



Sascha Koch (Autor)

Auswirkungen der Selbstentzündung von Lithium-Ionen-Zellen auf die Gesamtbatterie

Herausgeber: Prof. Dr. Kai Peter Birke

— ENERGIE & NACHHALTIGKEIT —

Sascha Koch

Auswirkungen der Selbstentzündung von Lithium-Ionen-Zellen auf die Gesamtbatterie

Elektrische
Energiespeichersysteme



Nachhaltige
CO₂-Kreisläufe



Elektromobilität &
Batterietechnologie



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8161>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



Verwendung von Anglizismen

Die nachfolgenden Kapitel nutzen einige Fachbegriffe aus dem englischsprachigen Raum. Diese sind im Fachgebiet verbreitet und besitzen keine griffige, kurze Übersetzungen ins Deutsche. Zur besseren Verständlichkeit sollen sie hier kurz erklärt werden.

Thermal Runaway: Selbstentzündung der Lithium-Ionen-Zelle mit unkontrollierter starker Erhitzung und Gasausstoß. Kapitel 2.2 geht detailliert auf die Auslösemechanismen und ablaufenden Prozesse hierbei ein.

Thermal Propagation: Ausbreitung des Thermal Runaway auf benachbarte Lithium-Ionen-Zellen. Eine genauere Beschreibung des Effekts und der Auswirkungen findet in Kapitel 2.3 statt.

Venting: Aufbrechen des Zellgehäuses durch Gasentstehung und Ausstoß des Gases zusammen mit Aschepartikeln. Kapitel 2.2 und 2.3 erklären diesen Vorgang umfassend.

Venting-Gas: Gas, welches während des Ventings ausgestoßen wird. Die Gaszusammensetzung, Anteil und Größenverteilung der beinhalteten Partikel und Einflussfaktoren sind in Abschnitt 5 umfassend erläutert.



Abstract

This thesis investigates thermal runaway and thermal propagation in large scale automotive traction batteries based on Lithium-ion cells. Therefore, the thesis introduces thermal runaway and propagation characterization methods for high capacity Lithium-ion cells, identifies influencing factors and examines the effect of discharge currents of parallel-connected cells in thermal propagation. The second part of the thesis analyzes the produced venting gas of thermal propagation and ranks different sensors on their ability to detect thermal runaway within an automotive Lithium-ion battery.

As a method for the determination of released thermal energy during the thermal runaway of a Lithium-ion cell a heat plate stack test set-up is proposed and used. Special type K thermocouples with a double layer woven ceramic insulation and partial protecting vanish are introduced as durable temperature sensors during thermal runaway and propagation tests. Definitions and determination methods of thermal runaway time t_{TR} , break time t_B and thermal propagation time t_{TP} allow for a systematic analysis of thermal propagation behavior.

The state of charge of a Lithium-ion cell is found to be one of the strongest influencing factors for thermal runaway. With decreasing state of charge the onset temperature T_{onset} increases and therefore the thermal stability of a cell. Additionally the thermally released energy and the cell mass loss during thermal runaway decrease with decreasing state of charge. At a state of charge of $SoC < 30\%$ no more distinct thermal runaway reaction is detectable. All together identifying a decrease in state of charge as having a positive influence on the thermal runaway severity.

Thermal propagation tests found the discharge currents in parallel-connected cells to be over $I > 250\text{ A}$ and the total amount of discharged capacity to be roughly $Q_{DCH} \approx 3.3\text{ Ah}$ for a 24p1s connection. A derived electrical circuit model allows to

eliminate the influence of measurement equipment on the discharge currents and reveals the average resistance of a cell during thermal runaway to be $R_{tr} = 92 \text{ m}\Omega$ as well as the average resistance after thermal runaway to be $R_{ptr} = 514 \text{ m}\Omega$ for this setup. Analytical descriptions of the electrical circuit model enable a sensitivity analysis to find a possible discharge capacity of roughly $Q_{DCH} \approx 10 \text{ Ah}$ for a 24p1s connection. This leads to a theoretical optimal cell capacity of $C_{cell} \approx 15 \text{ Ah}$ in order to reach the above mentioned state of charge boundary of $SoC < 30\%$ through discharge during thermal propagation.

Gas analysis of emitted venting-gas show CO_2 , CO and H_2 to be the most common gas specimens, followed by C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 and C_3H_6 . This gas composition is independent of the total amount of emitted gas. Hard case cells tend to eject higher amounts of solid particles with their venting-gas due to the special venting opening in the cell housing. Size analysis of these ash particles show a distribution of $0.4 \mu\text{m} \leq D_{part} \leq 200 \mu\text{m}$ with a maximum at $D_{part} \approx 10 \mu\text{m}$. The amount of emitted venting-gas is depended on the cell capacity with $k = 1.91 \text{ Ah}^{-1}$ and shows a near linear dependency on the state of charge. The higher the energy density of a cell the lower the onset temperature T_{onset} and the higher the cell mass loss during thermal runaway, and summed up the higher the thermal runaway severity.

In order to detect a thermal runaway in the traction battery of an electric vehicle and warn the passengers, seven sensors and measurands are investigated and compared. All of them posses the capability of detecting the thermal runaway but they all show different weaknesses. Depending on the specific battery layout and type a combination of two or more sensors is proposed for a safe detection.



Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht Thermal Runaway und Thermal Propagation in großformatigen Traktionsbatterien im Automotive-Bereich mit Lithium-Ionen-Zellen. Hierfür führt die Arbeit Charakterisierungsmethoden für Lithium-Ionen-Zellen mit hoher Kapazität ein, identifiziert Einflussgrößen und untersucht den Effekt von Entladeströmen bei parallel verschalteten Zellen im Zustand der Thermal Propagation. Der zweite Teil der Arbeit analysiert das entstehende Venting-Gas und bewertet verschiedene Sensoren auf ihre Fähigkeit hin, einen Thermal Runaway in einer automotiven Lithium-Ionen-Batterie zu detektieren.

Als Methode für die Quantifizierung der freigesetzten thermischen Energie während eines Thermal Runaway einer Lithium-Ionen-Zelle wird ein Heizplattenkalorimeteraufbau vorgestellt und genutzt. Spezielle Typ K Thermoelemente mit einem doppelten Keramikgeflechtsschirm, welcher partiell mit Tränklack imprägniert ist, stellen robuste Temperatursensoren für Thermal Runaway und Thermal Propagation Tests dar. Definitionen und Bestimmungsmöglichkeiten der TR-Zeit t_{TR} , der Ruhe-Zeit t_B und der TP-Zeit t_{TP} erlauben eine systematische Analyse des Thermal Propagation Verhaltens.

Der Ladezustand einer Lithium-Ionen-Zelle hat sich als einer der stärksten Einflussfaktoren auf Thermal Runaway herausgestellt. Mit abnehmendem Ladezustand steigt die Starttemperatur des Thermal Runaway und damit die thermische Stabilität der Zelle. Zusätzlich reduziert sich die thermisch freigesetzte Energie und der Massenverlust der Zelle während eines Thermal Runaway mit abnehmendem Ladezustand. Ab einem Ladezustand von $SoC < 30\%$ ist keine eindeutige Thermal Runaway Reaktion mehr zu beobachten. Zusammengefasst hat ein geringerer Ladezustand eine positive Auswirkung auf die Heftigkeit von Thermal Runaway.

Thermal Propagation Tests zeigen Entladeströme bei parallel verschalteten Zellen von $I > 250$ A und eine Gesamtmenge an entladener Kapazität von $Q_{\text{DCH}} = 3,3$ Ah bei einer 24p1s Verschaltung. Ein davon abgeleitetes elektrisches Ersatzschaltbild erlaubt es, die Einflüsse der Messtechnik auf die Entladeströme zu eliminieren. Das Ersatzschaltbild führt zu einem durchschnittlichen Widerstand der Zelle im Thermal Runaway von $R_{\text{tr}} \approx 92$ m Ω so wie einem durchschnittlichen Widerstand der Zelle nach dem Thermal Runaway von $R_{\text{ptr}} \approx 514$ m Ω bei diesem Aufbau. Analytische Berechnungsvorschriften für das elektrische Ersatzschaltbild ermöglichen eine Sensitivitätsanalyse und zeigen eine mögliche Gesamtmenge an entladener Kapazität von $Q_{\text{DCH}} \approx 10$ Ah bei einer 24p1s Verschaltung. Dies führt zu einer theoretischen optimalen Zellkapazität von $C_{\text{cell}} \approx 15$ Ah, um die oben erwähnte Ladezustandsgrenze von $\text{SoC} < 30\%$ durch Entladeströme bei Thermal Propagation zu erreichen.

Gasanalysen des emittierten Venting-Gases zeigen, dass CO_2 , CO und H_2 die häufigsten Gasbestandteile sind, gefolgt von C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 und C_3H_6 . Diese Gaszusammensetzung ist unabhängig von der insgesamt erzeugten Gasmenge. Hard-Case-Zellen werfen mehr feste Partikel mit dem Venting-Gas aus aufgrund ihrer speziellen Venting-Öffnung im Zellgehäuse. Größenverteilungsuntersuchungen der Aschepartikel zeigen eine Verteilung zwischen $0,4 \mu\text{m} \leq D_{\text{part}} \leq 200 \mu\text{m}$ mit einem Maximum bei $D_{\text{part}} \approx 10 \mu\text{m}$. Die Menge an ausgestoßenem Venting-Gas ist abhängig von der Zellkapazität mit einer Proportionalität von $k = 1,91 \text{ Ah}^{-1}$ und zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Ladezustand der Zelle. Je höher die Energiedichte der Zelle ist, desto geringer ist die Starttemperatur des Thermal Runaway T_{onset} und desto größer ist der Massenverlust der Zelle und damit umso heftiger die Thermal Runaway-Reaktion.

Um einen Thermal Runaway in der Traktionsbatterie eines Elektrofahrzeuges zu detektieren und die Insassen zu warnen, werden sieben Sensoren und Messgrößen untersucht und bewertet. Alle sieben besitzen die Fähigkeit, einen Thermal Runaway zu erkennen, zeigen aber unterschiedliche Schwächen. Abhängig vom genauen Batterielayout und -typ erlaubt erst eine Kombination von zwei oder mehreren Sensoren und Messgrößen eine sichere Erkennung.



Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Eine funktionierende Energiewende und ein nachhaltiger Umgang mit Ressourcen müssen auch den Verkehr und Individualverkehr mit einbeziehen. Neben positiven Effekten auf den Klimawandel und den Ressourcenschutz hat die Abkehr von konventionellen Antrieben wie Verbrennungsmotoren im Straßenverkehr zusätzlich das Potential, die Luftqualität in dicht besiedelten Innenstädten zu verbessern. Viele Automobilhersteller haben daher begonnen, Fahrzeuge mit alternativen Antrieben zu entwickeln und auf den Markt zu bringen. Lithium-Ionen-Batterien setzen sich mit immer neuen Entwicklungen [1–4] als ökonomisch und technisch sinnvolle Energiequelle für Elektrofahrzeuge durch. Mit weltweit jährlich vielen Hunderttausend bis Millionen verkauften Elektrofahrzeugen befinden sich immer mehr Lithium-Ionen-Batterien auf öffentlichen Straßen.

Gleichzeitig treten immer neue Meldungen über in Brand geratene Elektrofahrzeuge auf. Tabelle 1.1 listet einen Auszug an Nachrichten der letzten 11 Jahre über brennende Elektrofahrzeuge auf. Dabei ist der Brand an sich keine Besonderheit, denn auch konventionell angetriebene Fahrzeuge können sich entzünden und tun dies regelmäßig [5]. Das Hauptproblem liegt darin, dass die Brandursachen neu und oft unbekannt sind und auch der Brandverlauf sich von einem brennenden konventionellen Fahrzeug mit Verbrennungsmotor unterscheidet [6]. Dies stellt die Feuerwehr vor neue große Herausforderungen und verunsichert die Bevölkerung. Zusammen

führen diese Probleme zu Gerüchten und Imageschäden der noch neuen Lithium-Ionen-Technologie im Mobilitätssektor.

Tab. 1.1: Ausgewählte Vorfälle mit brennenden Elektrofahrzeugen aus jüngerer Vergangenheit von 2008 bis 2019 [7–9].

Datum	Ort	Vorfall	Mögliche Ursache
04/2019	China	Geparkter Tesla geht spontan in Flammen auf	Unbekannt
07/2016	Italien	Elektro-Polizeiauto entzündet sich	Unbekannt
01/2016	Norwegen	Tesla fängt Feuer beim Laden an Supercharger	Kurzschluss beim Laden
04/2015	China	Elektrobus entzündet sich während dem Laden	Fehlerhafte Steuerung führt zum Überladen der Batterie
05/2012	China	BYD E6 Taxi kollidiert nach Rückaufprall mit Baum und fängt Feuer	Kollision führt zu Kurzschluss mit Lichtbogen
05/2011	USA	Chevy Volt entzündet sich 3 Wochen nach Seitenaufpralltest	Beschädigtes Kühlsystem erzeugt Kurzschluss
06/2008	USA	Lithium-Ionen-Batterie eines modifizierten Prius entzündet sich bei Highway-Fahrt	Lose Verbindung führt zur Überhitzung
06/2008	Japan	Honda Hybrid-Elektrofahrzeug fängt Feuer	Überhitzte LiFePO ₄ Batteries

Um zukünftige Imageschäden der Elektromobilität zu vermeiden, ist es wichtig, Batteriebrände auch aus Ingenieurssicht zu bearbeiten. Hierzu zählen unter anderem die Untersuchung von Fehlerursachen und Brandverhalten sowie die Entwicklung von Maßnahmen und Methoden zur Eindämmung von Batteriebränden. Normen und technische Anleitungen zu Testprozeduren und Beurteilungskriterien bei der

Untersuchung von thermischen Fehlern in Lithium-Ionen-Batterien existieren seit längerem [10–13]. Echte Anforderungen an die Sicherheit im Falle eines thermischen Problems sind jedoch erst seit 2017 von der UN in Form eines Proposals zur UN ECE R100 rev.3 verfügbar [14].

Forschung zur Sicherheit von Lithium-Ionen-Zellen findet sich in der Literatur seit längerem, allerdings beschränkt sich diese oft auf Materialproben, kleine Prototypenzellen sowie kommerziell erhältliche Zellen und Batterien mit geringer Kapazität. In aktuellen Elektrofahrzeugen befinden sich jedoch häufig sehr große Zellen mit hoher Kapazität in Stückzahlen von mehreren hundert Zellen [15]. Daher ist es notwendig, die Übertragbarkeit und eventuelle Abweichungen von bestehender Forschung an Materialproben und kleinen Zellen auf große automotiv Zellen genauer zu untersuchen. Außerdem müssen Messmethoden und -mittel an Zellen mit hoher Kapazität angepasst werden. Für eine ökonomisch vertretbare Handhabung des Problems bedarf es zudem neuer Maßnahmen gegen Batteriebrände, welche weiter gehen wie einfache Brute-Force Ansätze wie z.B. thermische Isolation. Zuletzt ist es notwendig die Sekundärauswirkungen zu untersuchen. Darunter fällt auch das entstehende Rauchgas und seine Zusammensetzung. Nur so können effektiv Maßnahmen für zukünftige Lithium-Ionen-Batterien abgeleitet werden, die helfen, die gesetzlichen Anforderungen zu erfüllen.

1.2 Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 beschreibt den Aufbau und die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle und -Batterie. Danach geht das Kapitel auf den Fehlerfall „Thermal Runaway“ ein und beschreibt seine Ursachen, Abläufe und Auswirkungen, bevor es im Anschluss den Effekt der Thermal Propagation als Ausbreitung von Thermal Runaway erklärt.

Kapitel 3 befasst sich mit Messverfahren und -technik. Hierzu zählen verschiedene Messaufbauten zur thermischen und kalorimetrischen Untersuchung von Lithium-Ionen-Zellen sowie unterschiedliche Auslösemechanismen für einen Thermal Runaway zum Einsatz in Abuse-Tests. Abschließend beschäftigt sich das Kapitel mit der Bestimmung von zeitlichen Kenngrößen im Verlauf eines Thermal Propagation Prozesses.

Kapitel 4 fokussiert sich auf die eigentliche Thermal Propagation. Zu Beginn sind thermische Modellierungsansätze und mathematische Grundlagen vorgestellt, danach geht das Kapitel auf die Einflussfaktoren einer Thermal Propagation ein. Vor allem der Ladezustand hat sich als mächtiger Einflussfaktor auf einzelne Eigenschaften beim Thermal Runaway erwiesen. Davon abgeleitet erfolgt am Ende des Kapitels die Untersuchung des Einflusses der elektrischen Verschaltung der Zellen. Mit einer Versuchsreihe von Thermal Propagation Tests und anschließender Modellbildung zum elektrischen Verhalten kann eine prädikative Aussage über potentiell positive Einflüsse der Parallelschaltung bei Lithium-Ionen-Zellen getroffen werden.

Kapitel 5 untersucht daraufhin das Venting-Gas, welches bei einem Thermal Runaway einer Zelle entsteht. Autoklaventests und Gasanalysen an einem Testset von 54 Lithium-Ionen-Zellen ergründen die Gaszusammensetzung des Venting-Gases, seine Aufteilung in gasförmigen und festen Auswurf sowie die Partikelgrößenverteilung der ausgestoßenen Ascheteilchen. Anschließend erfolgt die Analyse verschiedener Einflussfaktoren, wobei sich Ladezustand einer Zelle sowie ihre Energiedichte als maßgebliche Einflussfaktoren der Venting-Gas Menge und Reaktionsheftigkeit herauskristallisieren.

Kapitel 6 bewertet aufbauend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel mögliche Sensoren und Messgrößen zur Erkennung eines Thermal Runaway oder Propagation in der Traktionsbatterie eines Elektrofahrzeugs. Auch dies geschieht mit Hilfe einer Testreihe von Thermal Propagation Tests und der anschließenden Bewertung anhand fester Kriterien. Eine Kombination aus zwei oder mehreren Sensoren und Messgrößen stellt dabei die sicherste und effizienteste Erkennungsmethode dar.

Kapitel 7 fasst die gefundenen Ergebnisse der Arbeit zusammen und zeigt Möglichkeiten und Notwendigkeiten von weiterführender Forschung auf dem Gebiet der Thermal Propagation auf.



Kapitel 2

Batterie, Thermal Runaway und Propagation

Dieses Kapitel erläutert die Funktionsweise und den Aufbau von Lithium-Ionen-Zellen und -Batterien, sowie den Fehlerfall Thermal Runaway in einer Zelle mit seinen Ursachen, dem Ablauf und Auswirkungen. Anschließend beschreibt das Kapitel die Ausbreitung von Thermal Runaway auf weitere Zellen im Batteriesystem, die sogenannte Thermal Propagation.

2.1 Lithium-Ionen-Batterie

2.1.1 Lithium-Ionen-Zelle

Eine Lithium-Ionen-Zelle stellt die kleinste essentielle Einheit der Lithium-Ionen-Batterie dar. Bild 2.1 veranschaulicht den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle und ihre grundlegende Funktionsweise. Die Zelle besteht aus zwei Elektroden, der negativen Elektrode mit Kupfer als Stromableiter und Graphit als Aktivmaterial und der positiven Elektrode mit Aluminium als Stromableiter und einem Lithium-Metall-Oxid als Aktivmaterial. Gängige Lithium-Metall-Oxide sind Lithium-Cobalt(III)-Oxid (LiCoO_2), Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC), Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) sowie Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4). Diese Arbeit beschränkt sich auf Zellen mit NMC Elektroden. Auf dem Graphit der negativen Elektrode bildet sich die sogenannte Solid-Electrolyte-