern im Programm führen kann, müssen die Teile des Programms, die die Randbedingungen zwischen den Regionen verarbeiten, sequentiell ausgeführt werden.

Aufgrund der wesentlich höheren Effizienz in Bezug auf die Rechenzeit wurde im Rahmen dieser Arbeit eine mit OpenMP parallelisierte Version des OpenFOAM-Solvers *chtMultiRegionFoam* implementiert. Jedoch bringt dies auch zwei Nachteile mit sich, die zu bedenken sind: Zum einen lässt sich ein Simulationsprogramm auf Großrechnern zwar auf beliebig viele Kerne innerhalb eines Knotens aufteilen, aber nicht auf mehrere Knoten. Da die Knoten des bwUniCluster2.0, auf dem ein Großteil der Simulationen in dieser Arbeit durchgeführt wurde, bis zu achtzig Kerne aufweisen, fällt dieser Nachteil nur beim enorm großen Simulationsfällen ins Gewicht. Zum anderen ist der parallelisierte Code nicht streng deterministisch, sodass sich die Simulationsergebnisse bei identischem Input unterscheiden können. Der Grund dafür ist, dass durch die Randbedingung auf die Temperaturfelder der Nachbarregionen zugegriffen wird und dadurch eine Abhängigkeit davon entsteht, in welcher Region die Erhaltungsgleichungen zuerst gelöst werden. Dies wiederum hängt von der Rechengeschwindigkeit der einzelnen Prozessoren ab und liegt außerhalb der Kontrolle des Nutzers. In der Praxis stellen sich die dadurch entstehenden Unsicherheiten als vernachlässigbar klein heraus.



# Kapitel 4

## Simulation von Einzelzellenversuchen und Validierung

Die ersten beiden Teile dieses Kapitels dienen der Validierung der in Kapitel 3 präsentierten Modelle für den Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Batterien. Die dafür benötigten Experimente wurden vom Projektpartner am Fraunhofer ICT durchgeführt, welches die Infrastruktur dafür bietet. In Kapitel 4.1 ist zunächst der Aufbau des Versuchsstands sowie der Ablauf der Experimente dargelegt. Außerdem enthält es eine Beschreibung der getesteten Batteriezellen. Für eine möglichst akkurate Validierung werden Versuchsaufbau und -durchführung in den Simulationen detailliert rekonstruiert. Die Initiierung des Thermal Runaway erfolgt in allen Versuchen - und damit auch in allen Simulationen - über eine thermische Fehlbelastung in Form einer Heizrampe mit konstanter Heizrate. Die Idee dahinter ist, eine möglichst gute Übertragbarkeit des Thermal-Runaway-Verhaltens auf Systeme mit mehreren Zellen zu erzielen. Dafür eignet sich diese Art der Versuchsführung, da thermische Propagation in einem Batteriepack durch die Wärmeübertragung einer Batteriezelle im Thermal Runaway auf die Nachbarzelle entsteht (siehe Kapitel 2.2.4). Kapitel 4.2 zeigt die Ergebnisse der Validierungsversuche und vergleicht diese mit den Resultaten der Simulationen, insbesondere in Hinblick auf die Temperaturprofile sowie die Menge und Zusammensetzung der produzierten Gase.

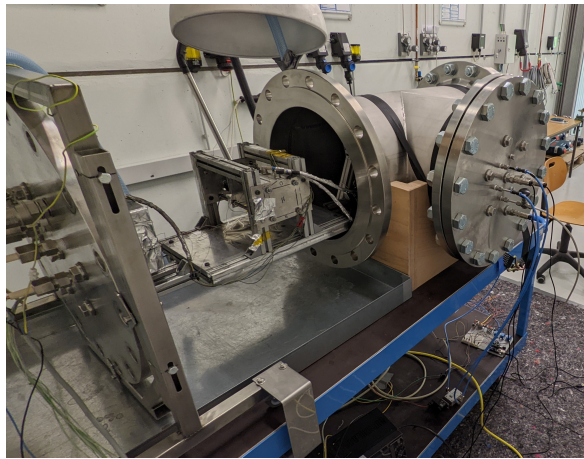
Kapitel 4.3 nutzt die validierten Modelle, um auf Basis weiterer Simulationen Aussagen über den Einfluss verschiedener Parameter auf das Thermal-Runaway-Verhalten einzelner Batteriezellen zu treffen. Das Setup der Simulationen folgt dabei weiterhin dem Aufbau der Validierungsversuche. Die untersuchten Einflussfaktoren beinhalten den inneren Aufbau der Batteriezellen, wie die Porosität und die Dicke der Elektroden-schichten, und die Versuchsbedingungen, wie die Heizrate. Durch Variation des inneren Aufbaus lassen sich verschiedene Zelltypen von Hochleistungs- bis Hochenergiezellen darstellen.

## 4.1 Experimenteller Aufbau und dessen Darstellung in der Simulation

### 4.1.1 Aufbau des Versuchsstands und Versuchsdurchführung

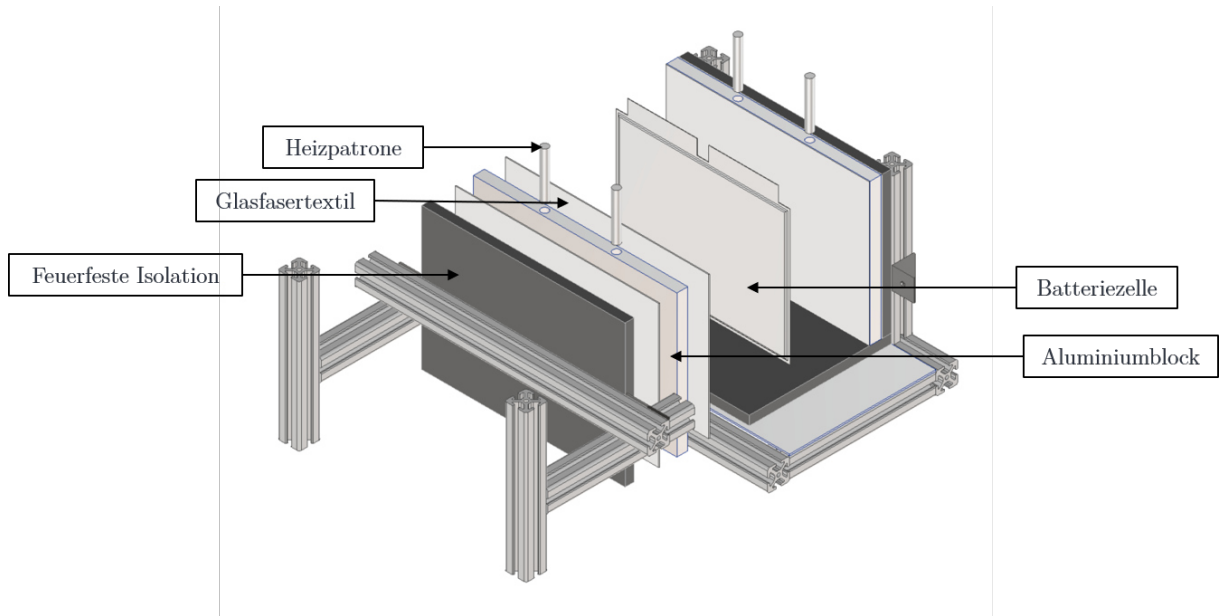
Die Thermal-Runaway-Versuche wurden in einem T-Stück (DN400) aus Edelstahl durchgeführt, das in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Das Volumen beträgt abzüglich des Aufbaus im Inneren 125 L. Das T-Stück dient als gasdichter Druckbehälter, der zum einen die freigesetzten Gase zur späteren Analyse auffängt und zum anderen die Umgebung vor den Gefahren schützt, die von der Batteriezelle im Thermal Runaway ausgehen.

Um eine thermische Fehlbelastung der Batterien herbeizuführen, werden die Pouch-Zellen zwischen zwei Aluminiumblöcken platziert, die von insgesamt vier Heizpatronen mit einer elektrischen Leistung von jeweils 300 W beheizt werden. Die gesamte Heizleistung beträgt demnach 1200 W. Die Aluminiumblöcke sind von Gipsfaserplatten umgeben, um den Wärmeverlust zur Umgebung zu reduzieren. Zusätzlich sind die Heizblöcke jeweils von einem thermisch isolierenden Glasfasertextil umhüllt, dessen primärer Zweck es ist, den Wärmeübergang von der Batteriezelle zu den Aluminiumblöcken während des schnellen Thermal Runaway zu vermindern. Eine Explosionszeichnung des inneren Versuchsaufbaus ist in Abbildung 4.2 gezeigt.



**Abbildung 4.1:** Für die Versuche verwendeter Druckbehälter mit dem inneren Aufbau.

Der Versuchsstand enthält Sensoren, um während der Experimente die Zellspannung, den Behälterdruck und die Temperatur an verschiedenen Positionen aufzuzeichnen. Außerdem ist ein Gassensor verbaut, der auf CO, CO<sub>2</sub>, Benzol und verschiedene Alkohole reagiert, um zusätzliche Informationen zum Prozess der Gasfreisetzung während der Aufheizphase zu erlangen. Der Gassensor eignet sich allerdings nicht zur quantitativen Analyse der Mengen der verschiedenen Komponenten. Stattdessen kann das qualitative Signal verwendet werden, um die Interpretation der weiteren Versuchsdaten zu unterstützen (siehe Kapitel 4.2.1). Zu diesem Zweck genügen die Analogdaten des Sensors, die von 0 - 5 V reichen. Des Weiteren ist zwischen dem Aluminiumprofil und der Gipsfaserplatte ein Dünnfilm-Kraftsensor eingesetzt. Dieser detektiert Änderungen der mechanischen Belastung innerhalb des Versuchsaufbaus. Das dient dazu, das Aufblasen der Batteriezelle durch Gasentstehung detaillierter zu verfolgen. Ähnlich wie der Gassensor eignet sich der Kraftsensor



**Abbildung 4.2:** Explosionszeichnung des Versuchsstands.

nicht für eine quantitative Analyse des Signals; auch hier werden daher die Analogdaten zur qualitativen Auswertung verwendet. Darüber hinaus werden alle Experimente mit einer Kamera und einer Wärmebildkamera beobachtet. Dies dient ebenfalls in erster Linie dazu, die Interpretation der Versuchsdaten zu unterstützen. Zum Beispiel lassen sich dadurch der Moment des Ausgasens, der Rauchbildung und des schnellen Thermal Runaway visuell überprüfen.

Für die Heizrampenexperimente sind einige Schritte zur Vor- und Nachbereitung nötig. Die Testprozedur ist wie folgt:

1. Vorbereitung der Batteriezellen: Vor jedem Versuch wird die getestete Zelle auf einen Ladezustand von 100 % SOC gebracht. Anschließend erfolgt die Wägung der Zelle, um nach dem Versuch den Massenverlust  $\Delta m$  durch Thermal Runaway nach Gleichung 4.1 zu bestimmen.

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (4.1)$$

$m_0$  und  $m_1$  sind die Masse der Zelle vor und nach dem Versuch.

2. Vorbereitung des inneren Versuchsaufbaus: Zunächst werden sechs Thermoelemente im Versuchsstand verbaut. An der Batteriezelle und beiden Heizblöcken wird an beiden Seiten mittig jeweils ein Thermoelement angebracht und mit hitzebeständigem Tape befestigt. Zwei weitere Thermoelemente messen außerdem die Gastemperatur im Druckbehälter. Die Batteriezelle wird dann zwischen den Heizblöcken platziert und die Teile des Versuchsaufbaus mit Schrauben fixiert. Der innere Versuchsaufbau

wird dann in den Druckbehälter eingesetzt und dieser verschlossen.

3. Inertisierung des Druckbehälters: Aus Sicherheitsgründen und zur verbesserten Reproduzierbarkeit erfolgen alle Experimente unter inerter Argonathmosphäre. Dies verhindert das Entzünden der beim Thermal Runaway freigesetzten Gase im Druckbehälter. Es wird eine Druckwechselmethode angewendet, um eine ausreichend geringe Sauerstoffkonzentration im Behälter sicherzustellen. Diese ist nach Gleichung 4.2 abzuschätzen [195].

$$c_j = c_i + (c_0 - c_i) \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{n}{k}} \quad (4.2)$$

$c_j$  ist die Konzentration nach  $j$  Druckwechselzyklen,  $c_0$  die Anfangskonzentration (für Sauerstoff 20.95 %).  $c_i$  ist die Konzentration der Komponente im Inertgas (Argon mit 0.004 % Restsauerstoff).  $p_1$  ist das niedrigere Druckniveau (1 atm),  $p_2$  das höhere Druckniveau (1,6 bar) und  $k$  der Isentropenexponent (für Luft  $k = 1.47$ ). Für die Thermal-Runaway-Experimente wurden zehn Druckwechselzyklen angewendet, um eine Sauerstoffkonzentration unter 1 % zu erzielen.

4. Heizrampenexperiment: Die Heizpatronen beheizen die Aluminiumblöcke, sodass eine konstante Heizrampe mit einer Heizrate von  $4 \text{ K min}^{-1}$  entsteht; dies wird durch einen PID-Heizregler sichergestellt. Die Heizung stoppt, sobald die beheizte Batterie in den schnellen Thermal Runaway geht.
5. Gasanalyse: Nach dem Thermal Runaway wird mithilfe eines Gasprobenbeutels ein Liter des Gases durch ein Ventil aus dem Behälter entnommen. Dies geschieht nach einer Abkühlphase von 15 min. Das Gas aus dem Gasprobenbeutel wird mit einem System aus einem GC und zwei nachgeschalteten Detektoren, einem FID und einem TCD, analysiert. Dieses System detektiert die Gaskomponenten  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Methan, Ethan, Ethen, Ethin und Propen.

### 4.1.2 Versuchsstand in der Simulation

Die thermische Peripherie einer Batteriezelle hat entscheidenden Einfluss auf ihr Thermal-Runaway-Verhalten. Entsprechend wichtig ist es, alle in Abbildung 4.2 gezeigten Bestandteile des Teststands in den Simulationen ebenfalls zu berücksichtigen, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung und die Wärmespeicherung im Versuchsstand korrekt zu berechnen. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, werden alle Bestandteile nach der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung 2.32 mit den Randbedingungen 3.13 und 3.14 simuliert. Tabelle 4.1 listet die dafür nötigen thermischen Stoffdaten der Peripherie-Komponenten des Versuchsstandes auf.



**Tabelle 4.1:** Stoffeigenschaften der Peripherie-Komponenten des Versuchsstands

	Wärmeleitfähigkeit	Wärmekapazität	Dichte	Dicke
Aluminiumblöcke	$235 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$900 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$2700 \text{ kg m}^{-3}$	15 cm
Gipsfaserplatten	$0,32 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$1100 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$1150 \text{ kg m}^{-3}$	15 cm
Glasfasertextil	$0,06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$			0,13 cm

Aufgrund ihrer geringen Dicke werden die Glasfasertextile als thermisch dünn angenommen, was die Vernachlässigung ihrer Wärmekapazität bedeutet. Daher ist für die Glasfasertextile keine Wärmeleitungsgleichung zu lösen. Stattdessen werden sie als zusätzlicher Wärmewiderstand der Randbedingung 3.14, die den Wärmetransport zwischen den beiden angrenzenden Bauteilen des Textils beschreibt, hinzugefügt. Die Heizpatronen sind als Wärmequelle innerhalb der Aluminiumblöcke modelliert, die lokal auf die Bereiche begrenzt sind, in dem sie auch in den Experimenten lokalisiert sind. Wie in den Versuchen ist die Heizleistung anhand der Temperatur des Heizblocks geregelt, um eine konstante Heizrate zu erzielen.

### 4.1.3 Getestete Batteriezellen

Für die Thermal-Runaway-Versuche werden Zellen mit einer Nennspannung von 3,7 V und verschiedenen Kapazitäten hergestellt. Die Assemblierung der Pouch-Zellen erfolgte am Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme (IAM-ESS) des KIT. Dafür werden doppelseitig beschichtete und kalandrierte Graphit-Anoden und NMC622-Kathoden verwendet. Die Separatoren bestehen aus Polyethylen-Terephthalat-Faserstoff, der mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln dotiert ist. Nach der Assemblierung werden die Zellen mit Elektrolyt befüllt und anschließend unter Unterdruck versiegelt. Der Elektrolyt ist eine einmolare Lösung des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  in einer Mischung aus EC und DMC im Massenverhältnis 1:1. Zudem sind 3 % VC als SEI-bildendes Additiv zugesetzt. Der Herstellungsprozess deckt sich mit dem, der von Smith et al. detaillierter beschrieben ist [196].

Die Zellchemie sowie der innere Aufbau der einzelnen Schichten ist zwischen den verschiedenen Zellen identisch; die unterschiedliche Kapazität kommt einzig durch die Variation der Anzahl an Elektroden-schichten zustande, da sich dadurch auch die Masse an Aktivmaterial ändert. Dementsprechend steigt auch die Gesamtmasse der Zellen mit steigender Kapazität. Beides ist in Tabelle 4.2 neben der Anzahl an Elektroden-schichten und der Gesamtdicke des Zellstacks für die sieben getesteten Zellen aufgelistet. Die Grundfläche aller Batteriezellen ist identisch und beträgt 230 mm x 176 mm. Außerdem ist auch die Bezeichnung der Zelle, die im Weiteren für die Referenzierung genutzt wird, gezeigt. Diese setzt sich zusammen aus der abgerundeten Kapazität des Zelltyps und der Versuchsnummer

für diesen Zelltyp. Anders als bei den anderen drei Zelltypen konnte mit den 17 Ah-Zellen aufgrund eines Produktionsfehlers nur ein Versuch durchgeführt werden.

**Tabelle 4.2:** Anzahl der Elektrodenschichten, Gesamtdicke, Kapazität und Masse aller getesteten Zellen.

Bezeichnung	Elektrodenschichten		Dicke in mm	Kapazität in Ah	Masse in g
	Anode	Kathode			
12.1	9	8	2,99	12,12	282,3
12.2	9	8	2,99	12,14	282,2
15.1	11	10	3,69	15,69	343,9
15.2	11	10	3,69	15,16	343,3
17.1	12	11	4,04	17,25	367,5
25.1	17	16	5,79	25,17	525,5
25.2	17	16	5,79	25,01	524,9

Als abschließender Schritt der Zellproduktion erfolgt nach der Assemblierung und der Befüllung mit Elektrolyt die Formierung. Dazu werden jeweils drei Lade- und Entladezyklen durchgeführt. Der erste Ladezyklus erfolgt mit einer konstanten Ladespannung mit einer C-Rate von C/10 bis zum Erreichen einer Spannung von 4,2 V. Die C-Rate ist dabei definiert als das Verhältnis der (Ent-)Ladestromstärke und der Kapazität der Zelle, wobei eine C-Rate von 1 C bedeutet, dass die Batterie innerhalb von einer Stunde vollständig geladen bzw. entladen wird. Nach Erreichen der Spannung von 4,2 V folgt die Ladung mit konstanter Spannung bis die C-Rate unter C/20 fällt. Ein solches Ladeprotokoll mit konstanter Stromstärke in der ersten Ladephase und konstanter Spannung in der zweiten wird als CC-CV-Verfahren bezeichnet (engl. „constant current - constant voltage“). Die weiteren beiden Ladezyklen erfolgen ebenfalls nach einem CC-CV-Verfahren mit einer C-Rate von C/2 in der ersten Ladephase und einer Spannung von 4,2 V in der zweiten Ladephase. Bei den drei Entladezyklen wird ein konstanter Entladestrom von C/2 angelegt. Unmittelbar vor den Thermal-Runaway-Versuchen wird die getestete Zelle auf einen Ladezustand von 100 % SOC gebracht. Der Ladestrom in der ersten Ladephase beträgt dafür erneut C/2. In der zweiten Phase erfolgt die Ladung bei 4,2 V bis der Ladestrom C/100 unterschreitet.

Für die Bestimmung der Entladekapazität werden die Batteriezellen nach dem gleichen Lade-Protokoll ebenfalls auf einen Ladezustand von 100 % SOC gebracht, um sie anschließend mit einer konstanten Stromstärke zu entladen bis die Grenzspannung von 3 V erreicht ist. Zur elektrochemischen Charakterisierung wird dieser Test mehrmals bei unterschiedlichen C-Raten durchgeführt; die in Tabelle 4.2 gelisteten Kapazitäten beziehen sich auf eine Entladerate von 1 C.

Für die Simulationen ist die Berechnung der gemittelten Stoffdaten der Batteriezellen anhand des in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verfahrens nötig. Diese sind in Tabelle 4.3

gezeigt. Die dafür verwendeten Stoffdaten der einzelnen Schichten wurden am Institut für thermische Verfahrenstechnik (TVT) des KIT gemessen und sind im Anhang in Tabelle A.1 aufgelistet. Neben den thermischen Stoffdaten enthält Tabelle 4.3 die initialen Massenanteile von Anoden- und Kathodenaktivmaterial sowie dem Lösungsmittel und Leitsalz des Elektrolyten. Alle weiteren Komponenten werden gemäß des in Kapitel 3.1 beschriebenen chemischen Modells als inert betrachtet und zusammengefasst.

**Tabelle 4.3:** Berechnete Stoffdaten und Massenanteile der getesteten Batteriezellen für die Simulationen.

Thermische Stoffdaten					
Bezeichnung	$\lambda_{\perp}$ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\lambda_{\parallel}$ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\bar{\rho}$ in $\text{kg m}^{-3}$		
12.1, 12.2	0.5740	23.388	2856.5		
15.1, 15.2	0.5750	23.400	2807.9		
17.1	0.5755	23.404	2849.7		
25.1, 25.2	0.5767	23.418	2710.8		
Initiale Massenanteile					
Bezeichnung	Anode	Kathode	Lösungsmittel	Leitsalz	Inert
12.1, 12.2	15.92 %	27.62 %	17.03 %	2.32 %	37.11 %
15.1, 15.2	15.95 %	28.30 %	17.44 %	2.38 %	35.93 %
17.1	16.29 %	29.13 %	16.33 %	2.23 %	36.02 %
25.1, 25.2	16.14 %	29.63 %	18.28 %	2.49 %	33.46 %

## 4.2 Modellvalidierung durch Einzelzellenexperimente

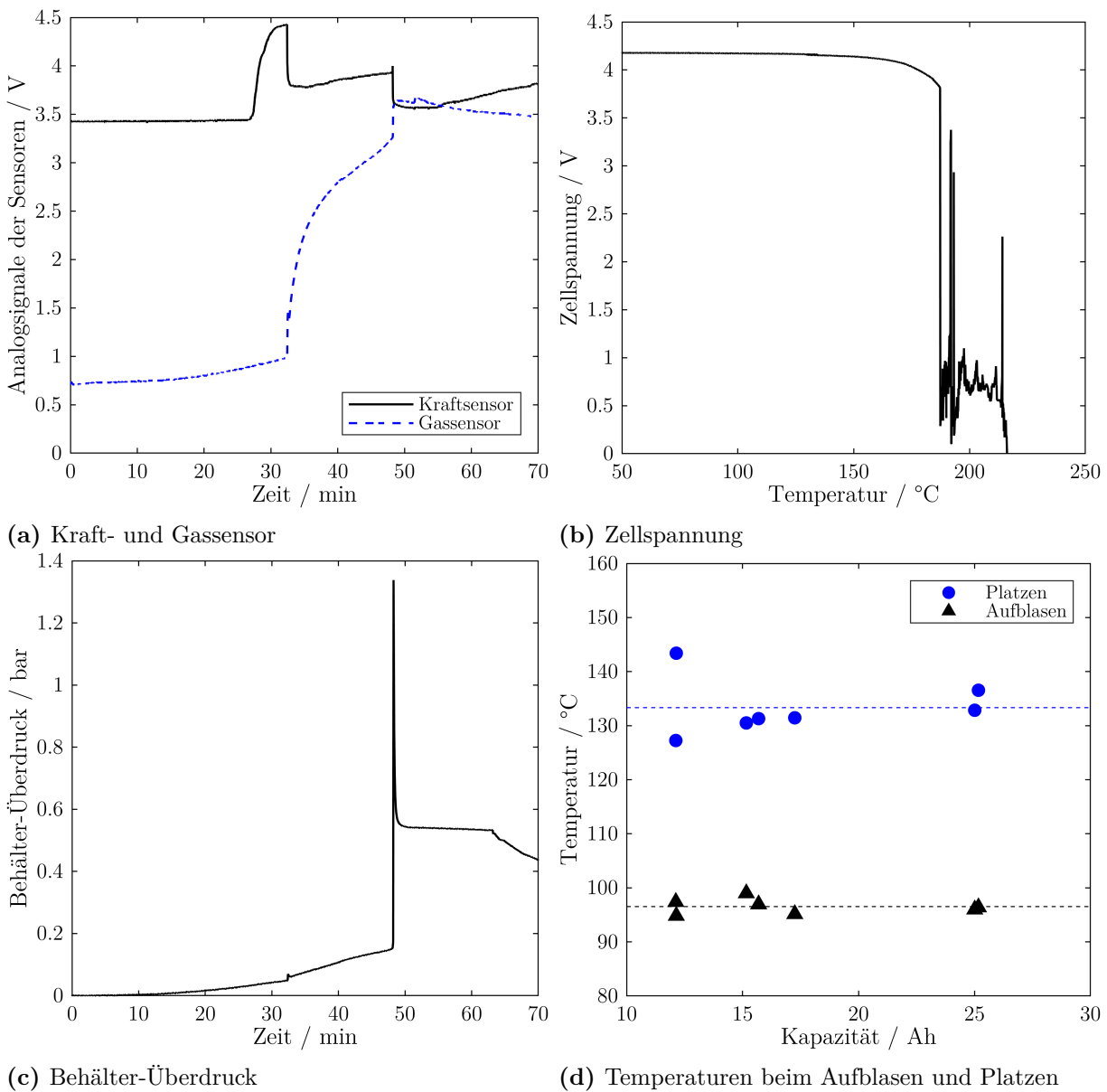
### 4.2.1 Experimentelle Beobachtungen

Im Folgenden wird darauf eingegangen, wie die Daten der verschiedenen Sensoren dabei helfen, den Ablauf der Thermal-Runaway-Experimente zu analysieren. Die in den Abbildungen 4.3a und 4.3c gezeigten Sensordaten dienen als Beispiel und stammen aus dem Versuch mit Zelle 25.1.

Die Daten des Kraftsensors lassen sich nutzen, um daraus Informationen über das Aufblasen der Batteriezellen durch Gasentstehung abzuleiten. Diese führt dazu, dass die Zelle einen erhöhten Druck auf die umgebenden Heizblöcke ausübt, der mit dem Kraftsensor detektierbar ist. Als Kriterium für die Detektion des Aufblasens hat sich eine Erhöhung des Analogsignals des Kraftsensors  $U_{\text{Kraft}}$  um 0,15 V im Vergleich zum Ausgangswert bewährt. In Abbildung 4.3a liegt dieser bei  $U_{\text{Kraft},0} = 3,45 \text{ V}$ , sodass der Zeitpunkt des Aufblasens bei  $U_{\text{Kraft}} = 3,60 \text{ V}$  definiert wurde.

Der Gassensor eignet sich, um den Zeitpunkt des Platzens der Zelle zu detektieren, da er ausschlägt sobald das gebildete Gas die Zelle verlässt. Durch die Ableitung des Analogsignals lässt sich der konkrete Zeitpunkt definieren. Der Grenzwert wird festgelegt auf  $\frac{dU_{\text{Gas}}}{dt} = 2 \text{ V min}^{-1}$ .

Basierend auf diesen Definitionen zeigt Abbildung 4.3d die Temperaturen des Aufblasens und Platzens der Batteriezellen in allen Versuchen. Die Durchschnittstemperaturen, im Diagramm durch gestrichelte Linien gezeigt, betragen  $96,5^\circ\text{C}$  für das Aufblasen und  $133,3^\circ\text{C}$  für das Platzen der Zellen. Für beide Ereignisse sind die Abweichungen insgesamt gering und es ist kein klarer Einfluss der Zellkapazität zu erkennen.



**Abbildung 4.3:** Daten der unterschiedlichen Sensoren im Autoklav am Beispiel des Versuchs mit Zelle 25.1. Außerdem die Auswertung der Sensordaten zur Bestimmung der Temperaturen beim Aufblasen und Platzen aller sieben Zellen.

Wie die Abbildungen 4.3b und 4.3c zeigen, wurden außerdem die Spannung der Batteriezellen sowie der Druck innerhalb des Druckbehälters gemessen. Letzterer dient dazu, mithilfe von Gleichung 2.27 die Stoffmenge an gebildetem Gas zu berechnen. Wie in 4.3c zu sehen ist, erreicht der Behälterdruck zum Zeitpunkt des Thermal Runaway einen Maximalwert, bevor er rapide wieder abfällt und sich ein nahezu stationärer Wert einstellt. Für die Berechnung werden dieser stationäre Wert für den Druck sowie der Mittelwert der beiden Messstellen der Gastemperatur im Behälter für die Temperatur verwendet. In der Literatur wird die beim Thermal Runaway produzierte Gasmenge in aller Regel als Volumen angegeben, das auf SATP-Bedingungen ( $T_{\text{gas}} = 25^\circ\text{C}$  und  $p_{\text{gas}} = 1\text{ atm}$ ) bezogen ist [61, 80, 127]. Zur Vergleichbarkeit erfolgt daher die Umrechnung anhand von Gleichung 4.3 mit  $V_{\text{m,SATP}} = 24,465\text{ L mol}^{-1}$ .

$$V_{\text{gas}} = n_{\text{gas}} V_{\text{m,SATP}} \quad (4.3)$$

Abbildung 4.3b stellt die Zellspannung in den Versuchen über die Zelltemperatur dar. In allen Experimenten beträgt die Spannung zunächst 4,2 V, auf die die Batteriezellen bei der Präparation vor dem Versuch eingestellt werden. Ab etwa  $120^\circ\text{C}$  beginnt durch die einsetzenden Zersetzungsreaktionen des Aktivmaterials eine langsame Abnahme der Spannung. Mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt sich auch die Spannungsabnahme, bis die Zellspannung rapide auf nahezu 0 V abfällt. Dies markiert das Versagen der Separatoren, was zu einem inneren Kurzschluss führt. Die Temperatur dieses plötzlichen Spannungsabfalls liegt bei den verschiedenen Zellen zwischen  $171^\circ\text{C}$  und  $211^\circ\text{C}$ . Der Vergleich mit den in Kapitel 4.2.2 diskutierten Temperaturkurven zeigt allerdings, dass der innere Kurzschluss keinen Einfluss auf die Wärmeentwicklung hat. Dies untermauert die in Kapitel 3.1.1 getroffene Annahme, dass der Innenwiderstand der Zellen in diesem Stadium des Versuchs bereits zu hoch ist, um signifikante Kurzschlussströme zuzulassen. Eine Ausnahme davon stellt lediglich Zelle 12.2 dar, bei der die Temperatur des Spannungsabfalls nahezu identisch ist mit der Onset-Temperatur des schnellen Thermal Runaway. Dies wird in Kapitel 4.2.2 weiter diskutiert.

**Tabelle 4.4:** Massenverlust der getesteten Zellen während des Thermal Runaway.

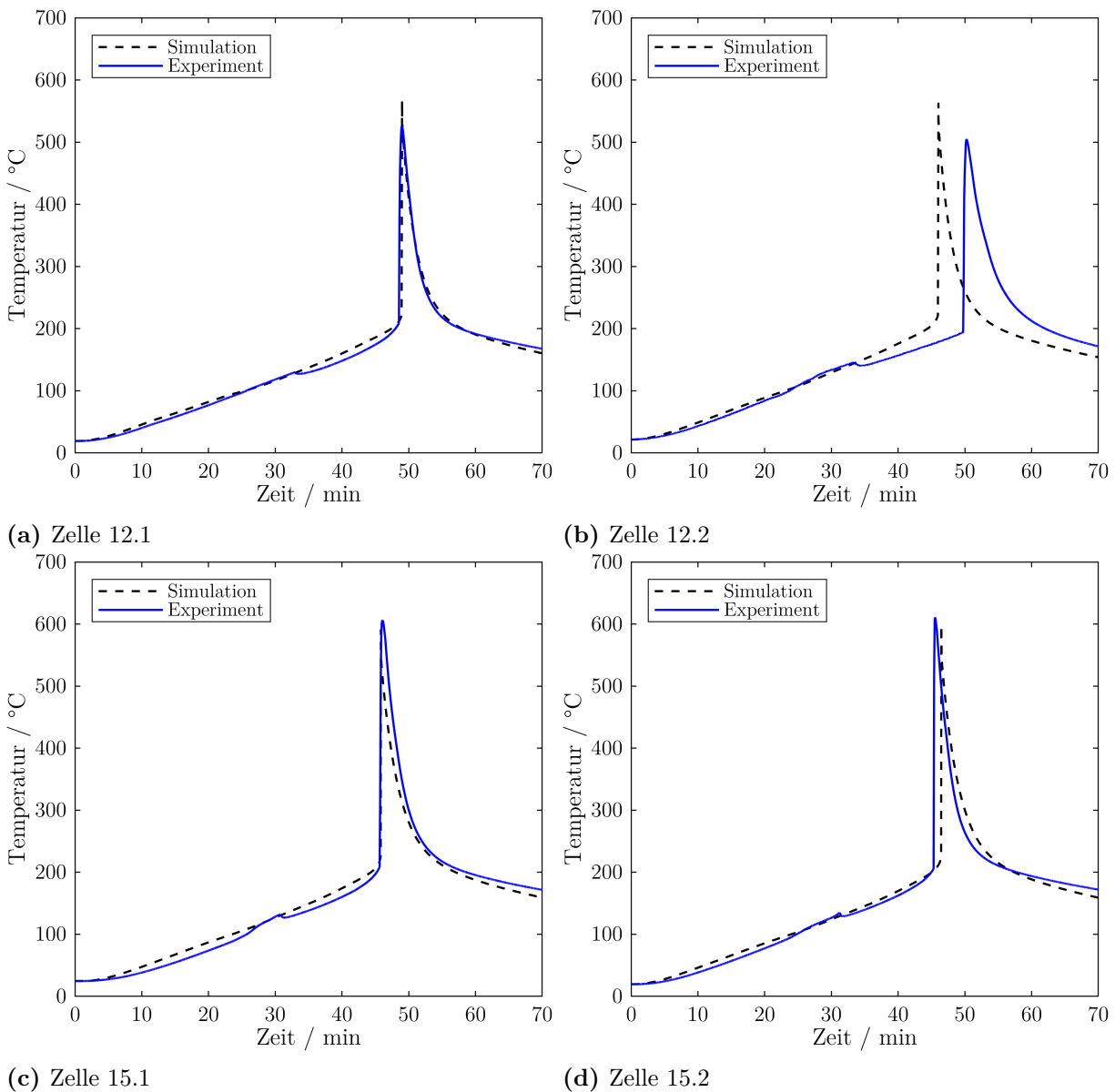
Batteriezelle		12.1	12.2	15.1	15.2	17.1	25.1	25.2
Massenverlust	in g	104,1	95,6	129,5	106,3	147,1	310,6	211,4
	in %	36,91	33,87	37,66	30,96	40,02	59,11	40,27

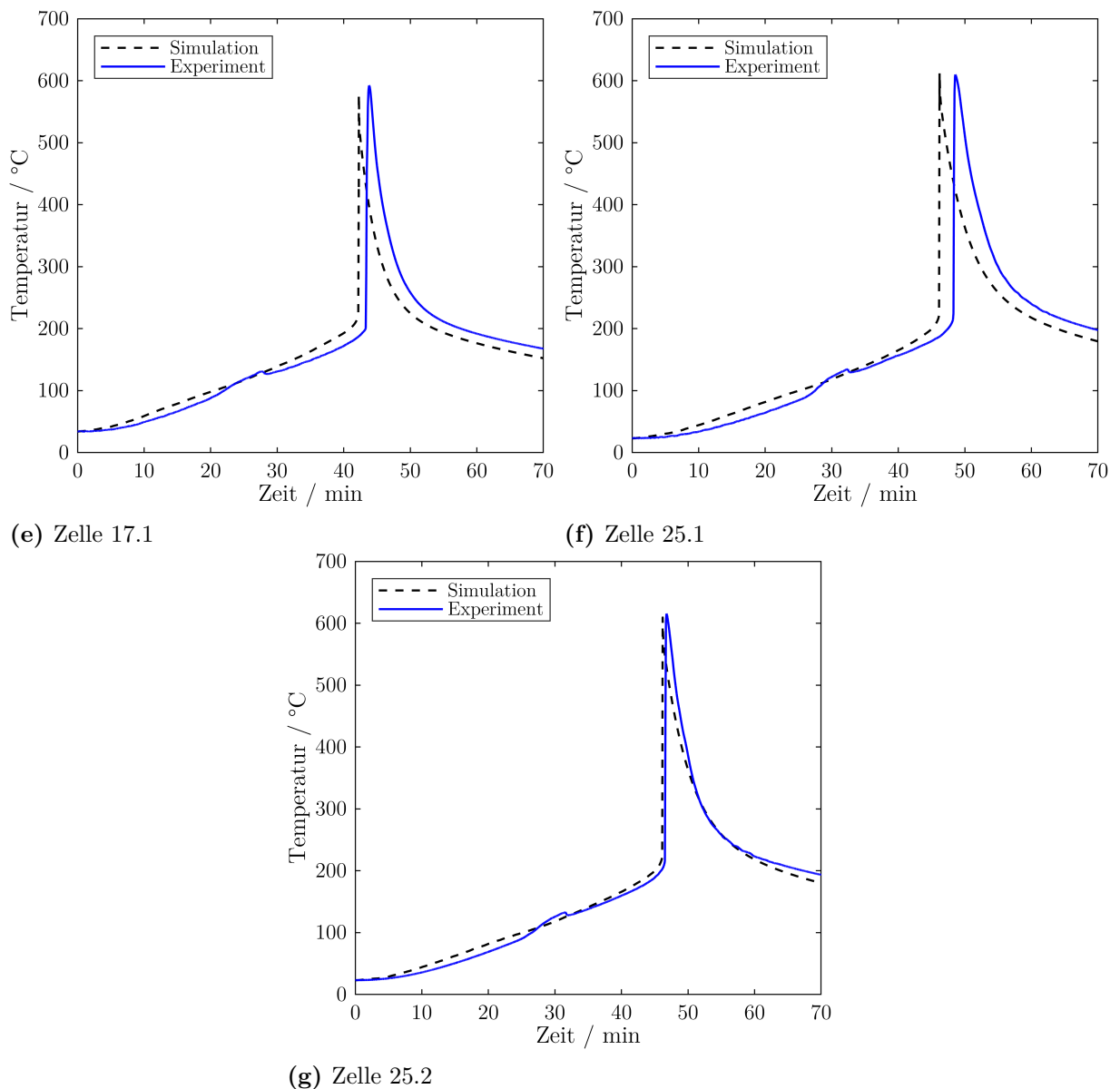
Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, werden die Zellen außerdem vor und nach den Thermal-Runaway-Experimenten gewogen, um den Massenverlust durch Gas- und Partikelaustritt zu bestimmen. Tabelle 4.4 zeigt den absoluten und prozentualen Massenverlust in allen Versuchen. Bezogen auf die Zellkapazität beträgt der Massenverlust im Mittel

$9,59 \text{ g Ah}^{-1}$ , was 44,73 % entspricht. Als Trend ist ein steigender prozentualer Massenverlust mit steigender Zellkapazität zu beobachten. Dies wird in Kapitel 4.2.3 weiter diskutiert.

### 4.2.2 Temperaturverlauf

Abbildung 4.4 zeigt den Vergleich der experimentell und simulativ ermittelten Temperaturkurven. In den Experimenten werden diese Temperaturkurven beidseitig jeweils mittig auf der Oberfläche der Batteriezelle gemessen. In der Simulation findet das Auslesen der Temperaturen an den identischen Positionen statt. Aufgrund des symmetrischen Versuchsaufbaus erfolgt die Analyse anhand der Mittelwerte dieser beiden Messstellen. Die Temperaturkurven lassen sich in vier Phasen unterteilen:





**Abbildung 4.4:** Vergleich der Oberflächentemperaturen aller sieben Zellen zwischen Experimenten und Simulationen.

1. In der ersten Phase bis etwa  $96,5^{\circ}\text{C}$  ist der Temperaturverlauf einzig durch die vorgegebene Heizrampe bestimmt. Aufgrund der niedrigen Temperatur haben die chemischen Reaktion kaum einen Einfluss darauf.
2. Ab etwa  $96,5^{\circ}\text{C}$  wird durch das Einsetzen der chemischen Reaktionen eine signifikante Menge an Gas produziert. Daraus resultiert ein Anschwellen der Zelle, das, wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt, mit dem Kraftsensor zu detektieren ist. Dieser ist in Übereinstimmung mit den Bildern der Kamera im Druckbehälter. Außerdem ist das auch an einem Anstieg der Batterietemperatur zu sehen, der schneller als die vorgegebene Heizrate ist. Dies ist eine Konsequenz der Kompression des Glasfasertextils zwischen

der Batteriezelle und dem Heizblock, wodurch dessen thermisch isolierende Wirkung vermindert wird. Da die mechanische Belastung nicht im Simulationsmodell erfasst ist, ist dieser Effekt nur in den experimentellen Temperaturkurven sichtbar. Wie im vorigen Kapitel erwähnt, platzt im Mittel bei 133,3 °C die Naht der Pouch-Zellen aufgrund des Drucks innerhalb der Zelle, sodass die entstandenen Gase freigesetzt werden. In den Temperaturkurven ist das durch einen plötzlichen Temperaturabfall zu sehen. Für eine genauere Beschreibung dieses Effekts sei auf Kapitel 5 verwiesen.

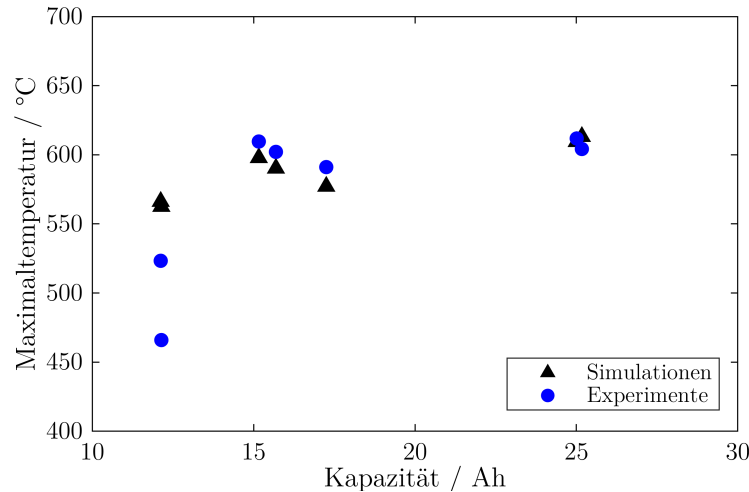
3. Im weiteren Aufheizprozess intensivieren sich die Zersetzungsreaktionen, was zu einer Selbstaufheizung der Batteriezellen führt. Bei der Onset-Temperatur des schnellen Thermal Runaway erreicht diese einen kritischen Punkt. Daraus resultiert der für den Thermal Runaway charakteristische Temperaturanstieg um 300 bis 400 °C innerhalb weniger Sekunden. Die Maximaltemperatur ist erreicht, wenn die Edukte der Zersetzungsreaktionen verbraucht sind, sodass diese zum Erliegen kommen.
4. Nach dem Erreichen der Maximaltemperatur setzt unmittelbar die Abkühlphase ein. Die Abkühlung der Batteriezelle wird zunächst bestimmt durch den Temperaturausgleich zwischen der Zelle und den Heizblöcken, was zu einem relativ schnellen Temperaturabfall führt. Die Dauer dieser schnellen Abkühlphase ist abhängig von der Kapazität der Batteriezelle, da eine höhere Kapazität mit einer höheren Masse und damit auch Gesamtwärmekapazität einhergeht. Zellen mit einer höheren Kapazität benötigen daher mehr Zeit, um die Wärme an die Aluminiumblöcke abzugeben. Anschließend erfolgt die Abkühlung nur noch über konvektiven Wärmeübergang an das umgebende Gas, wodurch sie sich signifikant verlangsamt.

Die experimentell ermittelten Temperaturkurven in Abbildung 4.4 bestätigen die Ergebnisse der Kraft- und Gassensoren in Kapitel 4.2.1 darin, dass die Kapazität der Batteriezelle keinen Einfluss auf die Temperatur beim Anschwellen und Platzen hat. Eine detaillierte Analyse der Auswirkungen des Anschwellens und Platzens auf den Temperaturverlauf erfolgt in Kapitel 5 anhand der Zwei-Zellen-Versuche, bei denen der Effekt wesentlich markanter ist.

Die exakte Onset-Temperatur des schnellen Thermal Runaway ist aufgrund des fließenden Übergangs in den Temperaturkurven nicht eindeutig zu bestimmen. Wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, existiert in der Literatur kein einheitliches Kriterium dafür. Für die Auswertung der experimentellen und simulierten Temperaturkurven hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Onset-Temperatur in dem Moment zu ermitteln, wenn die Selbstaufheizrate der Batteriezelle  $20\text{ °C min}^{-1}$  für mindestens zwei Sekunden überschreitet. Auch bei den Onset-Temperaturen ist keine klare Korrelation mit der Zellkapazität zu erkennen. In den Experimenten gehen mit Ausnahme von Zelle 12.2 alle Zellen zwischen 200 °C und 209 °C



in den schnellen Thermal Runaway. Die Simulationen überschätzen die Onset-Temperaturen leicht, sodass diese zwischen 209 °C und 214 °C liegen.



**Abbildung 4.5:** Vergleich der experimentell und simulativ ermittelten Maximaltemperaturen.

Die experimentelle Temperaturkurve von Zelle 12.2 weicht stark von allen anderen Zellen ab, indem sie die mit Abstand niedrigsten Onset- und Maximaltemperaturen von 197 °C bzw. 466 °C aufweist. Die Abweichung ist durch eine Beschädigung des Teststands beim Aufplatzen der Zelle zu erklären, die im Video sichtbar ist. Ab diesem Zeitpunkt ist der direkte Kontakt der Zelle mit einem der Heizblöcke nicht mehr gegeben. Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, ist bei Zelle 12.2 außerdem auffällig, dass der Spannungsabfall und der Onset des schnellen Thermal Runaway beinahe zeitgleich stattfinden. Nebendem ist laut den experimentellen Ergebnissen von Golubkov et al. insbesondere die plötzliche Transition von der Aufheizphase in den schnellen Thermal Runaway ohne Übergangsphase ein deutliches Indiz für den Einfluss eines inneren Kurzschlusses [128]. Dies ist bei Zelle 12.2 in Abbildung 4.4b zu sehen, was eine weitere Erklärung für die wesentlich niedrigere Onset-Temperatur darstellt. Aus diesen beiden Gründen ist bei Zelle 12.2 auch der Unterschied zwischen experimentellen und simulierten Temperaturkurven mit Abstand am größten bei ansonsten guter Übereinstimmung.

Diese zeigt sich auch beim Vergleich der Maximaltemperaturen zwischen Experimenten und Simulationen, der in Abbildung 4.5 gezeigt ist. In allen Experimenten liegen die Maximaltemperaturen zwischen 466 °C und 612 °C, wobei die 466 °C bei Zelle 12.2 wie erwähnt einen deutlich Ausreißer darstellen. In den Simulationen liegen sie zwischen 566 °C und 613 °C. Als genereller Trend ist zu erkennen, dass die Maximaltemperatur mit steigender Zellkapazität ebenfalls ansteigt. Allerdings gibt es einige Abweichungen von diesem Trend. So erreichen die Zellen 15.2 und 17.1 niedrigere Maximaltemperaturen als Zelle 15.1, obwohl sie eine höhere Kapazität aufweisen.

Bei Zelle 17.1 lässt sich die Abweichung durch einen geringeren Massenanteil an Elektrolyt

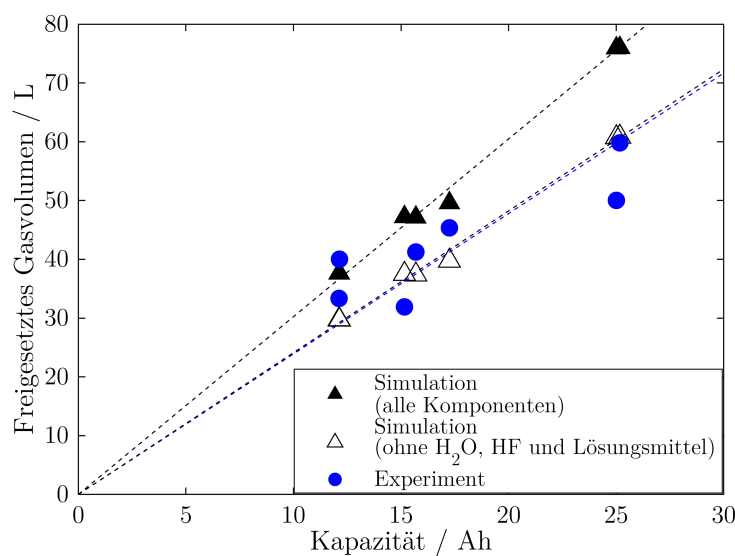
begründen (siehe Tabelle 4.3). Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, ist das organische Lösungsmittel ein entscheidender Reaktant für die Zersetzungsreaktionen beider Elektroden, so dass sein Verbrauch zur Verminderung der Wärmefreisetzung führt. Diese Erklärung lässt sich durch die Analyse der finalen Zusammensetzung der Batterie nach dem Thermal Runaway in der Simulation bestätigen. Dabei wird deutlich, dass im Vergleich zu den anderen Zellen ein geringerer Anteil des Anodenaktivmaterials bis zum vollständigen Verbrauch des Lösungsmittels abreagiert ist. Der geringe Unterschied von  $7^{\circ}\text{C}$  zwischen den Maximaltemperaturen der Zellen 15.1 und 15.2 lässt sich hingegen nicht mit der Zusammensetzung erklären, da diese trotz der verschiedenen Kapazität identisch ist. Stattdessen ist er eine Folge von geringen Abweichungen in der Umgebungstemperatur und der Heizrampe. Insgesamt lässt sich für alle Zellen mit einer Kapazität von mindestens 15 Ah eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den experimentell und simulativ ermittelten Maximaltemperaturen feststellen. Die maximale Abweichung beträgt bei diesen fünf Zellen  $15^{\circ}\text{C}$ . Bei den Zellen mit einer Kapazität von 12 Ah ist hingegen eine deutlichere Abweichung von  $42,9^{\circ}\text{C}$  bzw.  $96,6^{\circ}\text{C}$  zu sehen.

### 4.2.3 Gasfreisetzung

Zusätzlich zu den Temperaturkurven erfolgt die Validierung des Simulationsmodells auch anhand des Vergleichs der freigesetzten Gase. Abbildung 4.6 zeigt die Gesamtmenge an produzierten Gasen in allen Experimenten und Simulationen. In den Experimenten lässt sich die Gasmenge, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, aus dem Behälterdruck ableiten. In den Simulationen wird sie aus den finalen Massenanteilen aller gasförmigen Komponenten im chemischen Modell berechnet (siehe Tabelle 3.2). Allerdings ist zu beachten, dass in den Experimenten einige der gasförmigen Spezies auskondensieren oder abreagieren bis sich ein stationärer Behälterdruck einstellt, aus dem die Gasmenge berechnet wird. Dies betrifft insbesondere  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  und das verdampfte Lösungsmittel. Aus diesem Grund sind in Abbildung 4.6 für jede Simulation zwei Werte für die Gasmenge abgebildet; einen, der alle gasförmigen Produkte beinhaltet, und einen, der die drei genannten Spezies ausschließt. Zur Vergleichbarkeit bietet es sich an, die entstandene Gasmenge auf die Zellkapazität zu beziehen. In den Experimenten beträgt die durchschnittliche, freigesetzte Gasmenge über alle Versuche  $2,39 \text{ L Ah}^{-1}$ . Dies deckt sich mit zahlreichen experimentellen Studien, in denen Heizversuche mit NMC-basierten Zellen durchgeführt wurden. Die verschiedenen Autoren berichten eine Gasfreisetzung im Bereich von  $1,5 \text{ L Ah}^{-1}$  bis  $2,5 \text{ L Ah}^{-1}$  [61, 80, 127, 197]. Die in den Validierungsversuchen festgestellte Gasmenge liegt demnach eher im oberen Bereich des üblichen Spektrums, was durch die vergleichsweise hohe Menge an verwendetem Elektrolyt begründet ist [62]. Wie in Kapitel 2.2.3 erläutert, trägt dieser zu zahlreichen gasbildenden Reaktionen bei.

In den Simulationen liegt die Gesamtmenge aller freigesetzten Gase im Mittel bei  $3,02 \text{ L Ah}^{-1}$ .

Unter Nichtberücksichtigung der drei genannten auskondensierenden bzw. abreagierenden Komponenten verringert sich dieser Wert auf  $2,41 \text{ L Ah}^{-1}$ , was eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergibt. Es ist allerdings nicht zu erwarten, dass diese drei Komponenten, wie bei der Auswertung angenommen, restlos auskondensieren bzw. abreagieren. Daraus ist zu schließen, dass das Simulationsmodell die freigesetzte Gasmenge leicht überschätzt.



**Abbildung 4.6:** Gesamtes freigesetztes Gasvolumen in den Experimenten und Simulationen aller Zellen. Pro Zelle sind zwei simulierte Werte enthalten, einer, der alle Komponenten beinhaltet, und einer, der die drei abreagierenden bzw. auskondensierenden Komponenten ausschließt. Die gestrichelten Linien repräsentieren die kapazitätsbezogenen Mittelwerte.

Im Vergleich zu den Simulationsdaten weicht die Menge an freigesetzten Gasen in den Experimenten wesentlich stärker von den kapazitätsbezogenen Mittelwerten ab. Insgesamt reicht sie von  $2,0 \text{ L Ah}^{-1}$  bis  $3,3 \text{ L Ah}^{-1}$ . Auch bei Versuchen mit identischen Zellen ist die produzierte Gasmenge nur bedingt reproduzierbar. So beträgt der Unterschied in der Gasfreisetzung zwischen den beiden Zellen mit einer Kapazität von 25 Ah 19,6 %, obwohl sich auch die Temperaturkurven weitestgehend gleichen. Die hohe Varianz der produzierten Gasmenge steht allerdings im Einklang mit Literaturdaten von Koch et al. sowie Hoelle et al. [61, 127].

Aus den Ergebnissen des chemischen Modells lässt sich neben der Menge an freigesetzten Gasen auch deren Masse berechnen. Der gasbedingte Massenverlust der Zellen liegt in allen Simulationen zwischen 18,8 % und 20,6 %, ohne dass eine klare Korrelation mit der Zellkapazität zu erkennen ist. Aus dem Vergleich mit den experimentellen Werten in Tabelle 4.4 lässt sich schließen, dass 11,3 % bis 38,5 % der ursprünglichen Zellmasse in Form von Partikeln ausgestoßen werden, die der austretende Gasstrom mitreißt. Aus den Ergebnissen geht außerdem hervor, dass der in Kapitel 4.2.1 angesprochene Trend, dass

Zellen mit einer höheren Kapazität einen größeren Massenverlust aufweisen, nur durch einen verstärkten Partikelaustritt bedingt ist.

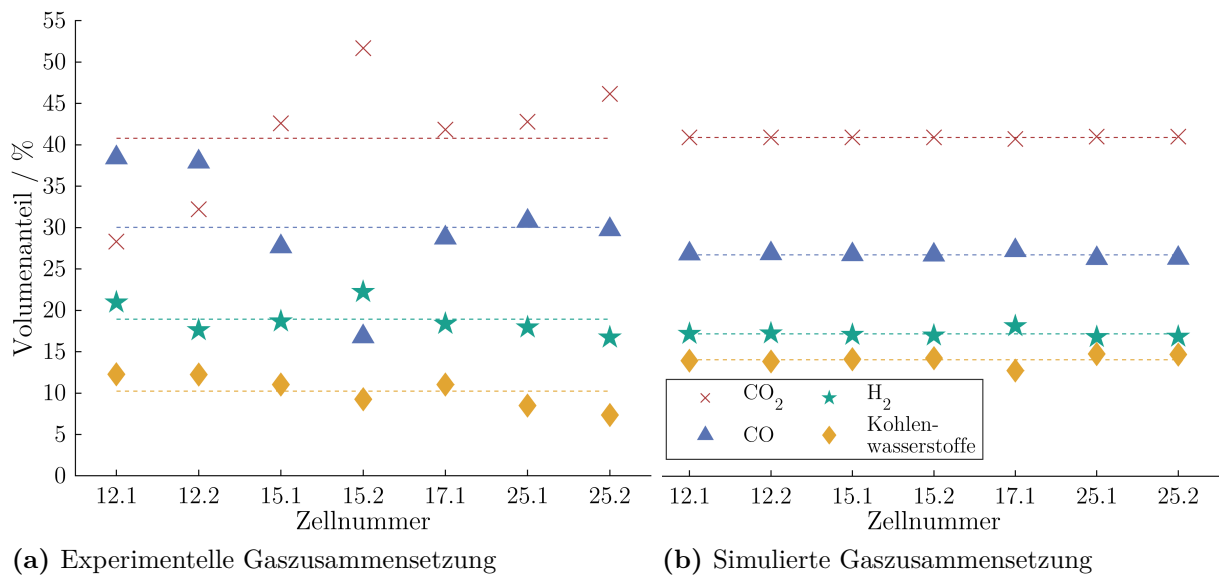
Für den Vergleich der Gaszusammensetzungen zwischen Experimenten und Simulationen werden die Komponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und kurzkettige Kohlenwasserstoffe betrachtet, die insgesamt den Hauptanteil der beim Thermal Runaway freigesetzten Gase ausmachen [61, 62]. Die Anteile der vier Spezies werden relativ zueinander verglichen. Durch die Fokussierung auf die wichtigsten Zersetzungsreaktionen kann das chemische Modell die Bandbreite an entstehenden Kohlenwasserstoffen nicht erfassen. Die experimentell ermittelten Kohlenwasserstoff-Anteile werden daher aufsummiert, um die Summe mit den Simulationsergebnissen zu vergleichen. In den Experimenten hingegen kann die Menge an produziertem Wasser und verdampftem Lösungsmittel nicht bestimmt werden, da diese zu einem großen Teil vor der Gasanalyse auskondensieren.

Abbildung 4.7 zeigt den Vergleich der Gaszusammensetzung zwischen Experimenten und Simulationen. In Übereinstimmung mit Literatur-Ergebnissen ist  $\text{CO}_2$  die Hauptkomponente in allen Versuchen, mit Ausnahme der Zellen 12.1 und 12.2 [61, 62, 80, 127]. Es wird durch mehrere Zersetzungsreaktionen auf der Anoden- und Kathodenseite sowie des Lösungsmittels produziert (Reaktionen R2, R3, R4, R5 und R7). Im Durchschnitt detektiert die Gasanalyse 40,8 Vol.-%  $\text{CO}_2$  und in Simulationen wird ein mittlerer Anteil von 41,4 Vol.-% ermittelt.

Sowohl  $\text{H}_2$  als auch  $\text{CO}$  entstehen aus der partiellen Oxidation des Lösungsmittels und aus der Wassergas-Shift-Reaktion (Reaktionen R5 und R10).  $\text{CO}$  hat in den Experimenten einen durchschnittlichen Volumenanteil von 30,0 Vol.-% und in den Simulationen von 27,0 Vol.-%. Als mittlerer Anteil an  $\text{H}_2$  wird in den Experimenten 18,8 Vol.-% bestimmt und in den Simulationen 17,4 Vol.-%. Die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe, deren größter Anteil Ethen ist, bilden sich als Produkt der Anoden-Hauptreaktion R1. Ihr durchschnittlicher Volumenanteil beträgt 10,2 Vol.-% in den Experimenten und 14,2 Vol.-% in den Simulationen.

Wie bei der Gasmenge ist auch bei deren Zusammensetzung in den Experimenten eine wesentlich größere Streuung zu beobachten als in den Simulationen. Auffällig ist dabei, dass hauptsächlich das Verhältnis der Anteile von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  variiert, während für  $\text{H}_2$  und die Kohlenwasserstoffe die Abweichungen von den Mittelwerten vergleichsweise gering sind. Die geringsten  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnisse wurden in den Experimenten mit den Zellen 12.1 und 12.2 mit 0,74 bzw. 0,85 gefunden. Das von Zelle 15.1 freigesetzte Gas wies hingegen ein  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 3,07 auf. Des Weiteren ist in den Experimenten ein leichter Trend einer Abnahme des Kohlenwasserstoff-Anteils mit steigender Kapazität zu sehen, der in den Simulationen nicht vorhanden ist.

Neben den genannten Hauptkomponenten ist die Freisetzung an toxischem HF von Bedeutung, dessen Menge experimentell allerdings nicht bestimmt wird. In den Simulationen



**Abbildung 4.7:** Experimentelle und simulierte Gaszusammensetzung. Die gestrichelten Linien geben die Mittelwerte über alle sieben Versuche an.

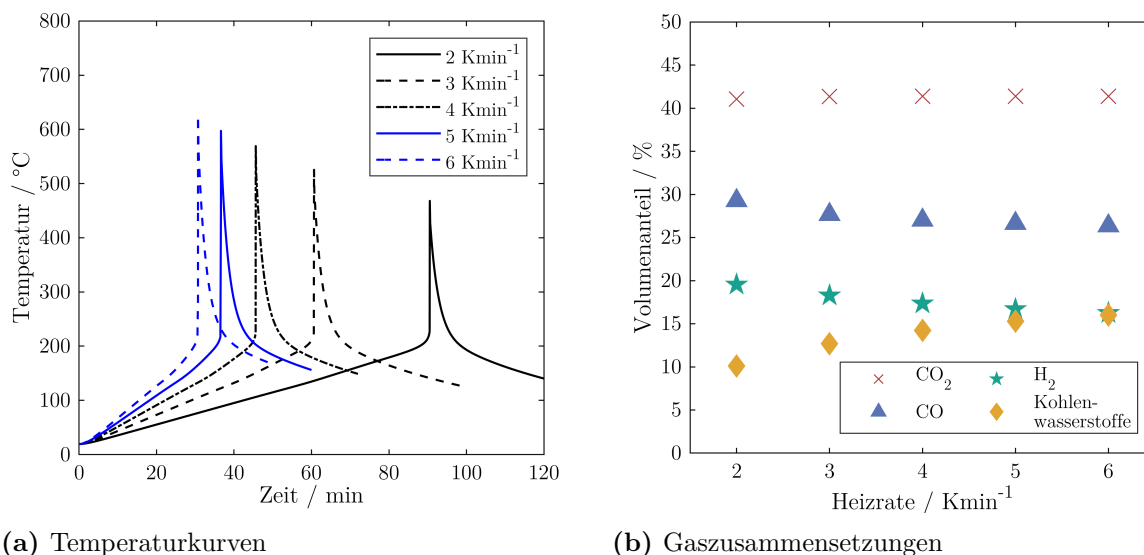
liegt die kapazitätsbezogene Masse an gebildetem HF zwischen  $54$  und  $62 \text{ mg Wh}^{-1}$ , was in dem von Larsson et al. experimentell ermittelten Bereich liegt [65], der allerdings mit  $20$  bis  $200 \text{ mg Wh}^{-1}$  weit gefasst ist. Ribière et al. berichten einen Ausstoß von etwa  $37 \text{ mg Wh}^{-1}$  HF in ihrem Experiment [67]. Allerdings variieren die Werte je nach Autor und Messmethode massiv [38], sodass weitere experimentelle Untersuchungen für eine abschließende Bewertung der Simulationsergebnisse nötig sind.

### 4.3 Simulationsstudie zu den Einflussfaktoren auf den Thermal Runaway einzelner Zellen

Wie in Kapitel 1.2 formuliert, ist eine der Anforderungen an die in dieser Arbeit entwickelten Modelle die Anpassbarkeit an verschiedene Zelleigenschaften. Dies ist durch die in Kapitel 3 erarbeiteten Modelle gewährleistet und wird im Folgenden angewendet, um Erkenntnisse über verschiedene Einflussfaktoren auf das Thermal-Runaway-Verhalten von Lithium-Ionen-Batterien zu gewinnen. In Kapitel 4.3.1 ist zunächst der Einfluss der Versuchsführung in Form der Heizrate Gegenstand der Untersuchung. Aufgrund der Wichtigkeit des Lösungsmittels des Elektrolyten für die Hauptzersetzungsreaktionen der Anode und der Kathode, folgt die Analyse des Effekts der Menge der Elektrolytbefüllung in Kapitel 4.3.2. Schließlich thematisiert Kapitel 4.3.3 die Auswirkungen innerer Aufbauparameter, die den Unterschied zwischen Hochenergie- und Hochleistungszellen darstellen, auf den Thermal Runaway. Die Analyse der Ergebnisse fokussiert sich dabei auf die Temperaturkurven sowie die Gaszusammensetzung.

### 4.3.1 Einfluss der Heizrate

Neben den Eigenschaften der Batteriezelle haben auch die Versuchsbedingungen erheblichen Einfluss auf den Verlauf des Thermal Runaway. So haben Essl et al. erhebliche Unterschiede in Wärme- und Gaszusammensetzung gefunden, abhängig davon, ob der Thermal Runaway durch thermische, mechanische oder elektrische Fehlbelastung ausgelöst wird [80] (vgl. Kapitel 2.2.2). Auch innerhalb der verschiedenen Belastungsarten beeinflusst die genaue Versuchsführung die Charakteristiken des Thermal Runaway [198]. Da dies bislang experimentell wenig erforscht ist, bietet sich eine simulative Untersuchung dessen an. In Abbildung 4.8 sind daher die Simulationsergebnisse des Thermal Runaway unter Aufheizung bei verschiedenen Heizraten zwischen  $2 \text{ K min}^{-1}$  und  $6 \text{ K min}^{-1}$  gezeigt. Abgesehen von der Heizrate gleichen der simulierte Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung dabei denen der in Kapitel 4.2 gezeigten Validierungsversuche. Die simulierten Batteriezellen entsprechen den in Kapitel 4.1.3 beschriebenen 12 Ah-Zellen.



**Abbildung 4.8:** Temperaturkurven und Gaszusammensetzungen der Thermal-Runaway-Simulationen mit verschiedenen Heizraten.

Abbildung 4.8a stellt die Temperaturverläufe der Thermal-Runaway-Simulationen mit verschiedenen Heizraten dar. Es ist zu sehen, dass die Maximaltemperatur mit sinkender Heizrate ebenfalls absinkt. Während sie bei einer Heizrate von  $6 \text{ K min}^{-1}$   $625,3^{\circ}\text{C}$  beträgt, erreicht die mit  $2 \text{ K min}^{-1}$  geheizte Zelle nur  $468,0^{\circ}\text{C}$ . Dafür sind zwei Gründe ausschlaggebend. Erstens ist bei einer längeren Aufheizphase mehr Zeit vorhanden, in der die Wärme generierenden Zersetzungsreaktionen langsam ablaufen, ohne dabei so viel Wärme freizusetzen, dass die von außen angelegte Heizrate überschritten wird. Beim Übergang in den schnellen Thermal Runaway sind dann weniger Edukte für diese Reaktionen vorhanden, sodass eine geringere Maximaltemperatur resultiert. Zweitens laufen in der Zeit weitere

Nebenreaktionen ab, die Reaktanten der Zersetzungsreaktionen verbrauchen. Insbesondere sind die Verdampfung des Lösungsmittels des Elektrolyten sowie dessen Zersetzung (R7 und R8) zu beachten. Dadurch wird ein beträchtlicher Teil des Lösungsmittel bereits vor dem schnellen Thermal Runaway aus dem System entfernt und steht dann nicht mehr für die Wärme generierenden Zersetzungsreaktionen zur Verfügung. Bei einer Heizrate von  $2 \text{ K min}^{-1}$  ist beim Übergang in den schnellen Thermal Runaway nur noch etwa 57 % der anfänglichen Lösungsmittelmenge vorhanden. Da das Lösungsmittel sowohl an der Anode als auch an der Kathode an den Hauptreaktionen beteiligt ist (Reaktionen R1, R4 und R5), reduziert dies die Gesamtwärmefreisetzung und damit die Maximaltemperatur beträchtlich. Aus den gleichen Gründen steigt die Onset-Temperatur mit sinkender Heizrate leicht an, von  $209,3^\circ\text{C}$  bei  $6 \text{ K min}^{-1}$  bis  $217,6^\circ\text{C}$  bei  $2 \text{ K min}^{-1}$ .

Der auffälligste Trend in Abbildung 4.8b, die die Gaszusammensetzung bei unterschiedlichen Heizraten zeigt, ist der Anstieg des Kohlenwasserstoff-Anteils bei steigender Heizrate. Dieser erhöht sich von 10,1 % bei  $2 \text{ K min}^{-1}$  bis 16,0 % bei  $6 \text{ K min}^{-1}$ . Die Ursache dafür ist erneut, dass bei schnellerer Aufheizung weniger Lösungsmittel verdampft, sodass während des schnellen Thermal Runaway mehr für die Anoden-Hauptreaktion R1 zur Verfügung steht. Dadurch reagiert ein größerer Anteil des Anodenaktivmaterials ab, was zu einer erhöhten Freisetzung des Reaktionsprodukts Ethen führt. Die Menge an gebildetem CO und  $\text{H}_2$  ist beinahe unabhängig von der Heizrate, da das Kathodenaktivmaterial in jedem Fall vollständig abreagiert. Die beiden Gase werden dabei nach Reaktion R5 gebildet. Durch die zusätzliche Produktion von Ethen und  $\text{CO}_2$  sinkt der relative Anteil von CO und  $\text{H}_2$  aber mit steigender Heizrate ab; der CO-Anteil sinkt von 29,3 % bei  $2 \text{ K min}^{-1}$  auf 26,3 % bei  $6 \text{ K min}^{-1}$ , der  $\text{H}_2$ -Anteil von 19,5 % auf 16,2 %. Zusätzliches  $\text{CO}_2$  entsteht aus der Zersetzungsreaktion von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  R3, bei der außerdem  $\text{Li}_2\text{O}$  gebildet wird. Die Reaktion R3 ist eine Folgereaktion der Anoden-Hauptreaktion R1; dementsprechend ist die erhöhte  $\text{CO}_2$ -Produktion bei steigender Heizrate ebenfalls auf die geringere Menge an verdampfendem Lösungsmittel zurückzuführen. Der relative  $\text{CO}_2$ -Anteil bleibt durch die ebenfalls erhöhte Kohlenwasserstoff-Produktion allerdings beinahe konstant im Bereich von 41,1 % bis 41,4 %.

#### 4.3.2 Einfluss der Elektrolytmenge

Im vorigen Teilkapitel wurde bereits diskutiert, wie sich die für die Zersetzungsreaktionen zur Verfügung stehende Menge an Lösungsmittel des Elektrolyten auf die Wärmefreisetzung und die Gaszusammensetzung auswirkt. Die vorhandene Lösungsmittelmenge ändert sich aber nicht nur durch Verdampfung, sondern kann auch bei der Produktion der Zellen vom Hersteller selbst beeinflusst werden. Der Effekt davon auf das Thermal-Runaway-Verhalten wird im Folgenden simulativ näher untersucht. Als Referenzzelle dient dafür die in Kapitel 4.1.3 gezeigte 12 Ah-Zelle. In den anderen vier Simulationen ist die Elektrolytmen-

ge so variiert, dass das Füllvolumen 80 %, 90 %, 110 % bzw. 120 % des Elektrolytvolumens der Referenzzelle entspricht. Die dadurch veränderten Eigenschaften der Batterien wurden anhand der Gleichungen in Kapitel 3.3.1 bestimmt. Die dafür verwendeten Stoffdaten gleichen denen der in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Zellen und sind im Anhang in Tabelle A.1 aufgelistet. Tabelle 4.5 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen.

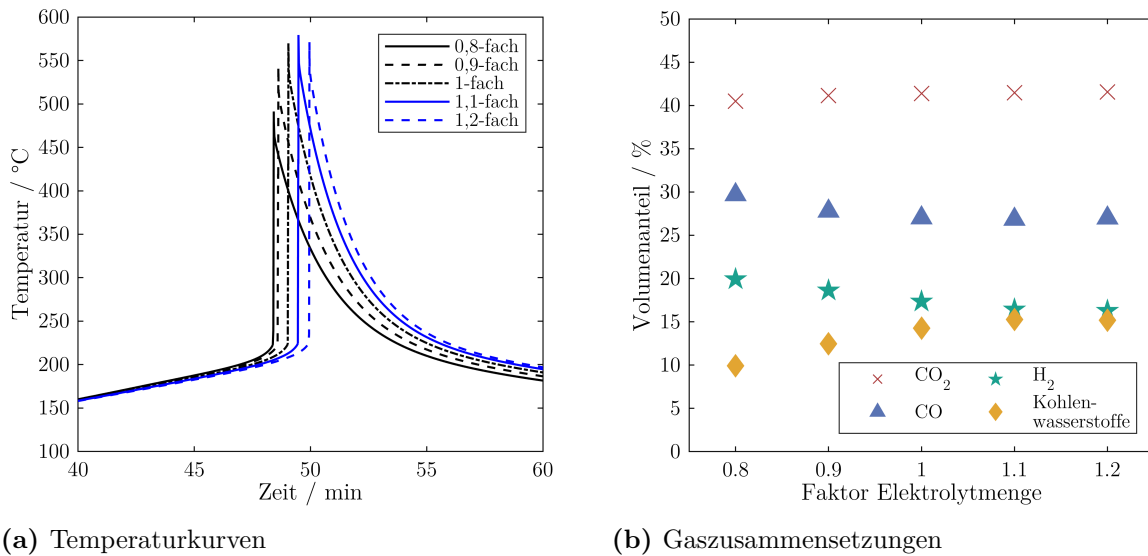
**Tabelle 4.5:** Berechnete Stoffdaten und Massenanteile der fünf Zellen mit unterschiedlicher Elektrolytmenge. Die Elektrolytmenge ist relativ zur Referenzzelle angegeben.

Elektrolyt-		Thermische Stoffdaten			
menge	$\lambda_{\perp}$ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\lambda_{\parallel}$ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\bar{\rho}$ in $\text{kg m}^{-3}$		
0,8	0,5740	23,39	3010,0		
0,9	0,5740	23,39	2929,7		
1	0,5740	23,39	2856,5		
1,1	0,5740	23,39	2789,5		
1,2	0,5740	23,39	2727,7		
Elektrolyt-		Initiale Massenanteile			
menge	Anode	Kathode	Lösungsmittel	Leitsalz	Inert
0,8	16,56 %	28,72 %	14,17 %	1,93 %	38,61 %
0,9	16,24 %	28,16 %	15,63 %	2,13 %	37,85 %
1	15,92 %	27,61 %	17,03 %	2,32 %	37,12 %
1,1	15,62 %	27,09 %	18,37 %	2,51 %	36,41 %
1,2	15,33 %	26,58 %	19,67 %	2,68 %	35,73 %

Die Wärmeleitfähigkeiten sind in allen Zellen identisch, da die Eigenschaften der einzelnen Schichten unverändert sind. Die mittlere Dichte sinkt mit steigender Elektrolytmenge, da der Elektrolyt eine vergleichsweise geringe Dichte aufweist. Bei den initialen Massenanteilen ist eine erhöhte Elektrolytmenge durch einen Anstieg der Anteile von Lösungsmittel und Leitsalz zu erkennen, während die Anteile der anderen Komponenten leicht absinken. Abbildung 4.9a zeigt die simulierten Temperaturkurven der fünf Zellen mit unterschiedlicher Elektrolytbefüllung. Zwischen den Zellen mit 0,8-facher bis 1,1-facher Elektrolytmenge ist der erwartete Anstieg der Maximaltemperatur mit steigender Elektrolytmenge zu beobachten; dieser reicht von 491,3 °C bis 579,3 °C. Der Grund dafür ist erneut die Beteiligung des Lösungsmittels des Elektrolyten an den wichtigsten Zersetzungsreaktionen der Anode und der Kathode (R1, R4 und R5). Bei geringerer Elektrolytbefüllung führt dies dazu, dass ein kleinerer Anteil des Aktivmaterials abreagiert, sodass weniger Wärme freigesetzt wird. Bei 1,1-facher Elektrolytmenge reagiert das Aktivmaterial fast vollständig ab, sodass eine weitere Erhöhung der Elektrolytmenge keinen weiteren Anstieg in der Maximaltemperatur bewirkt. Stattdessen sinkt die Maximaltemperatur bei 1,2-facher Elektrolytbefüllung leicht ab auf 571,2 °C. Der Restanteil an nicht reagiertem



Aktivmaterial ist beinahe identisch mit dem der Simulation mit 1,1-facher Elektrolytbe-  
füllung. Das zusätzliche Lösungsmittel des Elektrolyten, das dann endotherm verdampft,  
führt zu der leicht reduzierten Maximaltemperatur. In Bezug auf die Onset-Temperatur-  
ren sind die Unterschiede zwischen den fünf Simulationen gering. Sie steigen von 212,9 °C  
bei 0,8-facher Elektrolytmenge auf 216,5 °C bei 1,2-facher Elektrolytmenge. Auch dies  
ist mit der verstärkten Verdampfung von zusätzlichem Lösungsmittel sowie der erhöhten  
thermischen Masse durch die größere Elektrolytmenge zu begründen.



**Abbildung 4.9:** Temperaturkurven und Gaszusammensetzungen der Thermal-Runaway-Simulationen mit unterschiedlicher Elektrolytbe-  
füllung.

In Abbildung 4.9b ist die Veränderung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der  
Elektrolytbe-  
füllung zu sehen. Die grundsätzlichen Trends ähneln stark denen, die in Ab-  
bildung 4.8b bei den Simulationen mit verschiedenen Heizraten zu beobachten sind; die  
Gründe dafür sind ebenfalls identisch. Der Kohlenwasserstoffanteil steigt von 9,9 % bei  
0,8-facher Elektrolytmenge bis 15,3 % bei 1,1-facher Elektrolytmenge, da das zusätzliche  
Lösungsmittel einen weiteren Fortschritt der Anoden-Hauptreaktion R1 ermöglicht. Die  
relativen Anteile von CO und H<sub>2</sub> sinken wegen der zusätzlichen Produktion von Ethen und  
CO<sub>2</sub> leicht ab. Der CO<sub>2</sub>-Anteil steigt wegen der zusätzlichen Produktion nach Reaktion  
R3 minimal an. Wie auch in Bezug auf die Wärmefreisetzung stellt die Gaszusammenset-  
zung der Zelle mit 1,2-facher Elektrolytmenge eine Ausnahme von diesen Trends dar. Sie  
ist nahezu identisch mit der Zusammensetzung der Simulation mit 1,1-facher Elektrolyt-  
menge. Der CO<sub>2</sub>-Anteil steigt allerdings leicht an durch die Zersetzung des zusätzlichen  
Elektrolyt-Lösungsmittels nach Reaktion R7.

### 4.3.3 Thermal Runaway bei verschiedenen Zelltypen

Zur Betrachtung verschiedener Zelltypen, von Hochenergie- bis Hochleistungszellen, sind im Folgenden fünf Zelltypen definiert. Bei gleicher Zellchemie unterscheiden sich Hochenergie- und Hochleistungszellen im inneren Aufbau, insbesondere in Bezug auf die Anzahl, Dicke und Porosität der Elektrodenschichten. Hochleistungszellen neigen zu vielen, dünnen Schichten mit einer hohen Porosität, um Transportwiderstände zu reduzieren. Hochenergiezellen haben wenige, dicke Schichten, um den Volumen- und Massenanteil an Aktivmaterial zu maximieren [32, 192]. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.6 gezeigt. Sie basieren nicht auf realen Zellen, sondern sind, orientiert an typischen Werten, beispielhaft gewählt, um den Effekt auf das Thermal-Runaway-Verhalten zu untersuchen.

**Tabelle 4.6:** Anzahl, Dicke und Porosität der fünf verschiedenen Zelltypen. Außerdem ist zum Vergleich das Flächengewicht des Aktivmaterials gezeigt, was Rückschlüsse auf die Zellkapazität zulässt.

Zell- Typ	Anzahl		Dicke in $\mu\text{m}$		Porosität		Flächengewicht in $\text{g cm}^{-2}$	
	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode
1	6	5	116,3	116,3	0,25	0,25	0,215	0,350
2	7	6	95,5	95,5	0,3	0,3	0,192	0,321
3	9	8	68,6	68,6	0,35	0,35	0,165	0,286
4	11	10	51,9	51,9	0,4	0,4	0,141	0,249
5	13	12	40,5	40,5	0,45	0,45	0,119	0,214

Die Dicke der einzelnen Schichten ist so gewählt, dass die Gesamtdicke des Zellstacks bei allen Zelltypen identisch ist und der Dicke der in Kapitel 4.1.3 gezeigten 12 Ah-Zelle entspricht. In Bezug auf den inneren Aufbau ähnelt diese Zelltyp 3. Es ist allerdings zu beachten, dass die realen Zellen zusätzliche Masse, etwa durch die Ableitertabs, aufweisen. Diese wurden bei den hier betrachteten theoretischen Zellen vernachlässigt, was zu einem geringeren Anteil an inertem Material sowie einer geringeren Dichte führt. Die Berechnung der gemittelten Eigenschaften der verschiedenen Zelltypen folgt erneut den in Kapitel 3.3.1 gezeigten Gleichungen mit den Stoffdaten in Tabelle A.1 im Anhang. Die Ergebnisse dieser Kalkulationen sind in Tabelle 4.7 gezeigt. Darin sind einige typische Trends zu beobachten. Die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zu den Schichten ist aufgrund der größeren Anzahl schlecht leitender Separatoren bei Hochleistungszellen geringer als bei Hochenergiezellen. Parallel zu den Schichten verhält es sich umgekehrt, da Hochleistungszellen auch über eine größere Anzahl gut leitender Stromableiter verfügen. Des Weiteren führen die hohen Schichtdicken und geringen Porositäten der Hochenergiezellen zu einem erhöhten Massenanteil an Aktivmaterial sowie zu einem geringeren Anteil an inertem Material, da weniger Separator- und Stromableiterschichten vorhanden sind. Der Elektrolytanteil ist bei Hochenergiezellen trotz gleicher absoluter Elektrolytmasse ebenfalls etwas geringer, da die Gesamtmasse der Zelle höher ist.

### 4.3 Simulationsstudie zu den Einflussfaktoren auf den Thermal Runaway einzelner Zellen

**Tabelle 4.7:** Berechnete Stoffdaten und Massenanteile der fünf verschiedenen Zelltypen.

Thermische Stoffdaten			
Zelltyp	$\lambda_{\perp}$ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\lambda_{\parallel}$ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\bar{\rho}$ in $\text{kg m}^{-3}$
1	0,5882	14,04	2396,8
2	0,5714	16,42	2392,4
3	0,5411	21,19	2403,4
4	0,5144	25,95	2413,6
5	0,4904	30,72	2425,1

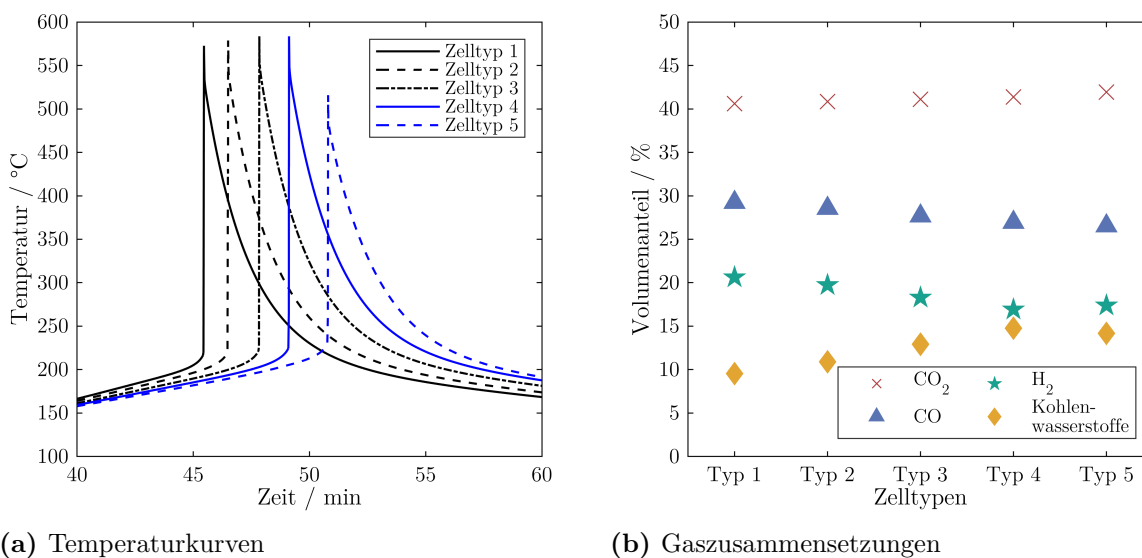
  

Initiale Massenanteile					
Zelltyp	Anode	Kathode	Lösungsmittel	Leitsalz	Inert
1	23,32 %	36,11 %	16,33 %	2,23 %	22,02 %
2	21,59 %	34,39 %	16,91 %	2,31 %	24,80 %
3	19,00 %	31,39 %	17,37 %	2,37 %	29,86 %
4	16,62 %	28,07 %	17,79 %	2,43 %	35,10 %
5	14,35 %	24,61 %	18,14 %	2,47 %	40,43 %

Abbildung 4.10 zeigt die Temperaturkurven sowie die Gaszusammensetzungen der Thermal-Runaway-Simulationen mit den fünf verschiedenen Zelltypen. Anhand der Temperaturkurven in Abbildung 4.10a ist zu erkennen, dass die Zelltypen 1 bis 4 nur geringe Unterschiede in der Wärmefreisetzung aufweisen. Die Maximaltemperaturen dieser vier Zellen liegen zwischen  $572,6^{\circ}\text{C}$  und  $584,2^{\circ}\text{C}$ , wobei Zelltyp 3 die höchste Temperatur erreicht. Die Maximaltemperatur von Zelltyp 5 fällt deutlich ab und liegt bei  $516,0^{\circ}\text{C}$ . Prinzipiell begünstigt der höhere Aktivmaterialanteil bei Hochenergiezellen eine erhöhte Wärmefreisetzung. Wie in den vorigen Kapiteln gezeigt, ist diese allerdings durch den geringeren Anteil des Lösungsmittels des Elektrolyten limitiert. Außerdem verfügen Hochenergiezellen über eine höhere Wärmeleitfähigkeit senkrecht zu den Schichten, was die Wärmeableitung zu den benachbarten Heizblöcken beschleunigt. Diese gegenläufigen Effekte führen zu den geringen Unterschieden in der Maximaltemperatur mit einem Maximum bei Zelltyp 3. Lediglich bei Zelltyp 5 ist der Aktivmaterialanteil so gering, dass er die Wärmefreisetzung massiv limitiert. Ein weiterer Grund dafür ist der im Vergleich zu den anderen Zelltypen verspätete Übergang in den schnellen Thermal Runaway, der dazu führt, dass zu diesem Zeitpunkt mehr Elektrolyt über die Reaktionen R7 und R8 abreagiert ist. Literaturdaten zum Thermal-Runaway-Verhalten von Zellen mit unterschiedlichem inneren Aufbau aber gleicher Zellchemie sind kaum zu finden. Jedoch fanden auch Ohneseit et al. in ihren Experimenten keine nennenswerten Unterschiede in der Wärmefreisetzung zweier Zellen mit verschiedener Energiedichte und gleicher Zellchemie [199], was durch die in diesem Kapitel gezeigten Simulationsergebnisse zu erklären ist.

Die Onset-Temperaturen zeigen hingegen einen klaren Trend; sie steigen mit sinkender

Energiedichte kontinuierlich an. Die Onset-Temperatur von Zelltyp 1 beträgt  $207,4^{\circ}\text{C}$  und die von Zelltyp 5  $219,3^{\circ}\text{C}$ , was durch den höheren Anteil an Aktivmaterial zu erklären ist, während Lösungsmittel zum Zeitpunkt des Übergangs in den schnellen Thermal Runaway noch im Überschuss vorhanden ist. Auch die Versuchszeit bis zum Erreichen der jeweiligen Onset-Temperatur unterscheidet sich zwischen den Zelltypen deutlich. Während der Übergang zum schnellen Thermal Runaway bei Zelltyp 1 bereits nach 45,1 min erfolgt, findet er bei Zelltyp 5 erst nach 50,4 min statt. Dies ist nicht alleine durch die Unterschiede in den Onset-Temperaturen zu erklären, sondern verdeutlicht zudem, dass der höhere Anteil an Aktivmaterial bei Hochenergiezellen auch eine höhere Selbstaufheizungsrate der Zelle vor dem Erreichen des schnellen Thermal Runaway verursacht.



(a) Temperaturkurven

(b) Gaszusammensetzungen

**Abbildung 4.10:** Temperaturkurven und Gaszusammensetzungen der Thermal-Runaway-Simulationen der fünf verschiedenen Zelltypen.

Beim Blick auf die Gaszusammensetzungen der fünf Zelltypen, die in Abbildung 4.10b zu sehen sind, ist erneut der Einfluss des Verhältnisses von Elektrolyt zu Aktivmaterial zu erkennen. Dieser bedingt, dass der Kohlenwasserstoffanteil mit sinkender Energiedichte ansteigt, von 9,5 % bei Zelltyp 1 bis 14,8 % bei Zelltyp 4. Bei Zelltyp 5 liegt er mit 14,2 % etwas niedriger, was auf den größeren Anteil an verdampfendem Lösungsmittel zurückzuführen ist. Analog zu den beiden vorigen Kapiteln fallen außerdem die Anteile von CO und  $\text{H}_2$  mit sinkender Energiedichte, während der  $\text{CO}_2$ -Anteil leicht ansteigt. Auch hierfür ist der Grund das steigende Verhältnis von Elektrolyt zu Aktivmaterial.

## 4.4 Fazit: Simulation von Einzelzellenversuchen

Dieses Kapitel zeigt die Ergebnisse der Simulation von Heizrampenversuchen von Lithium-Ionen-Batterien sowie der begleitenden Experimente. Diese dienen zum einen der Va-

lidierung der in Kapitel 3 entwickelten Modelle in Bezug auf den Thermal Runaway einzelner Zellen anhand des Vergleiches mit experimentellen Daten. Zum anderen werden anhand der Simulationen verschiedene Einflussfaktoren auf das Thermal-Runaway-Verhalten der Zellen untersucht.

Kapitel 4.2.1 zeigt, wie die experimentellen Sensordaten zur Auswertung genutzt werden, was den Grundstein für den Vergleich mit den Simulationsdaten und damit für die Validierung legt. Der Vergleich der experimentellen und simulierten Temperaturkurven erfolgt in Kapitel 4.2.2. Die Ergebnisse belegen übereinstimmend, dass die Onset-Temperatur bei gleichem Aufbau der Zellen weitestgehend unabhängig von der Kapazität ist und bei den getesteten Zellen im Bereich von 196 °C bis 214 °C liegt. Die Maximaltemperaturen zeigen hingegen eine deutliche Abhängigkeit von der Zellkapazität und bewegen sich insgesamt zwischen 466 °C und 615 °C. Das Simulationsmodell trifft die experimentell ermittelten Maximaltemperaturen aller Zellen mit einer Kapazität von mindestens 15 Ah mit einer Abweichung von maximal 15 °C.

Kapitel 4.2.3 dient der weiteren Validierung der Simulationsmodelle anhand der freigesetzten Gase. Die durchschnittliche, kapazitätsbezogene Gasmenge beträgt 2,39 L Ah<sup>-1</sup> in den Experimenten und 2,41 L Ah<sup>-1</sup> in den Simulationen. Des Weiteren wird gezeigt, dass die Vorhersage der Gaszusammensetzung in Bezug auf die Hauptkomponenten CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> sowie kurzkettige Kohlenwasserstoffe im Rahmen weniger Prozentpunkte möglich ist.

Außerdem werden in Kapitel 4.3 die entwickelten und validierten Modelle genutzt, um den Einfluss des inneren Aufbaus der Zellen sowie der Versuchsführung zu untersuchen. Kapitel 4.3.1 zeigt, dass eine höhere Heizrate zu einer Steigerung der Maximaltemperatur und zu Verschiebungen in der Gaszusammensetzung führt. Die Analyse der Simulationsdaten impliziert, dass beide Effekte hauptsächlich durch die verminderte Verdampfung von Elektrolyt vor dem schnellen Thermal Runaway zu begründen sind, sodass dann noch mehr Lösungsmittel zur Verfügung steht.

Die genauere Betrachtung des Einflusses der Elektrolytmenge in Kapitel 4.3.2 bestärkt diese Analyse und zeigt ebenfalls eine erhöhte Wärmefreisetzung mit steigender Elektrolytbefüllung. Auch die Trends bezüglich der Zusammensetzung der produzierten Gase decken sich weitestgehend mit den Resultaten der Simulationen mit unterschiedlichen Heizraten. Die Ergebnisse zeigen allerdings auch, dass diese Trends sich mit weiter steigender Elektrolytmenge nicht unbegrenzt fortsetzen. Sobald der Punkt erreicht ist, an dem das Aktivmaterial ohnehin größtenteils abreagiert, führt eine weitere Erhöhung der Elektrolytmenge nicht mehr zur verstärkten Wärme- und Gasfreisetzung beim Thermal Runaway.

Kapitel 4.3.3 untersucht schließlich das Thermal-Runaway-Verhalten unterschiedlicher Zelltypen von Hochenergie- bis Hochleistungszellen. Die Ergebnisse implizieren, dass die

Energiedichte bei gleicher Zellchemie in einem weiten Bereich nur einen geringen Einfluss auf die Maximaltemperatur hat. Grund dafür sind gegenläufige Effekte von steigendem Aktivmaterialanteil und sinkendem Elektrolytanteil. In Bezug auf die Gaszusammensetzung zeigt sich erneut, dass insbesondere das Verhältnis von Aktivmaterialanteil zu Elektrolytanteil entscheidend ist.

# Kapitel 5

## Simulation von Zweizellenversuchen und Validierung

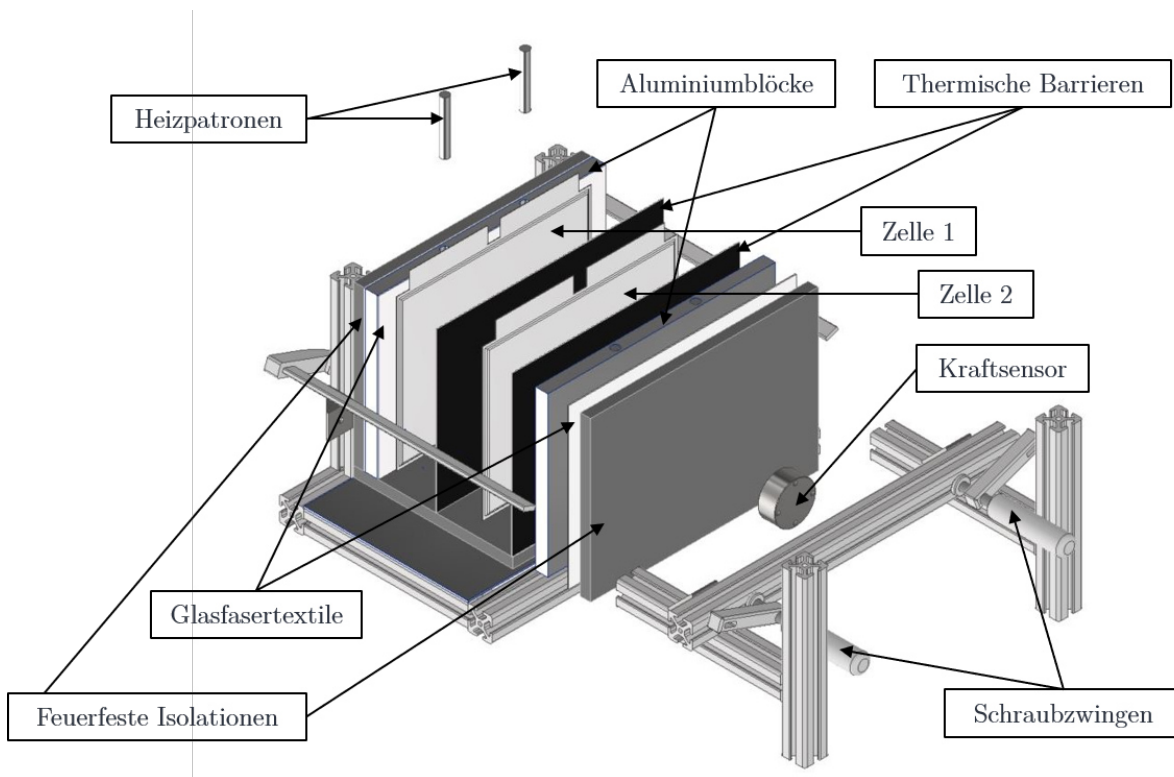
Grundsätzlich lassen sich die für Einzelzellen entwickelten und in Kapitel 4 validierten Modelle durch eine simple Vergrößerung des Rechengebiets auf Systeme mit mehreren Zellen anwenden. Allerdings sind bei der Betrachtung der thermischen Propagation thermische Transporteffekte relevant, die bei Einzelzellenversuchen vernachlässigbar sind. Dies betrifft insbesondere zusätzliche thermische Widerstände, die aus der Gasproduktion beim Thermal Runaway resultieren. Deren Modellierung ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Kapitel 5.2.1 dient der Validierung dieser Modelle und außerdem der Untersuchung der Verzögerungseffekte verschiedener thermischer Barrieren anhand von Experimenten und Simulationen in einem Setup mit zwei Batteriezellen. Insbesondere die Propagations-Zeiten, also die Zeitspanne zwischen dem jeweiligen Thermal Runaway der beiden Zellen, steht dabei wegen ihrer hohen Bedeutung für die praktische Anwendung im Fokus.

In realen Batteriesystemen stehen Pouch-Zellen außerdem unter einer von außen angelegten, mechanischen Kraft (siehe Kapitel 2.3.1). Es liegt die Vermutung nahe, dass dies den durch Gase bedingten thermischen Widerstand in der Zelle beeinflusst. Dem Effekt der Anpresskraft auf das thermische Propagations-Verhalten widmet sich daher Kapitel 5.2.2. Schließlich erfolgt in Kapitel 5.2.3 die Betrachtung der experimentell und simulativ ermittelten Gaszusammensetzungen aus den Zweizellenversuchen im Vergleich mit den in Kapitel 4.2.3 gezeigten Ergebnissen der Einzelzellenversuche.

### 5.1 Experimenteller Aufbau und dessen Darstellung in der Simulation

Der experimentelle Aufbau für die Zweizellenversuche ist im Wesentlichen identisch mit dem für die Einzellenversuche, der in Kapitel 4.1 beschrieben ist, weswegen hier haupt-

sächlich auf die Unterschiede dazu eingegangen wird. Eine Explosionszeichnung des für die Zweizellenversuche modifizierten Versuchsstands ist in Abbildung 5.1 gezeigt.



**Abbildung 5.1:** Explosionszeichnung des für die Zweizellenversuche modifizierten Versuchsaufbaus.

Der größte und offensichtlichste Unterschied besteht darin, dass sich zwei Batteriezellen zwischen den Aluminiumblöcken befinden statt nur einer. Zwischen den beiden Zellen ist außerdem eine thermische Barriere verbaut, um deren Einfluss auf die thermische Propagation zu untersuchen. Der zweite wesentliche Unterschied ist, dass zur Untersuchung der thermischen Propagation die Zellen einseitig beheizt sind statt wie in den Einzellenversuchen von beiden Seiten. Daher ist nur einer der beiden Aluminiumblöcke mit Heizpatronen bestückt, sodass eine maximale Heizleistung von 600 W möglich ist. Analog zu den Einzellenversuchen wird eine Heizrate von  $4 \text{ K min}^{-1}$  angelegt. Im Weiteren wird die dem Heizblock benachbarte Batterie als Zelle 1 bezeichnet und die dem unbeheizten Aluminiumblock benachbarte Batterie als Zelle 2. Um den Wärmeverlust von Zelle 2 zum unbeheizten Aluminiumblock zu reduzieren, befindet sich dazwischen eine zweite thermische Barriere. Durch die einseitige Beheizung ergeben sich größere Temperaturunterschiede innerhalb des Versuchsstands. Um diese zu erfassen, erfolgt die Messung der Temperatur an sechs unterschiedlichen Stellen: Am Heizblock auf der den Zellen zugewandten Seite sowie auf beiden Seiten jeder Batterie werden die Temperaturen jeweils mittig erfasst. Zusätzlich misst das sechste Thermoelement die Gastemperatur. Wie bei den Einzellenversuchen erfolgt des Weiteren die Messung der Zellspannungen und des Be-



hälterdrucks sowie eine anschließende Gasanalyse. Für die Versuche 4 bis 7 wurde dem Versuchsstand außerdem eine Kraftmessdose hinzugefügt, der eine quantitative Auswertung des Kraftsignals erlaubt. Zur Einstellung der Anpresskraft zu Beginn des Versuchs dienen zwei Schraubzwingen, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist.

Insgesamt wurden mit diesem Setup sieben verschiedene Versuche durchgeführt, die in Tabelle 5.1 aufgelistet sind. Alle dabei getesteten Batterien entsprechen den 12 Ah-Zellen, die in Kapitel 4.1.3 detailliert beschrieben sind.

**Tabelle 5.1:** Liste der durchgeführten Zweizellenversuche inklusive der verwendeten Barriere und der Anpresskraft.

Versuchsnummer	Thermische Barriere	Anpresskraft in N
1	Keine	50
2	Starre Glimmer-Barriere, 0,2 mm	50
3	Glimmer-Verbundmaterial, 1 mm	50
4	Starre Glimmer-Barriere, 1 mm	50
5	Starre Glimmer-Barriere, 1 mm	450
6	Starre Glimmer-Barriere, 1 mm	1170
7	Starre Glimmer-Barriere, 1 mm	2150

Die ersten vier Versuche dienen dazu, unterschiedliche thermische Barrieren zu testen. Das Ziel ist dabei insbesondere, zu untersuchen, inwiefern die entwickelten Modelle den Effekt dieser Barrieren vorhersagen können. In Versuch 1 wurde keine Barriere zwischen den beiden Zellen verwendet; dieser Versuch dient somit als Referenz für Versuche 2 bis 4. In den weiteren Versuchen kamen zwei verschiedene Barrierentypen zum Einsatz. Ein Typ besteht aus starrem Glimmer-Material, das in zwei Dicken, 0,2 mm und 1 mm, getestet wurde. Der andere Typ ist ein Verbundmaterial, bestehend aus Glimmerplatten und einem kompressiblen Kern aus Glaswolle. Der Zweck eines solchen Verbundstoffes ist, die Funktion einer thermischen Barriere und eines Kompressionspads zu vereinen (siehe Kapitel 2.3). Die für die Simulationen benötigten Stoffdaten der Barrierentypen sind in Tabelle 5.2 gezeigt. Da Pouch-Zellen in praktischen Anwendungen üblicherweise mit einer gewissen Verspannungskraft montiert werden, haben Versuche 5 bis 7 das Ziel, zu testen, welchen Einfluss äußere mechanische Kräfte auf den Wärmetransport und damit auf die thermische Propagation haben. Daher wurden in diesen Versuchen Anpresskräfte von 450 N, 1170 N und 2150 N aufgebracht.

**Tabelle 5.2:** Stoffeigenschaften der der zwei verschiedenen Barrierentypen

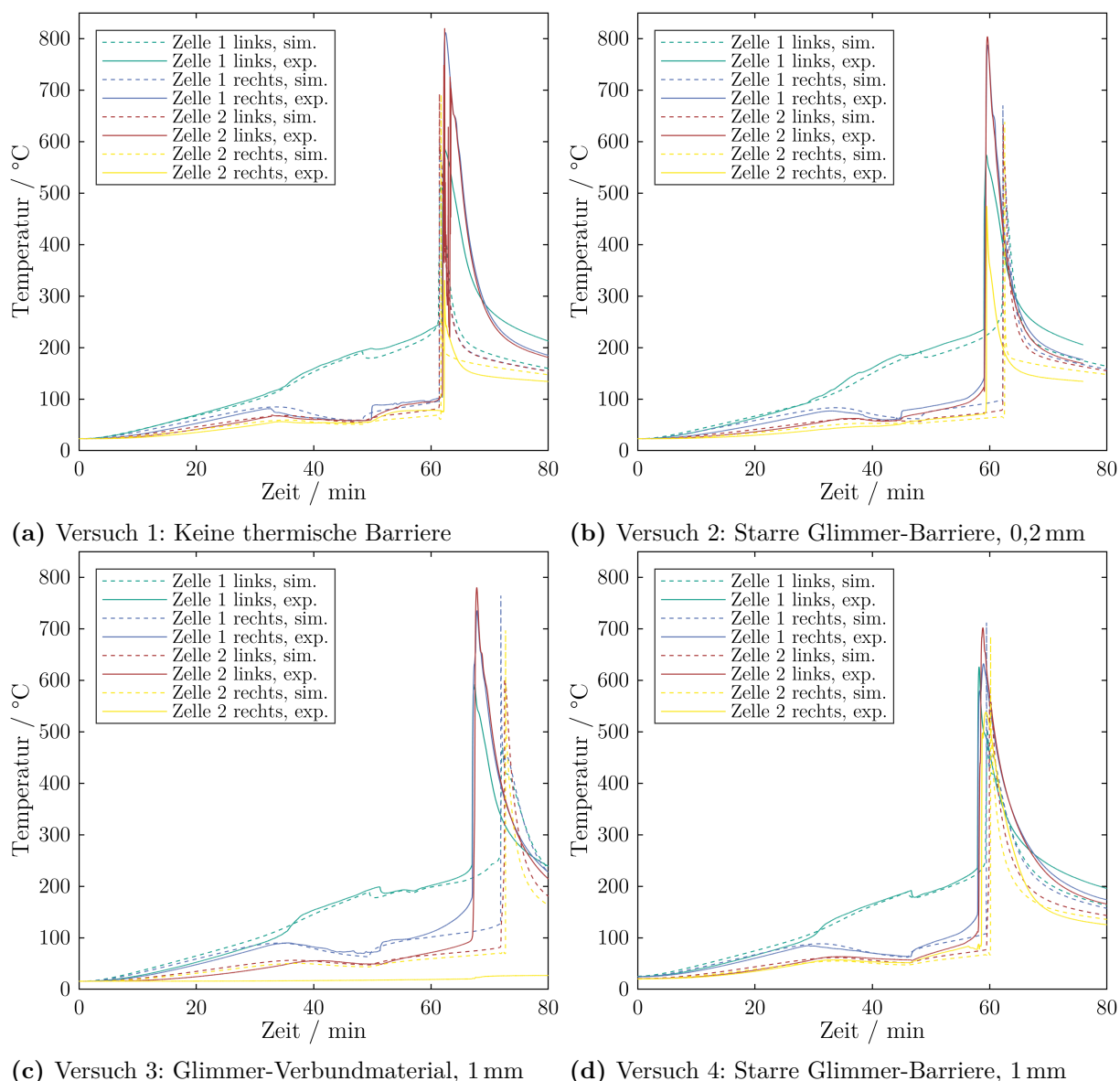
	Wärmeleitfähigkeit	Wärmekapazität	Dichte
Starre Glimmer-Barriere	$0,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$900 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$2100 \text{ kg m}^{-3}$
Glimmer-Verbundmaterial	$0,06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$900 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$420 \text{ kg m}^{-3}$

## 5.2 Modellvalidierung durch Zweizellenexperimente

### 5.2.1 Versuche mit verschiedenen thermischen Barrieren

Um die Prozesse, die bei den Zweizellenversuchen zur thermischen Propagation ablaufen, zu analysieren, werden zunächst die Temperaturverläufe diskutiert. Diese sind in Abbildung 5.2 für die Versuche 1 bis 4, bei denen unterschiedliche thermische Barrieren getestet wurden, sowie die entsprechenden Simulationen gezeigt. Anders als in Kapitel 4 ist der Versuchsaufbau nicht symmetrisch. Daher sind von beiden Batteriezellen zwei Temperaturkurven gezeigt, von denen eine auf jeder Seite der Batterie gemessen ist. Der Explosionszeichnung in Abbildung 5.1 entsprechend bezeichnet die linke Seite jeweils die dem Heizblock zugewandte Seite.

In den ersten 30 min ist in allen Experimenten und Simulationen ein näherungsweise lineares Aufheizen zu beobachten bis Zelle 1 etwa  $100^\circ\text{C}$  erreicht. Ab diesem Punkt wird der thermische Widerstand, der durch die produzierten Gase entsteht, signifikant, sodass der Temperaturunterschied zwischen den beiden Messstellen auf Zelle 1 stark ansteigt bis die Zellhülle platzt und Gas freisetzt. In den Simulationen wird dieses Verhalten durch das in Kapitel 3.3.2 präsentierte thermische Modell beschrieben. Beim Platzen der Zellhülle sind ein plötzlicher Temperaturabfall auf der dem Heizblock zugewandten Seite von Zelle 1 sowie ein Temperatursprung auf der gegenüberliegenden Seite zu beobachten. In der Literatur wird dieses Phänomen mit dem Joule-Thomson-Effekt, der eine Temperaturänderung bei Dekompression von Gasen beschreibt, erklärt [62, 131, 153, 158]. Dieser Effekt ist allerdings nicht in dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Modell enthalten. Die Übereinstimmung zwischen Experimenten und Simulationen bezüglich der Temperatursprünge impliziert daher, dass der Joule-Thomson-Effekt zumindest nicht der einzige Grund dafür ist, sondern plötzliche Änderungen der thermischen Batterieeigenschaften durch den Gasausstoß ebenfalls eine Rolle spielen. Dies wurde auch von Golubkov et al. vermutet [128]. Dabei ist zu beachten, dass in den Quellen [62, 131, 153] jeweils zylindrische Zellen, die anders als Pouch-Zellen ein festes Gehäuse aufweisen, getestet wurden. Es ist anzunehmen, dass sich durch das feste Gehäuse ein wesentlich höherer Druck in der Zelle aufbaut, so dass der Joule-Thomson-Effekt in diesem Fall einen erheblichen größeren Beitrag zu den gezeigten Temperatursprüngen leistet. Daraus lässt sich schließen, dass, abhängig vom Setup, verschiedene Gründe für dieses Verhalten zu berücksichtigen sind.



**Abbildung 5.2:** Vergleich der experimentellen und simulierten Temperaturkurven der Versuche 1 bis 4. Die Temperaturmessung erfolgt jeweils an beiden Seiten jeder Zelle. Die linke Seite der Zelle bezeichnet jeweils die dem Heizblock zugewandte Seite. In c) hat das Thermoelement 'Zelle 2 rechts, exp.' während des Versuchs versagt; die Temperaturkurve wird daher nicht weiter berücksichtigt. In a) ist das Signal von Thermoelement 'Zelle 2 links exp.' während des Thermal Runaway kurz gestört.

Nach dem Platzen der Pouch-Hülle werden die Zellen stetig weiter geheizt, bis bei Zelle 1 die Selbsterhitzung durch Zersetzungsreaktionen einsetzt. Nach dem Thermal Runaway von Zelle 1 erreicht Zelle 2 ebenfalls schnell ihre eigene Onset-Temperatur, da sie durch den massiven Temperaturunterschied zwischen den beiden Zellen rapide aufgeheizt wird. Wenn in beiden Zellen die Reaktanten verbraucht und somit die Maximaltemperaturen erreicht sind, setzt die Abkühlphase ein, in der die Zellen Wärme an die Aluminiumblöcke und das umgebende Gas abgeben.

Der Vergleich zwischen den vier Versuchen zeigt, dass die erste Heizphase bis 100 °C

sowie das Aufblähen und Platzen der Zelle beinahe unabhängig von der verwendeten thermischen Barriere ähnlich verlaufen. Dennoch ist auch in diesen frühen Phasen der Versuche der Einfluss der dickeren Barrieren in den Versuchen 3 und 4 anhand der größeren Temperaturdifferenz zwischen den beiden Zellen zu beobachten. Ein weiterer Unterschied zwischen den Versuchen besteht in der Zeit des Thermal Runaway. Dieser ist in allen Versuchen nach etwa einer Stunde erreicht, wobei ein leichter Trend zu einem früheren Thermal Runaway bei einer höheren Barrierendicke zu sehen ist. Einen deutlich Ausreißer von diesem Trend stellt Versuch 3 dar, was durch eine kurze Fehlfunktion des Heizelements begründet ist.

Mit den Daten aus diesen vier Experimenten werden außerdem die drei unbekannten Parameter des thermischen Transportmodells gefittet: der maximale thermische Widerstand der Gase direkt vor dem Aufplatzen der Pouch-Hülle  $R_{\text{gas,max}}$ , die bis zu diesem Zeitpunkt produzierte Gasmenge  $n_{\text{gas,Vent}}$  und der thermische Widerstand der Gase im Zeitraum zwischen dem Aufplatzen der Zelle und dem schnellen Thermal Runaway  $R_{\text{gas,3}}$  (siehe Kapitel 3.3.2). Als Bewertungsgrößen dienen die Zeit bis zum Platzen der Zelle  $t_{\text{Platzen}}$  sowie die Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Messstellen auf Zelle 1 direkt vor dem Platzen  $\Delta T_{\text{Platzen}}$  und direkt danach  $\Delta T_3$ . Das Ziel des Fittens ist, die drei Modellparameter anzupassen, um die Wurzel des mittleren Fehlerquadrats (RMSE, engl.: „root mean square error“) dieser drei Bewertungsgrößen über die vier Experimente zu minimieren. Dies ist durch wiederholtes Durchführen der Simulationen realisiert, wobei nach jedem Durchlauf der RMSE berechnet wird. Dieser iterative Prozess wird wiederholt, bis die RMSE der drei Bewertungsgrößen mit einer Genauigkeit von drei signifikanten Stellen ihre Minima erreichen. Diese sind in Tabelle 5.3 gezeigt.

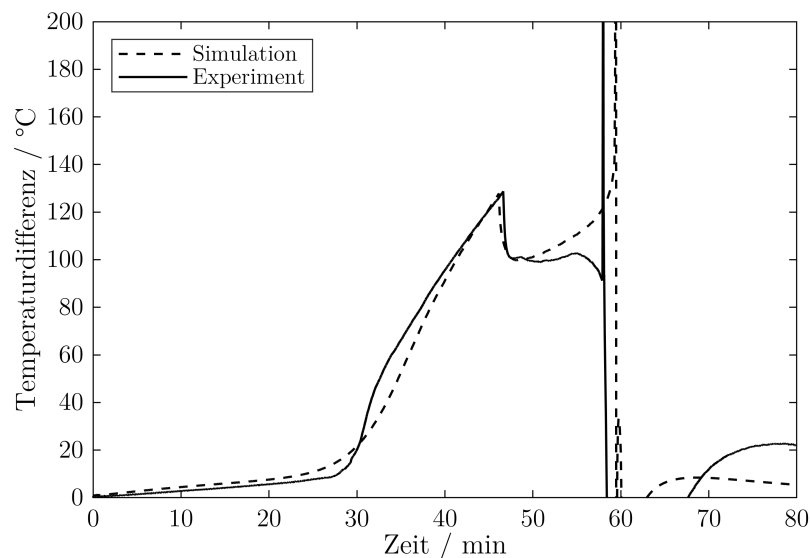
**Tabelle 5.3:** RMSE der drei Bewertungsgrößen nach dem letzten Iterationsschritt.

Bewertungsgröße	RMSE
$t_{\text{Platzen}}$	2,11 min
$\Delta T_{\text{Platzen}}$	4,23 K
$\Delta T_3$	2,21 K

Nach den Ergebnissen dieses Verfahrens beträgt die bis zum Platzen der Pouch-Hülle produzierte Gasmenge  $n_{\text{gas,Vent}} = 0,1473 \text{ mol kg}^{-1}$ . Die Gasmenge ist dabei auf die Gesamtmasse der Batteriezelle normiert, da dies die Verwendung im Solver vereinfacht und die Anwendung auf andere Zellen erleichtert. Für die verwendeten Zellen mit einer Masse von etwa 282 g ergibt sich die Gasmenge demnach zu 41,5 mmol, was etwa 3,1 % der während der gesamten Thermal-Runaway-Simulation freigesetzten Gasmenge entspricht. Der thermische Widerstand der Gase innerhalb der Zelle direkt vor dem Platzen beträgt  $R_{\text{gas,max}} = 0,1686 \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$  und nach dem Platzen  $R_{\text{gas,3}} = 0,0564 \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$ .

Mit diesen Parametern ist das Simulationsmodell in der Lage, die Temperaturverläufe

beim Anschwellen und Platzen der Zelle während der Aufheizphase akkurat zu beschreiben. Auch die Onset-Temperaturen des schnellen Thermal Runaway werden in allen vier Fällen mit guter Genauigkeit vorhergesagt, was in Ergänzung zu Kapitel 4 als weitere Validierung des chemischen Modells dient. Allerdings sind gerade während des schnellen Thermal Runaway gewisse Abweichungen zwischen Experimenten und Simulationen zu beobachten. Es liegt die Vermutung nahe, dass thermische Transportphänomene die Ursache dafür sind, weswegen dies im Folgenden näher betrachtet wird.

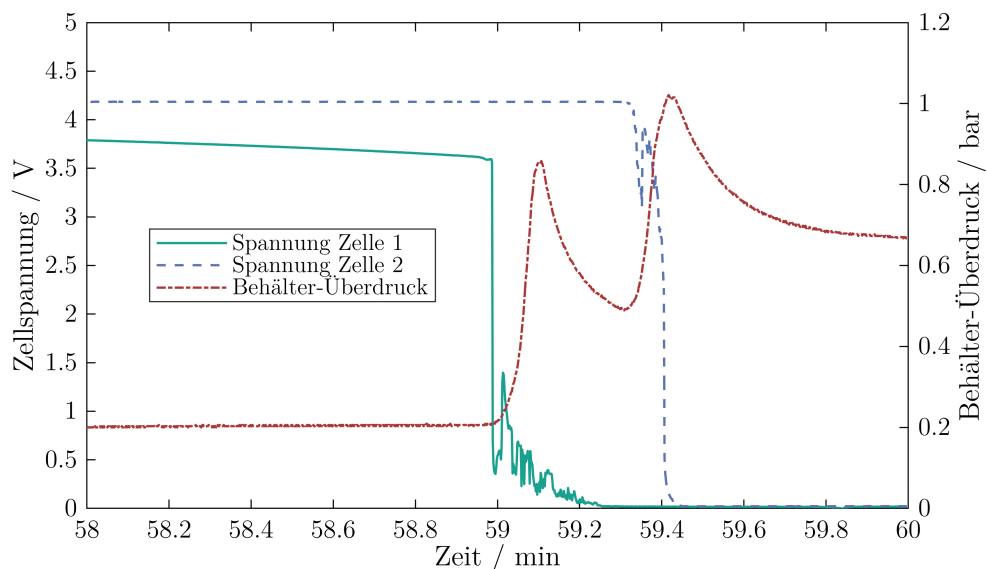


**Abbildung 5.3:** Temperaturdifferenz zwischen der dem Heizblock zugewandten Seite und der dem Heizblock abgewandten Seite von Zelle 1 in Versuch 4.

Für eine detailliertere Analyse des Wärmetransports innerhalb der Batteriezelle zeigt Abbildung 5.3 die Temperaturdifferenz zwischen der dem Heizblock zugewandten Seite und der dem Heizblock abgewandten Seite von Zelle 1. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, sind beispielhaft nur die experimentellen und Simulationsdaten von Versuch 4 gezeigt. In der ersten Phase, bis zum Einsetzen der Gasproduktion, steigt die Temperaturdifferenz in etwa linear bis sie nach 27 min  $9^{\circ}\text{C}$  erreicht. Ab diesem Punkt steigt wie erwähnt der thermische Widerstand der Zelle durch die Gasproduktion an. Aus diesem Grund steigt auch die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Messstellen auf Zelle 1 wesentlich steiler an, bis sie bei  $130^{\circ}\text{C}$  ein lokales Maximum erreicht. Die leichte Abweichung zwischen den experimentellen und simulierten Daten im Bereich zwischen etwa 30 und 35 min wird durch die Kompression des isolierenden Textils zwischen Batteriezelle und Heizblock verursacht, da sich dadurch dessen thermischer Widerstand verringert. Beim Platzen der Pouch-Hülle fällt die Temperaturdifferenz von  $130^{\circ}\text{C}$  auf  $100^{\circ}\text{C}$  ab. Wie bereits beschrieben, ist der Grund dafür die Freisetzung von Gas aus dem Inneren der Zelle, wodurch der thermische Gesamt Widerstand ebenfalls abfällt.

In der nächsten Heizphase ist der signifikanteste Unterschied zwischen Experiment und

Simulation zu beobachten. In der Simulation steigt die Temperaturdifferenz nach dem Platzen der Zelle bis zum Übergang in den schnellen Thermal Runaway stetig an. Im Experiment hingegen ist direkt vor dem schnellen Thermal Runaway ein Absinken der Temperaturdifferenz zu beobachten. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Verhalten ist die steigende Gasfreisetzungsrate. Während die Gesamtmenge an Gasen in der Zelle in dieser Phase durch gleichzeitige Entstehung und Ausströmung näherungsweise konstant ist, nehmen die Strömungsgeschwindigkeiten in der Zelle dadurch zu. Aus diesem Grund trägt der zuvor vernachlässigbare konvektive Wärmetransport in den Minuten vor dem schnellen Thermal Runaway dazu bei, den Temperaturunterschied zwischen den beiden Seiten der Zelle zu reduzieren. Während des schnellen Thermal Runaway erreicht auch die Gasfreisetzungsrate ihr Maximum, sodass konvektiver Wärmetransport erneut für eine Abweichung zwischen Experiment und Simulation sorgt.



**Abbildung 5.4:** Zellspannungen und Behälter-Überdruck im Zeitraum um den Thermal Runaway der beiden Zellen in Versuch 4.

Als weiteres Validierungskriterium für das Modell eignet sich die Propagations-Zeit zwischen zwei Zellen, da diese auch in der praktischen Anwendung von hoher Bedeutung ist. Sie ist definiert als das Zeitintervall zwischen dem Thermal Runaway von Zelle 1 und Zelle 2. Zur Bestimmung der Propagations-Zeit ist daher zunächst der exakte Zeitpunkt des Thermal Runaway einer Zelle zu definieren. Dies ist nicht trivial, da der schnelle Thermal Runaway über einen Zeitraum von einigen Sekunden abläuft. Es stehen dazu verschiedene Metriken zur Verfügung, etwa die Zellspannung, die Zelltemperaturen und der Behälterdruck. Die Temperaturkurven stellen sich allerdings zu diesem Zweck als ungeeignet heraus, da die Temperaturmaxima durch die Interferenz thermischer Transportphänomene verschoben sein können.

Abbildung 5.4 zeigt die Spannungskurven beider Zellen und den Überdruck im Behälter als potentielle Thermal-Runaway-Indikatoren. Wie in Abbildung 5.3 dienen die Daten aus Versuch 4 als Beispiel. Diese zeigen das Problem auf, das sich bei der Auswertung der Spannungssignale ergibt: Während bei Zelle 1 zu Beginn des schnellen Thermal Runaway ein plötzlicher Einbruch der Spannung zu sehen ist, ist das Spannungssignal von Zelle 2 um den schnellen Thermal Runaway stark verrauscht, was eine eindeutige Auswertung unmöglich macht. Außerdem wurde in Kapitel 4.2.1 gezeigt, dass der Spannungsabfall einer Zelle auch schon deutlich vor dem schnellen Thermal Runaway eintreten kann. Aus diesen beiden Gründen sind auch die Spannungskurven zur Auswertung der experimentellen Propagations-Zeiten ungeeignet. Daher erfolgt diese Auswertung anhand des Behälterdrucks. Dieser zeigt über alle Versuche hinweg zuverlässig jeweils ein lokales Maximum zum Zeitpunkt des schnellen Thermal Runaway. Da der Anstieg des Behälterdrucks hauptsächlich eine Folge der Gasproduktion ist, werden die simulierten Propagations-Zeiten anhand dieser bestimmt. Die höchste Gasproduktionsrate definiert den Zeitpunkt des Thermal Runaway einer Zelle.

**Tabelle 5.4:** Vergleich der experimentell und simulativ bestimmten Propagations-Zeiten in den Versuchen 1 bis 4.

Versuch	Thermische Barriere	Propagations-Zeiten in s	
		Experiment	Simulation
1	Keine	18,1	16,6
2	Starre Glimmer-Barriere, 0,2 mm	18,6	17,7
3	Glimmer-Verbundmaterial, 1 mm	32,9	48,2
4	Starre Glimmer-Barriere, 1 mm	37,2	41,0

In Tabelle 5.4 ist der Vergleich der experimentell und simulativ bestimmten Propagations-Zeiten in den Versuchen 1 bis 4 dargestellt. Im Referenz-Versuch ohne thermische Barriere zwischen den Zellen benötigt die thermische Propagation 18,1 s im Experiment und 16,6 s in der Simulation. Die dünne 0,2 mm Glimmer-Barriere verzögert diese kaum, sodass sich Propagations-Zeiten von 18,6 s bzw. 17,7 s ergeben. Die dickeren 1 mm Barrieren verzögern den Thermal Runaway von Zelle 2 jedoch merklich. In den Experimenten beträgt die Propagations-Zeit 32,9 s mit dem Glimmer-Verbundmaterial und 37,2 s mit der starren Glimmer-Barriere. Die Simulationen prognostizieren die Propagations-Zeiten der Versuche 1, 2 und 4 mit einer Ungenauigkeit von wenigen Sekunden. In Versuch 3 ist der Unterschied von experimentellem und Simulationsergebnis jedoch 15,3 s. Der Grund für die Abweichung ist die Kompressibilität des in dem Versuch verwendeten Glimmer-Verbundmaterials. Durch die beim Thermal Runaway auftretenden mechanischen Kräfte wird die Barriere komprimiert, wodurch ihr thermischer Widerstand reduziert wird. Dadurch sinkt im Experiment die Propagations-Zeit, anders als in der Simulation, in der

dieser Effekt nicht berücksichtigt ist.

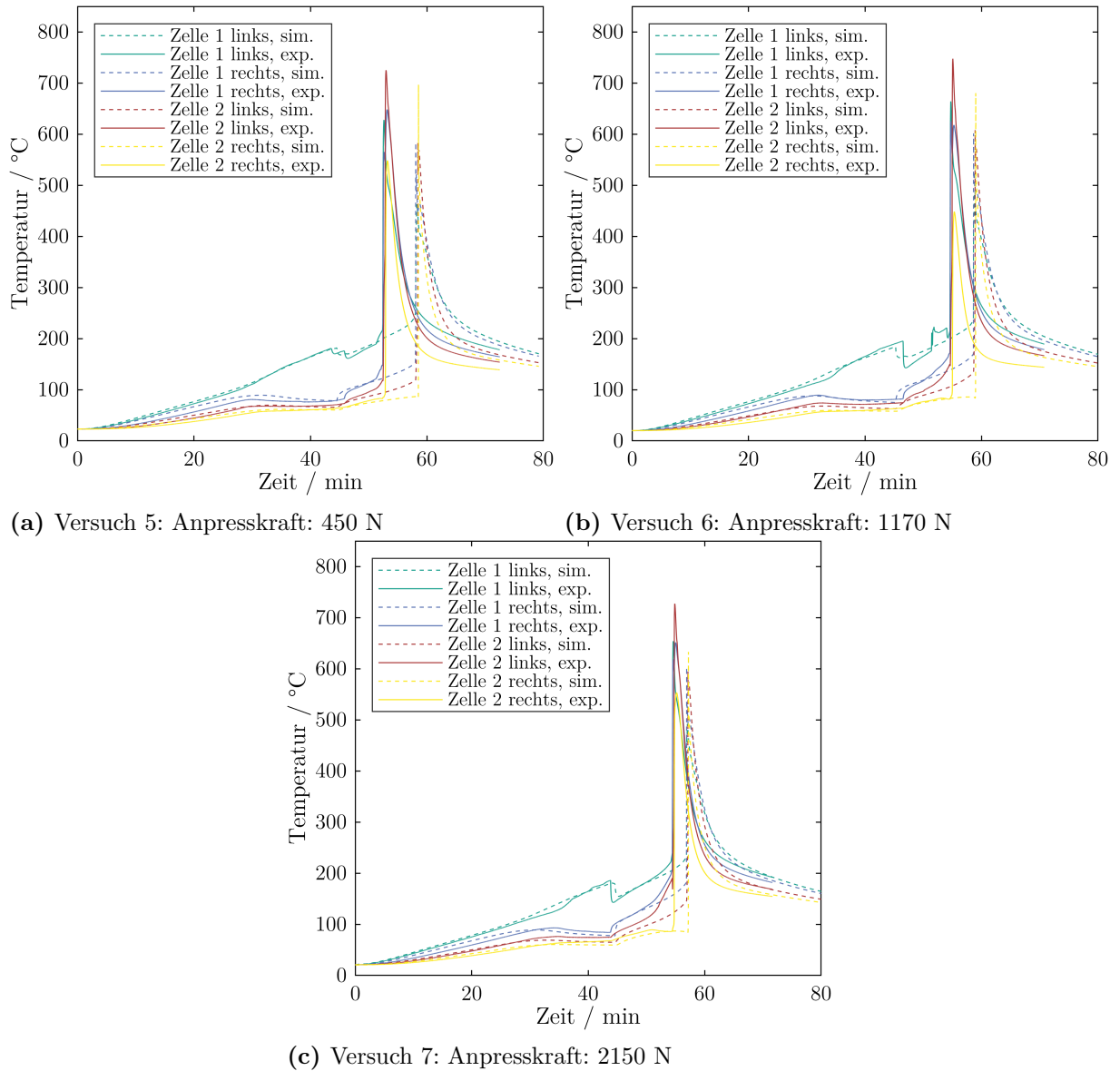
### 5.2.2 Tests unter erhöhter Anpresskraft

In den Versuchen 5 bis 7 ist der Versuchsstand vor Beginn des Versuchs mit einer höheren Anpresskraft verspannt als in den Versuchen 1 bis 4 (siehe Tabelle 5.1). In den drei Versuchen dient wie in Versuch 4 jeweils eine 1 mm dicke, starre Glimmer-Barriere als thermische Isolation zwischen den beiden Batteriezellen. Aus diesem Grund wird Versuch 4 in diesem Teilkapitel als Referenzversuch betrachtet. Abbildung 5.5 zeigt die Temperaturkurven der Versuche 5 bis 7 aus Experimenten und Simulationen. In allen drei Versuchen wird der Einfluss der Anpresskraft durch klare Unterschiede zum Referenzversuch 4 offensichtlich. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Messstellen auf Zelle 1 ist sowohl vor als auch nach dem Platzen der Zelle deutlich geringer. Dies ist eine Folge davon, dass die erhöhte Anpresskraft den thermischen Widerstands durch entstehende Gase verringert. Die Verringerung des thermischen Widerstands führt auch dazu, dass Zelle 2 vor dem schnellen Thermal Runaway von Zelle 1 eine deutlich höhere Temperatur erreicht als im Referenzversuch 4. In den Versuchen 6 und 7 ist dadurch auch in Zelle 2 schon vor dem schnellen Thermal Runaway eine signifikante Gasproduktion zu beobachten. Dies zeigt sich, ähnlich wie bei Zelle 1, durch eine rapide Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Messstellen auf Zelle 2, etwa im Bereich von 50 bis 55 min. Ein weiterer Unterschied zu Referenzversuch 4 ist, dass in den Versuchen 5 bis 7 das Platzen von Zelle 1 und der schnelle Thermal Runaway erheblich früher stattfinden. Letzteres lässt sich allerdings in den Simulationen nur bedingt beobachten.

Die beschriebenen Unterschiede spiegeln sich auch in den Parametern des Modells für den thermischen Widerstand durch entstehende Gase wider. In Tabelle 5.5 sind die gefitteten Parameter für die Versuche 5 bis 7 zu sehen. Daraus geht hervor, dass in diesen drei Versuchen der maximale thermische Widerstand der Gase vor dem Platzen der Zelle  $R_{\text{gas,max}}$  im Durchschnitt um 37 % niedriger liegt als der gefittete Wert für die Versuche mit einer Anpresskraft von 50 N. Die Unterschiede zwischen den Versuchen 5 bis 7 sind dabei allerdings gering und es ist kein weitergehender Trend mit steigender Anpresskraft zu beobachten. Dies ist hingegen beim thermischen Widerstand der Gase nach dem Platzen der Zelle  $R_{\text{gas,3}}$  der Fall: Ein Anstieg der Anpresskraft führt zu einer Reduktion von  $R_{\text{gas,3}}$  aufgrund der geringen Dicke der Gasschichten, die sich in der Zelle bilden.

Des Weiteren fällt auf, dass der Parameter  $n_{\text{gas,Vent}}$  nicht angepasst werden muss, da die Abweichung der Zeit bis zum Platzen der Zelle in den Versuchen 5 bis 7 innerhalb der Varianz liegt, die anhand der Daten aus den ersten vier Versuchen erwartbar ist. Daraus ist zu schließen, dass die Gasmenge, die vor dem Platzen der Zelle produziert wird, nicht von der Anpresskraft abhängt. Diese Schlussfolgerung wird durch die experimentellen Daten des Kraftsensors, die in Abbildung 5.6 dargestellt sind, unterstützt. Bei allen Versuchen





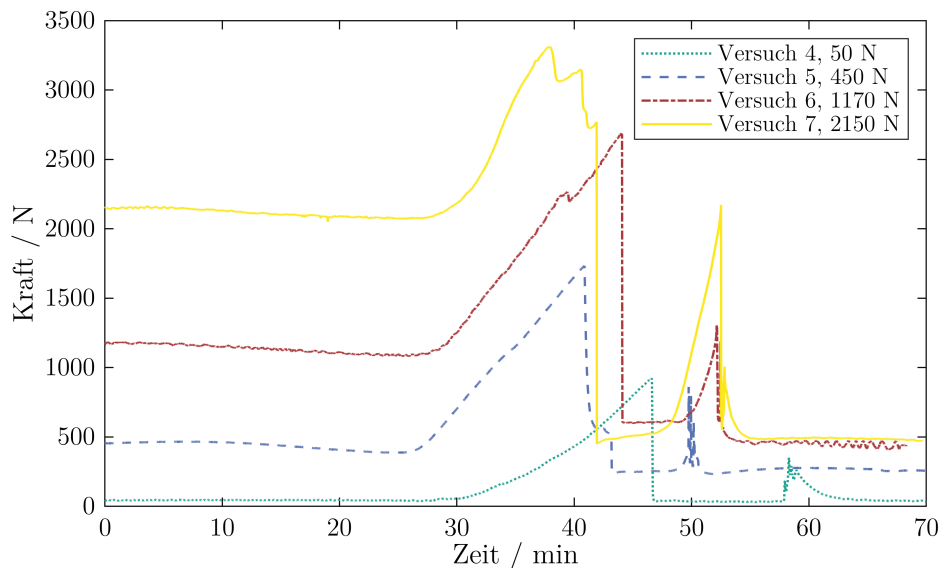
**Abbildung 5.5:** Vergleich der experimentellen und simulierten Temperaturkurven der Versuche 5 bis 7. Die Temperaturmessung erfolgt jeweils an beiden Seiten jeder Zelle.

ist die gemessene Kraft annähernd konstant bis nach etwa 30 min die Gasproduktion in Zelle 1 einsetzt, was zum Anschwellen dieser Zelle führt. Anschließend steigt die Kraft an, bis sie beim Platzen der Zelle ihr Maximum erreicht und dann stark abfällt. Die Differenz zwischen der maximal gemessenen Kraft und der anfangs aufgebrachten Kraft beträgt in allen vier Versuchen zwischen 900 N und 1500 N. Dabei ist keine klare Abhängigkeit der Kraftdifferenz von der initialen Kraft festzustellen. Demzufolge ist der Anstieg der gemessenen Kraft eher ein Indikator für das Platzen der Zelle als die absolute Kraft. Dies deckt sich mit dem Simulationsergebnis, dass die bis zum Platzen entstehende Gasmenge in allen Versuchen in etwa gleich ist und ebenfalls nicht von der aufgebrachten Kraft abhängt.

**Tabelle 5.5:** Parameter des in Kapitel 3.3.2 entwickelten Wärmetransportmodells für die Versuche 5 bis 7.

Experiment	Anpresskraft in N	$n_{\text{gas,Vent}}$ in $\text{mol kg}^{-1}$	$R_{\text{gas,max}}$ in $\text{m}^2 \text{K W}^{-1}$	$R_{\text{gas,3}}$ in $\text{m}^2 \text{K W}^{-1}$
5	450	0.1473	0.1045	0.0219
6	1170	0.1473	0.1140	0.0135
7	2150	0.1473	0.1017	0.0090

Die Kraftkurven in Abbildung 5.6 untermauern außerdem die anhand der Temperaturkurven getroffene These, dass Zelle 2 mit steigender Anpresskraft eher dazu neigt, schon vor dem schnellen Thermal Runaway eine signifikante Menge an Gas zu produzieren und demzufolge anzuschwellen und zu platzen. Wie bereits erwähnt ist der Grund dafür der geringere thermische Widerstand von Zelle 1. In den Kraftkurven drückt sich dies durch ein zweites lokales Maximum vor dem schnellen Thermal Runaway aus, das höher ausfällt, je größer die Anpresskraft ist.



**Abbildung 5.6:** Messdaten des Kraftsensors in den Versuchen 4 bis 7.

Die Anpresskraft beeinflusst außerdem auch die Geschwindigkeit der thermischen Propagation zwischen den beiden Zellen. Tabelle 5.6 zeigt die experimentell und simulativ ermittelten Propagations-Zeiten in den Versuchen 5 bis 7. Es ist zu beobachten, dass diese mit steigender Anpresskraft absinken; von 37,2 s bei 50 N bis 16,8 s bei 2150 N in den Experimenten. Der Grund dafür ist erneut der geringere thermische Widerstand in Zelle 1. Wie beschrieben sorgt dies dafür, dass Zelle 2 vor dem schnellen Thermal Runaway von Zelle 1 auf eine wesentlich höhere Temperatur vorgeheizt wird, was auch die Propagations-Zeit stark reduziert. Die Simulationen erfassen diesen Effekt akkurat, sodass

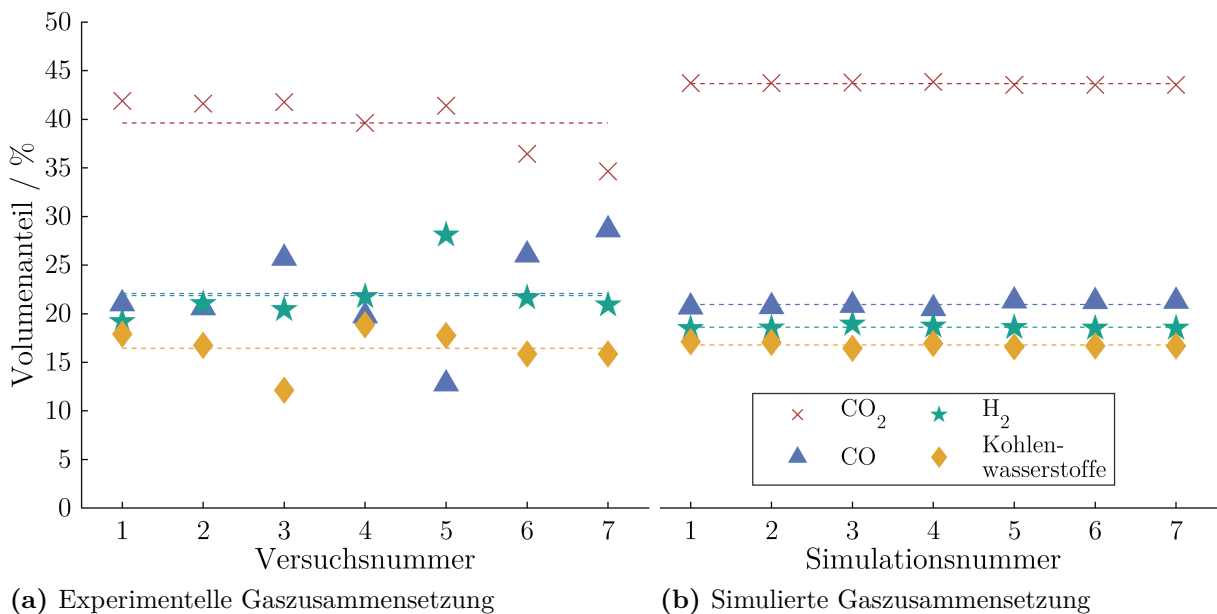
sich die Propagations-Zeit von 41,0 s bei 50 N auf 14,4 s bei 2150 N reduziert. Die Übereinstimmung zwischen Experimenten und Simulationen beweist, dass die Änderung der Propagations-Zeit mit der Anpresskraft durch die beschriebenen thermischen Transportprozesse verursacht werden.

**Tabelle 5.6:** Vergleich der experimentell und simulativ bestimmten Propagations-Zeiten in den Versuchen 5 bis 7.

Versuch	Anpresskraft in N	Propagations-Zeiten in s	
		Experiment	Simulation
5	450	25,7	23,6
6	1170	21,6	17,9
7	2150	16,8	14,4

### 5.2.3 Gaszusammensetzung bei Zweizellenversuchen

Nach allen sieben Versuchen erfolgt analog zu den Einzellenversuchen eine Analyse der freigesetzten Gase wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Auch die Auswertung der simulierten Gaszusammensetzungen ist identisch wie in Kapitel 4.2.3. Abbildung 5.7 zeigt die experimentellen und simulierten Anteile der Gaskomponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und der kurz-kettigen Kohlenwasserstoffe.



**Abbildung 5.7:** Experimentelle und simulierte Gaszusammensetzung. Die gestrichelten Linien geben die Mittelwerte über alle sieben Versuche an.

In allen Versuchen und Simulationen macht  $\text{CO}_2$  den größten Anteil aus; im Durchschnitt liegt dieser bei 39,6 % in den Experimenten und 43,7 % in den Simulationen. Wie in

Kapitel 5.7 beschrieben, entsteht  $\text{CO}_2$  durch mehrere Zersetzungsreaktionen auf Anoden- und Kathodenseite sowie durch die Polymerisationsreaktion des Lösungsmittels.  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ , die beide aus der partiellen Oxidation an der Kathode entstehen, sind in den Experimenten durchschnittlich mit 22,1 % bzw. 21,9 % vertreten. In den Simulationen enthalten die freigesetzten Gase im Mittel 20,9 %  $\text{CO}$  und 18,6 %  $\text{H}_2$ . Der Anteil der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe, die primär aus der Hauptzersetzungsreaktion der Anode entstehen, liegt bei 16,4 % in den Experimenten und 16,8 % in den Simulationen. Wie auch in den Einzelzellenversuchen ist bei den experimentellen Daten eine wesentlich größere Streuung zu beobachten als bei den Simulationen.

Weitere Schlussfolgerungen lassen sich aus dem Vergleich mit den in Kapitel 4.2.3 gezeigten Gaszusammensetzungen der Einzellenversuche und -simulationen ableiten. Dabei sind einige Unterschiede in den Anteilen der verschiedenen Komponenten zu beobachten, obwohl die verwendeten Batterien die identische Zellchemie aufweisen. Die signifikantesten Trends sind der höhere Anteil an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und der niedrigere Anteil an  $\text{CO}$  in den Zweizellenversuchen. In den Versuchen sinkt letzterer von 30,0 % auf 22,1 %, während der Kohlenwasserstoff-Anteil von 10,2 % auf 16,4 % steigt. Die Simulationen bilden diese Trends zumindest qualitativ ebenfalls ab; der  $\text{CO}$ -Anteil sinkt von 27,0 % auf 20,9 % und der Kohlenwasserstoff-Anteil steigt von 14,2 % auf 16,8 %. Die Ergebnisse untermauern die aus den Simulationen in Kapitel 4.3.1 gewonnene Erkenntnis, dass die Gaszusammensetzung nicht nur von der Zellchemie, sondern auch von der Versuchsführung abhängt.

Des Weiteren bieten die Simulationen die Möglichkeit, detaillierter die Ursachen für die Änderungen in der Gaszusammensetzung zu untersuchen als dies über experimentelle Methoden möglich ist. So lässt sich die Gaszusammensetzung jeder Zelle individuell analysieren, während in den Versuchen nur die gesamte Zusammensetzung verfügbar ist. Insbesondere zeigen die Simulationen, dass der Kohlenwasserstoff-Anteil der von Zelle 2 freigesetzten Gase erheblich höher ist als von Zelle 1. Gemittelt über die sieben Versuche beträgt der Anteil 15,3 % in Zelle 1 und 18,0 % in Zelle 2. Da die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe aus der Anoden-Hauptreaktion R1 entstehen, ist daraus zu schließen, dass diese Reaktion in Zelle 2 weiter fortgeschritten ist als in Zelle 1. Dies lässt sich auch durch den verbleibenden Anteil an Edukten dieser Reaktion bestätigen. Zelle 2 wird durch den thermischen Transport von Zelle 1 erheblich schneller aufgeheizt als diese. Wie auch die Simulationen in Kapitel 4.3.1 zeigen, führt eine höhere Heizrate dazu, dass weniger Lösungsmittel verdampft und daher mehr Lösungsmittel für die Anoden-Zersetzungsreaktion zur Verfügung steht, die Ethen produziert. Auch der geringere Anteil an  $\text{CO}$  bei höherer Heizrate lässt sich in den Simulationen in Kapitel 4.3.1 beobachten.

## 5.3 Fazit: Simulation von Zweizellenversuchen

Dieses Kapitel dient dazu, die Erweiterung der Thermal-Runaway-Modelle auf ein Setup mit mehreren Batteriezellen anhand weiterer Validierungsexperimente zu erproben. Dabei liegt der Fokus insbesondere auf den thermischen Transportvorgängen sowie den für die praktische Anwendung relevanten Propagations-Zeiten. Für die Modellerweiterung ist eine genauere Betrachtung des Effekts der entstehenden Gase auf den thermischen Transport nötig, weswegen das in Kapitel 3.3.2 entwickelte Modell zum Einsatz kommt. Dieses erlaubt die Simulation der Temperaturverteilung während der verschiedenen Phasen des Aufheizprozesses, einschließlich des Aufblähens und des Platzens der Zelle sowie des Übergangs in den schnellen Thermal Runaway. Der Vergleich der Simulationen mit den Experimenten ermöglicht außerdem detaillierte Einblicke in die thermischen Transportmechanismen. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse sind im Folgenden zusammengefasst:

- Der thermische Widerstand der entstehenden Gase innerhalb der Zelle steigt bis zum Aufplatzen der Zelle linear mit der produzierten Gasmenge an. Anschließend ist er näherungsweise konstant bis kurz vor dem Übergang in den schnellen Thermal Runaway.
- Einige Minuten vor dem schnellen Thermal Runaway und insbesondere während des schnellen Thermal Runaway wird die Gasproduktionsrate so hoch, dass der konvektive Wärmetransport innerhalb der Zelle einen signifikanten Einfluss auf die Temperaturverteilung in der Zelle hat.
- Temperatursprünge, die beim Platzen der Zelle auf der Zelloberfläche auftreten, werden in der Literatur häufig dem Joule-Thomson-Effekt zugeordnet. Die Simulationsergebnisse in diesem Kapitel implizieren, dass eine plötzliche Änderung des thermischen Widerstands durch das rapide Ausströmen der Gase mindestens ein weiterer Grund dafür ist.

Für die Anwendung der Modelle auf ganze Batteriemodule oder -packs, wie es in Kapitel 6 gezeigt wird, ist außerdem die korrekte Vorhersage der Propagations-Zeiten zwischen den Zellen eminent wichtig. Aus diesem Grund werden diese in Experimenten und Simulationen mit unterschiedlichen thermischen Barrieren miteinander verglichen. Das Simulationsmodell sagt die Propagations-Zeiten in den verschiedenen Fällen mit Ausnahme der kompressiblen Barriere mit einer geringen Abweichung vorher.

Da Pouch-Zellen in der praktischen Anwendung mit einer gewissen Anpresskraft verspannt sind, ist außerdem deren Einfluss auf den thermischen Transport von Interesse. Daher wurden weitere Experimente unter Variation der Anpresskraft durchgeführt. Dies in der Modellierung zu berücksichtigen erfordert eine Anpassung der Parameter des Wärmetransportmodells für entstehende Gase. Die Simulationsergebnisse implizieren, dass die bis zum

Platzen der Zelle produzierte Gasmenge unabhängig von der Anpresskraft ist, was durch die experimentellen Ergebnisse des Kraftsensors unterstützt wird. Der thermische Widerstand durch entstehende Gase ist hingegen durch das Aufbringen einer Anpresskraft deutlich reduziert, sowohl vor dem Platzen der Zelle als auch danach. Dies verursacht eine Reduktion der Propagations-Zeit mit steigender Anpresskraft, da die zweite Zelle dadurch schneller aufgeheizt wird. Die Propagations-Zeit nimmt in Experimenten und Simulationen gleichermaßen ab, was beweist, dass der thermische Transport durch die Gase der Hauptgrund für diesen Effekt ist.

Wie bei den Einzellenversuchen erfolgte nach allen Versuchen eine Analyse der beim Thermal Runaway freigesetzten Gase. Trotz identischer Zellchemie zeigen die Ergebnisse einige Verschiebungen zu den Gaszusammensetzungen der Einzelzellenversuchen, die in Kapitel 4.2.3 präsentiert sind. Die signifikantesten Trends sind eine Verminderung des CO-Anteils sowie eine Erhöhung des Kohlenwasserstoff-Anteils. Diese Trends sind in Experimenten und Simulationen gleichermaßen vorhanden. Sie decken sich außerdem qualitativ mit den Simulationsergebnissen in Kapitel 4.3.1, in dem der Einfluss der Heizrate auf die Gaszusammensetzung untersucht wird. Dies belegt die darin gewonnene Erkenntnis, dass das Heizprofil einen signifikanten Einfluss auf die Gaszusammensetzung hat, experimentell. Die Simulationen ermöglichen es damit auch, experimentell kaum zugängliche Informationen zu gewinnen. So zeigt die Analyse der Simulationsdaten, dass die Änderungen in der Gesamtzusammensetzung in erster Linie durch die in Zelle 2 entstehenden Gase verursacht werden, da diese wesentlich schneller aufgeheizt wird.

# Kapitel 6

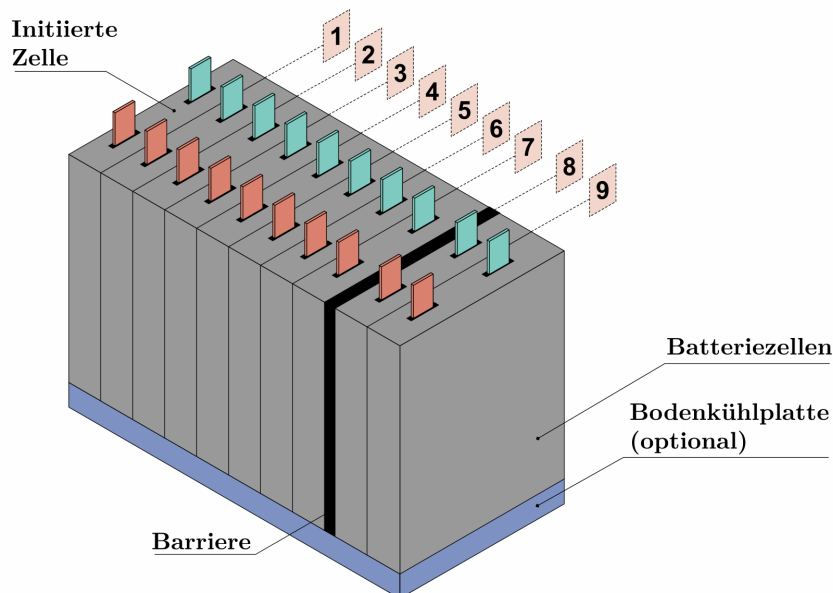
## Anwendung der validierten Modelle auf vollständige Batteriesysteme

In diesem Kapitel erfolgt die Anwendung der in Kapitel 3 entwickelten und in den Kapiteln 4 und 5 validierten Modelle auf ein ganzes Batteriesystem. Dazu werden verschiedene Simulationsreihen mit einem beispielhaften Batteriepack durchgeführt, das in Kapitel 6.1 beschrieben ist. Das Ziel ist, Einflussfaktoren auf das thermische Propagations-Verhalten zu untersuchen, um daraus möglichst allgemeingültige Erkenntnisse für das Design des Sicherheitssystems abzuleiten. In Kapitel 6.2.1 wird analysiert, welche thermischen Transporteffekte sich aus der Anordnung der Komponenten des Batteriesystems ergeben. Kapitel 6.2.2 widmet sich dem Einfluss, den verschiedene Kühlsysteme auf die thermische Propagation haben, um mögliche Synergieeffekte von Kühl- und Sicherheitssystem herauszuarbeiten. Anknüpfend an Kapitel 5.2.2 beschäftigt sich Kapitel 6.2.3 weitergehend mit dem Effekt, den der äußere Anpressdruck auf das thermische Propagations-Verhalten hat. Schließlich erweitert Kapitel 6.2.4 die Untersuchung des Thermal-Runaway-Verhaltens verschiedener Zelltypen aus Kapitel 4.3.3 auf ein gesamtes Batteriepack.

### 6.1 Simulationsaufbau

Die Analyse der verschiedenen Einflussfaktoren auf das thermische Propagations-Verhalten wird anhand der Simulation eines beispielhaften Batteriepacks, bestehend aus zehn Pouch-Zellen sowie Kühl- und Sicherheitskomponenten, durchgeführt. Ein Hauptaspekt der Untersuchung ist, wie sich die Positionierung der thermischen Barrieren auswirkt. Zur einfacheren Beschreibung wird daher im Weiteren eine Nummerierung der möglichen Barrierenpositionen verwendet. Zum Beispiel wird die Stelle zwischen den ersten beiden Zellen des Batteriepacks als Position 1 bezeichnet. Eine schematische Zeichnung des Batteriepacks, die auch die Positionsnummern zur weiteren Referenzierung enthält, ist in

Abbildung 6.1 zeigt. In einigen Simulationen ist dem System außerdem eine Bodenkühlplatte hinzugefügt, die alle Batteriezellen und Barrieren an der Unterseite kontaktiert. Die wichtigste Vergleichsgröße zur Bewertung des thermischen Propagations-Verhaltens ist die Propagations-Zeit. Diese gibt an, wie viel Zeit zwischen dem Thermal Runaway einer Zelle bis zu dem der Nachbarzelle vergeht. Wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, erfolgt die Auswertung der Propagations-Zeit anhand der maximalen Gasproduktionsrate der Zellen. Die Initiierung des Thermal Runaway erfolgt in allen Simulationen in der ersten Zelle am Rand des Batteriepacks. Da der Fokus der Simulationen in diesem Kapitel auf der thermischen Propagation liegt und nicht auf der Initiierung, wird eine simple Initiierungsmethode durch einen inneren Wärmequellterm gewählt, der eine Heizrate von  $40 \text{ K min}^{-1}$  erzeugt.



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung des simulierten Batteriepacks. Die Nummerierung zeigt die Bezeichnungen der Barrierenpositionen an. Beispielhaft ist hier eine Barriere an Position 8 platziert. Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu.

Die in diesem Kapitel simulierten Batteriezellen orientieren sich an den in Kapitel 4.3.3 eingeführten Zelltypen, deren gemittelte Stoffeigenschaften in Tabelle 4.7 gegeben sind. Abgesehen von Kapitel 6.2.4, in dem der Einfluss der Zelleigenschaften auf das thermische Propagations-Verhalten untersucht wird, entsprechen die Zellen in allen Simulationen dem Zelltyp 3, dessen Eigenschaften mittig zwischen denen von Hochenergie- und Hochleistungszellen liegen. Neben den Batteriezellen kann das simulierte Batteriesystem thermische Barrieren und eine Kühlplatte enthalten. Die verwendeten Stoffeigenschaften der Kühl- und Sicherheitskomponenten sind in Tabelle 6.1 gezeigt. Um die in realen Batteriesystemen auf Pouch-Zellen aufgetragenen Anpresskräfte zu berücksichtigen, wird des Weiteren das in Kapitel 3.3.2 beschriebene Modell für den thermischen Widerstand durch



entstehende Gase verwendet. Mit Ausnahme von Kapitel 6.2.3, das sich der Variation des Anpressdrucks widmet, werden in allen Simulationen die in Kapitel 5.2.2 gefundenen Parameter für die höchste aufgebrachte Kraft von 2150 N verwendet.

**Tabelle 6.1:** Thermische Stoffdaten der Komponenten des Kühl- und des Sicherheitssystems.

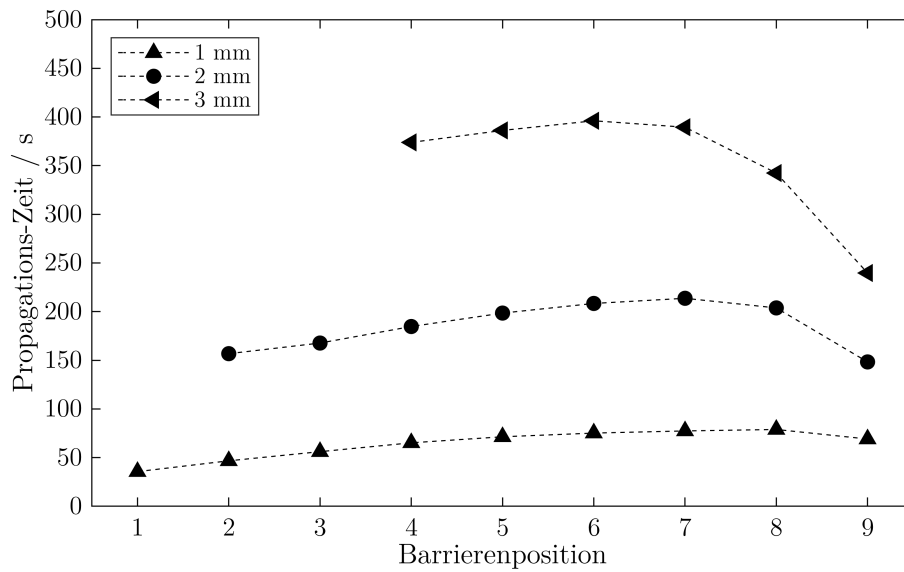
Beschreibung	Symbol	Wert
Dichte des Kühlmediums	$\rho_k$	$997 \text{ kg m}^{-3}$
Wärmekapazität des Kühlmediums	$c_{p,k}$	$4179 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Eingangstemperatur des Kühlmediums	$T_{k,0}$	$25^\circ \text{C}$
Siedetemperatur des Kühlmediums	$T_{k,S}$	$100^\circ \text{C}$
Wärmeleitfähigkeit der Kühlplatte	$\lambda_{\text{Platte}}$	$128 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Dichte der Kühlplatte	$\rho_{\text{Platte}}$	$2667 \text{ kg m}^{-3}$
Wärmekapazität der Kühlplatte	$c_{p,\text{Platte}}$	$869 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit der Barriere	$\lambda_{\text{Barriere}}$	$0,06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Dichte der Barriere	$\rho_{\text{Barriere}}$	$750 \text{ kg m}^{-3}$
Wärmekapazität der Barriere	$c_{p,\text{Barriere}}$	$900 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

## 6.2 Ergebnisse der Batteriepacksimulationen

### 6.2.1 Positionierung und Dicke der thermischen Barrieren

Zur Dimensionierung des Sicherheitssystems eines Batteriepacks ist das Verständnis der Effekte auf die Propagations-Zeit und die nötige Barrierendicke unerlässlich. Zu diesem Zweck wird zunächst eine Simulationsreihe mit dem in Kapitel 6.1 gezeigten Batteriepack mit nur einer thermischen Barriere durchgeführt. Die Simulationsreihe umfasst eine Variation der Positionierung und der Dicke der Barriere. Abbildung 6.2 zeigt die Propagations-Zeit an der Barriere in Abhängigkeit dieser beiden Parameter. Die Positionsnummer gibt an, nach wie vielen Batteriezellen die Barriere eingebaut ist, wobei Zelle 1 die Zelle ist, in der der Thermal Runaway initiiert wird. Fehlende Datenpunkte indizieren, dass die Barriere die thermische Propagation in dem Fall stoppt. Die Simulationsreihe wird mit Barrierendicken von 1 mm, 2 mm und 3 mm durchgeführt.

Die Ergebnisse in Abbildung 6.2 beweisen, dass thermische Propagation nicht nur von der thermischen Barriere und den beiden benachbarten Zellen definiert ist, sondern auch stark durch thermische Transport- und Akkumulationseffekte in den weiteren umgebenden Zellen überlagert wird. In der gezeigten Simulationsreihe kann eine 2 mm dicke Barriere die Propagation nur dann stoppen, wenn sie direkt hinter der ersten Zelle platziert wird, in der der Thermal Runaway initiiert wird. Eine 3 mm dicke Barriere stoppt die Propagation, wenn sie an den Positionen 1, 2 oder 3 positioniert ist. Daraus lässt sich schlussfolgern,

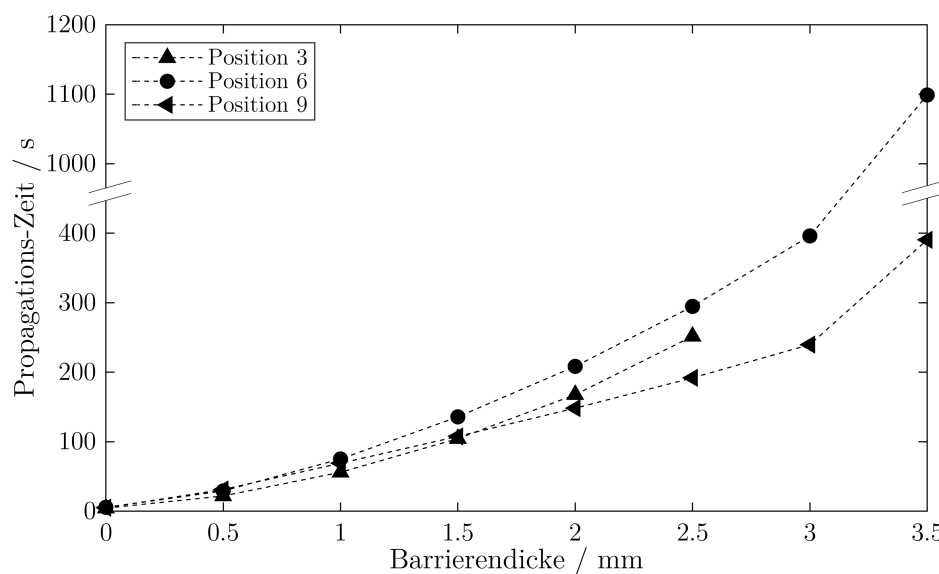


**Abbildung 6.2:** Abhängigkeit der Propagations-Zeit von der Position der Barriere im Pack mit verschiedenen Barrierendicken. Ein fehlender Datenpunkt zeigt an, dass die Barriere die thermische Propagation aufhält.

dass eine umso höhere Barrierendicke nötig ist, je mehr Zellen vor der thermischen Barriere platziert sind. Der Grund dafür ist, dass das Gesamtverhältnis von Wärmeabfuhr und Wärmekapazität aller Zellen vor der Barriere mit steigender Anzahl der Zellen abnimmt, da Zellen in der Mitte eine geringe Wärmeübertragungsfläche zur Umgebung aufweisen als Zellen am Rand. Rui et al. haben bereits gezeigt, dass die Verhinderung der thermischen Propagation sowohl von der Wärmeabfuhr als auch von der Isolation abhängt [200]. Zusätzlich ist jedoch auch die Gesamtwärmekapazität in Relation zur Wärmeabfuhr zu beachten.

Wenn die thermische Propagation nicht von der Barriere aufgehalten wird, so hat deren Position einen signifikanten Effekt auf die Propagations-Zeit. Qualitativ sind die Trends bei allen Barrierendicken identisch: Die Propagations-Zeit steigt zunächst an, je weiter die Barriere von der ersten Zelle entfernt ist, bis ein Maximum erreicht ist. Anschließend folgt ein rapider Abfall hin zu Position 9. Der anfängliche Anstieg ist wie folgt zu erklären: Sind nur wenige Zellen vor der Barriere platziert, so werden sie schon während der Aufheizphase von Zelle 1 auf eine höhere Temperatur vorgeheizt. Da die Wärmeerzeugung während des Thermal Runaway davon näherungsweise unabhängig ist, erreichen die vorgeheizten Zellen dadurch auch eine höhere Maximaltemperatur. Das führt zu auch einer höheren Temperaturdifferenz zu der Zelle hinter der Barriere, sodass auch die Wärmeleitung verstärkt ist. Dieser Vorheizungseffekt resultiert in kürzeren Propagations-Zeiten bei weniger Zellen vor der Barriere. Es ist zu beachten, dass dieser Effekt inhärent ist für die thermische Initiierung des Thermal Runaway in der ersten Zelle und bei elektrischer oder mechanischer Initiierung potentiell nicht auftritt. Hin zu Position 9 setzt außerdem ein

Wärmeakkumulationseffekt ein, der zum Abfall der Propagations-Zeiten führt. Wenn nur noch wenige Zelle hinter der Barriere platziert sind, akkumuliert sich die übertragene Wärme schneller in der Zelle direkt hinter der Barriere, da die Wärmeabfuhr an die Umgebung vergleichsweise niedrig ist. Dies führt dazu, dass die Propagations-Zeiten in den Simulationsreihen mit Barrierendicken von 2 mm und 3 mm an Position 9 am niedrigsten sind. Die Überlagerung der beiden genannten Effekte, Vorheizung und Wärmeakkumulation, resultiert in einem Maximum der Propagations-Zeiten, dessen Position von der Barrierendicke abhängt. Mit 1 mm dicken Barrieren liegt es bei Position 8, mit 2 mm dicken Barrieren bei Position 7 und bei einer Barrierendicke von 3 mm bei Position 6.



**Abbildung 6.3:** Einfluss der Barrierendicke auf die Propagations-Zeit an den Positionen 3, 6 und 9. Eine Barrierendicke von 0 bedeutet, dass das Batteriepack keine Barriere enthält. Ein fehlender Datenpunkt zeigt an, dass die Barriere die thermische Propagation aufhält.

Zur besseren Sichtbarkeit des Einflusses der Barrierendicke auf die Propagations-Zeit zeigt Abbildung 6.3 dieses Verhältnis detailliert. Im Vergleich zu Abbildung 6.2 werden weitere Barrierendicken in Schritten von 0,5 mm simuliert. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind nur die Ergebnisse von drei verschiedenen Barrierenpositionen gezeigt: Position 3, 6 und 9.

Bei allen drei Barrierenpositionen ist der zu erwartende Trend zu beobachten, dass die Propagations-Zeit mit der Dicke der Barriere zunimmt. An Positionen 3 und 6 ist der Anstieg näherungsweise quadratisch bis zu einer Dicke von 2,5 mm bzw. 3 mm. Daraus lässt sich allgemein für die Dimensionierung thermischer Barrieren in einem Batteriepack ableiten, dass mit wenigen dicken Barrieren eine höhere gesamte Propagations-Zeit zu erzielen ist als mit vielen dünnen, wenn das Gesamtvolumen des isolierenden Materials als gegeben angenommen wird. An Position 3 reicht eine Barrierendicke von 3 mm bereits aus, um die thermische Propagation zu stoppen. An Position 6 hält der quadratische Trend

bis zu einer Dicke von 3 mm an. Bei einer Barrierendicke von 3,5 mm ist hingegen eine massive Abweichung davon zu beobachten. Die Propagations-Zeit ist mit 1099 s etwa 2,8 mal so hoch wie bei einer Barrierendicke von 3 mm (396 s). Dies impliziert, dass es zu einer massiven Verzögerung der thermischen Propagation kommt, sobald sich die Barrierendicke der kritischen Dicke annähert, die nötig ist, um die Propagation komplett zu stoppen.

An Position 9 ist der Anstieg der Propagations-Zeit mit der Barrierendicke bis zu einer Dicke von 3 mm näherungsweise linear. Daraus lässt sich ableiten, dass der Wärmeakkumulationseffekt diese Abhängigkeit reduziert. Es ist außerdem zu beobachten, dass die 0,5 mm dicke Barriere an Position 9 eine höhere Propagations-Zeit erzielt als an den Positionen 3 und 6. Ab einer Barrierendicke von 1,5 mm ist die Propagations-Zeit an Position 9 hingegen geringer als an den anderen beiden Positionen. Dies macht erneut deutlich, dass der Wärmeakkumulationseffekt stärker ist, wenn die Barriere dicker ist. Wie auch an Position 6 ist an Position 9 bei einer Dicke von 3,5 mm eine deutliche Abkehr vom vorherigen Trend zu sehen, da sich die Barrierendicke der kritischen Dicke annähert, sodass die Propagations-Zeit massiv ansteigt.

Zur Untersuchung weiterer Einflüsse der Wärmeakkumulation wird eine weitere Simulationsreihe durchgeführt, die insgesamt acht Simulationen umfasst, in denen das Batteriepack eine zweite thermische Barriere enthält. Die erste Barriere ist in allen Simulationen an Position 3 platziert, die zweite Barriere mit 1, 2, 3 oder 4 Zellen Abstand dazu, also je nach Simulation an Position 4, 5, 6 oder 7. Wie in Abbildung 6.2 bereits gezeigt, ist eine 3 mm dicke Barriere an Position 3 in der Lage die thermische Propagation zu stoppen, sofern das Batteriepack keine weiteren Barrieren enthält. Das Ziel dieser Simulationsreihe ist, zu ermitteln, inwiefern eine zusätzliche Barriere durch Wärmeakkumulationseffekte dazu führen kann, dass die Barriere an Position 3 nicht hält. Dies ist in Tabelle 6.2 gezeigt.

**Tabelle 6.2:** Zeigt an, ob die Barriere an Position 3 die thermische Propagation aufhält, wenn noch eine weitere Barriere an der in der Tabelle gezeigten Position ist. Die Barrierendicke bezieht sich jeweils auf beide Barrieren

Barrierendicke	Pos. 4	Pos. 5	Pos. 6	Pos. 7
3 mm	Nein	Nein	Ja	Ja
4 mm	Nein	Ja	Ja	Ja

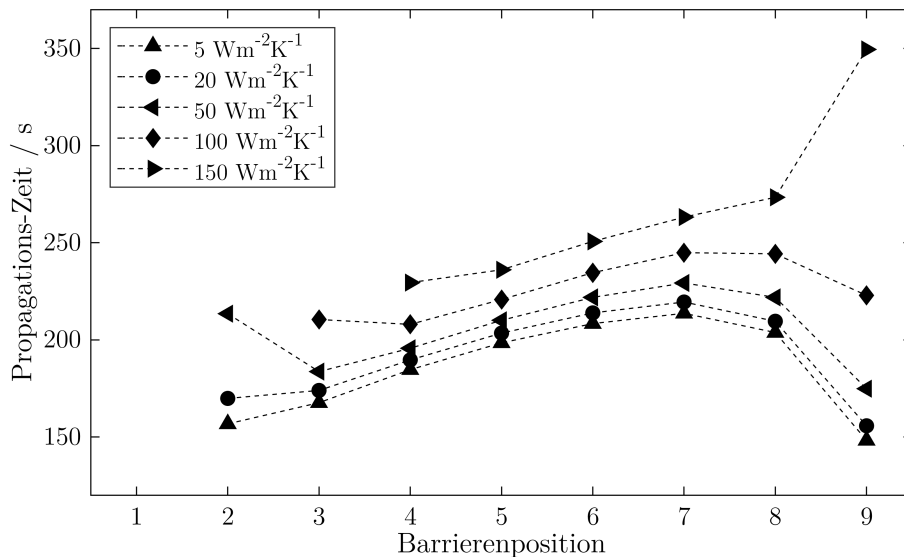
Die Ergebnisse demonstrieren, dass eine zweite Barriere an Position 4 oder 5 dazu führt, dass die erste Barriere an Position 3 die thermische Propagation nicht aufhält, da sich die Wärme zwischen den beiden Barrieren akkumuliert. In dem Fall mit der zweiten Barriere an Position 5 breitet sich der Thermal Runaway sogar im ganzen Batteriepack aus. Ist die zweite Barriere an Position 6 oder 7, so reicht der Akkumulationseffekt nicht aus, sodass die thermische Propagation an Position 3 stoppt.

Selbst bei Verwendung von 4 mm dicken Barrieren wird die Propagation nicht an Position

3 aufgehalten, wenn sich eine weitere Barriere an Position 4 befindet. Dies ist erst der Fall, wenn mindestens zwei Zellen zwischen den Barrieren platziert sind. Die Ergebnisse zeigen, dass zu viele Barrieren in einem Batteriepack sich potentiell sogar kontraproduktiv auf die Systemsicherheit auswirken können. Erneut lässt sich daraus schließen, dass wenige dicke Barrieren einen effektiveren Schutz bieten als viele dünne.

### 6.2.2 Synergieeffekte von Sicherheits- und Kühlsystem

Aktive Luftkühlung temperiert ein Batteriesystem durch erzwungene Konvektion. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, beeinflusst dies den Wärmeübertragungskoeffizienten  $h$  an den Rändern des Batteriepacks. Abgesehen davon ist der Aufbau des Packs, das in der folgenden Simulationsreihe betrachtet wird, identisch mit dem im vorigen Teilkapitel. Die Simulationsreihe fokussiert sich auf die Variation des Wärmeübertragungskoeffizienten  $h$ . Abbildung 6.4 zeigt dessen Einfluss auf die Propagations-Zeit über die Barrierenposition. Bei allen Simulationen in dieser Reihe beträgt die Barrierendicke 2 mm, wodurch die Kurve für  $h = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  identisch ist mit der Kurve für 2 mm-Barrieren in Abbildung 6.2. Die Variation des Wärmeübertragungskoeffizienten erfolgt im Bereich von  $h = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , was natürlicher Konvektion entspricht, und  $h = 150 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Dies liegt im Bereich, den Feng et al. für aktive Luftkühlung vorschlagen [134].



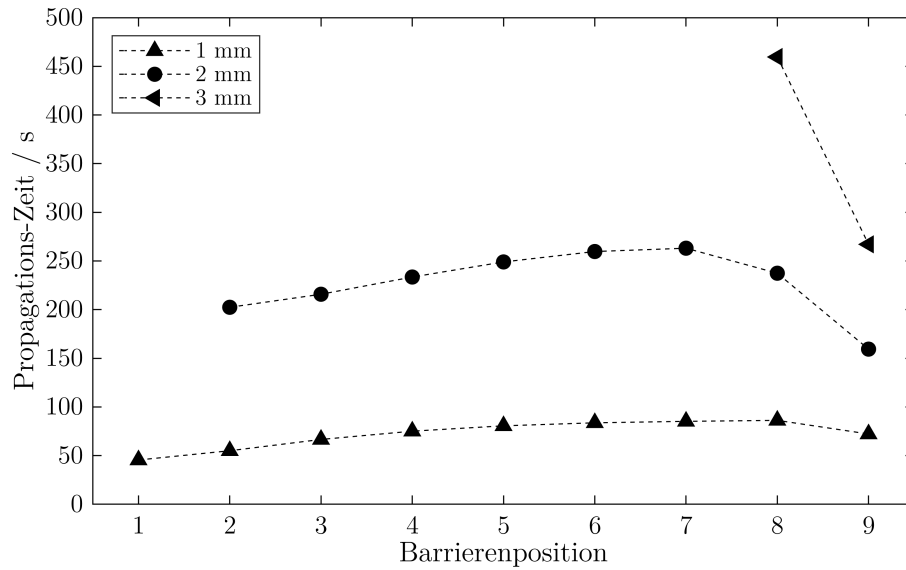
**Abbildung 6.4:** Propagations-Zeit über die Barrierenposition bei verschiedenen Wärmeübertragungskoeffizienten, die von  $5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  bis  $150 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  reichen. Der verstärkte äußere Wärmeübergang repräsentiert aktive Luftkühlung. Die Barrierendicke ist in allen Fällen 2 mm. Ein fehlender Datenpunkt zeigt an, dass die Barriere die thermische Propagation aufhält.

Die Ergebnisse zeigen den Trend auf, dass die Propagations-Zeiten mit steigendem Wärmeübertragungskoeffizienten ebenfalls ansteigen, da die Wärmeabfuhr verstärkt ist. Außer-

dem ist zu beobachten, dass bei  $h = 100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  die thermische Propagation von einer 2 mm dicken Barriere an Position 2 gestoppt wird und bei  $h = 150 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  zusätzlich auch, wenn die Barriere an Position 3 platziert ist. Die verstärkte Wärmeabfuhr beeinflusst auch den in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Wärmeakkumulationseffekt, der dafür sorgt, dass die Propagations-Zeiten hin zu Position 9 absinken. Der Abfall der Propagations-Zeiten von Position 8 zu Position 9 fällt geringer aus, je höher der Wärmeübertragungskoeffizient ist. Der erhöhte Wärmeübergang am Rand verhindert, dass sich die Wärme so schnell akkumuliert wie das bei geringeren Wärmeübertragungskoeffizienten der Fall ist. Bei der Simulationsreihe mit dem höchsten Wärmeübertragungskoeffizienten  $h = 150 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  kehrt sich dieser Effekt sogar um, da die Wärmeabfuhr am Rand höher ist als der zu den Nachbarzellen geleitete Wärmestrom in Fällen mit mehreren Zellen hinter der Barriere. Aus dem Grund ist in dieser Reihe die Propagations-Zeit mit einer Barriere an Position 9 am höchsten.

Des Weiteren ist zu beobachten, dass bei  $h = 50 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  die Propagations-Zeit an Position 2 wesentlich höher ist als an Position 3, was dem Trend der ansonsten bis zum Maximum an Position 7 steigenden Propagations-Zeiten mit der Barrierenposition widerspricht. Dies ist mit dem in Abbildung 6.3 gezeigten Effekt zu erklären, dass die Propagations-Zeit steil ansteigt, sobald sich die Barrierendicke der kritischen Dicke annähert. Um die Synergieeffekte einer Flüssigkühlung mit dem Sicherheitssystem zu untersuchen, werden weitere Simulationsreihen durchgeführt, bei denen das Batteriepack um eine Kühlplatte ergänzt ist. Diese kontaktiert alle Batteriezellen sowie die Barriere am Boden. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben wird die Strömung des Kühlmediums in der Bodenplatte nicht aufgelöst, sondern als Wärmesenke nach Gleichung 3.15 modelliert. Der Volumenstrom des Kühlmittels ist zunächst auf  $\dot{V}_k = 1,2 \text{ L min}^{-1}$  festgelegt. Auch in dieser Simulationsreihe wird der Einfluss der Barrierendicke und -position auf die Propagations-Zeit untersucht. Die verwendeten Barrierendicken sind 1 mm, 2 mm und 3 mm. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.5 gezeigt.

Im Vergleich zu den Simulationen ohne Kühlsystem, deren Ergebnisse in Abbildung 6.2 gezeigt sind, verhalten sich die Kurven für 1 mm und 2 mm dicke Barrieren qualitativ ähnlich. Die Propagations-Zeiten sind jedoch insgesamt zu höheren Werten verschoben. Im Durchschnitt sind sie in der Reihe mit 1 mm dicken Barrieren um 8,3 s bzw. 14,2 % erhöht und in der Reihe mit 2 mm dicken Barrieren um 42,3 s bzw. 22,7 %. Das zeigt, dass das Kühlsystem einen umso größeren Einfluss hat, je dicker die Barrieren sind. Es lässt sich außerdem daraus schließen, dass ein Kühlsystem alleine kaum in der Lage ist, die thermische Propagation abzumildern, da die Prozesse zu schnell sind, als dass das Kühlsystem relevante Wärmemengen abführen könnte. Die Wärmesenke ist limitiert durch die Kapazität des Kühlsystems selbst, aber auch durch den thermischen Transport innerhalb der Batteriezellen. Indem durch Barrieren die Verzögerungszeit zwischen dem Thermal Run-



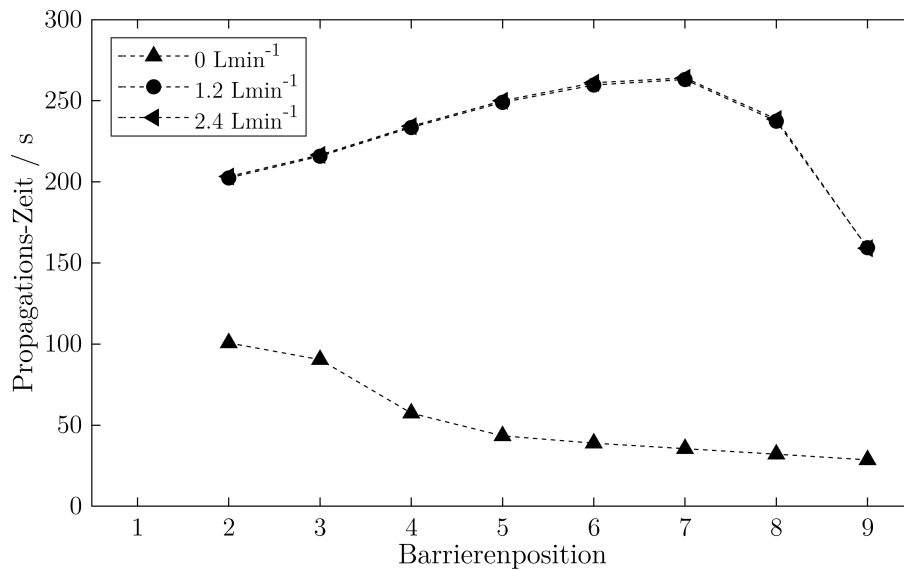
**Abbildung 6.5:** Effekt der Barrierenposition auf die Propagations-Zeit im flüssiggekühlten Setup. Der Volumenstrom des Kühlmediums beträgt  $1,2 \text{ L min}^{-1}$ . Ein fehlender Datenpunkt zeigt an, dass die Barriere die thermische Propagation aufhält.

away der Zellen verlängert wird, erhöht sich auch die gesamte abgeführte Wärmemenge, sodass die Kühlung an Einfluss gewinnt.

Noch deutlicher ist dies anhand der Ergebnisse der Simulationsreihe mit 3 mm dicken Barrieren zu sehen. In dieser ermöglicht die Bodenkühlplatte das Aufhalten der thermischen Propagation an der Barriere bis zu Position 7. Dies stellt eine erhebliche Verbesserung zu den Fällen ohne Kühlsystem dar, bei denen die 3 mm dicke Barriere nur bis Position 3 ausreichend ist. An Position 8 ist die Propagations-Zeit im Vergleich zum Fall ohne Kühlung stark erhöht um  $117,2 \text{ s}$ , was zeigt, dass die Barrierendicke von 3 mm nah an der kritischen Dicke ist. Vergleichsweise niedrig mit  $27,4 \text{ s}$  ist die Erhöhung der Propagations-Zeit durch das Kühlsystem hingegen an Position 9.

Zwei weitere Simulationsreihen widmen sich dem Einfluss des Volumenstroms des Kühlmittels in der Bodenplatte auf die Propagations-Zeit. Eine der beiden Reihen erfolgt mit dem doppelten Kühlmittelstrom von  $\dot{V}_k = 2,4 \text{ L min}^{-1}$ . In der anderen Reihe ist der Kühlmittelstrom auf 0 gesetzt, sodass keine Wärmesenke besteht. Effektiv besteht der einzige Unterschied zu der Simulationsreihe ohne Kühlung in der Wärme leitenden Bodenplatte. Dies repräsentiert einen Ausfall des Kühlsystems, der beispielsweise durch einen Unfall herbeigeführt werden kann, der auch zum Thermal Runaway führt. Die Ergebnisse der beiden Simulationsreihen sind in Abbildung 6.6 dargestellt. In allen darin gezeigten Simulationen werden 2 mm dicke Barrieren verwendet, sodass die Kurve für einen Kühlmittelstrom von  $1,2 \text{ L min}^{-1}$  der Kurve für die Barrierendicke von 2 mm in Abbildung 6.5 entspricht.

Der Vergleich der beiden Kurven für Kühlmittelströme von  $1,2 \text{ L min}^{-1}$  und  $2,4 \text{ L min}^{-1}$  zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Simulationsreihen. Im Durch-



**Abbildung 6.6:** Abhängigkeit der Propagations-Zeit von der Barrierenposition bei Variation des Volumenstroms des Kühlmediums. Die Barrierendicke beträgt in allen Fällen 2 mm. Ein fehlender Datenpunkt zeigt an, dass die Barriere die thermische Propagation aufhält.

schnitt erhöht die Verdopplung des Kühlmittelstroms die Propagations-Zeit um nur 0,9 s. Das beweist, dass der Wärmetransport innerhalb der Batterie für die Wärmeabfuhr aus dem System geschwindigkeitsbestimmend ist und nicht die Kapazität des Kühlsystems. Daraus lässt sich auch ableiten, dass die Geometrie der Zellen sowie die Positionierung der Kühlplatten entscheidenden Einfluss darauf haben, wie effektiv das Kühlsystem das Sicherheitssystem bei der Verhinderung thermischer Propagation unterstützt. Fu et al. haben daher eine Simulationsstudie zum Einfluss von Seitenkühlung, bei der die Kühlplatten zwischen den Batteriezellen liegen, auf die thermische Propagation durchgeführt [138]. Der deutliche Effekt der Seitenkühlung in dieser Studie unterstreicht im Vergleich mit den hier gezeigten Ergebnissen die Wichtigkeit der Platzierung der Kühlplatten.

Die Simulationsreihe mit nicht durchströmter Kühlplatte ergibt die geringsten Propagations-Zeiten aller Simulationen mit 2 mm dicken Barrieren. Auch qualitativ unterscheidet sich der Verlauf stark von allen anderen Simulationsreihen, da sich ein monoton fallender Trend der Propagations-Zeit mit steigender Barrierenposition zeigt. Sie sinkt von 100,7 s an Position 2 auf 28,6 s an Position 9. Der Grund dafür ist, dass die Bodenplatte einen zusätzlichen Wärmeübertragungspfad bietet, der die thermische Barriere umgeht. Je mehr Zellen vor der Barriere platziert sind, desto mehr wird die Bodenplatte zum Haupt-Wärmeübertragungspfad, da sie von einer steigenden Anzahl an Zellen aufgeheizt wird. Es ist zu beachten, dass in dieser Simulationsreihe die Auswertung der Propagations-Zeiten über die Maximaltemperaturen der Zellen statt über die Gaserzeugung erfolgt. Anders als in allen anderen Simulationsreihen ergibt dieses Verfahren deutlich schärfere und damit besser auszuwertende Maxima. In Hinblick auf das Design realer Batteriepacks unterstreichen



die gezeigten Ergebnisse die Bedeutung der Minimierung des Wärmetransports durch Peripheriekomponenten. Neben Kühlplatten betrifft dies auch das Gehäuse sowie elektrische Verbinder.

### 6.2.3 Einfluss des Anpressdrucks auf die thermische Propagation

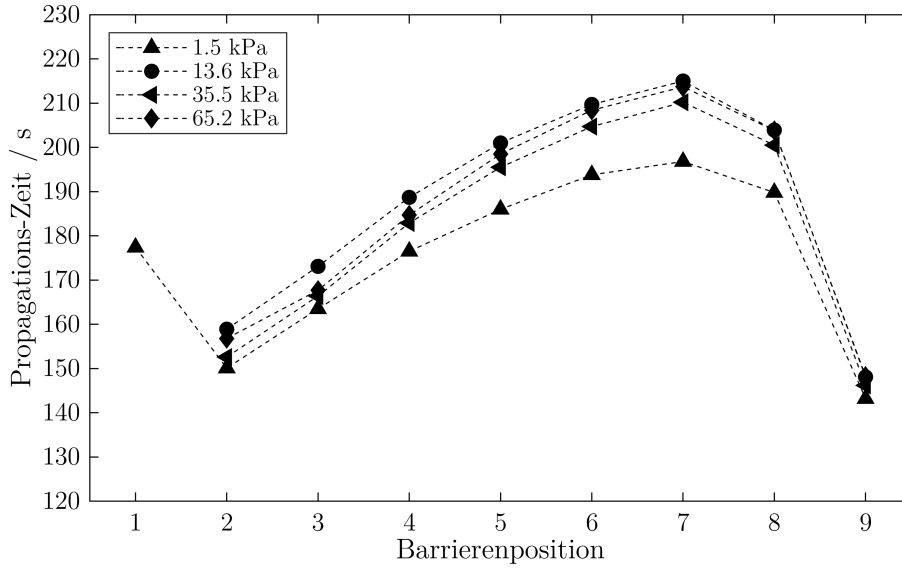
Die in diesem Teilkapitel gezeigten Simulationsreihen beschäftigen sich mit der Anwendung des in Kapitel 3.3.2 entwickelten Modells für den thermischen Widerstand durch entstehende Gase auf das zehn Zellen umfassende Batteriepack. Dies dient dazu, zu untersuchen, wie sich die in der Realität auf die Zellen aufgebrachten Druckkräfte auf die thermische Propagation auswirken. Die Parametrierung und Validierung des Modells erfolgte in Kapitel 5.2. Tabelle 6.3 fasst die dort gefundenen Modellparameter für verschiedene von außen aufgebrachte Anpresskräfte zusammen. Für die allgemeinere Anwendbarkeit sind diese im Folgenden als auf die Seitenflächen der Zellen bezogene Drücke formuliert statt als absolute Kräfte.

**Tabelle 6.3:** Zusammenfassung der in Kapitel 5 ermittelten Parameter des Modells für den thermischen Widerstand durch entstehende Gase für verschiedene Anpressdrücke.

Anpressdruck [kPa]	$n_{\text{gas,Vent}}$ [mol kg <sup>-1</sup> ]	$R_{\text{gas,max}}$ [m <sup>2</sup> K W <sup>-1</sup> ]	$R_{\text{gas,3}}$ [m <sup>2</sup> K W <sup>-1</sup> ]
1.5	0.1473	0.1686	0.0564
13.6	0.1473	0.1045	0.0219
35.5	0.1473	0.1140	0.0135
65.2	0.1473	0.1017	0.0090

Abbildung 6.7 zeigt die Propagations-Zeit-Kurven über die Barrierenposition bei verschiedenen Anpressdrücken. Bei allen in diesem Teilkapitel gezeigten Simulationen beträgt die Barrierendicke 2 mm. Dementsprechend ist die Kurve für einen Anpressdruck von 65,2 kPa deckungsgleich mit der Kurve für 2 mm dicke Barrieren in Abbildung 6.2.

Als genereller Trend ist zu beobachten, dass die Propagations-Zeit mit steigendem Druck ebenfalls ansteigt, was durch den verringerten thermischen Widerstand durch entstehende Gase zu erklären ist. Je höher der thermische Widerstand der Zellen in der Aufheizphase ist, desto ausgeprägter ist die Wärmeakkumulation in der ersten Zelle hinter der Barriere, da sie weniger Wärme an die weiteren Zellen in dem Batteriepack leitet. Dieser Akkumulationseffekt ähnelt dem, der wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben, zum Rand des Batteriepacks hin auftritt. Auch hier führt er zu einer Verringerung der Propagations-Zeit. Die Kurve für 13,6 kPa stellt einen Ausreißer von dem gezeigten Trend dar, da beim dritthöchsten Anpressdruck die längsten Propagations-Zeiten erzielt werden. Beim Blick auf die Para-

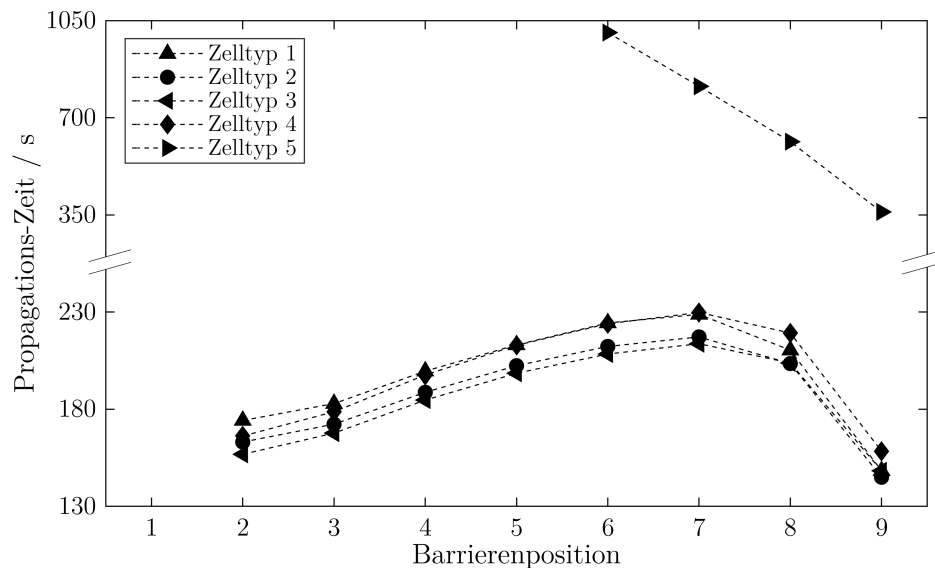


**Abbildung 6.7:** Einfluss des Anpressdrucks auf die Propagations-Zeit in Abhängigkeit der Barrierenposition. Der Anpressdruck wird über das Modell für den thermischen Widerstand durch entstehende Gase berücksichtigt. Die Barrierendicke beträgt in allen Fällen 2 mm. Ein fehlender Datenpunkt zeigt an, dass die Barriere die thermische Propagation aufhält.

meter des Modells für den thermischen Widerstand durch entstehende Gase in Tabelle 6.3 fällt auf, dass der Wert von  $R_{\text{gas,max}}$  bei diesem Druck wesentlich niedriger ist, als es der abfallende Trend des thermischen Widerstands mit steigendem Druck vermuten lassen würde. Dies deutet auf ein Artefakt aus den in Kapitel 5.2 gezeigten Experimenten hin. Die Simulationsreihe zeigt, dass der geringe Wert von  $R_{\text{gas,max}}$  kombiniert mit dem vergleichsweise hohen Wert von  $R_{\text{gas,3}}$  die längsten Propagations-Zeiten zur Folge hat. Der Trend der steigenden Propagations-Zeiten mit erhöhtem Anpressdruck steht im Gegensatz zu den in Kapitel 5.2.2 gezeigten Ergebnissen, bei denen erhöhte Anpressdrücke kürzere Propagations-Zeiten bewirken. Dies zeigt erneut, dass thermische Propagations-Effekte nicht isoliert zu betrachten sind, sondern stets im Kontext des Gesamtsystems. Der in Kapitel 5.2.2 verwendete Versuchsaufbau enthält hinter der zweiten Batteriezelle eine zweite thermische Barriere, die ohnehin zu einem Wärmeakkumulationseffekt in der zweiten Zelle führt. Der thermische Widerstand der Zelle hat daher nur geringe Auswirkungen auf die Wärmeakkumulation. Einen größeren Einfluss hat der thermische Widerstand der Zellen in diesem Setup auf die Vorheizung der zweiten Zelle. Dieser Vorheizungs-Effekt dominiert gegenüber dem Wärmeakkumulationseffekt und führt, anders als bei den in diesem Kapitel gezeigten Ergebnissen, zu geringeren Propagations-Zeiten bei steigendem Anpressdruck.

### 6.2.4 Thermische Propagation bei verschiedenen Zelltypen

Anknüpfend an Kapitel 4.3.3 widmet sich dieses Teilkapitel der Untersuchung des thermischen Propagations-Verhaltens verschiedener Zelltypen von Hochenergie- bis Hochleistungszellen. Diese unterscheiden sich in ihrem inneren Aufbau. Wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben beinhalten Hochenergiezellen im Vergleich zu Hochleistungszellen weniger, aber dickere Elektrodenschichten mit einer geringeren Porosität. Die verwendeten Parameter für die verschiedenen Zelltypen entsprechen denen in Tabelle 4.6; die daraus berechneten, gemittelten Stoffeigenschaften sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Abbildung 6.8 zeigt die Propagations-Zeiten, die sich aus den Simulationen mit den verschiedenen Zelltypen ergeben. Bei allen Simulationen beträgt die Barrierendicke 2 mm.



**Abbildung 6.8:** Propagations-Zeit an verschiedenen Barrierenpositionen für die fünf Zelltypen, die den Bereich von Hochenergie- bis Hochleistungszellen abdecken. Die Barrierendicke beträgt in allen Fällen 2 mm. Ein fehlender Datenpunkt zeigt an, dass die Barriere die thermische Propagation aufhält.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit den Hochleistungszellen von Typ 5 die längsten Propagations-Zeiten erzielt werden. Dies ist eine Folge dessen, dass sie wegen des kleinen Aktivmaterialanteils von allen Zelltypen die geringste Gesamtwärmefreisetzung und die höchste Onset-Temperatur aufweisen, wie in Kapitel 4.3.3 gezeigt. Aus diesem Grund ist die 2 mm dicke Barriere bis zu Position 5 in der Lage die thermische Propagation aufzuhalten. An den Positionen 6 bis 9 stoppt sie die thermische Propagation nicht, erzielt aber hohe Propagations-Zeiten von bis zu 1007 s. Hin zu Position 9 ist außerdem ein abfallender Trend der Propagations-Zeiten zu beobachten, der erneut mit dem Wärmeakkumulationseffekt zu begründen ist.

Die Unterschiede zwischen den mit den anderen vier Zelltypen ermittelten Propagations-Zeiten fallen gering aus. An allen Positionen liegen diese in einem Bereich von unter 20 s

Differenz. Dies deckt sich damit, dass die vier verschiedenen Zellen in den Einzelzellensimulationen ebenfalls ähnliche Maximaltemperaturen erreichen. Die Gründe dafür liegen in den gegenläufigen Effekten des höheren Aktivmaterialanteils bei Hochenergiezellen und des Verbrauchs des Elektrolyt-Lösungsmittels als Reaktant wichtiger Zersetzungsreaktionen. Dies ist in Kapitel 4.3.3 detaillierter beschrieben. Dennoch sind geringe Unterschiede zwischen den Zelltypen 1 bis 4 zu erkennen. An den Positionen 1 bis 7 wird mit Zelltyp 3 die kürzeste Propagations-Zeit erreicht. Zelltyp 3 erreicht in den Einzelzellensimulationen die höchste Maximaltemperatur, aber nur die drittniedrigste Onset-Temperatur. Es ist daher zu schließen, dass die Maximaltemperatur der Zellen und damit auch die Gesamtwärmefreisetzung einen größeren Einfluss auf das thermische Propagations-Verhalten haben als die Onset-Temperatur. Allerdings zeigen sich zum Rand des Batteriepacks hin und insbesondere an Position 9 Abweichungen davon, da an dieser Position mit Zelltyp 2 die kürzeste Propagations-Zeit erzielt wird und mit Zelltyp 1 die gleiche Propagations-Zeit wie mit Zelltyp 3. Daraus lässt sich ableiten, dass die beschleunigte Wärmeakkumulation zum Rand des Batteriepacks hin den Einfluss der Onset-Temperatur auf das Propagations-Verhalten zunehmen lässt, da die Zelltypen 1 und 2 die geringsten Onset-Temperaturen aufweisen.

### 6.3 Fazit: Simulation vollständiger Batteriesysteme

In diesem Kapitel werden die zuvor entwickelten und validierten Modelle genutzt, um daraus allgemeine Erkenntnisse über Einflussfaktoren auf die thermische Propagation in Batteriesystemen zu gewinnen. Konkret beschäftigt sich das Kapitel mit den Effekten der Anordnung der Komponenten, des Kühlsystems, des äußeren Anpressdrucks sowie der Zelleigenschaften. Dies wird mittels verschiedener Simulationsreihen eines beispielhaften Batteriepacks mit zehn Zellen erreicht. Die Wärmeproduktion durch die Thermal-Run-away-Reaktionen, die Wärmekapazität der Batteriezellen und die Wärmeabfuhr sind die Hauptfaktoren, die die nötige Barrierendicke und die Propagations-Zeit beeinflussen. Des Weiteren werden Vorheiz- und Wärmeakkumulationseffekte identifiziert, die diese Resultate beeinflussen. Basierend auf den Ergebnissen ergeben sich folgende allgemeine Empfehlungen zum Design von Sicherheitssystemen in Batteriepacks:

- Bei einem gegebenen verfügbaren Bauraum für thermische Barrieren ist es effektiver, wenige dicke Barrieren zu verbauen als viele dünne. Die Propagations-Zeit hängt über einen weiten Bereich etwa quadratisch von der Barrierendicke ab. Dadurch lassen sich mit wenigen dicken Barrieren höhere gesamte Propagations-Zeiten in einem Batteriepack erzielen. Außerdem sind dickere Barrieren eher in der Lage, die thermische Propagation zu stoppen.
- Wärmeakkumulationseffekte beschleunigen thermische Propagation und sind daher

durch ein entsprechendes Design zu vermeiden. Zellen am Rand des Batteriepacks sind anfällig dafür, sofern die Wärmeabfuhr am Rand unzureichend ist. Des Weiteren folgt daraus auch, dass sich zu viele thermische Barrieren als kontraproduktiv erweisen können, da sie die Wärmeakkumulation in den Zellen zwischen den Barrieren verstärken. Dies unterstreicht erneut, dass wenige dicke Barrieren gegenüber vielen dünnen zu bevorzugen sind.

- Das Kühlsystem wirkt unterstützend bei der Verzögerung und Verhinderung thermischer Propagation. Allerdings ist dazu eine Synergie mit den thermischen Barrieren nötig, da der Wärmetransport innerhalb der Batteriezellen die Wärmeabfuhr über das Kühlsystem limitiert. Dies trifft insbesondere auf die Bodenkühlung zu, da die verbesserte Wärmeabfuhr nur an einer Seite des Batteriepacks erfolgt. Für einen optimalen Effekt auf die Vermeidung thermischer Propagation sind möglichst kurze interne Wärmetransportpfade zu den Wärmesenken anzustreben. Thermische Barrieren verlängern die Zeit, die für die Wärmeabfuhr zur Verfügung steht, und verstärken dadurch den Effekt, den das Kühlsystem auf die thermische Propagation hat.
- Ein besonderes Augenmerk muss auf die Verhinderung von Wärmetransportpfaden gelegt werden, die die thermischen Barrieren umgehen. Dies wurde anhand einer Simulationsreihe mit einem defekten Kühlsystem demonstriert, bei der der Wärmetransport über die eigentliche Kühlplatte erfolgte. Weitere mögliche Umgehungspfade bilden elektrische Verbindungen sowie das Gehäuse.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass die thermische Propagation in einem Batteriepack nicht alleine durch die Eigenschaften einzelner Zellen und thermischer Barrieren definiert ist. Insbesondere Wärmetransport- und -akkumulations-Phänomene beeinflussen das Propagations-Verhalten massiv. Für das Design des Sicherheitssystems bedeutet dies, dass das gesamte Batteriesystem inklusive aller Peripheriekomponenten bei der Auslegung zu berücksichtigen ist. Daraus folgt auch, dass thermische Propagations-Experimente unzureichend sind, um die Wirksamkeit von Schutzmaßnahmen zu beweisen, solange die thermische Peripherie nicht entsprechend reproduziert wird. Dennoch stellen auch die Zelleigenschaften wichtige Einflussparameter dar. Anknüpfend an Kapitel 4.3.3 wurde gezeigt, wie sich die Ergebnisse aus Einzelzellensimulationen auf das thermische Propagations-Verhalten übertragen lassen.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit besteht in der Entwicklung eines Simulationstools zur Vorhersage des Thermal-Runaway-Verhaltens von Lithium-Ionen-Batterien. Eine Anforderung zur möglichst flexiblen Anwendbarkeit dieses Tools ist die Gültigkeit auf mehreren Systemebenen. Zum einen ist die Simulation von Wärme- und Gasfreisetzung einzelner Zellen mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erfüllen, zum anderen aber auch die Voraussage der Ausbreitung eines Thermal Runaway in einem vollständigen Batteriesystem. Ersteres ermöglicht die Untersuchung der Auswirkungen der Batterieeigenschaften auf den Thermal Runaway; letzteres dient anwendungsorientiert der Auslegung von Sicherheitskomponenten auf Systemebene. Diese Arbeit zeigt die Entwicklung, Validierung und Anwendung der Simulationsmodelle auf, was sich in drei grundsätzliche Schritte unterteilen lässt.

Den ersten Schritt stellen die Entwicklung des chemischen und thermischen Modells für den Thermal Runaway einzelner Batteriezellen und deren Validierung dar. Zentrale Aspekte davon sind die Identifikation der wichtigsten Zersetzungsreaktionen, die in das chemische Modell aufgenommen werden, sowie daran anschließend die Parametrierung der Reaktionskinetiken. Hinsichtlich der Freisetzung von Wärme und Gas beim Thermal Runaway stellt sich anodenseitig die Reaktion des in der Graphitstruktur interkalierten Lithiums mit dem Lösungsmittel des Elektrolyten als entscheidend heraus. An der Kathode ist die Freisetzung von Sauerstoff durch Kristallumbildung und die daran anschließende partielle oder vollständige Oxidation des Lösungsmittels ausschlaggebend. Auch wenn diese Reaktionen den Großteil von Wärme und Gas produzieren, ist die Einbindung weiterer Reaktionen, die grundlegenden Einfluss auf den Verlauf des Thermal Runaway haben, nötig. Dazu gehört die Bildung von Lithiumsalzen auf der Anodenoberfläche, die zur Inhibierung der Anoden-Hauptreaktion führt. Außerdem ist der Verbrauch der Edukte der Hauptre-

aktionen zu beachten. Dies betrifft insbesondere die Zersetzung und die Verdampfung des Lösungsmittels des Elektrolyten. Schließlich sind auch weitere Gasphasenreaktionen zu berücksichtigen, die die Gaszusammensetzung beeinflussen. Eine Sensitivitätsanalyse unterstreicht zwar die Notwendigkeit der Einbindung dieser Nebenreaktionen, zeigt aber auch, dass die Ergebnisse vergleichsweise insensitive bezüglich deren Reaktionsparametern sind. Sie verdeutlicht, dass die Kinetiken der Hauptreaktionen entscheidend sind in Hinblick auf die Freisetzung von Wärme und Gas.

Die Validierung der Modelle erfolgt anhand von Heizrampenversuchen mit einzelnen Zellen unterschiedlicher Kapazität. Die experimentellen und simulierten Temperaturkurven zeigen gleichermaßen eine Unabhängigkeit der Onset-Temperatur des schnellen Thermal Runaway von der Zellkapazität. Die Maximaltemperaturen der Zellen lassen hingegen einen klaren, ansteigenden Trend mit steigender Zellkapazität erkennen. Bei allen Zellen mit einer Kapazität von mindestens 15 Ah entsprechen die simulierten Werte dabei den experimentellen mit einer Abweichung von maximal 15 °C. Auch hinsichtlich der Gasmenge und -zusammensetzung lassen sich weitgehende Übereinstimmungen zwischen den experimentell und simulativ gefundenen Ergebnissen feststellen, wobei bei den Experimenten eine wesentlich höhere Varianz der Resultate zu beobachten ist.

Der zweite Schritt in der Entwicklung des Simulationstools ist die Übertragung des Einzelzellenmodells auf Systeme mit mehreren Batteriezellen. Prinzipiell erfolgt dies durch eine einfache Ausdehnung des Rechengebiets. Der Fokus der Modellierung liegt bei Mehrzellensystemen jedoch verstärkt auf dem Wärmetransport, da dieser für die Propagation des Thermal Runaway eminent ist. Die begleitenden Validierungsversuche belegen insbesondere, dass die Gasentstehung den thermischen Transport innerhalb der Batteriezellen massiv beeinflusst. Dies macht eine Erweiterung des Wärmeübertragungsmodells nötig. Es zeigt sich, dass sich das Verhalten durch die Kopplung des thermischen Widerstands der Zelle mit der Menge an produziertem Gas abbilden lässt. Bis zum Platzen der Zellohülle hängt der Widerstand linear von der produzierten Gasmenge ab. Beim Platzen erfolgt ein plötzlicher Abfall des thermischen Widerstands, der anschließend bis zum schnellen Thermal Runaway näherungsweise konstant ist. Nach dem Erliegen der Gas produzierenden Zersetzungsreaktionen ist er in der Abkühlphase vernachlässigbar. Weitere Untersuchungen beweisen außerdem, dass der durch Gase erzeugte thermische Widerstand geringer ist, je mehr Anpresskraft von außen auf die Batteriezelle aufgebracht wird. Dies ist anwendungstechnisch bedeutsam, da Pouch-Zellen in kommerziellen Batteriepacks verpresst werden.

Ein weiteres Ziel der Simulation von Mehrzellensystemen ist die Vorhersage der Propagations-Zeit, also der Zeitspanne zwischen dem Thermal Runaway einer Zelle und dem der Nachbarzelle. Ein Vergleich mit Experimenten mit verschiedenen Barrierendicken und -typen demonstriert, dass die Modelle in der Lage sind, Propagations-Zeiten mit Abwei-



chungen von wenigen Sekunden zu präzisieren. Eine Ausnahme davon bildet der kompressible Barrierentyp, dessen Kompressibilität zu einer Verringerung seines thermischen Widerstands beim Thermal Runaway führt. Des Weiteren zeigen Simulationen und Experimente übereinstimmend, dass der geringe thermische Widerstand durch entstehende Gase zu einer starken Reduktion der Propagations-Zeit mit steigender Anpresskraft führt. Den dritten Schritt stellt die Anwendung des entwickelten und validierten Modells auf ein gesamtes Batteriepack dar. Dies dient der Erfüllung eines weiteren Ziels dieser Arbeit, das darin besteht, ein tieferes Verständnis hinsichtlich der Prozesse, die beim Thermal Runaway und der thermischen Propagation ablaufen, zu erlangen, um daraus Rückschlüsse auf das optimale Design des Sicherheitssystems zu ziehen. Ein Fokus liegt darauf, den Effekt der Dicke und Positionierung thermischer Barrieren auf die anwendungstechnisch bedeutsamen Propagations-Zeiten zu untersuchen. Dabei zeigt sich erneut, dass eine detaillierte Betrachtung des Wärmetransports in Hinblick auf die Propagation unerlässlich ist. Insbesondere stellt sich heraus, dass Wärmeakkumulationseffekte die Propagations-Zeit massiv verkürzen. Diese treten an den Rändern eines Batteriepacks auf, wenn die äußere Wärmeabfuhr ungenügend ist. Des Weiteren sind Zellen, die zwischen zwei Barrieren platziert sind, anfällig dafür, da die Barrieren die Ableitung der Wärme zu den Nachbarzellen inhibieren. Daraus lässt sich schließen, dass zu viele thermische Barrieren sich als sicherheitstechnisch kontraproduktiv erweisen. Der Einfluss der Barrierendicke auf die Propagations-Zeit ist über einen weiten Bereich näherungsweise quadratisch. Es folgt daraus, dass wenige dicke Barrieren hinsichtlich der gesamten Propagations-Zeit effizienter sind als viele dünne. Außerdem reduziert dies das Risiko negativer Auswirkungen durch Wärmeakkumulation.

Im Zuge der Auslegung des Sicherheitssystems eines Batteriepacks ergibt sich außerdem die Fragestellung, inwiefern eine Kühlung zur Verhinderung oder Verzögerung der thermischen Propagation beiträgt. Es ist zu beobachten, dass das Kühlsystem nur in Synergie mit thermischen Barrieren einen signifikanten Effekt hat, da es Zeit benötigt, um relevante Wärmemengen aus dem System abzuführen. Je dicker die Barrieren sind, desto größer ist der Einfluss des Kühlsystems auf die Propagation. Die Wärmeabfuhr ist dabei nicht nur durch das Kühlsystem begrenzt, sondern auch durch den thermischen Transport im Inneren der Batterien. Dies trifft bei Verwendung einer flüssiggekühlten Bodenplatte, die die Wärme nur an einer Seite der Batterien abführt, in besonderem Maße zu. Außerdem demonstrieren die Resultate der Simulationen mit defekter Bodenkühlung, dass zusätzliche Wärmetransportpfade die thermische Propagation massiv beschleunigen. Dies ist in Batteriesystemen zudem hinsichtlich des Gehäuses und der elektrischen Verbinder zu beachten. Insgesamt unterstreicht die Simulationsstudie mit dem gesamten Batteriesystem, dass die Auslegung der Sicherheitskomponenten möglichst individuell erfolgen sollte, um den optimalen Effekt zu erzielen. Die Ergebnisse implizieren, dass es abhängig von ihrer

Position sinnvoll ist, unterschiedlich dimensionierte Barrieren zu verbauen. Dafür ist es außerdem nötig, alle Peripheriekomponenten zu berücksichtigen.

Neben den Batteriepacksimulationen, die Informationen zur thermischen Propagation auf Systemebene liefern, lassen sich auch aus den Ein- und Zweizellensimulationen Erkenntnisse zum Ablauf des Thermal Runaway ableiten. Die Flexibilität des entwickelten Modells ermöglicht die simulative Untersuchung von Zellen, die sich im inneren Aufbau unterscheiden. Die Porosität und die Dicke der Elektrodenschichten sind zentrale Unterscheidungsmerkmale zwischen Hochenergie- und Hochleistungszellen. Die verschiedenen Zelltypen zeigen über einen weiten Bereich ein ähnliches Verhalten bezüglich der Wärmefreisetzung. Der Grund dafür ist, dass Hochenergiezellen zwar einen höheren Anteil an Aktivmaterial aufweisen, jedoch auch einen geringeren Lösungsmittel-Anteil. Aus den gegenläufigen Einflüssen resultieren nur marginale Unterschiede in der Gesamtwärmefreisetzung. Eine Steigerung der Füllmenge des Elektrolyten begünstigt hingegen die Freisetzung großer Wärmemengen, da das Lösungsmittel ein wichtiges Edukt der Anoden- und Kathoden-Hauptreaktionen darstellt. Des Weiteren führt sie zu einem erhöhten Anteil an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in den freigesetzten Gasen. Das Lösungsmittel ermöglicht einen gesteigerten Reaktionsfortschritt der Anodenzersetzung, die Ethen produziert. Der Anteil an CO und H<sub>2</sub> sinkt hingegen leicht. Diese Verschiebungen in der Gaszusammensetzung sind auch bei einer Steigerung der Heizrate zu finden. Je höher die Heizrate ist, desto kürzer ist die Aufheizphase, in der Lösungsmittel verdampft oder über Nebenreaktionen abreagiert, was zu diesem Verhalten führt. Im Vergleich zu den Einzelzellensimulationen und -experimenten ist auch bei denen mit zwei Zellen ein gesteigerter Kohlenwasserstoffanteil bei vermindertem CO-Anteil zu beobachten. Die Analyse der Simulationsdaten ergibt, dass dies hauptsächlich aus der Gasfreisetzung der zweiten Zelle resultiert, die durch den Thermal Runaway der ersten Zelle rapide aufgeheizt wird. Dadurch kommen qualitativ die gleichen Trends in der Gaszusammensetzung zustande wie bei den Einzelzellensimulationen bei Variation der Heizrate.

Weitere Erkenntnisse lassen sich aus den Zweizellensimulationen und -experimenten hinsichtlich des thermischen Transports innerhalb der Batteriezellen gewinnen. Aus dem Vergleich der Temperaturkurven lässt sich ableiten, dass konvektiver Wärmetransport trotz der inneren Gasproduktion die meiste Zeit über vernachlässigbar ist. Kurz vor und während des schnellen Thermal Runaway ist die Gasproduktionsrate jedoch so hoch, dass der konvektive Transport bedeutsam wird. Außerdem zeigt sich, dass Temperatursprünge, die beim Platzen der Pouch-Zellen zu beobachten sind, sich durch die plötzliche Änderung des thermischen Widerstands durch erzeugte Gase erklären lassen. Dies steht im Gegensatz zu der in der Literatur häufig getroffenen Annahme, dass der Joule-Thomson-Effekt die Ursache dafür ist.

Abschließend ist die erfolgreiche Entwicklung eines Modells des Thermal Runaway von

Lithium-Ionen-Batterien sowie der thermischen Propagation auf Systemebene zu resümieren. Dieses erfüllt die eingangs formulierten Anforderungen vollumfänglich. Dies betrifft sowohl die Vorhersage der Wärme- und Gasfreisetzung als auch die Flexibilität des Modells hinsichtlich der Eigenschaften einzelner Zellen, aber auch des gesamten Batteriesystems. Des Weiteren ermöglicht das Modell, wie ebenfalls demonstriert, verschiedene beim Thermal Runaway und der thermischen Propagation auftretenden Phänomene zu beleuchten.

## Ausblick

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell lässt sich durch seine Flexibilität auf zahlreiche weitere Forschungsfragen anwenden, um Einflussfaktoren auf den Thermal Runaway sowohl auf Zellebene als auch auf Systemebene zu analysieren und damit zur Entwicklung von Sicherheitssystemen von Batteriepacks beizutragen. Zur detaillierteren Beleuchtung dieser Forschungsfragen bietet die entwickelte Modellstruktur das Potential zur Verfeinerung durch die Einbindung weiterer Zersetzungsreaktionen. Da zusätzliche Reaktionen zu einem erheblich gesteigerten Rechenaufwand führen, sollte die Modellerweiterung anhand der konkreten Fragestellung erfolgen. Um zum Beispiel den Reaktionsablauf im niedrigen Temperaturbereich genauer zu betrachten, ist die Integration weiterer SEI-Zersetzungsreaktionen denkbar. Die Untersuchung des Einflusses der Elektrolytzusammensetzung lässt sich durch Einbindung der individuellen Stoffeigenschaften verschiedener organischer Carbonate realisieren, die als Lösungsmittel verwendet werden. Auch die Simulation mechanischer und elektrischer Thermal-Runaway-Initiierung ist möglich, beispielsweise durch die Erweiterung des Modells um eine Kurzschlussreaktion. Für die Propagations-Simulation großer Batteriesysteme ist hingegen, je nach Anforderung an die Genauigkeit, sogar eine Reduktion der Modellkomplexität zweckmäßig, um die Rechenzeit zu verkürzen.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse der Batteriepacksimulationen zeigen auf, dass die thermische Propagation nicht nur durch die Eigenschaften der Batteriezellen und Barrieren bestimmt ist, sondern auch durch deren Anordnung sowie durch weitere Peripheriekomponenten. Daraus folgt, dass für die Dimensionierung der Sicherheitskomponenten stark individualisierte Lösungsansätze anzustreben sind. Durch Optimierung der Anordnung und der Dicke thermischer Barrieren besteht das Potential, die Gesamtmasse des Sicherheitssystems zu reduzieren und damit die Energiedichte auf Systemebene zu steigern. Wie in dieser Arbeit aufgezeigt, sind mögliche Synergien mit dem Kühlsystem ein weiterer Ansatzpunkt zur Optimierung. Es bietet sich an, weitere Forschung auf dem Gebiet anwendungsnah zu betreiben, um zusätzlich die unterschiedlichen Anforderungen an das Sicherheitssystem, abhängig vom Einsatzgebiet des Batteriepacks, in die Auslegung mit einzubinden.

Um die Vorhersage thermischer Propagation weiter zu verbessern, ist zudem eine Erweiterung des Modells auf die Wärmeübertragung durch austretende Gase denkbar. Die numerische Strömungssimulation der freigesetzten Gase wird in der Literatur bereits realisiert; teilweise beinhaltet dies auch die Simulation der Gasphasenreaktionen außerhalb der Batteriezellen [113, 114]. Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell bietet durch die Vorhersage der Menge und Zusammensetzung der freigesetzten Gase zusätzlich die Möglichkeit, die Strömungssimulation außerhalb der Zelle vollständig mit der Thermal-Runaway-Simulation der Batteriezellen zu koppeln.

# Anhang A

## Stoffdaten der Batteriekomponenten

**Tabelle A.1:** Stoffdaten der Komponenten der in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Batteriezellen. Diese werden als Eingangsparameter für alle Simulationen verwendet, bei denen nichts anderes vermerkt ist.

Beschreibung	Wert
Wärmeleitfähigkeit Kathodenschicht	$0,65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit Anodenschicht	$1,02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit Kathodenstromableiter	$238 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit Anodenstromableiter	$398 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit Separator	$0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit Pouch-Hülle	$0,32 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Dichte Kathodenmaterial	$4600 \text{ kg m}^{-3}$
Dichte Anodenmaterial	$2200 \text{ kg m}^{-3}$
Dichte Kathodenstromableiter	$2702 \text{ kg m}^{-3}$
Dichte Anodenstromableiter	$8933 \text{ kg m}^{-3}$
Dichte Separator	$2700 \text{ kg m}^{-3}$
Dichte Pouch-Hülle	$1453 \text{ kg m}^{-3}$
Dichte Elektrolyt	$1260 \text{ kg m}^{-3}$
Dicke Kathodenschicht	$66,5 \text{ }\mu\text{m}$
Dicke Anodenschicht	$67 \text{ }\mu\text{m}$
Dicke Kathodenstromableiter	$15 \text{ }\mu\text{m}$
Dicke Anodenstromableiter	$11 \text{ }\mu\text{m}$
Dicke Separator	$28 \text{ }\mu\text{m}$
Dicke Pouch-Hülle	$155 \text{ }\mu\text{m}$
Porosität Kathodenschicht	0,349
Porosität Anodenschicht	0,385
Porosität Separator	0,5



# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Lateinische Symbole

$[A]$	Lithium aufnehmendes Interkalationsmaterial der Anode	
$[K]$	Lithium aufnehmendes Interkalationsmaterial der Kathode	
$\dot{q}$	Wärmequelle	$\text{W m}^{-3}$
$\dot{q}$	Wärmestrom	$\text{W m}^{-2}$
$\widetilde{M}$	Molare Masse	$\text{kg mol}^{-1}$
$A$	Prä-exponentieller Faktor	$\text{s}^{-1}$
$a$	Partielle Reaktionsordnung	—
$a$	Partikeloberfläche	$\text{m}^2$
$c$	Konzentration	$\text{mol m}^{-3}$
$c_p$	Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$E$	Aktivierungsenergie	$\text{J mol}^{-1}$
$F$	Fläche	$\text{m}^2$
$H$	Enthalpie	$\text{J}$
$h$	Wärmeübertragungskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
$K$	Proportionalitätskonstante	—
$k$	Isentropenexponent	—
$m$	Masse	$\text{kg}$
$n$	Anzahl	—
$n$	Ortsvariable in Normalenrichtungen	$\text{m}$
$n$	Stoffmenge	$\text{mol}$
$n, m$	Reaktionsexponenten	—
$p$	Druck	$\text{Pa}$
$R$	Allgemeine Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$R$	Thermischer Widerstand	$\text{m}^2 \text{K W}^{-1}$

$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{s}^{-1}$
$s$	Dicke	m
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$x$	Massenanteil	—
$x, y, z$	Ortsvariablen	m
$z$	Dimensionsloses Maß für die Dicke der SEI	—

## Griechische Symbole

$\alpha$	Reaktionsfortschritt	—
$\Delta$	Differenz	
$\epsilon$	Emissionsgrad	—
$\epsilon$	Porosität	—
$\gamma$	Volumenanteil	—
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\nu$	Stöchiometrische Koeffizienten	—
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$

## Indizes

$\parallel$	Parallel zu den Schichten
$\perp$	Senkrecht zu den Schichten
$i, j, k$	Zählvariablen
0	Anfangs-/Referenzwert
Aut	Autoklav
B	Batterie
crit	Kritisch
eff	Effektiv
gas	Gas
GGW	Gleichgewicht
i,f	Indizes der Reaktionsfortschrittsvariablen in Literaturmodellen



kühl	Kühlung
max	Maximal
Platte	Kühlplatte
$R_i$	Reaktion $i$
RB	Randbedingung
S	Beim Sieden
SATP	Bei Standardbedingungen
tot	Total
u	Umgebung
Vent	Beim Platzen bzw. ersten Gasaustritt aus der Zelle

## Abkürzungen

ARC	Accelerating Rate Calorimetry
BMS	Batterie-Management-System
CC-CV	Constant Current - Constant Voltage
CID	Current Interrupting Device
CMC	Carboxymethylcellulose
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EC	Ethylencarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
FEC	Fluorethylencarbonat
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
FVM	Finite-Volumen-Methode
GC	Gaschromatograph
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LEDC	Lithiummethylenedicarbonat
LFP	Lithium-Eisenphosphat
MPI	Message Passing Interface
MS	Massenspektrometer

NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
ODE	Ordinary Differential Equation
PCM	Phase Change Material
PID-Regler	Proportional-Integral-Differential-Regler
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RMSE	Root-Mean-Square Error
SATP	Standard Ambient Temperature and Pressure
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SOC	State of Charge
SOH	State of Health
TCD	Thermal Conductivity Detector
VC	Vinylencarbonat
VEC	Vinylethylencarbonat

# Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Blomgren. The development and future of lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1): A5019, 2016.
- [2] J. F. Peters, M. Baumann, B. Zimmermann, J. Braun und M. Weil. The environmental impact of li-ion batteries and the role of key parameters – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67: 491–506, 2017.
- [3] J. Xu, X. Cai, S. Cai, Y. Shao, C. Hu, S. Lu und S. Ding. High-energy lithium-ion batteries: Recent progress and a promising future in applications. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 6(5): e12450, 2023.
- [4] F. Degen. Lithium-ion battery cell production in europe: Scenarios for reducing energy consumption and greenhouse gas emissions until 2030. *Journal of Industrial Ecology*, 27(3): 964–976, 2023.
- [5] F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F. F. Chesneau und D. Aurbach. Review — recent advances and remaining challenges for lithium ion battery cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1): A6220, 2016.
- [6] M. Singh, J. Kaiser und H. Hahn. Thick electrodes for high energy lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7): A1196, 2015.
- [7] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia und X. He. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Materials*, 10: 246–267, 2018.
- [8] A. Börger, J. Mertens und H. Wenzl. Thermal runaway and thermal runaway propagation in batteries: What do we talk about? *Journal of Energy Storage*, 24: 100649, 2019.
- [9] X. Feng, D. Ren, X. He und M. Ouyang. Mitigating thermal runaway of lithium-ion batteries. *Joule*, 4(4): 743–770, 2020.

- [10] T. Cai, P. Valecha, V. Tran, B. Engle, A. Stefanopoulou und J. Siegel. Detection of li-ion battery failure and venting with carbon dioxide sensors. *eTransportation*, 7: 100100, 2021.
- [11] J. Jaguemont und F. Bardé. A critical review of lithium-ion battery safety testing and standards. *Applied Thermal Engineering*, 231: 121014, 2023.
- [12] F. Pampel, S. Pischinger und M. Teuber. A systematic comparison of the packing density of battery cell-to-pack concepts at different degrees of implementation. *Results in Engineering*, 13: 100310, 2022.
- [13] S. Arora, W. Shen und A. Kapoor. Review of mechanical design and strategic placement technique of a robust battery pack for electric vehicles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60: 1319–1331, 2016.
- [14] J. Ruhland, T. Storz, F. Kößler, A. Ebel, J. Sawodny, J. Hillenbrand, P. Gönnheimer, L. Overbeck, G. Lanza, M. Hagen, J. Tübke, J. Gandert, S. Paarmann, T. Wetzel, J. Mohacsi, A. Altvater, S. Spiegel, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel, K. Nowoseltschenko, P. Müller-Welt, K. Bause, A. Albers, D. Schall, T. Grün, M. Hiller, A. Schmidt, A. Weber, L. de Biasi, H. Ehrenberg und J. Fleischer. Development of a parallel product-production co-design for an agile battery cell production system. In A.-L. Andersen, R. Andersen, T. D. Brunoe, M. S. S. Larsen, K. Nielsen, A. Napoleone und S. Kjeldgaard (Hrsg.), *Towards Sustainable Customization: Bridging Smart Products and Manufacturing Systems*, S. 96–104, Cham, 2022. Springer International Publishing.
- [15] M. N. Richard und J. R. Dahn. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. i. experimental. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(6): 2068, 1999.
- [16] M. N. Richard und J. R. Dahn. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. ii. modeling the results and predicting differential scanning calorimeter curves. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(6): 2078, 1999.
- [17] D. D. MacNeil, L. Christensen, J. Landucci, J. M. Paulsen und J. R. Dahn. An autocatalytic mechanism for the reaction of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  in electrolyte at elevated temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(3): 970, 2000.
- [18] D. D. MacNeil und J. R. Dahn. Test of reaction kinetics using both differential scanning and accelerating rate calorimetries as applied to the reaction of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  in non-aqueous electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(18): 4430–4439, 2001.

- [19] T. D. Hatchard, D. D. MacNeil, A. Basu und J. R. Dahn. Thermal model of cylindrical and prismatic lithium-ion cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(7): A755, 2001.
- [20] R. C. Shurtz, J. D. Engerer und J. C. Hewson. Predicting high-temperature decomposition of lithiated graphite: Part I. review of phenomena and a comprehensive model. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(16): A3878, 2018.
- [21] R. C. Shurtz, J. D. Engerer und J. C. Hewson. Predicting high-temperature decomposition of lithiated graphite: Part II. passivation layer evolution and the role of surface area. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(16): A3891, 2018.
- [22] D. Ren, X. Liu, X. Feng, L. Lu, M. Ouyang, J. Li und X. He. Model-based thermal runaway prediction of lithium-ion batteries from kinetics analysis of cell components. *Applied Energy*, 228: 633–644, 2018.
- [23] A. Kriston, I. Adanouj, V. Ruiz und A. Pfrang. Quantification and simulation of thermal decomposition reactions of li-ion battery materials by simultaneous thermal analysis coupled with gas analysis. *Journal of Power Sources*, 435: 226774, 2019.
- [24] R. Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer, 2013.
- [25] S. Cernak. *Numerische Untersuchungen zum Einfluss der Aktivmaterialpartikelmorphologie auf die stofflichen Transportvorgänge in Lithium-Ionen Batterien*. Dissertation, Karlsruhe, 2021.
- [26] N. Lingappan, W. Lee, S. Passerini und M. Pecht. A comprehensive review of separator membranes in lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 187: 113726, 2023.
- [27] R. Schröder, M. Aydemir und G. Seliger. Comparatively assessing different shapes of lithium-ion battery cells. *Procedia Manufacturing*, 8: 104–111, 2017. 14th Global Conference on Sustainable Manufacturing, GCSM 3-5 October 2016, Stellenbosch, South Africa.
- [28] M. Singh, J. Kaiser und H. Hahn. A systematic study of thick electrodes for high energy lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782: 245–249, 2016.
- [29] L. Almar, J. Joos, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. Microstructural feature analysis of commercial li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography. *Journal of Power Sources*, 427: 1–14, 2019.

- [30] C. Heubner, A. Nickol, J. Seeba, S. Reuber, N. Junker, M. Wolter, M. Schneider und A. Michaelis. Understanding thickness and porosity effects on the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ -based cathodes for high energy li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 419: 119–126, 2019.
- [31] M. J. Lain, J. Brandon und E. Kendrick. Design strategies for high power vs. high energy lithium ion cells. *Batteries*, 5(4), 2019.
- [32] S. Yu, S. Kim, T. Y. Kim, J. H. Nam und W. I. Cho. Transportation properties in nanosized  $\text{LiFePO}_4$  positive electrodes and their effects on the cell performance. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43: 253–262, 2013.
- [33] J. Li, J. Fleetwood, W. B. Hawley und W. Kays. From materials to cell: State-of-the-art and prospective technologies for lithium-ion battery electrode processing. *Chemical Reviews*, 122(1): 903–956, 2022.
- [34] M. Ender, J. Joos, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography. *Journal of Power Sources*, 269: 912–919, 2014.
- [35] J. Kasnatscheew, T. Placke, B. Streipert, S. Rothermel, R. Wagner, P. Meister, I. C. Laskovic und M. Winter. A tutorial into practical capacity and mass balancing of lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(12): A2479, 2017.
- [36] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee und G. Yushin. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18(5): 252–264, 2015.
- [37] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob und D. Aurbach. A review of advanced and practical lithium battery materials. *J. Mater. Chem.*, 21: 9938–9954, 2011.
- [38] J. Garche und K. Brandt. *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications: Li-Battery Safety*. Elsevier, 2018.
- [39] G.-N. Zhu, Y.-G. Wang und Y.-Y. Xia. Ti-based compounds as anode materials for li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 5: 6652–6667, 2012.
- [40] M. Ko, P. Oh, S. Chae, W. Cho und J. Cho. Considering critical factors of li-rich cathode and si anode materials for practical li-ion cell applications. *Small*, 11(33): 4058–4073, 2015.
- [41] P. Nzereogu, A. Omah, F. Ezema, E. Iwuoha und A. Nwanya. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances*, 9: 100233, 2022.

- 
- [42] S. Chae, S.-H. Choi, N. Kim, J. Sung und J. Cho. Integration of graphite and silicon anodes for the commercialization of high-energy lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(1): 110–135, 2020.
- [43] Z. Tong, B. Bazri, S.-F. Hu und R.-S. Liu. Interfacial chemistry in anode-free batteries: challenges and strategies. *J. Mater. Chem. A*, 9: 7396–7406, 2021.
- [44] S. Nanda, A. Gupta und A. Manthiram. Anode-free full cells: A pathway to high-energy density lithium-metal batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(2): 2000804, 2021.
- [45] P. Zhao, J. Pan, D. Zhang, Y. Tang, Z. Tai, Y. Liu, H. Gao und F. Huang. Designs of anode-free lithium-ion batteries. *Batteries*, 9(7), 2023.
- [46] A. Chakraborty, S. Kunnikuruvan, S. Kumar, B. Markovsky, D. Aurbach, M. Dixit und D. T. Major. Layered cathode materials for lithium-ion batteries: Review of computational studies on  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ . *Chemistry of Materials*, 32(3): 915–952, 2020.
- [47] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon und Y.-K. Sun. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x=1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 233: 121–130, 2013.
- [48] Z. Chen, W. Zhang und Z. Yang. A review on cathode materials for advanced lithium ion batteries: microstructure designs and performance regulations. *Nanotechnology*, 31(1): 012001, 2019.
- [49] N. Lingappan, L. Kong und M. Pecht. The significance of aqueous binders in lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 147: 111227, 2021.
- [50] P. Zhu, D. Gastol, J. Marshall, R. Sommerville, V. Goodship und E. Kendrick. A review of current collectors for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 485: 229321, 2021.
- [51] S. Luiso und P. Fedkiw. Lithium-ion battery separators: Recent developments and state of art. *Current Opinion in Electrochemistry*, 20: 99–107, 2020. Innovative Methods in Electrochemistry, Electrochemical Engineering.
- [52] K. Xu. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 104(10): 4303–4418, 2004.
- [53] K. Xu. Electrolytes and interphases in li-ion batteries and beyond. *Chemical Reviews*, 114(23): 11503–11618, 2014.

- [54] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi und Y. Qi. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *NPJ Computational materials*, 4(1): 15, 2018.
- [55] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure und D. L. Wood. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon*, 105: 52–76, 2016.
- [56] S.-P. Kim, A. C. van Duin und V. B. Shenoy. Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in li-ion batteries: A molecular dynamics study. *Journal of Power Sources*, 196(20): 8590–8597, 2011.
- [57] C. Forestier, S. Grugeon, C. Davoisne, A. Lecocq, G. Marlair, M. Armand, L. Sannier und S. Laruelle. Graphite electrode thermal behavior and solid electrolyte interphase investigations: Role of state-of-the-art binders, carbonate additives and lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt. *Journal of Power Sources*, 330: 186–194, 2016.
- [58] R. W. Schmitz, P. Murmann, R. Schmitz, R. Müller, L. Krämer, J. Kasnatscheew, P. Isken, P. Niehoff, S. Nowak, G.-V. Rösenthaller, N. Ignatiev, P. Sartori, S. Passerini, M. Kunze, A. Lex-Balducci, C. Schreiner, I. Cekic-Laskovic und M. Winter. Investigations on novel electrolytes, solvents and SEI additives for use in lithium-ion batteries: Systematic electrochemical characterization and detailed analysis by spectroscopic methods. *Progress in Solid State Chemistry*, 42(4): 65–84, 2014. Functional materials and analytics for high performance lithium ion batteries.
- [59] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt und U. Heider. On the use of vinylene carbonate (vc) as an additive to electrolyte solutions for li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 47(9): 1423–1439, 2002.
- [60] Y. Wang, S. Nakamura, K. Tasaki und P. B. Balbuena. Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: how does vinylene carbonate play its role as an electrolyte additive? *Journal of the American Chemical Society*, 124(16): 4408–4421, 2002.
- [61] S. Koch, A. Fill und K. P. Birke. Comprehensive gas analysis on large scale automotive lithium-ion cells in thermal runaway. *Journal of Power Sources*, 398: 106–112, 2018.
- [62] A. W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltse, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler und V. Hacker. Thermal-runaway experiments on consumer li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes. *Rsc Advances*, 4(7): 3633–3642, 2014.



- 
- [63] L. Yuan, T. Dubaniewicz, I. Zlochower, R. Thomas und N. Rayyan. Experimental study on thermal runaway and vented gases of lithium-ion cells. *Process Safety and Environmental Protection*, 144: 186–192, 2020.
- [64] F. Larsson, S. Bertilsson, M. Furlani, I. Albinsson und B.-E. Mellander. Gas explosions and thermal runaways during external heating abuse of commercial lithium-ion graphite-LiCoO<sub>2</sub> cells at different levels of ageing. *Journal of Power Sources*, 373: 220–231, 2018.
- [65] F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist und B.-E. Mellander. Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires. *Scientific Reports*, 7(1): 10018, 2017.
- [66] C. Forestier, A. Lecocq, A. Zantman, S. Grugeon, L. Sannier, G. Marlair und S. Laruelle. Study of the role of LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>/graphite li-ion pouch cells confinement, electrolyte composition and separator coating on thermal runaway and off-gas toxicity. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(9): 090513, 2020.
- [67] P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle und G. Marlair. Investigation on the fire-induced hazards of li-ion battery cells by fire calorimetry. *Energy Environ. Sci.*, 5: 5271–5280, 2012.
- [68] A. Lecocq, G. G. Eshetu, S. Grugeon, N. Martin, S. Laruelle und G. Marlair. Scenario-based prediction of li-ion batteries fire-induced toxicity. *Journal of Power Sources*, 316: 197–206, 2016.
- [69] A. W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler und V. Hacker. Thermal runaway of commercial 18650 li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge. *RSC Adv.*, 5: 57171–57186, 2015.
- [70] D. A. Torelli, N. Faenza, P. Johns, S. Lawton und J. Frake. Evaluation of fire spread and suppression techniques in micro-mobility battery packs. *ECS Advances*, 3(1): 010501, 2024.
- [71] X. Lai, J. Yao, C. Jin, X. Feng, H. Wang, C. Xu und Y. Zheng. A review of lithium-ion battery failure hazards: Test standards, accident analysis, and safety suggestions. *Batteries*, 8(11), 2022.
- [72] R. Bubbico, V. Greco und C. Menale. Hazardous scenarios identification for li-ion secondary batteries. *Safety Science*, 108: 72–88, 2018.
- [73] H. Maleki und J. N. Howard. Internal short circuit in li-ion cells. *Journal of Power Sources*, 191(2): 568–574, 2009.

- [74] Y. Yang, R. Wang, Z. Shen, Q. Yu, R. Xiong und W. Shen. Towards a safer lithium-ion batteries: A critical review on cause, characteristics, warning and disposal strategy for thermal runaway. *Advances in Applied Energy*, 11: 100146, 2023.
- [75] X. Feng, M. Fang, X. He, M. Ouyang, L. Lu, H. Wang und M. Zhang. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry. *Journal of Power Sources*, 255: 294–301, 2014.
- [76] N. Dietz Rago, J. Bareño, J. Li, Z. Du, D. L. Wood, L. A. Steele, J. Lamb, S. Spangler, C. Grosso, K. Fenton und I. Bloom. Effect of overcharge on  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2/\text{graphite}$  lithium ion cells with poly(vinylidene fluoride) binder. I - microstructural changes in the anode. *Journal of Power Sources*, 385: 148–155, 2018.
- [77] Y. Zeng, K. Wu, D. Wang, Z. Wang und L. Chen. Overcharge investigation of lithium-ion polymer batteries. *Journal of Power Sources*, 160(2): 1302–1307, 2006. Special issue including selected papers presented at the International Workshop on Molten Carbonate Fuel Cells and Related Science and Technology 2005 together with regular papers.
- [78] C.-K. Lin, Y. Ren, K. Amine, Y. Qin und Z. Chen. In situ high-energy X-ray diffraction to study overcharge abuse of 18650-size lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 230: 32–37, 2013.
- [79] R. Guo, L. Lu, M. Ouyang und X. Feng. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries. *Scientific reports*, 6(1): 30248, 2016.
- [80] C. Essl, A. W. Golubkov und A. Fuchs. Comparing different thermal runaway triggers for two automotive lithium-ion battery cell types. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(13): 130542, 2020.
- [81] B. S. Parimalam, A. D. MacIntosh, R. Kadam und B. L. Lucht. Decomposition reactions of anode solid electrolyte interphase (SEI) components with  $\text{LiPF}_6$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(41): 22733–22738, 2017.
- [82] J. Wu, S. Weng, X. Zhang, W. Sun, W. Wu, Q. Wang, X. Yu, L. Chen, Z. Wang und X. Wang. In situ detecting thermal stability of solid electrolyte interphase (SEI). *Small*, 19(25): 2208239, 2023.
- [83] F. Baakes, M. Lütke, M. Gerasimov, V. Laue, F. Röder, P. Balbuena und U. Krewer. Unveiling the interaction of reactions and phase transition during thermal abuse of li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 522: 230881, 2022.

- [84] D. Abraham, E. Roth, R. Kostecki, K. McCarthy, S. MacLaren und D. Dougherty. Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 161(1): 648–657, 2006.
- [85] O. Haik, S. Ganin, G. Gershtinsky, E. Zinigrad, B. Markovsky, D. Aurbach und I. Halalay. On the thermal behavior of lithium intercalated graphites. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(8): A913, 2011.
- [86] W. Li und B. L. Lucht. Inhibition of the detrimental effects of water impurities in lithium-ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(4): A115, 2007.
- [87] J. C. Hewson, H. Zhou, M. Parmananda, R. C. Shurtz und P. P. Mukherjee. From material properties to multiscale modeling to improve lithium-ion energy storage safety. *MRS Bulletin*, 46(5): 402–409, 2021.
- [88] J.-i. Yamaki, H. Takatsuji, T. Kawamura und M. Egashira. Thermal stability of graphite anode with electrolyte in lithium-ion cells. *Solid State Ionics*, 148(3-4): 241–245, 2002.
- [89] Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue und P. B. Balbuena. Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: reduction mechanisms of ethylene carbonate. *Journal of the American Chemical Society*, 123(47): 11708–11718, 2001.
- [90] Y.-X. Lin, Z. Liu, K. Leung, L.-Q. Chen, P. Lu und Y. Qi. Connecting the irreversible capacity loss in li-ion batteries with the electronic insulating properties of solid electrolyte interphase (SEI) components. *Journal of Power Sources*, 309: 221–230, 2016.
- [91] M. Zhou, L. Zhao, S. Okada und J. Yamaki. Quantitative studies on the influence of  $\text{LiPF}_6$  on the thermal stability of graphite with electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(1): A44, 2011.
- [92] Y.-S. Park und S.-M. Lee. Effects of particle size on the thermal stability of lithiated graphite anode. *Electrochimica Acta*, 54(12): 3339–3343, 2009.
- [93] C. E. L. Foss, A. M. Svensson, S. Sunde und F. Vullum-Bruer. Edge/basal/defect ratios in graphite and their influence on the thermal stability of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 317: 177–183, 2016.
- [94] R. C. Shurtz. A thermodynamic reassessment of lithium-ion battery cathode calorimetry. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(14): 140544, 2020.

- [95] A. Manthiram. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature communications*, 11(1): 1550, 2020.
- [96] R. C. Shurtz und J. C. Hewson. Review—materials science predictions of thermal runaway in layered metal-oxide cathodes: A review of thermodynamics. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(9): 090543, 2020.
- [97] S.-M. Bak, E. Hu, Y. Zhou, X. Yu, S. D. Senanayake, S.-J. Cho, K.-B. Kim, K. Y. Chung, X.-Q. Yang und K.-W. Nam. Structural changes and thermal stability of charged  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(24): 22594–22601, 2014.
- [98] L. Ma, M. Nie, J. Xia und J. Dahn. A systematic study on the reactivity of different grades of charged  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$  with electrolyte at elevated temperatures using accelerating rate calorimetry. *Journal of Power Sources*, 327: 145–150, 2016.
- [99] S.-M. Bak, K.-W. Nam, W. Chang, X. Yu, E. Hu, S. Hwang, E. A. Stach, K.-B. Kim, K. Y. Chung und X.-Q. Yang. Correlating structural changes and gas evolution during the thermal decomposition of charged  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode materials. *Chemistry of Materials*, 25(3): 337–351, 2013.
- [100] H. Joachin, T. D. Kaun, K. Zaghib und J. Prakash. Electrochemical and thermal studies of carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(6): A401, 2009.
- [101] Q. Wang, B. Mao, S. I. Stoliarov und J. Sun. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 73: 95–131, 2019.
- [102] Y. Yu, J. Wang, P. Zhang und J. Zhao. A detailed thermal study of usual  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 12: 37–44, 2017.
- [103] P. Röder, N. Baba, K. Friedrich und H.-D. Wiemhöfer. Impact of delithiated  $\text{Li}_0\text{FePO}_4$  on the decomposition of  $\text{LiPF}_6$ -based electrolyte studied by accelerating rate calorimetry. *Journal of Power Sources*, 236: 151–157, 2013.
- [104] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr und K. Kinoshita. Chemical reactivity of  $\text{PF}_5$  and  $\text{LiPF}_6$  in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(4): A42, 2001.

- [105] C. Schultz, S. Vedder, B. Streipert, M. Winter und S. Nowak. Quantitative investigation of the decomposition of organic lithium ion battery electrolytes with LC-MS/MS. *RSC advances*, 7(45): 27853–27862, 2017.
- [106] J. Lamb, C. J. Orendorff, E. P. Roth und J. Langendorf. Studies on the thermal breakdown of common li-ion battery electrolyte components. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(10): A2131, 2015.
- [107] H. Zhou, M. Parmananda, K. R. Crompton, M. P. Hladky, M. A. Dann, J. K. Ostaneck und P. P. Mukherjee. Effect of electrode crosstalk on heat release in lithium-ion batteries under thermal abuse scenarios. *Energy Storage Materials*, 44: 326–341, 2022.
- [108] A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A. Gozdz, G. Amatucci und J.-M. Tarascon. Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(2): 472 – 477, 1998.
- [109] E. Roth, D. Doughty und J. Franklin. Dsc investigation of exothermic reactions occurring at elevated temperatures in lithium-ion anodes containing pvdf-based binders. *Journal of Power Sources*, 134(2): 222–234, 2004.
- [110] UNECE Draft global technical regulation on electric vehicle safety. <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2017/wp29grsp/ECE-TRANS-WP29-GRSP-2017-02e.docx>. . Accessed: 2024-09-20.
- [111] F. Larsson, J. Anderson, P. Andersson und B.-E. Mellander. Thermal modelling of cell-to-cell fire propagation and cascading thermal runaway failure effects for lithium-ion battery cells and modules using fire walls. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(14): A2854, 2016.
- [112] J. Lamb, C. J. Orendorff, L. A. M. Steele und S. W. Spangler. Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 283: 517–523, 2015.
- [113] D. Mishra, K. Shah und A. Jain. Investigation of the impact of flow of vented gas on propagation of thermal runaway in a li-ion battery pack. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(6): 060555, 2021.
- [114] J. T. Kim, J. Y. Choi, S. Kang, N. G. Han und D. K. Kim. Development of thermal runaway propagation model considering vent gas combustion for electric vehicles. *Journal of Energy Storage*, 60: 106535, 2023.
- [115] C. F. Lopez, J. A. Jeevarajan und P. P. Mukherjee. Experimental analysis of thermal runaway and propagation in lithium-ion battery modules. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(9): A1905, 2015.

- [116] L. Zhang, Y. Chen, H. Ge, A. Jain und P. Zhao. Radiation-induced thermal runaway propagation in a cylindrical li-ion battery pack: Non-monotonicity, chemical kinetics, and geometric considerations. *Applied Sciences*, 13(14): 8229, 2023.
- [117] R. Srinivasan, M. E. Thomas, M. B. Airola, B. G. Carkhuff, L. J. Frizzell-Makowski, H. Alkandry, J. G. Reuster, H. N. Oguz, P. W. Green, J. L. Favors, L. J. Currano und P. A. Demirev. Preventing cell-to-cell propagation of thermal runaway in lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(2): 020559, 2020.
- [118] X. Feng, J. Sun, M. Ouyang, F. Wang, X. He, L. Lu und H. Peng. Characterization of penetration induced thermal runaway propagation process within a large format lithium ion battery module. *Journal of Power Sources*, 275: 261–273, 2015.
- [119] S. Gao, X. Feng, L. Lu, N. Kamyab, J. Du, P. Coman, R. E. White und M. Ouyang. An experimental and analytical study of thermal runaway propagation in a large format lithium ion battery module with NCM pouch-cells in parallel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 135: 93–103, 2019.
- [120] United Nations. Recommendations on the transport of dangerous goods – manual of tests and criteria, 7th revised edition, 2019.
- [121] P. Jindal und J. Bhattacharya. Understanding the thermal runaway behavior of li-ion batteries through experimental techniques. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(10): A2165, 2019.
- [122] P. Röder, N. Baba und H.-D. Wiemhöfer. A detailed thermal study of a  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based lithium ion cell by accelerating rate and differential scanning calorimetry. *Journal of Power Sources*, 248: 978–987, 2014.
- [123] K. Mukai, T. Inoue und M. Hasegawa. Rationalizing thermal reactions of  $\text{C}_6\text{Li}_x$  negative electrode with nonaqueous electrolyte. *Journal of Power Sources*, 366: 185–192, 2017.
- [124] B. Lei, W. Zhao, C. Ziebert, N. Uhlmann, M. Rohde und H. J. Seifert. Experimental analysis of thermal runaway in 18650 cylindrical li-ion cells using an accelerating rate calorimeter. *Batteries*, 3(2): 14, 2017.
- [125] S. Zheng, L. Wang, X. Feng und X. He. Probing the heat sources during thermal runaway process by thermal analysis of different battery chemistries. *Journal of Power Sources*, 378: 527–536, 2018.
- [126] B. Mao, H. Chen, Z. Cui, T. Wu und Q. Wang. Failure mechanism of the lithium ion battery during nail penetration. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 122: 1103–1115, 2018.

- 
- [127] S. Hoelle, S. Scharner, S. Asanin und O. Hinrichsen. Analysis on thermal runaway behavior of prismatic lithium-ion batteries with autoclave calorimetry. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(12): 120515, 2021.
- [128] A. W. Golubkov, R. Planteu, P. Krohn, B. Rasch, B. Brunnsteiner, A. Thaler und V. Hacker. Thermal runaway of large automotive li-ion batteries. *RSC Adv.*, 8: 40172–40186, 2018.
- [129] J. K. Ostanek, W. Li, P. P. Mukherjee, K. Crompton und C. Hacker. Simulating onset and evolution of thermal runaway in li-ion cells using a coupled thermal and venting model. *Applied Energy*, 268: 114972, 2020.
- [130] D. P. Finegan, M. Scheel, J. B. Robinson, B. Tjaden, M. Di Michiel, G. Hinds, D. J. L. Brett und P. R. Shearing. Investigating lithium-ion battery materials during overcharge-induced thermal runaway: an operando and multi-scale x-ray ct study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18: 30912–30919, 2016.
- [131] D. P. Finegan, M. Scheel, J. B. Robinson, B. Tjaden, I. Hunt, T. J. Mason, J. Millichamp, M. Di Michiel, G. J. Offer, G. Hinds, D. J. L. Brett und P. R. Shearing. In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway. *Nature communications*, 6: 6924, 2015.
- [132] G. Zhong, B. Mao, C. Wang, L. Jiang, K. Xu, J. Sun und Q. Wang. Thermal runaway and fire behavior investigation of lithium ion batteries using modified cone calorimeter. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135: 2879–2889, 2019.
- [133] P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lorén und F. Larsson. *Investigation of fire emissions from Li-ion batteries*. SP Technical Research Institute of Sweden: Borås,, 2013.
- [134] X. Feng, X. He, M. Ouyang, L. Lu, P. Wu, C. Kulp und S. Prasser. Thermal runaway propagation model for designing a safer battery pack with 25 Ah  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  large format lithium ion battery. *Applied Energy*, 154: 74–91, 2015.
- [135] L. Torres-Castro, A. Kurzawski, J. Hewson und J. Lamb. Passive mitigation of cascading propagation in multi-cell lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(9): 090515, 2020.
- [136] C. Yuan, Q. Wang, Y. Wang und Y. Zhao. Inhibition effect of different interstitial materials on thermal runaway propagation in the cylindrical lithium-ion battery module. *Applied Thermal Engineering*, 153: 39–50, 2019.
- [137] D. Becher, M. Bauer, H. Döring, O. Böse, B. Friess und M. A. Danzer. Preventing thermal propagation in battery packs using enthalpy supported thermal barriers. *Journal of Energy Storage*, 42: 103057, 2021.

- [138] H. Fu, J. Wang, L. Li, J. Gong und X. Wang. Numerical study of mini-channel liquid cooling for suppressing thermal runaway propagation in a lithium-ion battery pack. *Applied Thermal Engineering*, 234: 121349, 2023.
- [139] P. Christensen, Z. Milojevic, M. Wise, M. Ahmeid, P. Attidekou, W. Mrozik, N. Dickmann, F. Restuccia, S. Lambert und P. Das. Thermal and mechanical abuse of electric vehicle pouch cell modules. *Applied Thermal Engineering*, 189: 116623, 2021.
- [140] S. Gao, L. Lu, M. Ouyang, Y. Duan, X. Zhu, C. Xu, B. Ng, N. Kamyab, R. E. White und P. T. Coman. Experimental study on module-to-module thermal runaway-propagation in a battery pack. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(10): A2065, 2019.
- [141] T. D. Hatchard, D. D. MacNeil, D. A. Stevens, L. Christensen und J. R. Dahn. Importance of heat transfer by radiation in li-ion batteries during thermal abuse. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(7): 305, 2000.
- [142] G.-H. Kim, A. Pesaran und R. Spotnitz. A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 170(2): 476–489, 2007.
- [143] E. Kwak, J.-h. Kim, S. H. Hong und K.-Y. Oh. Detailed modeling investigation of thermal runaway pathways of a lithium iron phosphate battery. *International Journal of Energy Research*, 46(2): 1146–1167, 2022.
- [144] P. T. Coman, S. Rayman und R. E. White. A lumped model of venting during thermal runaway in a cylindrical lithium cobalt oxide lithium-ion cell. *Journal of Power Sources*, 307: 56–62, 2016.
- [145] H. Kondo, N. Baba, Y. Makimura, Y. Itou und T. Kobayashi. Model validation and simulation study on the thermal abuse behavior of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -based batteries. *Journal of Power Sources*, 448: 227464, 2020.
- [146] S. Abada, M. Petit, A. Lecocq, G. Marlair, V. Sauvant-Moynot und F. Huet. Combined experimental and modeling approaches of the thermal runaway of fresh and aged lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 399: 264–273, 2018.
- [147] H. Wang, A. Tang und K. Huang. Oxygen evolution in overcharged  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  electrode and its thermal analysis kinetics. *Chinese Journal of Chemistry*, 29(8): 1583–1588, 2011.
- [148] X. Feng, L. Lu, M. Ouyang, J. Li und X. He. A 3D thermal runaway propagation model for a large format lithium ion battery module. *Energy*, 115: 194–208, 2016.



- [149] P. T. Coman, E. C. Darcy und R. E. White. Simplified thermal runaway model for assisting the design of a novel safe li-ion battery pack. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(4): 040516, 2022.
- [150] R. M. Spotnitz, J. Weaver, G. Yeduvaka, D. Doughty und E. Roth. Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs. *Journal of Power Sources*, 163(2): 1080–1086, 2007.
- [151] S. Goutam, A. Nikolian, J. Jaguemont, J. Smekens, N. Omar, P. Van Dan Bossche und J. Van Mierlo. Three-dimensional electro-thermal model of li-ion pouch cell: Analysis and comparison of cell design factors and model assumptions. *Applied Thermal Engineering*, 126: 796–808, 2017.
- [152] P. Taheri, M. Yazdanpour und M. Bahrami. Transient three-dimensional thermal model for batteries with thin electrodes. *Journal of Power Sources*, 243: 280–289, 2013.
- [153] P. T. Coman, S. Mátéfi-Tempfli, C. T. Veje und R. E. White. Modeling vaporization, gas generation and venting in li-ion battery cells with a dimethyl carbonate electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(9): A1858, 2017.
- [154] G. Wang, D. Kong, P. Ping, X. He, H. Lv, H. Zhao und W. Hong. Modeling venting behavior of lithium-ion batteries during thermal runaway propagation by coupling cfd and thermal resistance network. *Applied Energy*, 334: 120660, 2023.
- [155] R. Fan, Z. Wang, Y. Lu, C. Lin und W. Guo. Numerical analysis on the combustion characteristic of lithium-ion battery vent gases and the suppression effect. *Fuel*, 330: 125450, 2022.
- [156] J. Kim, A. Mallarapu, D. P. Finegan und S. Santhanagopalan. Modeling cell venting and gas-phase reactions in 18650 lithium ion batteries during thermal runaway. *Journal of Power Sources*, 489: 229496, 2021.
- [157] W. Zhao, G. Luo und C.-Y. Wang. Modeling internal shorting process in large-format li-ion cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7): A1352, 2015.
- [158] R. Zhao, J. Liu und J. Gu. Simulation and experimental study on lithium ion battery short circuit. *Applied Energy*, 173: 29–39, 2016.
- [159] C. Zhang, S. Santhanagopalan, M. A. Sprague und A. A. Pesaran. Coupled mechanical-electrical-thermal modeling for short-circuit prediction in a lithium-ion cell under mechanical abuse. *Journal of Power Sources*, 290: 102–113, 2015.

- [160] H. Löbberding, S. Wessel, C. Offermanns, M. Kehrler, J. Rother, H. Heimes und A. Kampker. From cell to battery system in BEVs: Analysis of system packing efficiency and cell types. *World Electric Vehicle Journal*, 11(4), 2020.
- [161] H. A. Gabbar, A. M. Othman und M. R. Abdussami. Review of battery management systems (BMS) development and industrial standards. *Technologies*, 9(2), 2021.
- [162] J. Warner. *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design*. Elsevier, 2015.
- [163] Y. H. Choi, H. K. Lim, J. H. Seo, W. J. Shin, J. H. Choi und J. H. Park. Development of standardized battery pack for next-generation phev in considering the effect of external pressure on lithium-ion pouch cells. *SAE International Journal of Alternative Powertrains*, 7(3): 195–206, 2018.
- [164] J. Cannarella und C. B. Arnold. Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells. *Journal of Power Sources*, 245: 745–751, 2014.
- [165] A. Barai, R. Tangirala, K. Uddin, J. Chevalier, Y. Guo, A. McGordon und P. Jennings. The effect of external compressive loads on the cycle lifetime of lithium-ion pouch cells. *Journal of Energy Storage*, 13: 211–219, 2017.
- [166] Sithick Basha, Abubakker, Chalumuru, Madhu und Sasikumar, K. A study of compression pad, its selection and optimization process for the lithium-ion cell module. In *WCX SAE World Congress Experience*. SAE International, 2024.
- [167] Q. Wang, B. Jiang, B. Li und Y. Yan. A critical review of thermal management models and solutions of lithium-ion batteries for the development of pure electric vehicles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 64: 106–128, 2016.
- [168] D. Werner, S. Paarmann, A. Wiebelt und T. Wetzel. Inhomogeneous temperature distribution affecting the cyclic aging of li-ion cells. part I: Experimental investigation. *Batteries*, 6(1): 13, 2020.
- [169] D. Werner, S. Paarmann, A. Wiebelt und T. Wetzel. Inhomogeneous temperature distribution affecting the cyclic aging of li-ion cells. part II: Analysis and correlation. *Batteries*, 6(1): 12, 2020.
- [170] D. Chen, J. Jiang, G.-H. Kim, C. Yang und A. Pesaran. Comparison of different cooling methods for lithium ion battery cells. *Applied Thermal Engineering*, 94: 846–854, 2016.
- [171] M. Shahjalal, T. Shams, M. E. Islam, W. Alam, M. Modak, S. B. Hossain, V. Ramadesigan, M. R. Ahmed, H. Ahmed und A. Iqbal. A review of thermal management

- for li-ion batteries: Prospects, challenges, and issues. *Journal of Energy Storage*, 39: 102518, 2021.
- [172] S. Xin, C. Wang und H. Xi. Thermal management scheme and optimization of cylindrical lithium-ion battery pack based on air cooling and liquid cooling. *Applied Thermal Engineering*, 224: 120100, 2023.
- [173] K. Yeow, H. Teng, M. Thelliez und E. Tan. Comparative study on thermal behavior of lithium-ion battery systems with indirect air cooling and indirect liquid cooling. In *International Symposium on Flexible Automation*, volume 45110, S. 585–591. American Society of Mechanical Engineers, 2012.
- [174] C. Roe, X. Feng, G. White, R. Li, H. Wang, X. Rui, C. Li, F. Zhang, V. Null, M. Parkes, Y. Patel, Y. Wang, H. Wang, M. Ouyang, G. Offer und B. Wu. Immersion cooling for lithium-ion batteries – a review. *Journal of Power Sources*, 525: 231094, 2022.
- [175] M. Suresh Patil, J.-H. Seo und M.-Y. Lee. A novel dielectric fluid immersion cooling technology for li-ion battery thermal management. *Energy Conversion and Management*, 229: 113715, 2021.
- [176] M. M. Amer, M. A. Shouman, M. S. Salem, A. M. Kannan und A. M. Hamed. Advances in thermal management systems for li-ion batteries: A review. *Thermal Science and Engineering Progress*, 53: 102714, 2024.
- [177] I. A. Hunt, Y. Zhao, Y. Patel und G. J. Offer. Surface cooling causes accelerated degradation compared to tab cooling for lithium-ion pouch cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(9): A1846, 2016.
- [178] Y. Deng, C. Feng, J. E, H. Zhu, J. Chen, M. Wen und H. Yin. Effects of different coolants and cooling strategies on the cooling performance of the power lithium ion battery system: A review. *Applied Thermal Engineering*, 142: 10–29, 2018.
- [179] S. Chavan, B. Venkateswarlu, R. Prabakaran, M. Salman, S. W. Joo, G. S. Choi und S. C. Kim. Thermal runaway and mitigation strategies for electric vehicle lithium-ion batteries using battery cooling approach: A review of the current status and challenges. *Journal of Energy Storage*, 72: 108569, 2023.
- [180] P. V. Chombo und Y. Laoonual. A review of safety strategies of a li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 478: 228649, 2020.
- [181] P. Nambisan, M. H., P. Ravadi, H. P. Reddy, B. G.M., M. A. Kulkarni und S. Sundaram. Characterization of commercial thermal barrier materials to prevent thermal

- runaway propagation in large format lithium-ion cells. *Journal of Energy Storage*, 74: 109414, 2023.
- [182] C. Yang, N. Sunderlin, W. Wang, C. Churchill und M. Keyser. Compressible battery foams to prevent cascading thermal runaway in li-ion pouch batteries. *Journal of Power Sources*, 541: 231666, 2022.
- [183] D. Ren, X. Feng, L. Liu, H. Hsu, L. Lu, L. Wang, X. He und M. Ouyang. Investigating the relationship between internal short circuit and thermal runaway of lithium-ion batteries under thermal abuse condition. *Energy Storage Materials*, 34: 563–573, 2021.
- [184] M. Gerasimov, F. A. Soto, J. Wagner, F. Baakes, N. Guo, F. Ospina-Acevedo, F. Röder, P. B. Balbuena und U. Krewer. Species distribution during solid electrolyte interphase formation on lithium using MD/DFT-parameterized kinetic monte carlo simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(10): 4872–4886, 2023.
- [185] H. Ibach. *Physics of surfaces and interfaces*, volume 12. Springer, 2006.
- [186] B. S. R. J, M. Loganathan und M. S. Shantha. A review of the water gas shift reaction kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1), 2010.
- [187] M. M. Ghahremanpour, P. J. Van Maaren, J. C. Ditz, R. Lindh und D. Van der Spoel. Large-scale calculations of gas phase thermochemistry: Enthalpy of formation, standard entropy, and heat capacity. *The Journal of Chemical Physics*, 145(11): 114305, 2016.
- [188] K. Gavritchev, G. Sharpataya, A. Smagin, E. Malyi und V. Matyukha. Calorimetric study of thermal decomposition of lithium hexafluorophosphate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73: 71–83, 2003.
- [189] G. K. Johnson, R. T. Grow und W. N. Hubbard. The enthalpy of formation of lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 7(8): 781–786, 1975.
- [190] Nist chemistry webbook database. <https://webbook.nist.gov/cgi/>. Accessed: 2022-06-25.
- [191] K. S. Kshetrimayum, Y.-G. Yoon, H.-R. Gye und C.-J. Lee. Preventing heat propagation and thermal runaway in electric vehicle battery modules using integrated pcm and micro-channel plate cooling system. *Applied Thermal Engineering*, 159: 113797, 2019.

- [192] Y.-H. Chen, C.-W. Wang, X. Zhang und A. Sastry. Porous cathode optimization for lithium cells: Ionic and electronic conductivity, capacity, and selection of materials. *Journal of Power Sources*, 195(9): 2851–2862, 2010.
- [193] A. Loges, S. Herberger, P. Seegert und T. Wetzel. A study on specific heat capacities of li-ion cell components and their influence on thermal management. *Journal of Power Sources*, 336: 341–350, 2016.
- [194] Z. Huang, H. Wang, T. Yang, W. Tian, T. Dong und J. Wu. Simulation of thermal behavior evolution in lithium-ion pouch cells using a coupled reaction-thermal-expansion model. *Applied Thermal Engineering*, 217: 119255, 2022.
- [195] CEN (2006) Guidance on Inerting for the Prevention of Explosions. CEN/TR 15281:2006. European Comitee for Standardization, Brussels.
- [196] A. Smith, P. Stüble, L. Leuthner, A. Hofmann, F. Jeschull und L. Mereacre. Potential and limitations of research battery cell types for electrochemical data acquisition. *Batteries & Supercaps*, 6(6): e202300080, 2023.
- [197] X. Yang, H. Wang, M. Li, Y. Li, C. Li, Y. Zhang, S. Chen, H. Shen, F. Qian, X. Feng und M. Ouyang. Experimental study on thermal runaway behavior of lithium-ion battery and analysis of combustible limit of gas production. *Batteries*, 8(11), 2022.
- [198] Z. Huang, T. Shen, K. Jin, J. Sun und Q. Wang. Heating power effect on the thermal runaway characteristics of large-format lithium ion battery with  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as cathode. *Energy*, 239: 121885, 2022.
- [199] S. Ohneseit, P. Finster, C. Floras, N. Lubenau, N. Uhlmann, H. J. Seifert und C. Ziebert. Thermal and mechanical safety assessment of type 21700 lithium-ion batteries with NMC, NCA and LFP cathodes—investigation of cell abuse by means of accelerating rate calorimetry (ARC). *Batteries*, 9(5): 237, 2023.
- [200] X. Rui, X. Feng, H. Wang, H. Yang, Y. Zhang, M. Wan, Y. Wei und M. Ouyang. Synergistic effect of insulation and liquid cooling on mitigating the thermal runaway propagation in lithium-ion battery module. *Applied Thermal Engineering*, 199: 117521, 2021.





