

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Einer der Schwerpunkte der weltweiten Klimapolitik ist der Wandel weg von der Nutzung CO₂-intensiver fossiler Rohstoffe hin zu CO₂-armen, erneuerbaren Energien. Diese Bewegung hat auch entscheidende Auswirkung auf die Automobilindustrie, in welcher bisher der Verbrennungsmotor die dominante Antriebsvariante darstellt. Die Transformation zu einer CO₂-freien Mobilität im Individualverkehr mit batterieelektrischen Fahrzeugen wird durch Subventionen verschiedener Länder ([1], Norwegen [2], Deutschland bis 2023 [3], Frankreich [4]) unterstützt. Die großen Fahrzeughersteller haben auf diese Entwicklung mit der Einführung von Modellpaletten an Hybridfahrzeugen, Plug-In-Hybridfahrzeugen (PHEV) bis hin zu reinen Elektrofahrzeugen (BEV) reagiert.

Die Verfügbarkeit dieser neuen Technologie wirft gesellschaftliche Fragen auf, die von Reichweite der Fahrzeuge hin zu Verfügbarkeit der Ladeinfrastruktur reichen. Insbesondere ist die Frage, ob die neue Technologie auch wirklich „sicher“ ist. In der Vergangenheit gab es medienwirksame Berichte von Bränden von Elektrofahrzeugen, eine Auflistung von 2018 hiervon ist in Tabelle 1.1 aufgeführt. Der Unterschied zwischen dem Brand eines Verbrennerautos und dem Brand eines Elektroautos ist sowohl die Intensität des Brandes als auch die neuen und oft unbekannten Brandursachen und -auswirkungen. Dies führt zu einer Sorge und Akzeptanzproblemen in der Bevölkerung, welche sich der neuen Technologie bisher in kleinen Schritten nähert.

Das gefühlte Risiko, dass in einem Elektrofahrzeug ein Brand ausbrechen wird,

Tab. 1.1: Übersicht ausgewählter Elektroautobrände in 2018 [5]. Fahrzeuge mit Hybridbatterie (PHEV) wurden entsprechend gekennzeichnet.

Monat	Land	Hersteller	Fahrzeugzustand	Kommentar
Jan.	China	Tesla	Geparkt	Spontane Entzündung
Mär.	Thailand	Porsche PHEV	Ladevorgang	Defekte Ladeelektronik
Mär.	Spanien	BMW PHEV	Geparkt	Spontane Entzündung
Mär.	USA	Tesla	Nach Unfall	Erneuter Brand nach 5 Tagen
Mai	China	Sonstiger	Ladevorgang	-
Mai	USA	Tesla	Nach Unfall	Brand nach Unfall, auf Abschleppwagen, auf Abschlepphof
Mai	Schweiz	Tesla	Nach Unfall	Nach Überschlag
Jun.	USA	Tesla	Fahrvorgang	Keine Wiederentzündung
Dez.	Niederlande	Jaguar	Geparkt	Kein Batteriebrand
Dez.	USA	Tesla	Geparkt	Brand Parkplatz, Zweifache Entzündung

wird subjektiv als sehr hoch angesehen, sodass es Forderungen nach Verboten für Elektrofahrzeugen u.a. in Tiefgaragen gibt. Dies steht in hohem Kontrast zu statistischen Daten. Die Häufigkeit von Fahrzeugbränden wird nach Daten u.a. der NTSB (National Transportation Safety Board, Nationale Behörde für Transportsicherheit der USA) [6] [7] [8] auf 1529,9 Fahrzeugbrände aller Art je 100.000 verkauften Verbrennern angegeben, wohingegen Hybride mit 3474,5 Fahrzeugbränden aller Art je 100.000 verkauften Fahrzeugen ein deutlich schlechteres Ergebnis haben. Reine batterieelektrische Fahrzeuge liegen bei nur 25,1 pro 100.000 verkauften Fahrzeugen auf dem Spitzenplatz. Daten der schwedischen MSB (Myndigheten för Samhällsskydd och Beredskap, Behörde für Zivilschutz und Bereitschaft) [8] weisen darauf hin, dass Verbrenner 29-mal so wahrscheinlich einen fahrzeugzerstörenden Brand erfahren werden.

Um die Sorge vor Bränden in Elektrofahrzeugen zu adressieren, wird nach UN GTR (United Nations Global Technical Regulations) Richtlinien [9] zusätzlich die technische Notwendigkeit eingeführt, dass Insassen eines Elektrofahrzeuges frühzeitig über einen Brand informiert werden, um ausreichend Zeit für das Verlassen des Fahrzeugs zu haben. Dies erfordert die Erforschung des Batteriebrandes, was durch

die Vielzahl an verwendeten Zelltypen und Batteriedesigns sehr anspruchsvoll ist und bleiben wird. Hierzu ist die Vereinfachung einer Batterie auf die Bausteine Batteriezelle und Interaktion mit ihren Nachbarzellen notwendig; ebenso ist eine Untersuchung des austretenden Gases der Zellen im Brandfall elementar für die Entwicklung von Gegenmaßnahmen zur Erhöhung der Sicherheit.

In dieser Arbeit werden mehrere Prüfstände entwickelt, welche die grundlegenden Phänomene der Brandausbreitung unter statistischen Schwankungen untersuchen. Ein weiterer Fokus wird auf das entstehende Gasvolumen, dessen physikalischen Eigenschaften und Zusammensetzung gelegt. Dieses Gas begünstigt neben seinen hohen Temperaturen auch die Zündung von Lichtbögen innerhalb der Batterie und hat somit einen vielschichtigen Einfluss auf die Sicherheit der Batterie.

1.2 Aufbau der Arbeit

In **Kapitel 2** werden die Grundlagen für das Verständnis der Arbeit vorgestellt: vom grundlegenden Aufbau einer galvanischen Zelle über die verschiedenen typischen Bauformen hin zur Beschreibung der Bauteile und einer Übersicht von Alterungseffekten. Im Anschluss wird der Aufbau einer Traktionsbatterie beschrieben. Das Phänomen „Thermal Runaway“ (TR) und die Ausbreitung dieses thermischen Events als „Thermal Propagation“ (TP) wird erklärt. Der Abschluss ist die Vorstellung des Paschengesetzes für Überschlüsse zwischen spannungsbehafteten Elektroden.

Kapitel 3 widmet sich der Vorstellung der verwendeten Prüfstände und Versuchsmethoden. Es werden zwei Einzelzellversuchsstände vorgestellt für die Untersuchung des Nageltriggers, und es wird ein Versuchplan und Versuchsaufbau für die Untersuchung der Temperatur- und Ladezustandsabhängigkeit von TP in einem Minimodul aus 12 Zellen erstellt, welche durch Nagel, Heizer oder Überladen in einen TP gebracht werden. Ein Aufbau zur Messung der Paschenkurve im künstlich erzeugten Gasaustritt der Zelle wird vorgestellt. Weiterhin wird eine Erweiterung des TP-Prüfstands um eine Lichtbogenstrecke beschrieben.

Kapitel 4 präsentiert die Versuchsergebnisse der Einzelzellvorversuche, welche die Ermittlung eines Reaktivitätsfensters für TP-Untersuchungen ermöglicht: Innerhalb dieses Fensters wird der TR einer Einzelzelle zu einem TP führen. Dies wird anhand eines ARC-Versuchs bestätigt. Nach der Ermittlung der optimalen Triggermethode der untersuchten Verfahren wird der Versuchsstand qualifiziert, und es werden die

Ergebnisse des Versuchsplans vorgestellt. Eine Analyse der Paschenkurve des künstlichen Gases wird vorgestellt, wonach Lichtbogeneffekte in realem TP-Gas diskutiert werden.

In **Kapitel 5** werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst, und es werden Empfehlungen für die weitere Untersuchungen im Themenfeld Thermal Propagation gegeben.

Kapitel 2

Stand der Technik

Dieses Kapitel stellt den Aufbau und Funktionsmechanismus von Lithium-Ionen-Zellen und ihren Verbau in Traktionsbatterien dar. Im Folgenden wird der Mechanismus des Thermal Runaways (TR) einer Zelle beschrieben, welcher zu einem Thermal Propagation Event (TP) führen kann. Während eines solchen TP Events kann es zu Lichtbögen kommen. Dieses Verhalten wird zu Schluss dieses Kapitels diskutiert.

2.1 Grundlagen des Aufbaus einer Batteriezelle

Eine Batteriezelle kann elektrochemisch gespeicherte Energie in Form von Elektrizität freigeben. Solche galvanischen Zellen werden in drei Gruppen eingeteilt: Primärzellen, Sekundärzellen und Tertiärzellen. Primärzellen wandeln einmalig und irreversibel chemische Energie in Elektrizität, wohingegen Sekundärzellen durch die Möglichkeit des Wiederaufladens reversibel zur Verfügung stehen. Tertiärzellen erlauben durch einen Fluss an Chemikalien einen dauerhaften Betrieb - Wasserstoffbrennstoffzellen sind hierbei prominente Vertreter [10] [11]. In dieser Arbeit wird der Fokus auf Sekundärzellen gelegt.

Typische Li-Ionen-Zellen bestehen aus zwei Elektroden, Separator und Elektrolyt. Die positive Elektrode (Kathode) besteht üblicherweise aus einem Aluminiumstromableiter und einer Lithium-Metall-Oxid-Schicht als Aktivmaterial, während die negative Elektrode (Anode) aus einem Kupferstromableiter mit typischerweise Graphit als Aktivmaterial besteht. Gängiges Bindemittel ist Polyvinylidendifluorid (PVDF) welches die aktiven Komponenten der Elektroden zusammenhält. Der Separator trennt die Anodenseite von der Kathodenseite und der flüssige Elektrolyt

erlaubt es Ionen, von Elektrode zu Elektrode zu wandern. Konventionelle Batterien besitzen eine Lithium-Cobaltdioxid-Kathode, welche eine Schichtstruktur aufweist, in der sich Lagen aus Cobalt-, Sauerstoff- und Lithium-Ionen abwechseln. Beim Ladevorgang wird Lithium deinterkaliert (aus dem Kristall ausgelagert), während es beim Entladevorgang interkaliert, also eingelagert in den Kristall wird [10]. Cobaltdioxid degradiert durch Nutzung innerhalb der Zelle und hat somit eine fortschreitende reduzierte Leistungsfähigkeit. Da die Cobaltförderung zusätzlich mit Menschenrechtsverletzungen und Umweltverschmutzung verbunden ist [12], ist eine Reduktion der verwendeten Cobaltmenge eine technische und soziale Notwendigkeit. Alternative Aktivmaterialien sind z.B. Lithiummanganoxid (LMO, LiMn_2O_4), Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC, wie $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$), Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid (NCA, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) und Lithiumeisenphosphat (LFP, LiFePO_4). Die in dieser Arbeit untersuchten Zellen haben eine NMC-Kathode.

Durch die Formierung der Zelle beim Hersteller bildet sich auf der Graphitschicht die sogenannte SEI-Schicht (Solid Electrolyte Interface, Festelektrolyt-Grenzfläche) [13] [14]. Diese entsteht durch Zersetzung des Elektrolyten an der Graphitoberfläche und verhindert weitere Degradation. Der schematische Aufbau einer solchen Lithium-Cobaltdioxid-Zelle mit angegebener Lade- und Entladerichtung ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die beiden Elektroden befinden sich in einem flüssigen Elektrolyten, welcher eine Lithiumionenwanderung (Li^+) von einer Elektrode durch den Separator zur anderen Elektrode ermöglicht. Der Separator verhindert jedoch, dass Elektronen sich ebenfalls durch ihn hindurch bewegen können und erzwingt hierdurch ihre Wanderung über die Stromableiter und über einen externen Stromkreislauf. Für das Entladen der Zelle wird ein Verbraucher angeschlossen: Li^+ -Ionen wandern in der Batterie zur Kathode und Elektronen fließen von der Anode über den externen Verbraucher hin zur Kathode. Für das Laden der Zelle wird eine Spannungsquelle anstelle des Verbrauchers eingebracht: Li^+ -Ionen fließen nun in der Batterie von der Kathode zur Anode, ebenso fließen die Elektronen über die Spannungsquelle von der Kathode zur Anode [15].

Die Gitterstruktur der Anode erlaubt es, dass jeweils sechs Kohlenstoffatome ein Lithiumatom fassen können. Im Entladeprozess werden Lithiumatome als Li^+ ausgelagert und wandern durch den Separator zur Kathode. Frei werdende Elektronen werden über die Graphitstruktur zum Stromableiter weitergeleitet. Im Ladeprozess läuft dieser Prozess umgekehrt ab: Li^+ -Ionen von der Kathode kommend werden an

der Anode mit Elektronen kommend vom Stromableiter eingelagert. Die Reaktionen an der negativen Elektrode sind in Gleichung 2.1 zusammengefasst. Gleichung 2.2 gibt die chem. Reaktionen an der Kathode an. M ist hierbei ein Metall wie V, Cr, Fe, Co oder Ni [11] [16]. Beide Reaktionen können als Reaktionsgleichung der Gesamtbatteriezelle zusammengefasst werden, siehe Gleichung 2.3.

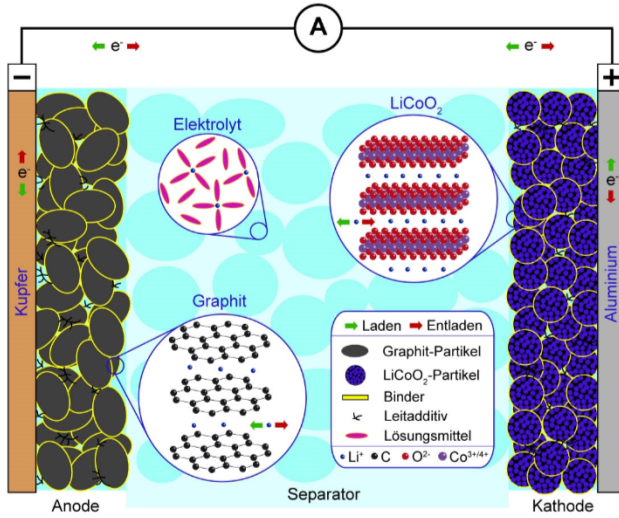
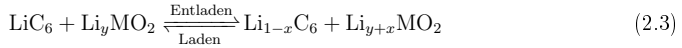
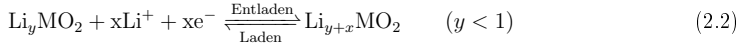
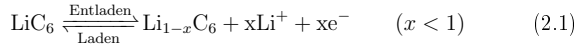


Abb. 2.1: Übersicht über eine galvanische Zelle einer Lithium-Cobaltdioxid-Batterie [17].

2.1.1 Bauformen

Es existieren drei Grundformen, welche typischerweise für Batteriezellen verwendet werden: Pouchzellen, Rundzellen und prismatische Zellen bzw. Hardcase-Zellen, siehe Abb. 2.2. Pouchzellen (Abb. 2.2a) haben gestapelte oder gefaltete Elektrodenlagen und sind mit einer Aluminium-Kunststoff-Verbundfolie (titelgebende Pouchfolie) gasdicht umhüllt, deren Nähte verschweißt sind. Die Größe und genaue Form der Zelle sowie der Stromableiter können dem Einsatzzweck entsprechend flexibel den Kundenanforderungen angepasst werden. Im Gegensatz dazu haben Rundzellen (Abb. 2.2b) und prismatische Zellen (Abb. 2.2c) feste Zellwände, welche meist aus Stahl oder Aluminium gefertigt sind. Die Mehrheit der Rundzellen haben standardisierte Größen von 18650 (18 mm Durchmesser und 650 mm Länge), 21700 (21 mm Durchmesser und 700 mm Länge) und 4680 (46 mm Durchmesser und 800 mm Länge), wobei es von diesen Standardgrößen herstellerspezifische Varianten gibt (z.B. die BMW Group mit den Längenvarianten 4695- bzw. 46120 [18]). Die Elektroden bestehen aus einem langen Band, welches zu einem Wickel (engl. jelly roll) aufgerollt wird. Die Stromableiter sind entweder über dedizierte zwei Abgänge (engl. tabs) oder einen Abgang und der elektrisch kontaktierten Mantelfläche umgesetzt. Für Hardcase-Zellen werden die Elektroden zu einem flachen Wickel aufgerollt und in das prismatische - also quaderförmige - Metallgehäuse eingepresst. Analog zu Rundzellen können die Ableiter entweder über zwei dedizierte Tabs oder über Tabs und elektrisch kontaktiertes Gehäuse umgesetzt werden.

In dieser Arbeit wird der Fokus auf Pouchzellen gelegt, siehe Kapitel 3.1.

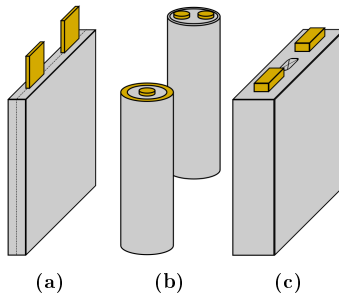


Abb. 2.2: Typische Bauformen von Lithium-Ionen-Zellen: a) Pouchzelle, b) Rundzelle und c) prismatische Zelle bzw. Hardcase-Zelle [19]

2.1.2 Elektrolyt

Elektrolyte bestehen aus drei chemischen Bestandteilen: Lösungsmittel, Leitsalzen und Additiven. Die genaue Zusammensetzung und Mischung dieser Stoffanteile bestimmt die Funktionsfähigkeit und Sicherheit des Systems. Die Hauptaufgabe des Elektrolyten ist es, die Li^+ -Ionen zwischen den Elektroden zu transportieren, um Energie chemisch freizusetzen bzw. zu speichern. Diese Fähigkeit muss sowohl über viele Lade- und Entladezyklen (typischerweise mehrere tausend) aufrecht erhalten werden, ebenso muss die Zelle über einen weiten Temperaturbereich, typischerweise von -40°C bis 60°C , volle Funktionsfähigkeit aufweisen. Hierzu muss die Chemie auf die restlichen Zellbestandteile abgestimmt sein, um unerwünschte Reaktionen zu vermeiden [20].

Die Lösungsmittel sind organisch aprotisch (kein abgebares, freies Proton H^+) und umfassen diverse Karbonate, Ester und Ether. Die Hauptaufgaben sind [10]

1. Hohe Permittivität (ϵ)
Hohe Lösbarkeit der Lithium-Salze und somit hohe chemische Verfügbarkeit in der Zelle
2. Niedrige Viskosität (η)
Durch geringe viskose Kräfte liegt eine hohe Ionentransportfähigkeit vor.
3. Inert gegenüber Zellkomponenten und Zellspannung
Die Lösungsmittel sind chemisch stabil, und es liegt nur eine geringe Degradation über das Zellleben vor.
4. Ausgeprägter Flüssigkeitsbereich mit niedrigem Schmelz- und hohem Siedepunkt
5. Hohe Betriebssicherheit durch Wahl möglichst ungiftiger Stoffe

Die verwendeten Leitsalze müssen im verwendeten Lösungsmittel möglichst gut löslich und mobil sein, sowie stabil gegenüber möglicher Oxidation und Reaktionen mit dem Lösungsmittel und weiterhin kompatibel mit den Materialien der restlichen Zellkomponenten wie Stromableitern und Separator.

Additive wie „LiBOB“ (Lithium-bis(oxalato)borat) können einer Passivierung von Stromableiteroberflächen vorbeugen und Interkalations- bzw. Deinterkalationsprozesse erleichtern. Additive werden typischerweise im Bereich von wenigen Prozenten zugegeben.

2.1.3 Anode

Typischerweise besteht die Anode aus Graphit, jedoch wäre eine Lithiummetall-Anode aufgrund ihrer größtmöglichen gravimetrischen Kapazität von ca. $3680 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ die beste Wahl, da kein anderes Material als Träger notwendig wäre. Reine Lithium-Metall-Anoden haben aber eine geringe Zyklenbeständigkeit und sind sicherheitstechnisch kritisch. Durch die Abscheidung von Lithium bilden sich Dendriten, welche wachsen und den Separator punktieren können. Reine Lithium-Metall-Anoden werden daher hauptsächlich in sog. „solid state batteries“ (Feststoffbatterien) verwendet, wo das Sicherheitsrisiko durch Verwendung eines Festkörperelektrolyten signifikant reduziert werden kann.

Graphit bietet weitere Vorteile durch Interkalation der Ionen und seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit. In die Zwischenräume der Graphitlagen können nacheinander Lithium-Ionen eingelagert werden, was eine gute und schnelle Reaktionskinetik in der Batterie ermöglicht. Das Graphit kann durch entsprechende Behandlung in seiner Kristallinität, Morphologie, Partikelgröße und Porosität angepasst werden. Die theoretische spezifische Kapazität bei maximaler Lithiierung LiC_6 beträgt $339 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Für die Einlagerung eines Lithiumions werden 6 Kohlenstoffatome benötigt.

Als Ersatz zu Graphit gibt es Entwicklungen hin zu Siliziumanoden, welche eine deutlich höhere Speicherfähigkeit haben, indem das Lithium als $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ eingelagert wird. Somit können pro Si-Atom bis zu 3,75 Lithiumatome eingelagert werden. Dies erhöht die theoretische spezifische Kapazität signifikant auf $1857 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Problematisch ist dabei jedoch erhebliches Zelldickenwachstum von bis zu 400 % während eines Zyklus, welches zu einer signifikanten mechanischen Belastung der Elektrodenstruktur führt. Damit ist die Zyklenstabilität bei einer reinen Siliziumanode signifikant eingeschränkt. Ein Kompromiss ist ein Komposit von Graphit und Silizium, um die spezifische Kapazität zu erhöhen, ohne die Zyklenbeständigkeit signifikant einzuschränken. [21]

2.1.4 Kathode

Die Aufgaben von Kathodenmaterialien sind die Aufnahme von Li^+ -Ionen und Einlagerung dieser mit e^- vom Stromableiter im Gitternetz bzw. Auslagerung von Li^+ -