

Analyse und Vermeidung von thermischer Propagation in Lithium-Ionen-Batteriesystemen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
M. Eng. Daniel Mathias Becher
aus
Ehingen (Donau)

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Danzer (Universität Bayreuth)
Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Hölzle (Universität Ulm)

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 2023

Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme
Universität Bayreuth
2023

*Es ist nicht Deine Schuld, dass die Welt ist, wie sie ist,
es wär nur Deine Schuld, wenn sie so bleibt.
(Farin Urlaub, 2004)*

Kurzfassung

Der Absatz von Lithium-Ionen-Batterien, getrieben durch die elektrifizierte Fortbewegung mit batterieelektrischen Fahrzeugen, Elektro-Rollern und Elektro-Fahrrädern, erreicht von Jahr zu Jahr neue Rekordwerte. Auch im Bereich stationärer Speichersysteme zur Dezentralisierung der Energieversorgung sind Lithium-Ionen-Batterien beim Endverbraucher angekommen. Mit dem Ziel einer ständigen Verbesserung der Systeme im Bereich Energie- und Leistungsdichte werden von der Batterieindustrie vermehrt Zellchemien mit maximierter Energiedichte verwendet. Diese basieren überwiegend auf thermisch empfindlichen Materialien, wodurch das Thermomanagement vor neue Herausforderungen gestellt wird.

Die Sicherheit der Batteriesysteme steht dabei an oberster Stelle. Brände – resultierend aufgrund thermischer Vorkommnisse bei Elektrofahrzeugen und Heimspeichersystemen mit zum Teil katastrophalen Folgen – haben gezeigt, dass das Thema Sicherheit bei der Entwicklung aktueller Batterieprojekte neu gedacht werden muss, um etwaige Sicherheitsrisiken zu minimieren. Auslöser dieser thermischen Vorkommnisse sind meist auf Fehlerfälle einzelner Zellen (thermisches Durchgehen) und die dadurch entstehende Kettenreaktion zwischen Zellen (thermische Propagation) zurückzuführen. Jedoch können auch hard- und softwareimplementierte Schutzfunktionen das thermische Durchgehen einer Zelle nicht vollständig ausschließen. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Problematik des thermischen Durchgehens und der thermischen Propagation von Zellen in Batteriesystemen.

Das Ziel dieser Arbeit ist eine grundlegende Analyse des Fehlerfalls der thermischen Propagation, um daraus die Entwicklung eines Lösungskonzepts zur Vermeidung dieser abzuleiten. Hierzu ist ein grundlegendes Verständnis über den Ablauf des thermischen Durchgehens, der thermischen Propagation und deren Ursachen Voraussetzung. Dafür werden Kenngrößen und Eigenschaften unter Abuse-Bedingungen durch bekannte und neu entwickelte bzw. angepasste Messmethoden charakterisiert, welche als Grundlage zur Entwicklung des Lösungskonzepts dienen. Einzelne Parameter, beispielsweise die Starttemperatur des thermischen Durchgehens einer Zelle, die Gesamtenergiefreisetzung beim thermischen Durchgehen und das Propagationsverhalten von Zellen ohne die Verwendung eines Schutzkonzepts, werden anhand geeigneter Charakterisierungsmethoden bestimmt.

Daraus wird ein Lösungskonzept zur Vermeidung der thermischen Propagation erarbeitet und beschrieben, welches auf einer Separation der einzelnen Zellen durch dünne, endotherm wirkende und hochtemperaturstabile Barrierematerialien basiert. Die Evaluation von Wirkprinzipien unterschiedlicher Barrierekonzepte zeigt zudem ‚State-of-the-Art‘-Lösungen, welche am Markt erhältlich sind. Im Detail erfolgt die Vorstellung zweier eigens entwickelter Lösungskonzepte, welche später anhand unterschiedlicher Messmethoden charakterisiert werden.

Im experimentellen Teil werden in einem hierfür entwickelten Versuchsaufbau zwei Zellen mittels einer Barriere separiert und durch Nagelpenetration ein thermisches Durchgehen einer Zelle ausgelöst. Durch diese Versuchsanordnung lassen sich die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Barrierekonzepte, ebenso wie die am Markt erhältlichen Lösungen, charakterisieren und anschließend die

Wirksamkeit aller miteinander vergleichen. Das Ziel der experimentellen Versuche ist die Demonstration einer vollständigen Unterdrückung der thermischen Propagation. Dies kann durch einen in der Arbeit entwickelten Lösungsansatz erfolgreich realisiert und gezeigt werden. Basierend auf diesem Ansatz erfolgt anhand einer Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse die Evaluation weiterer Kenngrößen (Modulkonfiguration, Alterung, Temperatur der Zellen et al.), welche das Propagationsverhalten beeinflussen können.

Im letzten Kapitel der Arbeit wird der experimentelle Versuchsaufbau durch die Erstellung eines Matlab Simulink Modells modellbasiert abgebildet. Die Parameteridentifikation der Barriere erfolgt durch die Anpassung von Parametern der thermischen Analyse. Die Parameterbestimmung von relevanten Zellkenngrößen erfolgt anhand der thermischen Impedanzspektroskopie, wodurch die Parametrisierung des Modells ermöglicht wird. Das Ergebnis der Simulation zeigt eine quantitative Nachbildung der Temperaturwerte der erfolgten experimentellen Versuche.

Abstract

The strongly increasing use of lithium-ion batteries, driven mainly by battery electric vehicles, electric scooters and electric bicycles, is reaching new record sales figures from year to year. In the field of stationary energy storage, lithium-ion based systems have also reached the market. With the aim of continuously improving the systems in terms of energy and power density, the battery industry is moving to cell chemistries with maximized energy density, mostly based on thermally sensitive materials, which poses new challenges for thermal management.

The safety of battery systems is the top priority. Incidents with electric vehicles and stationary energy storage, with partly catastrophic consequences have shown that the topic of safety must be rethought in the development of current battery projects in order to minimize any safety risks in connection with thermal runaway and thermal propagation in battery systems. However, all hardware and software implemented protection features cannot completely eliminate the thermal runaway of a cell.

The aim of this work is a basic analysis of the failure case in order to derive the development of a solution concept to avoid thermal propagation in battery systems. First, a basic understanding of the thermal runaway process, thermal propagation and its parameters is developed and presented. The further course of the work characterizes selected parameters and properties of abuse conditions by known, newly developed or adapted measurement methods, which serve as a basis for the development of the solution concept. Parameters such as the starting temperature of the thermal runaway of a cell, the total energy distribution during thermal runaway or the propagation behavior between cells without the use of a protection concept are characterized.

Further, the solution concept for avoiding thermal propagation is presented, which provides a separation of the individual cells by thin, endothermically acting and highly temperature stable barrier materials. In the following part, the operating principles of different barrier concepts are presented and evaluated. This is followed by the presentation of two solution concepts in detail, which are characterized in the hereafter chapter based on different measurement methods.

In the experimental part of the work, two cells are separated by a barrier and one cell is driven into thermal runaway by nail penetration. This experimental setup allows to characterize the developed barrier concepts and solutions, which are available on the market to compare their effectiveness. The aim of the study is to demonstrate the possibility of a complete suppression of the thermal propagation, which can be successfully realized by a solution approach. With the approach, the evaluation of further parameters (module configuration, aging, temperature of the cells and others) which can influence the propagation behavior is carried out in further experiments using different setups.

In the last chapter of the thesis, a model-based approach by Matlab Simulink is developed to describe the experimental setup. Therefore, a parameter identification of the barrier by fitting the parameters from the thermal analysis allows the description of the barrier based properties. The parameter determination of relevant cell parameters is achieved by the use of thermal impedance spectroscopy.

Both results allows the parametrization of the model for the simulation process. The simulation results show a quantitative replication of the temperature values of the experimental tests.

Danksagung

Die vorliegende Promotionsarbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit im Fachgebiet Akkumulatoren des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) am eLaB in Ulm.

Die fachliche Betreuung wurde maßgeblich durch Dr. Harry Döring übernommen, dem ich an dieser Stelle auf das herzlichste für seine Geduld und engagierte Unterstützung, sowie für die wesentlichen, hilfreichen und motivierenden Gedanken zur Ausrichtung der Arbeit danken möchte. Weiter danke ich ihm für die Weitergabe seines wertvollen Erfahrungsschatzes und die gemeinsamen Gespräche und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer danke ich für die fachliche Hilfe, die wertvollen Anregungen im Rahmen der Betreuungsgespräche sowie für die Übernahme des Erstgutachtens. Herrn Prof. Dr. Markus Hölzle gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Olaf Böse und speziell Herrn Dr. Marius Bauer für ihre Hilfe, sowie für die vielen Ratschläge und Anregungen.

Herrn Dr. Benedikt Friess gilt mein Dank für die konstruktiven Gespräche und die Mitgestaltung der Themengebiete dieser Arbeit und seine auf wissenschaftlicher Basis hilfreichen Korrekturen und Anmerkungen bei all meinen Veröffentlichungen.

Die Zusammenarbeit mit meinen Kolleginnen und Kollegen am ZSW war stets durch gegenseitige Hilfsbereitschaft, Anerkennung und Freundschaft geprägt. Ich danke allen für die schöne und unvergessliche Zeit.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester Birgit und ihrem Mann Markus, meiner Freundin Katharina und allen übrigen, liebgewonnen und wichtigen Menschen in meinem Leben, die mich in dieser Zeit unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	V
Danksagung.....	VII
Inhaltsverzeichnis.....	VIII
Abkürzungen	1
Glossar	3
1 Einleitung	5
1.1 Problemstellung der thermischen Propagation in Lithium-Ionen-Batteriesystemen	5
1.2 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	6
2 Grundlagen.....	9
2.1 Lithium-Ionen-Zelle.....	9
2.1.1 Aufbau und Bestandteile.....	9
2.1.2 Funktionsprinzip	12
2.1.3 Zellformate.....	13
2.1.4 Modul und Batteriesystem.....	14
2.2 Sicherheit von Lithium-Ionen-Zellen.....	15
2.2.1 Definition Begriff Sicherheit.....	15
2.2.2 Normen und Regularien	18
2.2.3 Thermische, chemische und elektrische Energie	20
2.2.4 Thermisches Durchgehen	22
2.2.5 Thermische Propagation	24
2.2.6 Einflussfaktoren thermisches Durchgehen / thermische Propagation	25
2.2.7 Thermodynamik und Wärmeausbreitung	26
3 Anforderungen an Propagationsschutzbarrieren	30
3.1 Einführung und Vorgehensweise.....	30
3.2 Parameterbestimmung unter Abuse-Bedingungen	31
3.2.1 Anmerkung Initiierungsmethode durch Nagelpenetration	31
3.2.2 Zellparameter.....	32

3.2.3	Thermische Energie im Fall des thermischen Durchgehens einer Zelle	33
3.2.4	Analyse der Starttemperatur des thermischen Durchgehens	38
3.2.5	Propagationsverhalten ohne Barriere	42
3.3	Diskussion	45
4	Methoden der Propagationsvermeidung	47
4.1	Einführung und Stand der Technik	47
4.2	Wirkmechanismen von Propagationsschutzbarrieren	48
4.3	Barriere auf Elastomer-Basis	51
4.3.1	Komponenten	51
4.3.2	Aufbau	51
4.3.3	Eigenschaften	53
4.4	Barriere auf Hydrogel-Basis	54
4.4.1	Komponenten	54
4.4.2	Aufbau	55
4.4.3	Eigenschaften	56
4.5	Diskussion	58
5	Charakterisierung der Propagationsschutzbarrieren	59
5.1	Methoden zur thermischen und strukturellen Analyse	59
5.1.1	Simultane thermische Analyse	59
5.1.2	Thermische Charakterisierung	62
5.1.3	Bestimmung der Kompressibilität	63
5.2	Stand der Technik von Barrieren zur Vermeidung von thermischer Propagation	65
5.3	Charakterisierung der Barriere auf Elastomer-Basis	68
5.4	Charakterisierung der Barriere auf Hydrogel-Basis	75
5.5	Zusammenfassende Bewertung	76
6	Untersuchung des Propagationsverhaltens	79
6.1	Einführung und Stand der Technik	79
6.2	Methode	79
6.2.1	Setup	79
6.2.2	Instrumentierung und Bezeichnung der Einzelexperimente	80

6.3	Barrieren kommerzieller Anbieter.....	81
6.4	Barrieren auf Elastomer-Basis.....	86
6.5	Barrieren auf Hydrogel-Basis.....	94
6.6	Zusammenfassende Bewertung.....	96
7	Identifikation von Einflussfaktoren auf das Propagationsverhalten.....	98
7.1	Literaturanalyse Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse.....	98
7.2	Reduktion der Dicke der Barriere.....	99
7.3	Einfluss des Ladezustandes.....	100
7.4	Einfluss der Alterung.....	103
7.5	Einfluss der Temperatur.....	105
7.6	Einfluss Modulkonfiguration und Zelldesign.....	106
7.7	Zusammenfassende Bewertung.....	114
8	Modellierung des Propagationsverhaltens.....	116
8.1	Modell der Barriere.....	116
8.1.1	Voraussetzungen.....	116
8.1.2	Modellstruktur.....	116
8.1.3	Parameteridentifikation anhand thermischer Analyse.....	118
8.2	Modellansatz des Zellmoduls.....	120
8.2.1	Voraussetzungen.....	120
8.2.2	Modellstruktur.....	121
8.2.3	Parameteridentifikation aus Thermischer Impedanzspektroskopie.....	123
8.2.4	Simulationsergebnisse.....	127
8.3	Zusammenfassende Bewertung.....	131
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	131
10	Literaturverzeichnis.....	135
	Anhang.....	cxlvi
	Publikationsliste.....	cxlviii

Abkürzungen

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ARC	Accelerating-Rate-Calorimetry (Kalorimeter Untersuchung)
BMS	Batterie-Management-System
CID	Current-Interrupt-Device (Stromunterbrechungssicherung)
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
EC	Ethylencarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
FMEA	Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse
HF	Hochfrequenz
LiPF ₆	Lithium-Hexafluorophosphat
LiTFSI	Lithium-bis(triflormethylsul-fonyl)imid
MS	Massspectrometry (Massenspektroskopie)
m z ⁻¹	Masse zu Ladung
NMC	Nickel-, Mangan- und Kobaltoxid
OEM	Original-Equipment-Manufacturer (Erstausrüster)
OSD	Overcharge-Safety-Device (zellinterner Überladeschutz)
PC	Propylencarbonat
PCM	Phase-Change-Material (Phasenwechselmaterial)
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
RTV-II	Raumtemperatur vulkanisierender Zweikomponenten-Silikonkautschuk
SAP	Superabsorbent Polymers (Superabsorbierendes Polymer)
SOC	State of Charge (Ladezustand)
SOH	State of Health (Alterungszustand einer Zelle)
STA	Simultaneous-Thermal-Analyzer (Kombination TG/DSC)

TG	Thermogravimetry (Thermogravimetrie)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TP	Thermal Propagation (thermische Propagation)
TR	Thermal Runaway (thermisches Durchgehen)
UL94 VTM-0	Norm zur Identifikation des Brandverhaltens und zur Durchführung von Brandklassifikationstests

Glossar

In dieser Arbeit wird ein ‚generisches Maskulinum‘ verwendet. Sofern die Aussagen es erfordern, sind immer alle Geschlechtsidentitäten gemeint. Die Verwendung der maskulinen Form dient nur der besseren Lesbarkeit und beinhaltet keine Wertung.

Weiter sind die nachfolgend aufgeführten Definitionen für die in der Arbeit verwendeten Begriffe bzw. Bezeichnungen von Vorgängen gültig.

Abuse-Verhalten

Reaktionsverhalten einer Zelle außerhalb des zulässigen Sicherheitsfensters. Das Abuse-Verhalten kann durch einen Zellfehler entstehen oder gezielt durch extern herbeigeführte Einflüsse (Missbrauch) ausgelöst werden.

Batteriesystem

Batteriespeicher mit allen dazugehörigen Komponenten. Ein Batteriesystem kann sowohl im Fahrzeugbereich eine Traktionsbatterie abbilden als auch ein Speichersystem in stationären Anwendungen.

Berst-Membran

Sicherheitsschutzeinrichtung auf Zellebene. Die Berst-Membran kann als eine zellinnendruckabhängige Sollbruchstelle angesehen werden. Bei der Überschreitung des Zellinnendrucks birst das Material an dieser Stelle und es kommt zum gerichteten Zellventing, was eine Reduktion des Zellinnendrucks zur Folge hat und somit die Explosion der Zelle vermieden wird.

Institut

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW). Hier wurde die vorliegende Arbeit im Rahmen eines Industrieprojekts entwickelt.

Terminal (Zellterminal)

Kontaktfläche der Zelle zur elektrischen Kontaktierung der Anschlusskabel (siehe Kapitel 3.2.2).

Thermische Propagation (TP)

Multiple TR von mehreren Zellen nacheinander und oder gleichzeitig. Die Kettenreaktion wird aufgrund eines thermischen Durchgehens einer Zelle und dem daraus resultierenden Wärmeeintrag in direkt angrenzenden Zellen ausgelöst. Diese erwärmen sich bis zum Übersteigen der kritischen Zelltemperatur und gehen ebenfalls thermisch durch.

Thermisches Durchgehen (TR) (engl. Thermal Runaway)

Unkontrollierte, sich selbst verstärkende, lawinenartige Freisetzung von thermischer Energie einer Zelle im Fehlerfall mit exothermer Selbstzerstörung dessen als Folge.

Venting (Ventingreaktion, Zellventing)

Gasemission einer Zelle während des Abuse-Verhaltens. Die Gasemission wird durch stattfindende exotherm wirkende oder gasbildende Reaktionen innerhalb der Zelle ausgelöst. Bei Überschreitung des maximal zulässigen Zellinnendrucks erfolgt ein Entweichen des sich bildenden Gases. Je nach Zellformat und Sicherheitsmechanismen der Zelle geschieht der Vorgang in kontrollierter oder unkontrollierter Weise.

Zelldummie

Aluminiumblock mit identischer Wärmekapazität und Geometrie einer Zelle.

1 Einleitung

1.1 Problemstellung der thermischen Propagation in Lithium-Ionen-Batteriesystemen

Die Lithium-Ionen-Batterie gilt als eine der Schlüsselkomponenten für die Dekarbonisierung des Verkehrssektors. Batterieelektrische Fahrzeuge, Elektro-Roller und Elektro-Fahrräder erreichen von Jahr zu Jahr neue Rekordabsatzzahlen. 2019 wurden europaweit 44 % mehr Elektroneufahrzeuge zugelassen als noch im Jahr zuvor [1]. Im Jahr 2021 erreichte Teslas Model 3 mit über 139.000 verkauften Neufahrzeugen den Wert des am häufigsten zugelassenen Fahrzeugs in Europa [2]. Experten gehen auch in den kommenden Jahren von einer weiteren massiven Zunahme an batterieelektrischen Fahrzeugen aus, um die von den Ländern vorgegebenen Klimaziele zu erreichen. Auf Basis der technologiegetriebenen Entwicklung gewinnen Lithium-Ionen-Speicher auch in stationären Anwendungen an Bedeutung. Durch die fortschreitende Dezentralisierung der Energieversorgung werden zahlreiche stationäre Großspeichersysteme zur Pufferung von Lastspitzen oder aber Heimspeichersysteme zur Optimierung des Eigenverbrauchs in Verbindung mit dem Betrieb von Photovoltaik-Anlagen realisiert.

Dabei steht die Sicherheit von Batteriespeichern immer an oberster Stelle. Vorkommnisse bei Elektrofahrzeugen und stationären Energiespeichern haben jedoch in der Vergangenheit die Öffentlichkeit daran zweifeln lassen. Wiederkehrende Meldungen über brennende Elektrofahrzeuge und Defekte bei stationären Speichersystemen, ausgelöst durch Sicherheitsprobleme, gefährden die Akzeptanz der Technologie in der breiten Bevölkerung. Aufgrund dessen fehlt bei vielen potenziellen Käufern das Vertrauen in die Technologie.

Kritische Situationen im Betrieb der Batteriesysteme entstehen häufig durch einen Defekt einer einzelnen Zelle im System, wodurch aufgrund exotherm wirkender Reaktionen in kürzester Zeit große Mengen an thermischer Energie freigesetzt werden. Der Begriff „thermisches Durchgehen“ (engl. thermal runaway (TR)) beschreibt das Auslösen sich selbst verstärkender, exothermer Reaktionen in Zellen mit dem Resultat der Zellzerstörung. Als Auslöser für das thermische Durchgehen kommen verschiedene mechanische, elektrische oder thermische Einflüsse sowie Vorschädigungen durch statistische Produktionsfehler in Frage, weshalb es mittels technischer Maßnahmen nicht möglich ist, TR-Ereignisse mit absoluter Sicherheit zu verhindern. Nach aktuellem Stand der Technik legen Hersteller von Lithium-Ionen-Speichern die Speichergehäuse so aus, dass es infolge des TR einer einzelnen Zelle noch nicht zu einem Brand außerhalb der Batterie kommt. Allerdings bewirkt die freigesetzte Wärmeenergie eine massive Erhitzung benachbarter Zellen im Batteriemodul. Hierdurch kommt es ohne geeignete Gegenmaßnahmen zum thermischen Durchgehen weiterer Zellen, wodurch zusätzliche thermische Energie freigesetzt wird. Die daraus resultierende Kettenreaktion wird als thermische Propagation (TP) bezeichnet. Sie führt stets zur vollständigen Zerstörung des

Batteriespeichers und stellt demzufolge eine große Gefahr für Leib und Leben von in der Nähe befindlichen Personen dar. Hinzu kommen enorme Sachschäden durch das vollständige Ausbrennen von Fahrzeugen, Bränden und Verpuffungen in Wohnhäusern.

Gegenwärtig werden daher nationale und internationale Vorschriften und Gesetze erarbeitet. Diese schreiben für zukünftige Fahrzeugentwicklungen zwingend Maßnahmen zur Vermeidung der thermischen Propagation vor. Besonders kritisch für die Hersteller ist die im Mai 2020 verabschiedete und zum Januar 2021 umgesetzte Vorschrift GB38031-2020 [3], die durch die chinesische Regierung als Reaktion auf eine Vielzahl von Fahrzeugbränden erlassen wurde. Aktuell zeichnet sich deshalb bei der Entwicklung von Batteriesystemen ein großer Bedarf an deutlich verbesserten, auf Forschungsbasis entwickelten, technischen Lösungsansätzen zur Verminderung bzw. Verhinderung der thermischen Propagation ab.

1.2 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Analyse und Vermeidung von thermischer Propagation in Batteriesystemen. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines grundlegenden Verständnisses von relevanten Einflussfaktoren und des Ablaufs der thermischen Propagation durch die Bearbeitung der in Tabelle 1 notierten Forschungsfragen. Auf Basis der Erkenntnisse und der Anwendung wissenschaftlicher Methoden erfolgt die Entwicklung und Erarbeitung eines Sicherheitskonzepts, mit dem Ziel, die thermische Propagation in Batteriesystemen unter Anwendungen von großformatigen Hardcase- und Pouch-Zellen zu vermeiden. Dabei besteht der Forschungsansatz darin, dünne, hochtemperaturstabile Materialien (Barrieren) zwischen Batteriezellen einzubringen, um eine unkontrollierte Ausbreitung an thermischer Energie auf benachbarte Zellen zu unterdrücken. Dadurch wird die vollständige Unterdrückung der thermischen Propagation im Fall eines thermischen Durchgehens einer Zelle angestrebt. Die Ergebnisse dieser Arbeit können als Grundlage für die Entwicklung eines funktionierenden Sicherheitskonzepts mit dem Ziel der Applikation in Traktionsbatterien dienen. Die Schwierigkeit besteht in automobilen Anwendungen im Vergleich zu stationären Speicheranwendungen in einer Limitation des zur Verfügung stehenden Bauraums und der komplexen Anforderungen (Temperatur, Vibration, Feuchte et al.), welche das Zellzwischenmaterial über den gesamten Lebenszyklus erfüllen muss. Der in der Arbeit vorgestellte Lösungsansatz kann zur maßgeblichen Erhöhung der Sicherheit von Batteriesystemen beitragen.

In Kapitel 2 wird zunächst auf die Technologie und das Funktionsprinzip von Lithium-Ionen-Zellen eingegangen. Des Weiteren widmet sich das Kapitel der Erläuterung unterschiedlicher Zellformate und der allgemeinen Beschreibung des Aufbaus eines Batteriesystems. Im zweiten Teil erfolgt die Definition des Begriffs Sicherheit und der Darstellung relevanter Normen und Regularien, welche zur Zulassung von Traktionsbatterien erforderlich sind. Zudem werden die Grundlagen des thermischen Durchgehens und der thermischen Propagation diskutiert und es wird auf Einflussfaktoren, welche das TR- und TP-Verhalten von bzw. zwischen einzelnen Zellen in Batteriemodulen maßgeblich beeinflussen, eingegangen. Die Grundlagen von Wärmeausbreitung und Thermodynamik bilden den Abschluss des Grundlagenkapitels.

Kapitel 3 widmet sich der Beschreibung von Anforderungen an Propagationsschutzbarrieren. Neben der Erläuterung der Initiierungsmethode durch Nagelpenetration werden zudem die Parameter der Versuchszelle, welche in dieser Arbeit verwendet wird, dargestellt. Weiter erfolgt die Analyse von relevanten Parametern und Faktoren, welche bei der Entstehung der thermischen Propagation eine maßgebliche Rolle spielen.

Kapitel 4 und 5 beschreibt die Entwicklung und Charakterisierung unterschiedlicher Materialienkombinationen zur Herstellung von Barrieren. Zuerst werden die Wirkmechanismen unterschiedlicher Konzepte und deren Eigenschaften erläutert. Die daraus abgeleiteten Lösungsansätze dienen als Basis zur Entwicklung von Barrieren mittels zweier unterschiedlicher Materialkombinationen. Anschließend werden die gefertigten Barrieren anhand der ausgearbeiteten, forschungsbasierten messtechnischen Prozedur thermisch und mechanisch charakterisiert.

Kapitel 6 beschreibt die Überprüfung der Lösungsansätze in experimentellen Untersuchungen mit Experimental-Zellmodulen. Dabei wird ein thermisches Durchgehen in einer Zelle ausgelöst und das Temperaturverhalten der Nachbarzelle analysiert. Ein Vergleich kommerzieller Barrieren mit den entwickelten Lösungsansätzen zeigt die unterschiedlichen Wirkprinzipien und schließt den Teil der Arbeit ab.

In Kapitel 7 erfolgt die Identifikation von Einflussfaktoren auf das Propagationsverhalten. Anhand einer Literaturanalyse werden die Einflussfaktoren mittels Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse (FMEA) dargestellt und anhand von experimentellen Untersuchungen überprüft.

Kapitel 8 beschreibt die Parameteridentifikation der Barriere zur Abbildung einer Modellvorstellung. Ferner werden Ergebnisse der Parametrisierung und Validierung des Modellansatzes eines Experimentalmoduls vorgestellt. Der Vergleich und die Diskussion von Modellierungsergebnissen und Messergebnissen bildet den Abschluss des Kapitels.

Kapitel 9 stellt die Zusammenfassung der Arbeit dar. Im Ausblick werden Informationen für mögliche Anknüpfungspunkte für nachfolgende forschungsbasierte Arbeiten aufgezeigt. Darüber hinaus und zum Abschluss werden beispielhafte Modifikationsmöglichkeit von Barrieren vorgestellt.

Tabelle 1: Auflistung der in den jeweiligen Kapiteln untersuchten Forschungsfragen.

<p>Kapitel 3: Anforderungen an Propagationsschutzbarrieren</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Welcher Wärmeeintrag und welches Temperaturniveau in Zellen ist nötig, um eine thermische Propagation im Batteriesystem auszulösen?
<p>Kapitel 4: Methoden der Propagationsvermeidung</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Welche Barriereigenschaften erreichen eine Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer thermischen Propagation? • Kann durch den Energieverzehr von endotherm wirkenden Materialien die thermische Propagation maßgeblich beeinflusst werden? • Welche Materialkombinationen zur Herstellung von Barrieren vereinen mehrere Eigenschaften (elektrische Isolation, Enthalpie, Ausgleich von Volumenarbeit)?
<p>Kapitel 5: Charakterisierung der Propagationsschutzbarrieren</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Anhand welcher Parameter können die physikalischen Eigenschaften von Barrieren beschrieben werden? • Welche Messmethoden sind für die Ermittlung der thermischen und mechanischen Barriereigenschaften geeignet? • Welche Parameter der Barrieren sind für eine spätere modellbasierte Abbildung nötig?
<p>Kapitel 6: Untersuchung des TP-Verhaltens</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Zeigen die entwickelten Lösungskonzepte effektive Auswirkungen auf das TP-Verhalten? • Kann eine vollständige Unterdrückung der TP anhand der entwickelten Barrieren erzielt werden?
<p>Kapitel 7: Identifikation von Einflussfaktoren auf das TP-Verhalten</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Welche Einflussfaktoren bestimmen maßgeblich das TP-Verhalten? • Welche Pfade und Wärmebrücken sind für die Wärme-/ Energieübertragung entscheidend?
<p>Kapitel 8: Modellierung des Propagationsverhaltens</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Anhand welcher Parameter kann ein Ersatzschaltbildmodell der Barriere durch konzentrierte Elemente beschrieben werden? • Welche Modellvorstellung ist geeignet, um Einflussgrößen auf das Propagationsverhalten (Propagationszeit, Temperatur) nachzubilden und ggf. vorauszusagen?

2 Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Zelle

Lithium-Ionen-Zellen basieren auf dem Funktionsprinzip einer galvanischen Zelle, welche Ende des 18. Jahrhunderts von Alessandro Volta und Luigi Galvani entdeckt wurde [4]. Während der Entladung, unter Freisetzung von elektrischer Energie, finden Oxidationsreaktionen an der negativen Elektrode und zeitgleich Reduktionsreaktionen an der positiven Elektrode statt. Im allgemeinen Kontext wird die negative Elektrode als Anode, die positive Elektrode als Kathode bezeichnet. Die ersten Entwicklungen basierten auf sogenannten Primärzellen, bei denen die elektrochemische Reaktion irreversibel stattfindet. 1991 wurde von SONY die erste wiederaufladbare Lithium-Ionen-Zelle (Sekundärzelle) am Markt eingeführt [5]. Durch eine Realisierung der Umkehrung der Redoxreaktion mit reversibel stattfindenden elektrochemischen Reaktionen an Anode und Kathode war die Möglichkeit der Wiederaufladung von Sekundärzellen gegeben. Sekundärzellen können per Definition wieder aufgeladen werden.

2.1.1 Aufbau und Bestandteile

Eine Lithium-Ionen-Zelle besteht generell aus den Hauptkomponenten:

- negative Elektrode (Anode),
- positive Elektrode (Kathode),
- Elektrolyt und
- Separator.

Anode:

Das Anodenmaterial konventioneller und auch in dieser Arbeit verwendeter Lithium-Ionen-Zellen basiert auf sogenanntem Lithium-Interkalationsmaterial, welches aufgrund des nahezu verlustfreien und reversiblen Interkalationsprozesses meist aus natürlichem oder künstlichem Graphit besteht. Bei einer vollständigen Lithiierung beträgt die theoretische spezifische Kapazität 372 mAh g^{-1} . Darüber hinaus weisen Graphite ein niedriges elektrochemisches Potential von $0,05 \text{ V} - 0,3 \text{ V}$ gegen Li/Li^+ für die De- und Interkalation auf und zeigen als weitere Eigenschaft eine flache Potentialkurve [6, 7]. Die Einlagerung erfolgt schrittweise und in unterschiedlichen Phasen, welche vom resultierenden Energieniveau beeinflusst werden. Dieses Energieniveau ist notwendig, um die durch die van-der-Waals-Kräfte gehaltenen einzelnen Graphenschichten des Anodenmaterials zu expandieren, was für die Einlagerung der Li-Spezies in die Zwischengitterplätze eine Voraussetzung darstellt. Als Folge dessen erfährt die Anode eine Volumenänderung während des Ladens, welche in einer Größenordnung zwischen $10\% - 12\%$ liegt [8, 9, 10]. Zur Steigerung der Interkalationskapazität setzen aktuelle Entwicklungen neuartiger Anodenmaterialien auf Kombinationen von Graphit mit einem Anteil an Silizium [11]. Im Gegensatz zur Lithium-Interkalation in Graphit kann die Lithiierung von Silizium durch einen Legierungsprozess beschrieben werden [12]. Dadurch kann eine beachtliche Erhöhung der Energie-

dichte des aktiven Anodenmaterials erreicht werden. Jedoch hat dies theoretische Volumenexpansionen beim Laden von bis zu 300 % zur Folge, wodurch die technische Realisierbarkeit des Ansatzes auf Zell-, Modul- und Systemebene vor neue Herausforderungen gestellt wird [13].

Kathode:

Das Kathodenmaterial der in dieser Arbeit verwendeten Zellen besteht aus einer Kombination aus Nickel-, Mangan- und Kobaltoxid (NMC), welches als sogenanntes Schichtoxid aufgebaut ist. Dabei wird aufgrund des Aufbaus und der Struktur der Kathode eine vollständige Deinterkalation der Lithium-Ionen vermieden. Die Delithierung über die maximal zulässige Grenze hat eine Instabilität der Struktur des Schichtoxids zur Folge und somit einen irreversibel wirkenden Kapazitätsverlust. Die theoretische Kapazität des Kathodenmaterials basierend auf NMC beträgt nach Angabe der Literatur 274 mAh g^{-1} . Praktisch genutzt werden typischerweise um die 66 % des in der Struktur vorhandenen Lithiums, was eine resultierende gravimetrische Kapazität von ca. 200 mAh g^{-1} zur Folge hat [5]. Die im ersten Teil der Arbeit verwendete bzw. dargestellte Zelle hat jeweils einen Materialanteil von 33 % an Nickel-, Mangan- und Kobaltoxid. Aufgrund dessen entfällt die im Fachjargon bekannte Bezeichnung NMC-111 auf diesen Zelltyp. Die korrekte Summenformel lautet auf Basis der gleichen prozentualen Anteile $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$.

Aktuelle Entwicklungstrends verfolgen eine Reduktion des Kobaltoxid- und Mangananteils auf der Kathodenseite. Diese wird einerseits durch ethische und umwelttechnische Gründe forciert, andererseits hat die dadurch resultierende Erhöhung des Nickelgehalts positive Auswirkungen auf die gravimetrische Energiedichte des Kathodenmaterials. Nickelreiche Kathodenmaterialien (z. B. NMC-811) bestehen aus einem prozentualen Nickelanteil von 80 %, die restlichen 20 % Materialanteil teilen sich in 10 % Mangan- und Kobaltoxid auf ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$). Daraus resultierend wird eine erhöhte gravimetrische Kapazität von über 200 mAh g^{-1} erreicht. Sicherheitstechnisch werden jedoch aufgrund einer verminderten thermischen Stabilität, welche auf die Freisetzung von Sauerstoff zurückzuführen ist, neue Anforderungen an das Zelldesign gestellt. Auf Basis dessen werden im zweiten Teil der Arbeit (Kapitel 7) Experimente mit Zellen mit einem Nickelanteil von 60 % und Anteilen zu je 20 % an Mangan- und Kobaltoxid NMC-622 ($\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$) durchgeführt.

Weitere Komponenten und Bestandteile von Elektroden sind Stromableiter, Binder und Leitzusätze, welche die jeweiligen Eigenschaften von Zellen beeinflussen können.

Elektrolyt:

Nach aktuellem Stand der Technik werden in Lithium-Ionen-Zellen ausnahmslos organische Flüssigelektrolyten eingesetzt. Die grundlegende Funktion des Elektrolyten besteht darin, den Ionen-transport zwischen den Elektroden aufrechtzuerhalten. Elektrolyte müssen in der Lage sein, eine ausreichende Konzentration an Lithium-Salz zu lösen und eine niedrige Viskosität insbesondere auch bei geringen Temperaturen aufweisen, um die benötigte Transportgeschwindigkeit der Lithium-Ionen zu gewährleisten. Eine weitere Eigenschaft ist die elektrochemische Stabilität, welche in allen Betriebszuständen der Zelle gegeben sein muss. Die Umsetzung der genannten Anforderungen des

Elektrolyten bedarf in den meisten Fällen eine Mischung aus drei Substanzklassen, welche organische aprotische Lösungsmittel, Leitsalze und weitere Additive umfassen [5]. Neben der Sicherstellung der Funktionalität werden bei der Entwicklung neuer Elektrolyte auch Punkte wie Ökologie und Ökonomie betrachtet. Aufgrund des Inhalts an Lösungsmitteln und deren Brennbarkeit ist das Thema Sicherheit ein wesentlicher Bestandteil, welcher stets zu betrachten ist.

Vor dem Hintergrund der Sicherheitsaspekte sind Parameter zur Brennbarkeit (Siedepunkt und Flammpunkt) und die Toxizität des Lösungsmittels zu beachten. Gängige und in der Literatur beschriebene Lösungsmittel wie beispielsweise Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) können nach aktuellem Stand die gestellten Anforderungen erfüllen. Geeignete Leitsalze weisen als Grundvoraussetzung eine hohe Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln nach und sollten kompatibel im Kontakt mit den weiteren Zellkomponenten (Separator, Stromableitern) sein. Beispiele für häufig eingesetzte anorganische Leitsalze sind demnach Lithium-Hexafluorophosphat (LiPF_6) und Lithium-bis(trifluormethylsulfon)imid (LiTFSI) [5].

Separator:

Der Separator muss neben chemischer Beständigkeit weitere physikalische und mechanische Eigenschaften aufweisen, welche maßgeblichen Einfluss auf die Sicherheit von Lithium-Ionen-Zellen haben. Typischerweise besteht der Separator je nach Zellformat und Zellgröße aus einer 20 - 40 μm dicken Schicht aus Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) wodurch beide Elektroden mechanisch voneinander getrennt werden. Die ionisch leitenden und zugleich elektronisch isolierenden Eigenschaften des Separatormaterials verhindern das Zustandekommen eines elektrischen Kurzschlusses innerhalb der Zelle. Die Porosität des Materials beträgt im Normalfall um die 40 % und dient mitunter als Reservoir für die Aufnahme des Elektrolyten [5]. Im Fokus der Zellfertigungsverfahren sind mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul von relevanter Bedeutung, um die beispielsweise beim Wickelprozess auftretenden Zugspannungen des Separatormaterials kompensieren zu können. Aufgrund von Temperaturvariationen innerhalb der Zelle ist die Dimensionsstabilität und das Schrumpfungsverhalten des Separators unter Temperatureintrag einer der relevanten Punkte bei der Betrachtung sicherheitskritischer Ereignisse. Ein lokales Versagen der Isolationswirkung des Separators führt zu einem elektrischen Kurzschluss und hat innerhalb weniger Sekunden einen massiven Temperaturanstieg im Zellinneren zur Folge. Kann durch geeignete Maßnahmen ein großflächiges Versagen des Separators nicht unterbunden werden, entsteht ein großflächiger interner Kurzschluss wodurch das thermische Durchgehen der Zelle nicht mehr aufzuhalten ist. Auf Grundlage dessen wurden in der Vergangenheit unterschiedliche mechanisch robuste und hitzebeständige Separatorkonzepte entwickelt, um ein großflächiges Versagen bei mechanischen und temperaturbedingten Einflüssen zu unterbinden [14, 15, 16]. Nach aktuellem Stand wird daher am Markt hauptsächlich eine Kombination beider Konzepte eingesetzt. Dabei werden die Separatoren aus PE und PP aufgrund ihrer Eigenschaften zusätzlich mit einer keramischen Beschichtung versehen.

2.1.2 Funktionsprinzip

In Abbildung 2.1 ist das allgemeine Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle dargestellt. Dabei können die ablaufenden Reaktionen in zwei Halbzellreaktionen unterteilt werden. Unter Annahme der Verwendung einer negativen Graphitelektrode und positiver Schichtelektrode ergeben sich bei der Entladung der Zelle die nachfolgenden Reaktionsabläufe. Auf Basis des Funktionsprinzips der Sekundärzelle finden in Laderichtung die entsprechende Rückreaktionen statt.

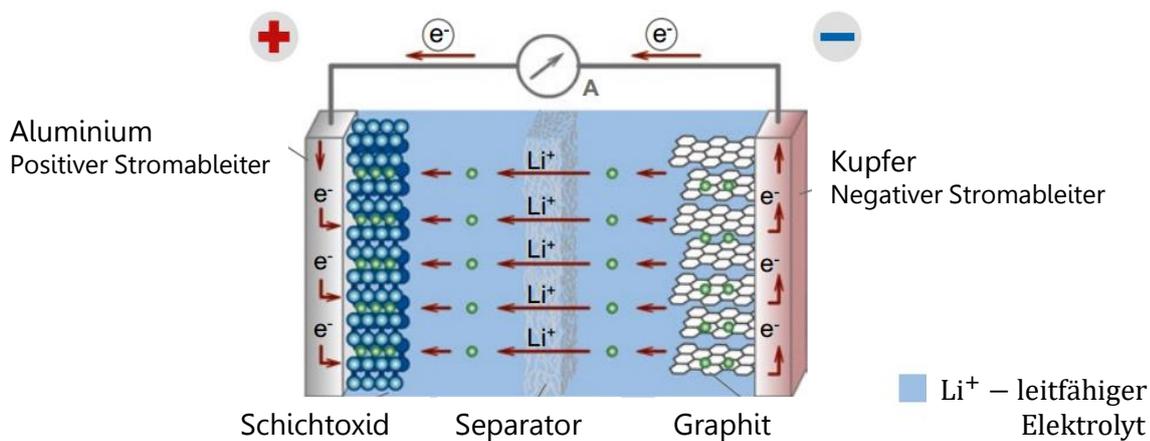
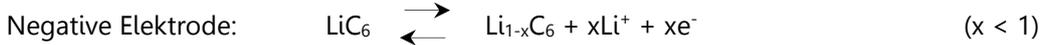


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle, dargestellt in Entladerichtung [17].

Wie in Abbildung 2.1 ersichtlich, erfolgt bei einer Entladung die Auslagerung von Lithium-Ionen aus dem Kohlenstoff-/ Graphitgitter der Anode bei gleichzeitiger Einlagerung von Lithium-Ionen in das Schichtoxid der Kathode. Die Grundlage für den Ionentransport wird durch den flüssigen Elektrolyten ermöglicht, welcher anhand seiner Eigenschaften und der Anwesenheit in den Poren beider Elektroden die Ionenleitung ermöglicht.

Zur Vermeidung eines elektrischen internen Kurzschlusses sind die Anode und Kathode durch die poröse, Lithium-Ionen leitende, jedoch elektronisch isolierende Separatorfolie getrennt. Über die Stromableiter wird der Elektronenfluss in Richtung der Zellterminals bzw. in Gegenrichtung auf Grundlage eines angeschlossenen Verbrauchers ermöglicht.

2.1.3 Zellformate

Lithium-Ionen-Zellen werden anhand von Merkmalen wie Geometrieabmessungen und Gehäusematerial in unterschiedliche Kategorien eingeordnet. Unter dem Begriff Rundzelle wird ein zylindrisches Zellformat verstanden, welches aufgrund einer hohen volumetrischen Energiedichte auf Zellebene in diversen Anwendungen (Traktionsbatterien, stationäre Energiespeicher, E-Bike Akkus et al.) verwendet wird. Der Nutzungsgrad des zur Verfügung stehenden Zellvolumens beträgt nach aktuellem Stand der Technik bis zu 94 % [18]. Ein Vorteil gegenüber prismatischen Zelltypen ist die schnellere Taktzeit bei der Produktion (Wickelprozess im Vergleich zum Stapelprozess). Stark frequentierte Zellformate bei Rundzellen sind unter den Bezeichnungen 18650 bzw. 21700 bekannt [19]. Dabei ist die Benennung der Zellen zugleich die Information für das geometrische Abmaß der jeweiligen Zellgeometrie. Die ersten zwei Ziffern beschreiben den Durchmesser, die weiteren drei Ziffern die Höhe des Zellbechers in mm. Neuartige Entwicklungen tendieren zu größeren Zylinderabmessungen, wie das beispielsweise von Samsung und Tesla kommunizierte Zellformat 4080 bzw. 4680 mit 40 bzw. 46 mm Durchmesser und 80 mm Zellhöhe [20].

Prismatische, großformatige Zellen sind hingegen quaderförmig und werden aufgrund des verwendeten Gehäusematerials in zwei Kategorien eingeteilt: Bei Hardcase-Zellen besteht das Gehäusematerial aus einer festen Aluminium- oder Edeldstahldose, bei der nach der Applikation der internen Zellbestandteile die Deckelbaugruppe aufgeschweißt wird [5]. Bei Pouch-Zellen wird die Zellhülle aus einer gas- und flüssigkeitsdichten, mehrlagigen, veredelten Aluminium-Verbundfolie realisiert, deren Aufbau meist aus einer dreischichtigen Kombination aus Polyamid, Walz aluminium und Polypropylen besteht [5]. Bei der Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Zellvolumens ist die Hardcase-Zelle auf ca. 80 % limitiert, was auf die Kontaktierung und den Platzbedarf der adaptierten Deckelbaugruppe zurückzuführen ist. Die Pouch-Zelle hingegen erreicht aufgrund des minimalen Materialeinsatzes der Zellummantelung mit einer Volumenausnutzung von ca. 97 % den höchsten Wert der drei Zellformate [18]. Rund- und Hardcase-Zellen besitzen eine Berst-Membran, welche ab einem bestimmten Zellinnendruck öffnet und somit eine gerichtete Ventinggasführung bei Entstehung eines Abuse-Verhaltens erlaubt. Ein willkürliches Öffnen an einer undefinierten Position kann somit im Normalfall vermieden werden. Zusätzlich können bei diesen Varianten interne Sicherheitsmechanismen (Kapitel 2.2.1) implementiert werden. Beides ist bei Pouch-Zellen nach jetzigem Stand der Technik nicht vorhanden bzw. nicht möglich. Teilweise wird in neuartigen Ansätzen durch eingearbeitete Sollbruchstellen der Mantelfolie eine gezielte Ventinggasführung realisiert, um ein unkontrolliertes Öffnen der Mantelfolie zu vermeiden. In Abbildung 2.2 sind die unterschiedlichen Zellformate zur Ansicht dargestellt.

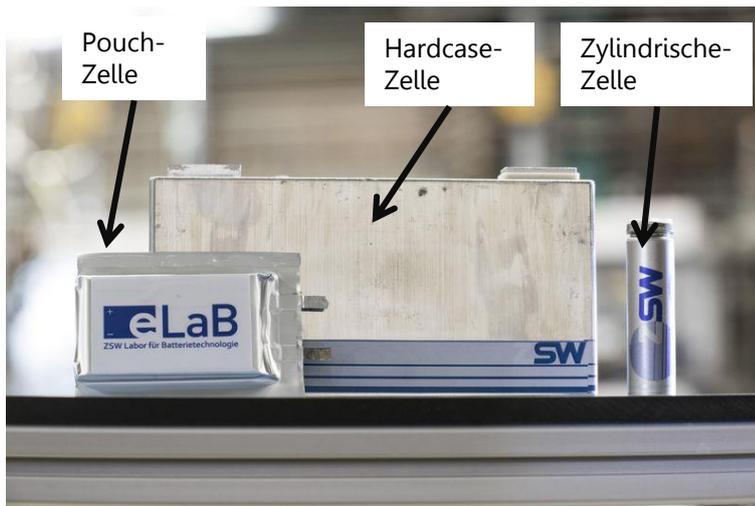


Abbildung 2.2: Gängige Zellformate, Links: Pouch-Zelle, Rechts: Zylindrische-Zelle, Mitte: Prismatische Hardcase-Zelle im PHEV-1 Format.

2.1.4 Modul und Batteriesystem

Die Begriffsdefinition und Darstellung der Zusammenhänge zwischen Zelle, Batteriemodul und Batteriesystem erfolgt auf Basis der nachfolgend dargestellten Abbildung 2.3. Die vereinfachte Darstellung wird der Übersicht halber ohne zusätzliche Modul- und Systemkomponenten und auf Basis prismatischer Zellen dargestellt.

Die Basis eines Modul- und Batteriesystems bilden einzelne Zellen, welche in unterschiedlichen Konfigurationen unter Verwendung von zusätzlichen Modul- und Systemkomponenten zusammengefügt werden. Ein Modul besteht aus mehreren Zellen, welche konstruktiv durch die Verwendung mechanischer Komponenten zusammengefasst und elektrisch kontaktiert werden. Die elektrische Verschaltung der einzelnen Zellen mittels Zellverbinder erfolgt in serieller oder paralleler Kontaktierung. Weiter können alternative Verschaltungskonfigurationen durch eine Kombination aus beiden Kontaktierungsmöglichkeiten realisiert werden. Die mechanischen Systemkomponenten eines Batteriemoduls sind die zur Batteriemodulfertigung und Sicherstellung der mechanischen Integrität benötigten seitlichen Verspannelemente, eine Boden- und Deckelbaugruppe und ggf. Zellzwischenmaterialien, welche vorzugsweise durch Propagationsschutzbarrieren realisiert werden. Eine weitere Komponente eines Batteriemoduls ist das Batterie-Management-System (BMS), welches typischerweise mittels Platine oberhalb der gestapelten Zellen adaptiert ist. Zur Sicherstellung des elektrischen Berührungsschutzes wird eine elektrisch isolierende, mit zertifizierter Brennbarkeitsklasse UL94 VTM-0 Deckelbaugruppe oberhalb des Zellmoduls angebracht. Bei Batteriemodulen, bestehend unter Verwendung von Hardcase-Zellen, können unterhalb der Deckelbaugruppe weitere Bauteile und eine eingearbeitete Ventinggasableitung Bestandteil des Modulsystems sein.

Ein Batteriesystem besteht aus mehreren Batteriemodulen, welche je nach Spannungsniveau seriell oder parallel mittels sogenannter Stromschienen elektrisch verschaltet werden. Weitere Komponenten eines Batteriesystems beinhalten das Thermomanagement zur Temperierung und Kühlung des Systems im Betrieb. Zur thermischen Anbindung an das Kühlsystem werden die Batteriemodule mit

einem Wärmeleitkleber auf eine mit Kühlmedium durchflossenen Bodenkühlplatte appliziert. Bei stationären Speichern kann die Temperierung und Kühlung auch mittels Luftzirkulation realisiert werden. Das Batteriesystem wird von einem Gehäuse umgeben, welches je nach Einsatzzweck aus unterschiedlichen Materialien bestehen kann. Aufgrund des Formfaktors von Zellen, der Limitierung der Packungsdichte von Batteriemodulen und einer Unterbringung aller Komponenten im Batteriesystem sinkt die volumetrische Energiedichte des Batteriemoduls deutlich. In aktuellen Batterieprojekten ist eine Reduktion der volumetrischen Energiedichte von ca. 40 % Stand der Technik. Dies bedeutet, dass die einzelnen Zellen ca. 60 % des Gesamtvolumens eines Batteriesystems betragen. Die weiteren 40 % werden durch die oben genannten Komponenten ausgefüllt. Dabei resultieren auch beim Vergleich unterschiedlicher Zellformate nur geringe Unterschiede auf Batteriesystemebene, was auf die Anzahl von Zellen im Batteriesystem zum Erreichen einer vergleichbaren Kapazität zurückzuführen ist [21, 22].

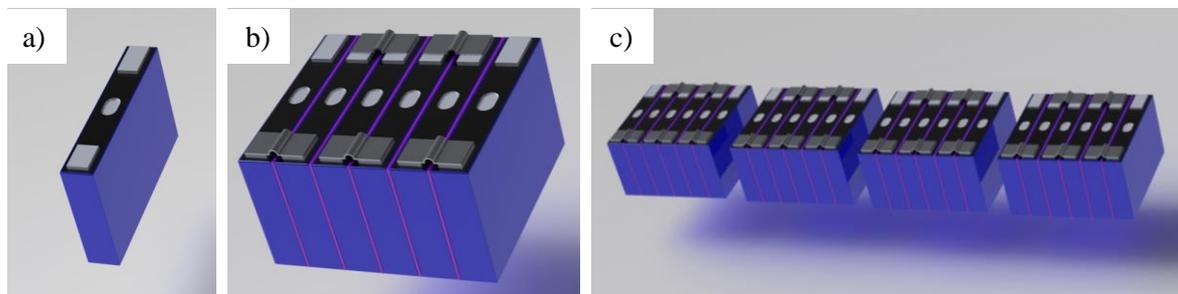


Abbildung 2.3: Schematische Abbildung zur Definitionserklärung von a) Zelle, b) Modul- und c) Batteriesystem.

2.2 Sicherheit von Lithium-Ionen-Zellen

2.2.1 Definition Begriff Sicherheit

Werden Zellen innerhalb des Betriebsfensters für eine optimale Lebensdauer (Abbildung 2.4, grüner Bereich) betrieben, sind diese im Normalfall sicher und die Wahrscheinlichkeit einer Gefahr, ausgehend von einem Zellfehler, kann als gering eingestuft werden. Das einzuhaltende Betriebsfenster nach Abbildung 2.4 bildet dabei einen zellspezifischen Spannungs- und Temperaturbereich ab. Die Option der Darstellung des maximal zulässigen Lade- bzw. Entladestroms würde anhand einer dreidimensionalen Matrix erfolgen. Da jedoch die Überschreitung der Stromrate sowohl in Lade- als auch in Entladerichtung direkten Einfluss auf die resultierende Temperatur der Zelle bewirkt, ist die zweidimensionale Ansicht des Schaubildes dargestellt. Die physikalischen Zustandsgrößen der Zellen sind im Betrieb kontinuierlich zu überwachen und die Einhaltung der Betriebsgrenzen durch implementierte Sicherheitsmaßnahmen zu jeder Zeit sicherzustellen. Sicherheitsmaßnahmen können dabei auf Zell-, Modul- oder Batteriesystemebene implementiert werden.

Das Batterie-Management-System ist dabei in der ersten Instanz für die Überwachung, Limitation und Erhaltung der Funktionen innerhalb des festgelegten Betriebsfensters (Abbildung 2.4) zuständig. Einzuhaltende Parameter im Spannungs-, Strom- und Temperaturbereich können durch definierte

und implementierte Abschaltkriterien auf Batteriemodul- und Batteriesystemebene sichergestellt werden. Betriebsbedingt entstehende, interne bzw. externe Temperatureinwirkung können durch die Regelung des Kühlsystems innerhalb eines Batteriesystems im Betriebsfenster ausgeglichen werden. Im Fall von extremen Temperaturereignissen kann die Temperatur jedoch nur bis zum Erreichen der maximalen Kühlleistungsanforderung reguliert werden. Des Weiteren können auch zellintern ablaufende Fehlerereignisse nur in begrenzter Weise durch das Batterie-Management-System abgesichert werden.

Die Möglichkeit der Erhaltung von Betriebsparametern in Extremsituationen ist jedoch begrenzt. Zellfehler, welche beispielweise durch Herstellungsfehler, Batteriealterung oder externen Einflussgrößen (extreme Betriebsbedingungen oder mechanische Schädigungen) auftreten, sind durch die Schutzmaßnahmen des BMS nicht abgesichert. Tritt dieser Fall ein, greifen die auf Zellebene implementierten Sicherheitsmaßnahmen, welche auf Basis der im ersten Teil der Arbeit verwendeten prismatischen Zellen vorhanden und nachfolgend beschrieben sind. Ziel dieser Sicherheitsvorrichtungen ist eine kontrollierte Regulierung von Vorgängen (Wärmeentwicklung, Gasbildung), welche dem Zweck dienen, die Zelle vor dem Verlassen des Sicherheitsfensters noch in einen kontrollierbaren, stabilen Ruhezustand zu überführen.

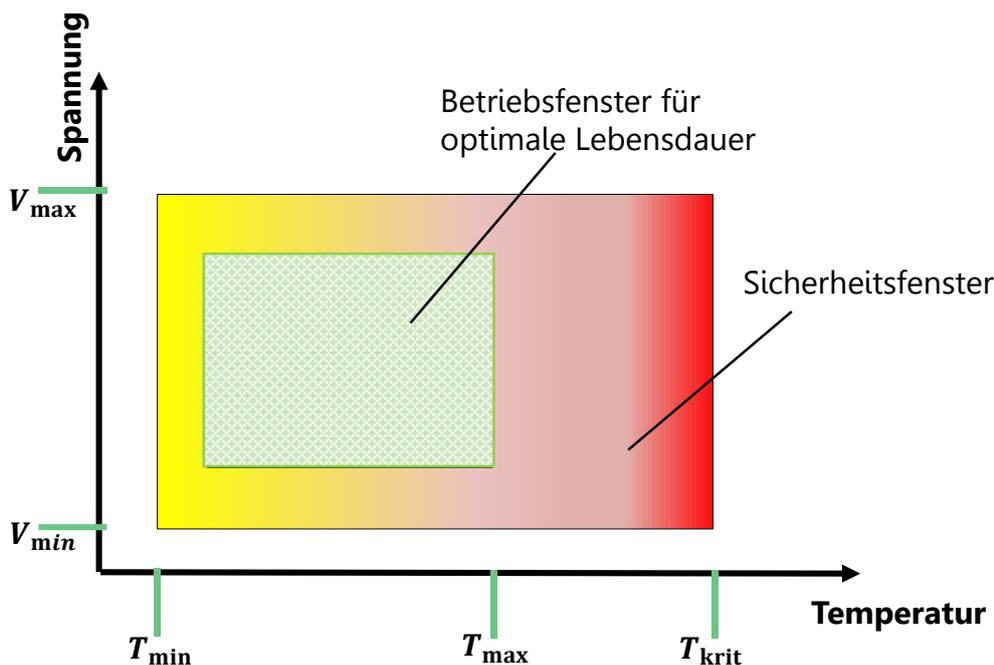


Abbildung 2.4: Betriebsfenster und Sicherheitsfenster von Lithium-Ionen-Zellen [23].

Das Overcharge-Safety-Device (OSD) bei prismatischen Zellen in Kombination mit einer Strombegrenzungsschmelzsicherung ist in der Lage, bei Überschreitung der zulässigen Strom-, Ladungs- und Temperaturgrenzen die elektrische Verbindung zwischen den Zellterminals und dem Zellinneren zu trennen.

Die gleiche Schutzfunktion wird durch das Current-Interrupt-Device, (CID) bei Rundzellen realisiert. CID und OSD greifen ebenfalls, sobald der Schwellwert des Zellinnendrucks aufgrund einer Verdampfung und Gasbildung des Elektrolyten einen definierten Maximalwert übersteigt.

Das OSD ist mittels eines Einwegschalers realisiert und kann bei Auslösen nicht rückgängig gemacht werden [24]. Der Mechanismus des Einwegschalers erzeugt bei Auslösung einen mechanischen Kontakt zwischen Minuspol und Zellgehäuse (welches auf positivem elektrischem Potential liegt), wodurch ein externer Kurzschluss über das Zellgehäuse entsteht. Der fließende Kurzschlussstrom löst die interne Schmelzsicherung aus und unterbricht den Kontakt zwischen der negativen Elektrode und dem Zellpol. Das Gehäuse und beide Terminals zeigen somit gleiches elektrisches Potential, was dazu führt, dass an den Zellterminals keine Spannung mehr messbar ist. Zu beachten ist jedoch, dass der vollständige Energieinhalt der Zelle noch enthalten ist und keine Möglichkeit für spätere Lade- und Entladevorgänge besteht.

Die Berst-Membran (vorhanden bei prismatischen und Rundzellen) stellt bei Überschreitung des maximal zulässigen Innendrucks im Zellgehäuse ein kontrolliertes Ablassen des gebildeten Gases sicher, sofern der Zellinnendruck nach dem Auslösen des OSD / CID weiter ansteigt. Erfahrungsgemäß sind dies bei prismatischen Zellen Druckwerte zwischen 8 - 10 Bar, welche jedoch vom Zellformat und den Zellabmessungen abhängig sein können [25].

Eine Absicherung von potenziellen Fehlfunktionen einer Zelle sind durch die genannten Schutzfunktionen generell zum Großteil möglich und erhöhen die Sicherheit der Zellen in Batteriesystemen in der Praxis. Jedoch treten vereinzelt Fehlerfälle bei Zellen auf, welche als Folge dessen thermisch durchgehen. In diesem Fall haben die Sicherheitsfunktionen nur noch bedingt Einfluss auf das Reaktionsverhalten. Schätzungen zufolge liegt der Eintrittsfall eines solchen Vorfalls bei einer Wahrscheinlichkeit zwischen $1:10^6$ - $1:10^7$ [25, 26]. Aufgrund jedoch von bekannten Vorkommnissen in batterieelektrischen Fahrzeugen, beispielsweise beim Laden oder beim Transport, muss sichergestellt werden, dass ein Fehler, der durch die oben genannten Schutzfunktionen nicht mehr handelbar ist, nicht zum Totalversagen des Batteriesystems führt.

Zur Sicherstellung des größtmöglichen Schutzes bei Eintreten eines Fehlers werden bei der Homologation und bei Zertifizierungen von Batteriesystemen gezielt vereinzelte Kompartimente eines Batteriesystems in den Grenzbereich überführt, um die Sicherheitssysteme auf ihre Funktion hin zu prüfen. Dabei gilt ein Speicher als allgemein sicher, wenn die Zellen unter unterschiedlichen Missbrauchsbedingungen (Nageltest, thermische Grenzbelastung, Crush et al.) ein bestimmtes Risikoniveau einhalten. Eine gängige Einstufung von Zellen erfolgt durch die so genannte EUROCAR-Tabelle. Anhand dieser Gefährdungsbeurteilung (Abbildung 2.5) muss die Stufe ≤ 4 erreicht werden. Aufgrund einer Vielzahl an weiteren Regularien, welche länderspezifisch unterschiedlich sein können, erfolgt in Kapitel 2.2.2 die Erläuterung der Sicherheitsanforderungen anhand gängiger Regularien, Normen und Richtlinien.

	Hazard level (EUCAR)	Classification criteria & effect	
	0	No effect	No effect, no loss of functionality
pass	1	Passive protection activated	No defect; no leakage; no venting, fire, or flame; no rupture; no explosion; no exothermic reaction or thermal runaway. Cell reversibly damaged. Repair of protection device needed.
	2	Defect, damage	No leakage; no venting, fire, or flame; no rupture; no explosion; no exothermic reaction or thermal runaway. Cell irreversibly damaged. Repair needed.
	3	Leakage Δ mass < 50%	No venting, fire, or flame*; no rupture; no explosion. Weight loss <50% of electrolyte weight (electrolyte = solvent + salt).
	4	Venting Δ mass \geq 50%	No fire or flame*; no rupture; no explosion. Weight loss \geq 50% of electrolyte weight (electrolyte = solvent + salt).
fail	5	Fire or flame	No rupture; no explosion (<i>i.e.</i> , no flying parts).
	6	Rupture	No explosion, but flying parts of the active mass.
	7	Explosion	Explosion (<i>i.e.</i> , disintegration of the cell).

Abbildung 2.5: EUROCAR-Tabelle zur Eingruppierung des Abuse-Verhaltens von Zellen [27].

2.2.2 Normen und Regularien

In diesem Kapitel sind die gängigen Sicherheitsanforderungen mit Nennung von Validierungsnormen und Verordnungen zur Zertifizierung eines Batteriesystems, Stand heute, dargestellt. Die Umsetzung und die Einhaltung der Sicherheitsanforderungen sind nach jetzigem Stand länderspezifisch unterschiedlich und können auf drei Hauptsektoren – Europa, USA und China – zusammengefasst werden [28].

Die Anforderungen und Kriterien an die zu qualifizierenden Batterien sind jedoch identisch zueinander. Die Klassifizierung der Sicherheitsanforderungen erfolgt anhand der Einteilung in die in Abbildung 2.6 dargestellten vier übergeordneten Bereiche. Näher behandelt wird nachfolgend der Bereich Batteriesicherheit (violett markiert), welcher die Validierung der Hard- und Software außerhalb des Betriebsfensters umfasst. Der Vollständigkeit halber und zum Überblick sind in dieser Abbildung auch die drei weiteren Bereiche dargestellt. Je nach Norm und Testanforderung werden die Zellen einzeln, im Batteriemodul oder im Batteriesystem auf ihre Sicherheitsfunktion überprüft.

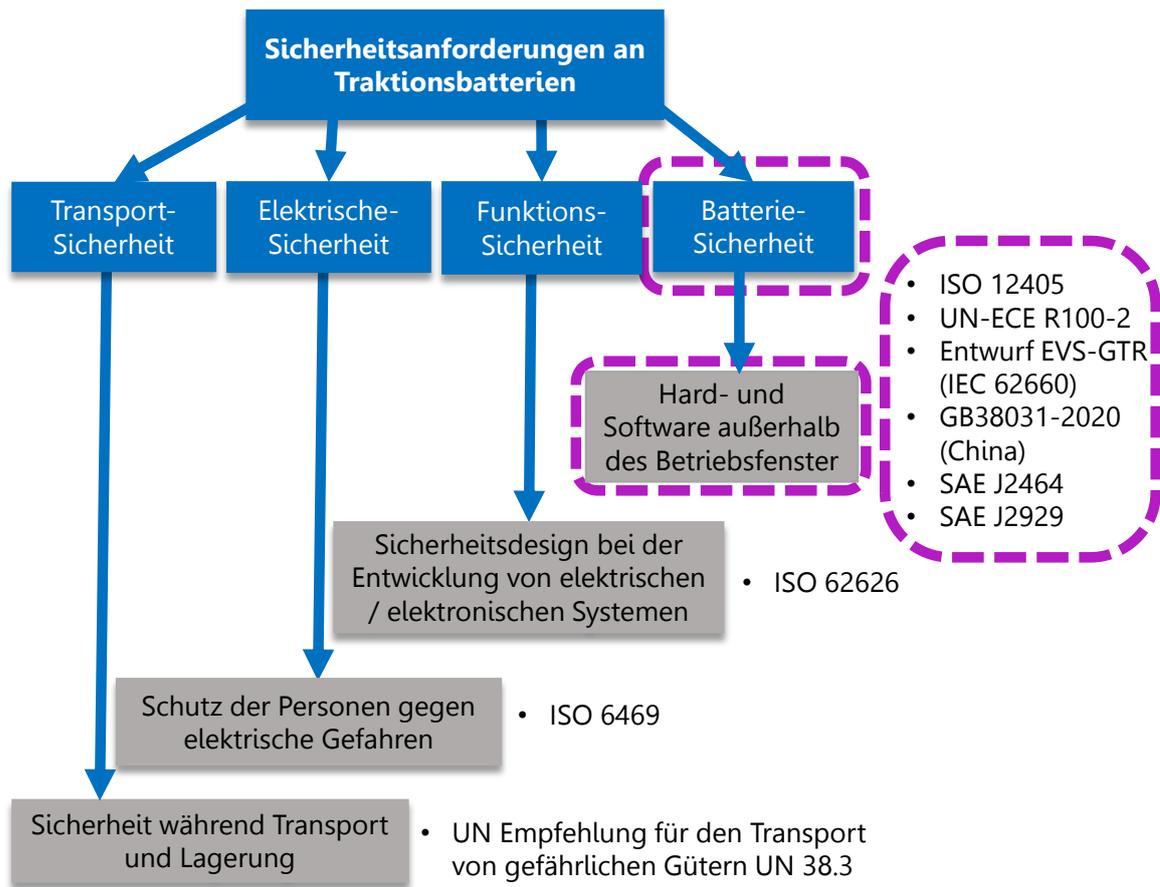


Abbildung 2.6: Überblick über die Sicherheitsanforderungen an Traktionsbatterien mit Nennung relevanter Normen und Regularien.

Beispielsweise sind nach der SAE J2464 die Vorgänge beim Eintreten des Abuse-Verhaltens auf Zell-, Modul- und Batteriesystemebene nachzuweisen. Die UN-ECE R100-2 beinhaltet neun Kriterien, welche auf Batteriesystem bzw. Fahrzeugebene nachzuweisen sind [28]. Eine Übersicht über die einzelnen Spezifikationen und Normen sind in der „Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance“ von D. H. Doughty et al. [25] zusammengefasst. Eine Zusammenfassung zu länderspezifischen Eingruppierungen und Testprozeduren können im White Paper, „Achieving Global Market Access for xEV Battery Systems“ von J. Roessner [28] nachgelesen werden.

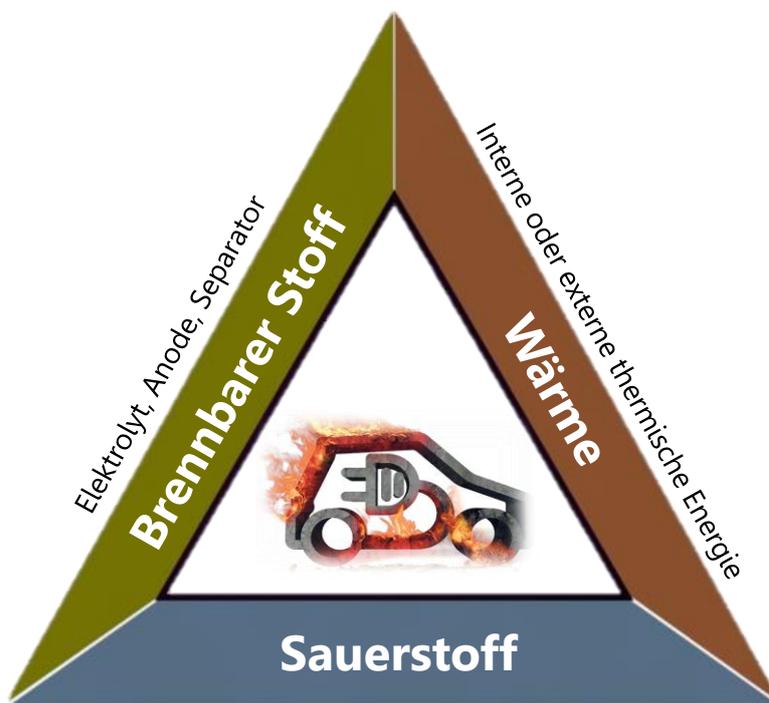
Eines der wichtigsten Kriterien im Bereich der Batteriesicherheit beschreibt die UNECE’s Global Technical Regulation (GTR) Nr. 20 Electric Vehicle Safety (EVS) anhand eines Gesetzesentwurfs welcher besagt, dass fünf Minuten nach Anzeige eines Batteriefehlers im Fahrgastraum noch keine Flamme außerhalb des Batteriesystems entstehen darf [29]. Dies soll den befindlichen Personen im Fahrgastraum ein sicheres Abstellen und Verlassen des Fahrzeugs ermöglichen. Diese Anforderung wurde am 01. Januar 2021 in China in der GB38031-2020 (electric vehicles traction battery safety requirements) bereits umgesetzt und wird bei der Zertifizierung vorausgesetzt [3].

Zum Schutz der Fahrzeuginsassen und zur Erfüllung der Regularien ist in Batteriesystemen ein Sicherheitskonzept mit geeigneten Maßnahmen zu adaptieren. Dadurch kann die Sicherheit auch im Fall des Überschreitens von kritischen Parametergrenzen eine geforderte Zeit nach Bekanntwerden

eines Problems aufrechterhalten werden. Ohne Gegenmaßnahmen können schnell kritische Zustände eintreten, durch welche eine Gefährdung der Fahrzeuginsassen nicht ausgeschlossen ist.

2.2.3 Thermische, chemische und elektrische Energie

Die Bestandteile einer Lithium-Ionen-Zelle im Zusammenhang mit eintretenden Fehlerereignissen auf Zellebene beinhalten alle Voraussetzungen, welche in passender zeitlicher Abfolge und Zusammensetzung zum Brand und zur exothermen Zerstörung einer Zelle führen können. Das in Abbildung 2.7 dargestellte Verbrennungsdreieck verdeutlicht das Vorhandensein aller benötigten Komponenten zur Entstehung einer ablaufenden exothermen Selbstzerstörung der Zelle im Fehlerfall durch eine stattfindende Verbrennung.



Kathode: NMC, Luftsauerstoff beim Öffnen der Zelle, u. a.

Abbildung 2.7: Darstellung des Verbrennungsdreiecks mit den Bestandteilen, welche eine Lithium-Ionen-Zelle beinhaltet. Ein passendes Mengenverhältnis in der zeitlichen Abfolge führt zum Brand und zur exothermen Zerstörung der Zelle.

Der chemisch gebundene und im Fehlerfall durch Temperatureintrag freigesetzte Sauerstoff der Kathode in Verbindung mit brennbaren Zellbestandteilen (Anode, Elektrolyt) bilden die Grundbausteine einer möglichen Verbrennungsreaktion. Bei Vorhandensein der dritten Komponente in Form einer Zündquelle durch beispielsweise entstehende und sich selbst verstärkende Wärmeentwicklung aufgrund intern oder extern wirkender Vorgänge sind alle Bedingungen erfüllt, welche zur Flambildung und somit zur exothermen Zerstörung der Zelle führen können. Die bei einem Fehlerfall eintretende exotherm wirkende Reaktion setzt in kürzester Zeit beachtliche Mengen an thermischer Energie frei. Die resultierende thermische Gesamtenergie kann dabei in unterschiedliche Teilenergien gegliedert werden.

Ein kalkulierbarer Hauptanteil bildet dabei der in Form von elektrischer Energie gespeicherte Energieinhalt, welcher im Fehlerfall durch eine elektrische Kurzschlussreaktion mit Hilfe der Größen Kurzschlusswiderstand R_{SC} , Innenwiderstand R_i und Strom I

$$P_{W,el} = (R_{SC} + R_i) \cdot I^2 \quad (2.1)$$

kalkuliert werden kann. Über die zeitliche Dauer des Kurzschlusses kann der freigesetzte Anteil an thermischer Energie, resultierend aus dem Anteil der gespeicherten elektrischen Energie, kalkuliert werden [27].

Ein weiterer maßgeblicher Beitrag zur Energiefreisetzung resultiert aufgrund der exothermen Verbrennung von Zellmaterialien. Berechnet werden sie über die Annahme und Verwendung von materialspezifischen Heizwerten der in der Zelle vorhandenen, brennbaren Stoffe. Dieser Wert und die Kalkulation dessen kann jedoch je nach Zellchemie und Zellzusammensetzung stark variieren. Theoretische Überschlagswerte gehen immer von der Annahme einer gesamten thermischen Umsetzung der jeweiligen exotherm zersetzten Zellmaterialien aus, was die thermische Energiekalkulation anhand der Massenanteile der jeweiligen Zellanteile durch Multiplikation der theoretischen Heizwerte ermöglicht. Aufgrund der Annahme einer vollständigen Verbrennung liefern thermische Energiekalkulationen, welche in der Literatur beschrieben werden, theoretische Anhalts- und Überschlagswerte in einem weiten Bereich. Genauere, zellspezifische Kalkulationen erfordern detaillierte Informationen über die Zusammensetzung der Bestandteile einer jeweiligen Zelle, welche erfahrungsgemäß meist nur den Herstellern zur Verfügung stehen.

Die Angabe des Werts erfolgt erfahrungsgemäß anhand des nachfolgend definierten Faktors,

$$f_q = \frac{q_{th}}{q_{el}} \quad (2.2)$$

der das Verhältnis zwischen der thermisch freigesetzten q_{th} und elektrisch gespeicherten q_{el} Energie darstellt. In der Literatur werden aufgrund der oben genannten Annahmen Faktoren zwischen 10 - 25 errechnet [30, 31].

Für die Aussagekräftigkeit des Werts der thermischen Energie sind jedoch noch weitere Parameter (zur Verfügung stehender Sauerstoffgehalt während der Verbrennung, resultierende Verbrennungstemperatur et al.) zu betrachten. Dabei wird anhand der in der Literatur beschriebenen Untersuchungen deutlich, dass bei neuartigen Zellchemien mit erhöhtem Nickelanteil (NMC-811 et al.) auch die Verbrennungstemperaturen während der exothermen Reaktion maßgeblich steigen [32, 33]. Dadurch erhöht sich durch die Teilnahme weiterer exothermer Vorgänge anderer Zellmaterialien der Anteil an freigesetzter thermischer Energie, mit der Folge einer Erhöhung der Gesamtenergiefreisetzung während des thermischen Durchgehens. Für zellspezifische Charakterisierungen der exotherm freigesetzten Energie stehen unterschiedliche experimentelle Methoden zur Verfügung. Dabei können

die thermischen Anteile der exotherm wirkenden Verbrennungsreaktionen einzeln oder auf Gesamtzellebene experimentell bestimmt werden, was im Rahmen dieser Arbeit mit der verwendeten Zelle unter Kapitel 3.2.3 durchgeführt wurde.

2.2.4 Thermisches Durchgehen

Sind die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Sicherheitsvorrichtungen auf Zellebene nicht in der Lage, die Zelle in einem stabilen Zustand zu halten, erfolgt das Verlassen des Sicherheitsfensters, was eine unmittelbare und unkontrollierbare Selbstzerstörung zur Folge hat. Der Begriff „thermisches Durchgehen“ (TR für engl. thermal runaway) beschreibt das Auslösen sich selbst verstärkender, exothermer Reaktionen in der Zelle mit dem Resultat der Zellzerstörung.

Beim Auftreten eines Zellfehlers, unabhängig vom Auslöser, finden interne, exotherm wirkende chemische Reaktionen in unterschiedlichen Temperaturbereichen und Auswirkungen statt. Dabei steht das Reaktionsvermögen in direktem Zusammenhang mit der Auswahl der Materialien (Anode, Kathode, Elektrolyt und Separator) der verwendeten Zelle [25]. Aufgrund des Oxidationspotentials und der Bildung von Sauerstoff unter Zersetzung, welcher exotherm mit den organischen Bestandteilen innerhalb der Zelle reagiert, ist die Wahl des Kathodenmaterials ein entscheidender Punkt für die Sicherheit einer Zelle [34]. Die nachfolgend beschriebenen Prozesse unterscheiden sich anhand der Reaktion und der Menge an freigesetzter thermischer Energie. Die Zersetzung der Solid-Elektrolyt-Interphase (SEI), die Reaktion zwischen Anode und Elektrolyt, das Schrumpfen bzw. Schmelzen des Separators, die Zersetzung der Kathode und die Zersetzung des Elektrolyten sind dabei die maßgeblichen Beiträge in der entstehenden, unkontrollierbaren Kettenreaktion. In Tabelle 2 sind am Beispiel einer Zelle mit Zellchemie, basierend auf NMC-Basis an der Kathode und Graphitanode, die Temperaturbereiche der exotherm ablaufenden Vorgänge dargestellt.

Tabelle 2: Exotherm wirkende chemische Reaktionen und Selbsterwärmung innerhalb einer Zelle im Temperaturbereich [23].

Vorgang	Temperaturbereich in °C
Zersetzung der SEI an der Anode. <ul style="list-style-type: none"> • Irreversible Zersetzung der SEI. • Neubildung der SEI unter Verbrauch von Elektrolyt, unter Abgabe von thermischer Energie [25, 35] und Freisetzung von brennbaren Kohlenwasserstoffen (Ethan, Methan et al.) [36]. 	70-120 [35, 37] 110 [37]
Schrumpfung und Schmelzen des Separators, was einen internen Kurzschluss zur Folge hat [38, 39].	> 125 PE > 155 PP
Reaktion zwischen dem interkaliertem Lithium und dem Binder [37].	> 160
Zersetzung des Kathodenmaterials. <ul style="list-style-type: none"> • Stärkste exotherm wirkende Reaktion unter Freisetzung von Sauerstoff [35, 36, 40]. 	> 212 [41]
Zersetzung von Elektrolyt-Bestandteilen.	> 180 [37] > 202 [40]
Mögliche Verbrennung durch Zünden von brennbaren Bestandteilen des Elektrolyten abhängig vom Gemisch und von der Zündquelle (Funken, Lichtbögen et al.) [38, 42]. Verbrennung von Feststoffen innerhalb der Zelle bei Erreichen unterschiedlicher Temperaturen [43].	variiert

Aus der exothermen Reaktion im niedrigeren Temperaturbereich (Tabelle 2, SEI Zersetzung) mit einer messbaren Selbsterwärmungsrate von ca. $0,02 \text{ K min}^{-1}$ zu Beginn ist von keinem kritischen Zustand innerhalb der Zelle auszugehen [44]. Entscheidend für den weiteren Verlauf ist die Wärmeabfuhr innerhalb der Zelle. Ist diese größer als die Wärmeentstehung, entsteht im Normalfall kein kritischer Zustand. Im umgekehrten Fall (Wärmeentstehung > Wärmeabfuhr) führt dies zu weiteren exothermen Reaktionen (Tabelle 2) und endet in einem sich selbst verstärkenden, unkontrollierten Temperaturanstieg der Zelle. Ab einer gewissen Temperatur, die von der jeweiligen Zellchemie abhängt, ist die Kettenreaktion nicht mehr aufzuhalten und die Zelle überschreitet die kritische Temperatur (TR-Starttemperatur), welche zum thermischen Durchgehen führt. Eine Änderungsrate der Zelloberflächentemperatur von 1 K s^{-1} bzw. 4 K s^{-1} gilt allgemein in der Literatur, in Normen und Testspezifikationen als notwendig für das thermische Durchgehen der Zelle [24, 45].

Das thermische Durchgehen einer Zelle bewirkt einen starken und sprunghaften Temperaturanstieg am Entstehungsort, der sich in wenigen Sekunden auf die gesamte Zelle ausbreitet, was eine unkontrollierte Energiefreisetzung und exotherme Zerstörung dieser zur Folge hat. Bei Zellen mit Zellchemie auf NMC-Basis und Graphitanode entstehen Temperaturen von bis zu 700 °C . Die erreichte Maximaltemperatur ist dabei von unterschiedlichen Faktoren abhängig. Neuartige Zellchemien mit hohem Nickelanteil oder größeren Energiedichten erreichen im TR-Fall Temperaturen bis zu 900 °C [30].

Des Weiteren besitzen diese Zellchemien eine niedrigere TR-Starttemperatur, was das Vorkommen eines thermischen Durchgehens wahrscheinlicher macht [46].

Zusammenfassend muss nochmals betont werden, dass als Auslöser für das thermische Durchgehen verschiedene mechanische, elektrische oder thermische Einflüsse sowie Vorschädigungen durch statistische Produktionsfehler in Frage kommen. Dadurch besteht mittels technischer Maßnahmen keine Möglichkeit, TR-Ereignisse mit absoluter Sicherheit zu verhindern.

2.2.5 Thermische Propagation

Der Begriff Propagation stammt vom lateinischen Wort ‚propagare‘ und wird im Sinne von Ausbreitung, Ausdehnung et al. verwendet [47]. Unter thermischer Propagation wird die Weitergabe eines Fehlers, genauer eines thermischen Durchgehens von einer Zelle zur Nachbarzelle verstanden. In Abbildung 2.8 ist der zeitliche Ablauf einer thermischen Propagation ohne Schutzmaßnahmen dargestellt. Die jeweils sechs zusammengefassten Zellen stellen dabei ein Batteriemodul im Batteriesystem dar. Zum Zeitpunkt $t = t_0$ wird angenommen, dass eine exotherme Reaktion einer Zelle aufgrund eines beliebigen, in Kapitel 2.2.4 beschriebenen, Fehlers zum Anstieg der Temperatur über den kritischen Bereich der maximal zulässigen Zelltemperatur führt. Beim Zeitpunkt $t = t_1$ ist die TR-Starttemperatur erreicht und es kommt zum thermischen Durchgehen der Zelle innerhalb des Batteriemoduls, was eine unkontrollierte Energiefreisetzung und exotherme Zerstörung dieser zur Folge hat. Aufgrund der Packungsdichte im System und des niedrigeren Temperaturniveaus der Nachbarzelle(n) kommt es zum Übertrag an thermischer Energie durch die angrenzende Kontaktfläche und infolgedessen zum Temperaturanstieg der Nachbarzelle(n).

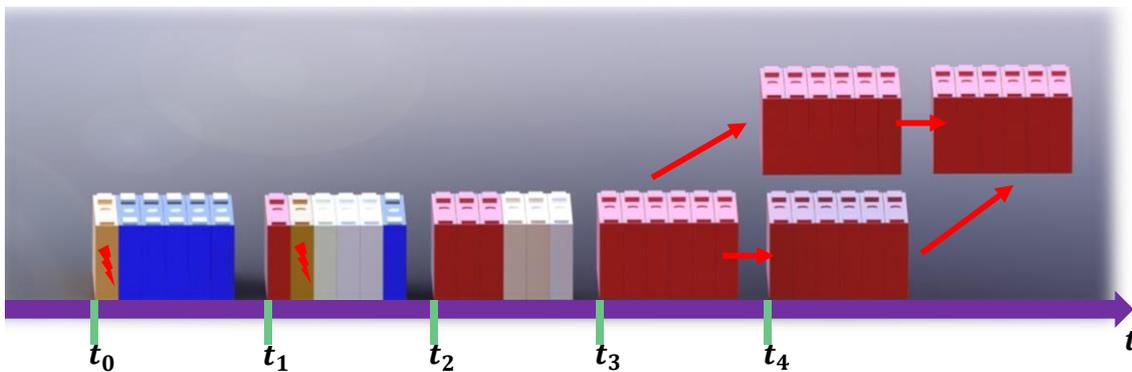


Abbildung 2.8: Ablaufschema der thermischen Propagation.

Ohne Schutzmaßnahmen erreichen auch die direkt angrenzenden Zellen (Abbildung 2.8, t_2) nach kurzer Zeit das Temperaturniveau, welches zum thermischen Durchgehen dieser Zellen führt $t = t_2$. Aufgrund des steigenden thermischen Energieniveaus im System gehen in immer kürzeren Zeitabständen weitere Zellen thermisch durch. Zum Zeitpunkt $t = t_3$ sind bereits alle Zellen im Batteriemodul thermisch durchgegangen und die freigesetzte thermische Energie führt zur TP von weiteren Zellen anderer Module. Die thermische Propagation von Modul zu Modul zum Zeitpunkt $t = t_3$ führt zur exothermen Zerstörung des kompletten Batteriesystems. Die exotherme Brandlast des Batterie-

systems, welches meist im Unterboden des Fahrzeugs verbaut wird, führt zur Zerstörung des kompletten Fahrzeugs. Bei einer unzureichenden Zeit zwischen dem thermischen Durchgehen der ersten Zelle bis zur erfolgten Propagation mehrerer Module kann eine Gefahr für Fahrzeuginsassen entstehen.

2.2.6 Einflussfaktoren thermisches Durchgehen / thermische Propagation

In diesem Kapitel werden die Einflussfaktoren diskutiert, welche maßgeblich zum thermischen Durchgehen von Zellen beitragen und ohne Gegenmaßnahmen zur thermischen Propagation führen können. In Abbildung 2.9 sind alle Vorgänge, welche ein thermisches Durchgehen einer Zelle auslösen können, dargestellt.

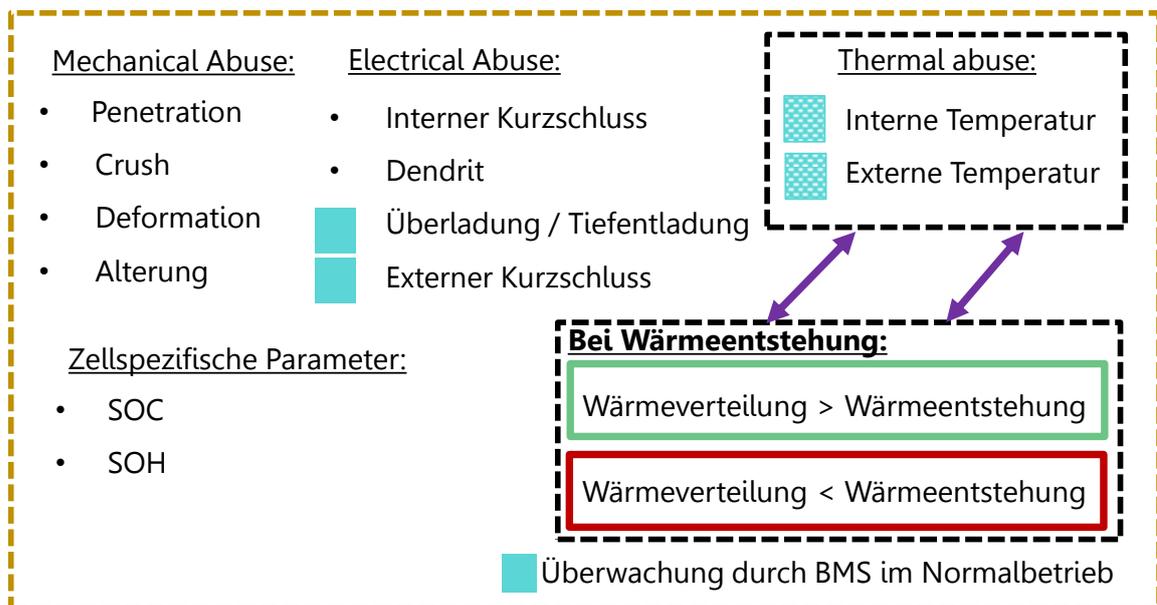


Abbildung 2.9: Übersicht der Einflussparameter, welche zum thermischen Durchgehen bzw. zur thermischen Propagation führen können.

Dabei werden auftretende Ursachen in zwei Prinzipien eingeteilt. Zum einen können zellinnere und zum anderen von außen wirkende Fehlereinflüsse ein thermisches Durchgehen der Zelle zur Folge haben. Dabei kann die Einteilung der Vorgänge allgemein in drei unterschiedliche Kategorien, welche sich aus mechanischen, elektrischen und thermischen Einflüssen ergeben, zusammengefasst werden.

Ein mechanisch ausgelöstes Abuse-Verhalten kann durch interne oder externe Einflüsse ausgelöst werden, indem die mechanische Integrität der Zelle, des Moduls oder des Batteriesystems beschädigt wird. Von außen beispielsweise unfallbedingt durch einen Gegenstand, welcher in die Batterie eindringt und ein thermisches Durchgehen einer Zelle auslöst. Darüber hinaus werden unter dieser Kategorie auch Fehler, welche im Rahmen einer zyklischen Alterung der Zellen entstehen können, zusammengefasst. Unter dem Begriff Zelldickenwachstum wird die irreversible Zunahme der Zelldicke über die Alterung verstanden, welche aus der Zunahme der SEI resultiert. Kann dieses durch geeignete Maßnahmen nicht kompensiert werden, können die entstehenden Kräfte (je nach Zelltyp bis zu

60 kN) eine Deformation des Zellgehäuses verursachen oder zum Versagen des Separators führen, was ein thermisches Durchgehen der Zelle zur Folge hat.

Elektrische Einflüsse, welche die Zellen in den kritischen Bereich des thermischen Durchgehens überführen können, sind meist auf fehlerhafte Betriebsbedingungen mit einer Ausnahme (nachfolgend beschrieben) zurückzuführen. Verunreinigungen mit Partikeln innerhalb einer Zelle, welche meist bei der Produktion unbemerkt bleiben, sind eines der Hauptursachen, welche zur Entstehung eines kritischen Zustands innerhalb der Zelle führen. Bei eingeschlossenen Partikeln kann davon ausgegangen werden, dass sich diese innerhalb der ersten 50 Betriebszyklen durch den Separator arbeiten und dadurch ein interner Kurzschluss der Zelle ausgelöst wird.

Die Vermeidung von Überladung bzw. von Tiefentladung und die Absicherung von externen Kurzschlüssen werden in der Regel durch das BMS realisiert. Jedoch kann es durch eine Fehlfunktion des BMS auch zum Abuse-Verhalten von Zellen kommen. Thermische Einflüsse sind ebenfalls im normalen Betriebsmodus über das BMS, welches die Regulierung der Zelltemperaturen über die Ansteuerung des Kühlsystems vornimmt, abgesichert. Im Fall von extremen Einflüssen kann es jedoch zur Überlastung des Batteriesystems kommen, wodurch der thermische Eintrag in die Zellen einen signifikanten Einfluss auf das Abuse-Verhalten hat. Auch in diesem Fall ist, wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, das Verhältnis zwischen Wärmeeintrag und Wärmeabtrag in das Batteriesystem entscheidend. Solange der Wärmeabtrag größer als der Wärmeeintrag ist, kommt es nicht zum kritischen Zustand im System. Bei umgekehrtem Verhältnis und mit der Überschreitung der kritischen Temperatur kommt es zum Durchgehen der Zellen.

In jedem der beschriebenen Fälle in diesem Kapitel wird die Dynamik der ablaufenden Reaktionen einerseits durch den Ladezustand der Zellen bestimmt. Zum anderen bestimmt der Alterungszustand der Zellen das Reaktionsverhalten im Fall eines thermischen Durchgehens. Im gealterten Zustand sind die Zellen meist sensitiver und anfälliger auf ein Verlassen des Betriebsfensters. Des Weiteren kann über die Lebensdauer auch eine Verkleinerung des Betriebsfensters nötig sein, da kritische Zustände wie beispielsweise exotherm wirkende Reaktionen in Zellen früher starten [48]. Bei niedrigeren Ladezuständen ist erfahrungsgemäß das Reaktionsverhalten weniger dynamisch und die Energiefreisetzung aufgrund der geringeren elektrisch gespeicherten Energie ebenfalls geringer. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit durch die in Kapitel 7.3 erfolgten TP-Untersuchungen unter Variation des Ladezustandes nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurden in einer studentischen Vorarbeit ebenfalls Zellen im Kalorimeter bei unterschiedlichen Ladezuständen das Abuse-Verhalten charakterisiert, in denen die Abhängigkeit des Reaktionsvermögens bezogen auf den SOC beim thermischen Durchgehen gleichermaßen nachgewiesen werden konnte [49].

2.2.7 Thermodynamik und Wärmeausbreitung

Die Wärmeübertragung auf benachbarte Zellen ist von unterschiedlichen Faktoren abhängig. Maßgeblichen Einfluss auf die zeitliche Abfolge der thermischen Propagation hat die Konstruktion des Batteriemoduls, das Packungsdesign der Zellen, der Einsatz von Wärmesenken (Kühlplatte, Modulgehäuse, Barrieren et al.) und die Zellengeometrie des jeweiligen Batteriesystems. Unter Verwendung

von prismatischen oder Pouch-Zellen ist der Übertrag an thermischer Energie über die Kontaktfläche zwischen zwei benachbarten Zellen erfahrungsgemäß der kritische Faktor bei der Entstehung der thermischen Propagation [50]. Weitere mögliche Pfade für den Übertrag an thermischer Energie ist die direkte Verbindung zwischen Zelle und Kühlplatte und die elektrische Kontaktierung benachbarter Zellen, welche meist über Aluminium-Zellverbinder realisiert wird. Die Ventinggasemission der Zelle während des thermischen Durchgehens kann unterschiedliche Auswirkungen auf das TP-Verhalten haben. Zum einen besteht bei moderaten Gasemissionsraten die Möglichkeit, dass der Wärmeeintrag auf mehrere Nachbarzellen über die austretenden Ventinggase den positiven Effekt einer breit gestreuten Wärmeverteilung im Batteriemodul hat und somit als unkritisch angesehen werden kann. Jedoch können direkte oder von der Deckelbaugruppe reflektierte und dadurch fokussierte Ventinggasströme zu einem punktuellen Wärmeeintrag beim Auftreten des Strahls auf benachbarte Zellen führen, insbesondere dann, wenn das resultierende Gasgemisch zündet [51]. Abbildung 2.10 zeigt die möglichen direkten Wärmeübertragungspfade von prismatischen Zellen, ausgenommen der Darstellung der Wärmeübertragung durch das Ventinggas. Dabei ist eine exemplarische Darstellung gewählt. Auf eine Abbildung aller Modulkomponenten wie Zuganker und Druckplatten, welche die Randzellen seitlich umgeben, wird der Übersicht halber verzichtet.

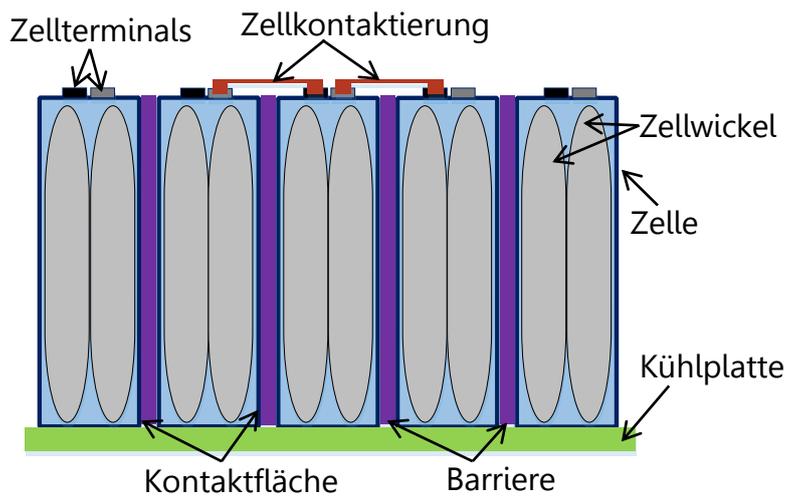


Abbildung 2.10: Abbildung mit Darstellung der einzelnen Wärmepfade in einem Zellverbund, ohne Abbildung von möglichen austretenden und reflektierten Ventinggasen.

Auf Basis von thermodynamischen Eigenschaften findet ein Wärmetransport und -übertrag an thermischer Energie statt, sobald in einem System unterschiedliche Temperaturniveaus herrschen [52]. Dabei ist zwischen den drei nachfolgend genannten möglichen Transportprozessen Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Konvektion zu unterscheiden [53]. Jedoch erfolgt in der Praxis meist eine teilweise Überlagerung der drei Mechanismen, sodass eine exakte Trennung der Größen nur begrenzt möglich ist und meist unter vereinfachten Bedingungen erläutert wird.

Die *Wärmeleitung* im Festkörper beschreibt dabei den Austausch an Wärme durch die Interaktion benachbarter Teilchen auf atomarer Ebene anhand von Gitterschwingungen. Die mathematische Beschreibung der Wärmeleitung erfolgt durch das Fouriersche Gesetz,

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot A \frac{dT}{dx} \quad (2.3)$$

welches von Jean Baptiste Joseph Fourier im Jahr 1822 formuliert wurde [54]. Das Gesetz beschreibt eine in x-Richtung eindimensionale Wärmeausbreitung. Dabei ist der Wärmestrom \dot{Q} proportional zum Temperaturgradienten $\frac{dT}{dx}$, welcher senkrecht zur Fläche A definiert ist. Der Parameter λ beschreibt die Eigenschaften des von der Wärme durchflossenen Materials und wird als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet [54]. Erfahrungsgemäß findet der Hauptanteil des Übertrags an thermischer Energie im Batteriemodul maßgeblich durch Wärmeleitung zwischen benachbarten Zellen statt.

Auf Basis dessen werden in Kapitel 5.1.2 fortführende Details zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Barrierematerialien erläutert. Eine detaillierte Herleitung und Beschreibung des Wärmeleitungsprozesses kann im Lehrbuch Wärme- und Stoffübertragung von Baehr und Stephan nachgelesen werden [55].

Die Wärmeübertragung zwischen strömenden Fluiden oder alternativ einem strömenden Fluid (Flüssigkeit, Gas) und einem festen Körper wird als *Wärmeübertragung* unter Konvektion bezeichnet [56]. Dabei wird der massengebundene Energietransport durch eine makroskopische Teilchenbewegung veranlasst. Ausschlaggebend für die Eigenschaften des thermischen Energieübertrags sind charakteristische Größen wie Wärmeleitfähigkeit und die Eigenschaften der sich bildenden Temperaturschicht des strömenden Fluides. Diese bildet sich im Bereich der Wandnähe aufgrund der sich ändernden Fluid- und Wandtemperatur [56]. Der Vorgang kann durch das Newtonsche Abkühlungsgesetz

$$\dot{Q} = h \cdot A (T_{\text{Oberfläche}} - T_{\text{Fluid}}) \quad (2.4)$$

beschrieben werden. Dabei ist der Wärmestrom \dot{Q} proportional zur Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche des Körpers, des Fluides und zur betreffenden Fläche A . Der Wärmeübergangskoeffizient h beschreibt in diesem Zusammenhang keine Materialeigenschaften, sondern ist abhängig von Variablen, welche unter anderem die Oberflächeneigenschaften und die Geometrie des Körpers und den Anströmwinkel des verwendeten Fluides beschreiben.

In unmittelbarer Wandnähe findet die Übertragung an thermischer Energie ausschließlich durch Wärmeleitung statt. Auf Basis unterschiedlicher Gegebenheiten wird bei Wärmeübertragung durch Konvektion zwischen freier und erzwungener Konvektion unterschieden. Im Fall von erzwungener Konvektion erfolgt der Übertrag an thermischer Energie durch den Temperaturunterschied und die Bewegung des strömenden Fluides. Die Aufrechterhaltung der Strömungsbedingungen des Fluides erfolgt dabei durch eine herrschende Druckdifferenz, welche durch einen resultierenden Höhenunterschied oder einen Druckerzeuger sichergestellt wird. Im Gegensatz dazu stellt sich bei freier Konvektion die Bewegung des Fluides durch die sich ändernde Temperatur und daraus resultierenden Dichteunterschiede des Fluides ein [56].

Unter *Wärmestrahlung* wird ein Temperaturübertrag mittels elektromagnetischer Strahlung verstanden. Dabei emittiert im Grunde jede Materie oberhalb des absoluten Nullpunkts Energie mittels elektromagnetischer Strahlung. Die Ursache sind elektromagnetische Wellen, welche für die stattfindende Temperaturübertragung zwischen Körpern mit resultierender Temperaturdifferenz verantwortlich sind. Die Länge der elektromagnetischen Strahlen für die Wärmeübertragung liegt im Bereich zwischen $0,8 \mu\text{m}$ - $400 \mu\text{m}$ [56]. Darüber hinaus erfordert der Übertrag an thermischer Energie via Strahlung keine Anwesenheit von Materie und ist dadurch auch im Vakuum möglich. Geschieht die Wärmeübertragung durch Strahlung anhand von Stoffen (meist Gase), wird zusätzlich noch thermische Energie über Konvektion oder Wärmeleitung übertragen. Die Strahlungsleistung steigt mit zunehmender Temperatur und in Richtung der kürzeren Wellenlängen, wodurch das Maximum im oben genannten Anfangsbereich liegt [54].

Anhand des Stefan-Boltzmann-Gesetzes

$$\dot{Q}_{\text{Schwarz}} = \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (2.5)$$

lässt sich die insgesamt vom Schwarzstrahler emittierte Strahlungsleistung P_{Schwarz} , welche proportional zur Fläche A und zur vierten Potenz der Oberflächentemperatur T^4 ist, darstellen [54].

Jedoch mindern Einflussparameter wie Materialart, Oberflächenstruktur, Auftreffwinkel, Temperatur und Wellenlänge die Strahlungsleistung in der Praxis [54]. Dadurch ist diese immer geringer als die anhand des Stefan-Boltzmann-Gesetzes errechneten Werts. Aufgrund dessen wird der sogenannte Emissionsgrad ε

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_{\text{Real}}}{\dot{Q}_{\text{Schwarz}}} \quad (2.6)$$

eingeführt. Der Wert liegt folglich zwischen 0 und 1 und beschreibt das Verhältnis der Strahlungsleistung der vorhandenen Oberfläche im Vergleich zu der des Schwarzstrahlers bei gleichen Zustandsgrößen (Temperatur und Fläche). Daraus kann unter Berücksichtigung des Emissionsgrades ε anhand

$$\dot{Q}_{\text{Real}} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (2.7)$$

die durch Strahlung übertragene thermische Energie berechnet werden.

Weitere Details und Grundlagen zum Thema Strahlung können im Lehrbuch Wärmeübertragung von Böckh und Wetzel [56] nachgelesen werden.

3 Anforderungen an Propagationsschutzbarrieren

In diesem Kapitel erfolgt die Bestimmung und Analyse von Einflussgrößen unter Abuse-Bedingungen von Zellen, welche zum Verständnis der ablaufenden Prozessreaktionen beitragen und für eine Erarbeitung von Lösungskonzepten von maßgeblicher Bedeutung sind. Zuvor wird die Forschungsfrage diskutiert, welcher Wärmeeintrag und welches Temperaturniveau bzw. welche Starttemperatur innerhalb und außerhalb einer Zelle nötig ist, um eine thermische Propagation von Zelle zu Zelle auszulösen. Im Kapitel werden relevante Parameter diskutiert, welche ausgehend von einem thermischen Durchgehen der Zelle auf die Umgebung einwirken, zudem werden Einflussgrößen evaluiert, mit welchen die thermische Propagation im Batteriesystem beeinflusst werden kann. Die Grundlage für die Diskussion und Beantwortung der oben genannten und in Kapitel 1.2 niedergeschriebenen Fragestellungen wird durch die entwickelte und nachfolgend beschriebene Ausarbeitung einer messtechnisch gestützten Prozedur unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden realisiert. Ziel dieses Kapitels ist eine Darstellung und Evaluation der charakterisierten Maximalgrenzen von Zellparametern im Sicherheitsfenster, welche zur effektiven Vermeidung einer thermischen Propagation keinesfalls überschritten werden dürfen.

Durch die Analyse der Charakterisierungsergebnisse und Messdaten wird ein grundlegendes Verständnis entwickelt, um die Adaption von Parametern des im weiteren Verlauf der Arbeit entwickelten Lösungskonzepts anpassen zu können. Des Weiteren können auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse Parameter für das in Kapitel 8 dargestellte Simulationsmodell extrahiert werden.

3.1 Einführung und Vorgehensweise

Anhand der in Kapitel 3.2 dargestellten Charakterisierungsprozedur werden alle relevanten Parameter unter Abuse-Bedingungen bestimmt, welche zur Auslegung des Barrieredesigns und im weiteren Verlauf zur Diskussion der Ergebnisse von durchgeführten TP-Experimenten notwendig sind. Die zur Beantwortung der Forschungsfragen entwickelte und dargestellte Prozedur beinhaltet unter anderem Methoden, welche teilweise in Normen und Richtlinien beschrieben werden [57, 58, 59, 60]. Darüber hinaus wurden eigens oder in vorhergehenden Entwicklungsarbeiten am Institut Testmethoden, welche vom Stand der Technik bekannt sind, auf das in Tabelle 3 beschriebene Zellformat adaptiert [27, 61, 62].

Die Diskussion der in diesem Kapitel gestellten Forschungsfragen bildet für Entwickler die Grundlage einer anwendungsbasierten, praktischen Vorgehensweise zur Parameterbestimmung im Entwicklungsprozess von Barrieren. Dadurch kann mit Hilfe der gezeigten Vorgehensweise bei Änderungen des Zelldesigns, Zellformats, der Zellchemie und weiterer Einflussgrößen, eine Analyse des Reaktionsverhaltens der Zelle und hieraus abgeleitet eine Anpassung der Barriereigenschaften erfolgen.

Nachfolgend wird die in Tabelle 3 vorgestellte Zelle anhand der ausgearbeiteten Prozedur charakterisiert. Im fortgeschrittenen Verlauf der Arbeit wird in Kapitel 7 durch eine Erweiterung von möglichen Einflussfaktoren (zellspezifisch und geometrisch) überprüft, ob das im Verlauf der Arbeit entwickelte

Lösungskonzept anhand einer Parametervariation im Ansatz flexibel adaptierbar und bei unterschiedlichen Zellkonzepten verwendet werden kann.

3.2 Parameterbestimmung unter Abuse-Bedingungen

3.2.1 Anmerkung Initiierungsmethode durch Nagelpenetration

Im Experiment wird das thermische Durchgehen mittels Nagelpenetrationsmethode initiiert. Dabei wird ein Gegenstand in Form eines Nagels, welcher aus unterschiedlichem Material und Durchmesser (je nach Testspezifikation) bestehen kann mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit in die Zelle eingeführt. Meist besteht der Nagel aus einem temperaturbeständigen Stahl oder bei speziellen Anforderungen aus einer Schichtkeramik ohne elektrische Leitfähigkeit. Die Durchdringung der Zelloberfläche und das Eindringen des Nagels führt zu einer mechanischen Beschädigung und Verformung von inneren Komponenten der Zelle, was einen internen Kurzschluss zur Folge hat. Das Anregungsverfahren mittels Nagelpenetration ist ein standardisiertes Testverfahren für Einzelzellen, Module und Batteriesysteme, welches in einschlägigen Normen beschrieben ist. Beispiele hierfür sind unter anderem die international gültige SAE J2464-2009 oder China QC/T 743-2006 [57, 58]. Durch die Nagelpenetration wird im Vergleich zu alternativen TR-Anregungsmethoden (Überladung oder thermische Anregung et al.) keine zusätzliche Energie in die initiierte Zelle eingetragen. Gezeigt wurde dies in einer Entwicklungsarbeit am Institut anhand von kalorimetrischen Untersuchungen, bei denen ein thermisches Durchgehen von Zellen mittels den oben genannten Anregungsmethoden initiiert und die gesamte freigesetzte thermische Energie erfasst wurde. Wurde dabei das thermische Durchgehen mittels Überladung initiiert oder die Zelle thermisch angeregt, konnte dieser Anteil an zuvor zugeführter Energie (thermisch und elektrisch) im Kalorimeter während des TR-Events nachweislich bestimmt werden [49].

Die Prüfparameter für die Nagelpenetration in dieser Arbeit umfassen eine Nagelgeschwindigkeit von 25 mm s^{-1} und einen Nageldurchmesser von 5 mm. Die Nagelspitze hat einen Winkel von 30° und besteht aus temperaturbeständigem Stahl (X15CrNiSi25-21).

Die Nagelpenetration wird oftmals als nicht reproduzierbare Initiierungsmethode im Rahmen von zerstörerischen Zelltests kritisiert, da der Nagel beim Eindringen in die Zelle das Zellinnenleben maßgeblich verändert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Nagelpenetration jedoch nicht kritisch, da sie lediglich eine Zelle gezielt und sicher in den TR bringen soll.

Die Initiierung des thermischen Durchgehens der Zelle im Kalorimeter-Experiment (Kapitel 3.2.3) erfolgt anhand der Schraubenpenetrationsmethode. Dabei wird anstatt eines Nagels eine Schraube verwendet, welche durch Drehbewegung bei gleichzeitigem Vorschub in die Zelle eingeschraubt wird. Die Durchdringung der Zelloberfläche und das Eindringen der Schraube führt analog zur Nagelpenetrationsmethode zu einer mechanischen Beschädigung und Verformung von inneren Komponenten der Zelle, was einen internen Kurzschluss zur Folge hat. Daher ist erfahrungsgemäß die

Wirkungsweise der Nagelpenetrationsmethode gleichzusetzen. Der Grund für die Verwendung dieser Methode ist auf die technische Realisierbarkeit im bauraumbegrenzten Kalorimeter zurückzuführen.

3.2.2 Zellparameter

Die Experimente im ersten Teil der Arbeit werden mit einer Hardcase-Zelle im PHEV-2 Format (Abbildung 3.1), mit einer Nennkapazität von 37 Ah und NMC-111 (Kathode) / Graphit (Anode) Zellchemie (Erläuterung Kapitel 2.1.1) durchgeführt. In Tabelle 3 sind die charakteristischen, zellspezifischen Parameter aufgelistet. Im späteren Verlauf der Arbeit (Kapitel 7.5) wird eine weitere Zelle zur Überprüfung des entwickelten Lösungsansatzes unter Variation des Zellformats mittels einer Pouch-Zelle mit 62 Ah Nennkapazität und NMC-622 (Kathode) / Graphit (Anode) Zellchemie verwendet. Die Kenndaten der Pouch-Zelle sind in Tabelle 20 beschrieben.

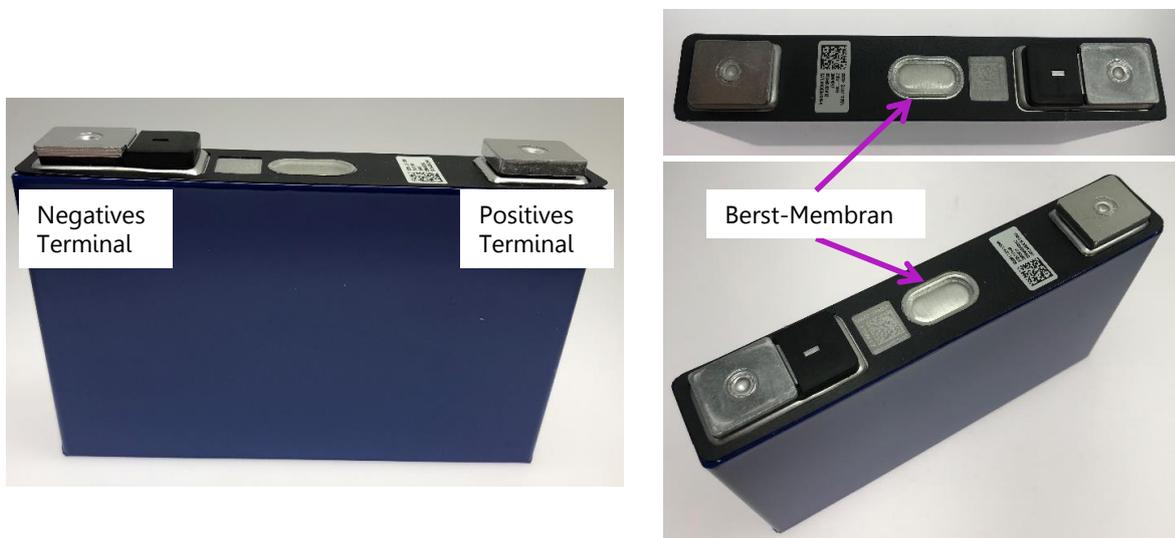


Abbildung 3.1: PHEV-2 Zelle für die im ersten Teil der Arbeit verwendete Zelle.

Tabelle 3: Zellparameter der in der Arbeit verwendeten Hardcase-Zelle.

Eigenschaften	Spezifikation
Zellformat	Hardcase PHEV-2
Zellabmessungen	148 mm · 91 mm · 26,5 mm
Spannungsfenster	2,8 V – 4,2 V
Gewicht	832 g
Kapazität	37 Ah
Nominelle Gravimetrische Energiedichte	162,3 Wh kg ⁻¹
Nominelle Volumetrische Energiedichte	378,3 Wh l ⁻¹
Kathode	NMC-111
Anode	Graphit
Interne Sicherheitsmechanismen	OSD, Berst-Membran, Kurzschlusschutz

3.2.3 Thermische Energie im Fall des thermischen Durchgehens einer Zelle

Die Bestimmung der freigesetzten thermischen Energie im Fall des thermischen Durchgehens einer Zelle erfolgt mittels eines Kalorimeter-Experiments. Die Methode liefert zum einen charakteristische Größen wie Maximaltemperatur der Zelloberfläche und Ventingreaktion, welche zur Adaption des Barriere-Designs erforderlich sind, zum anderen dient der Wert als Eingangsparameter zur Abbildung des in Kapitel 8 vorgestellten Simulationsmodells.

Zur Vorbereitung des Experiments wird die Zelle in eine Penetrationsvorrichtung eingebaut und anschließend in den gasdichten und isolierten Druckbehälter (Autoklav) eingesetzt. Im nächsten Schritt erfolgt die Applikation der Spannungs- und Temperatursensorik. Nach Prüfung der Messtechnik wird der Druckbehälter verschlossen und mittels einer Druckbeaufschlagung von außen auf Dichtigkeit überprüft. Zum Start des Experiments wird das thermische Durchgehen der Zelle mittels Schraubenpenetration ausgelöst. In Abbildung 3.2 ist ein Schnittbild des Druckbehälters und eine Abbildung vor der Testdurchführung inklusive der Zelle dargestellt. Zur Übersichtlichkeit wurde im CAD-Entwurf der Abbildung (links) auf die Darstellung der Penetrationsvorrichtung verzichtet.

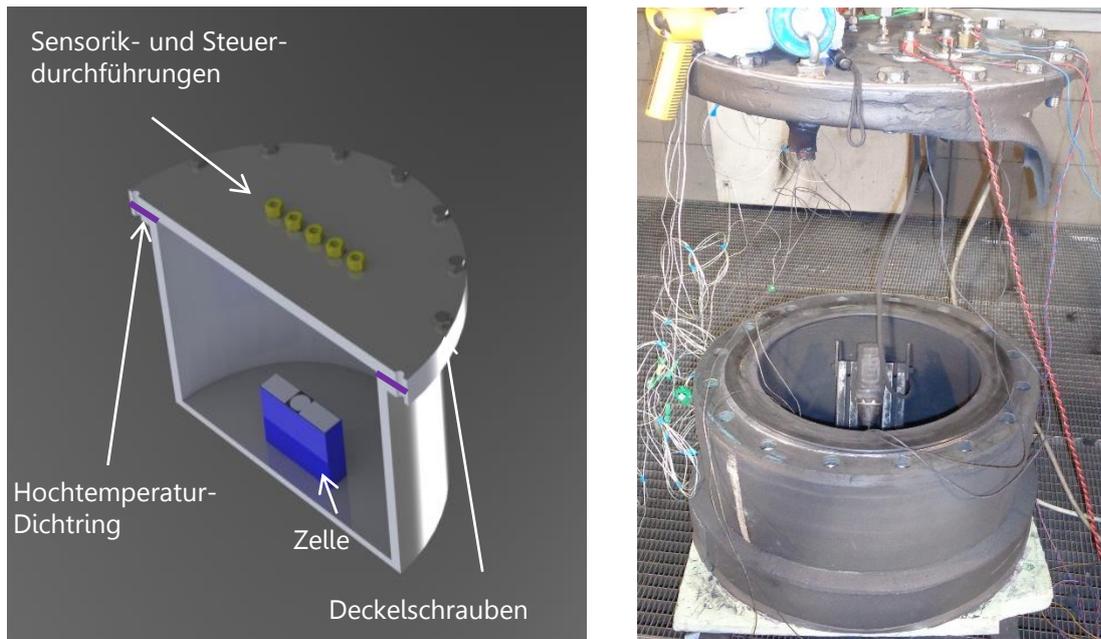


Abbildung 3.2: Links: Schnittmodell Kalorimeter-Aufbau. Rechts: Reale Ansicht vor der experimentellen Durchführung.

Aufgrund der Bestimmung von relevanten Messgrößen zur Implementierung des von X. Liu im Rahmen einer Masterarbeit entwickelten und kalibrierten thermischen Modellansatzes (Abbildung 3.3) kann die Gesamtenergiefreisetzung q_{th} während des thermischen Durchgehens der in dieser Arbeit verwendeten Zelle (Tabelle 3) bestimmt werden [62]. Dazu werden die Temperatur- und Druckverläufe während des Experiments an den in Tabelle 4 genannten Positionen bestimmt.

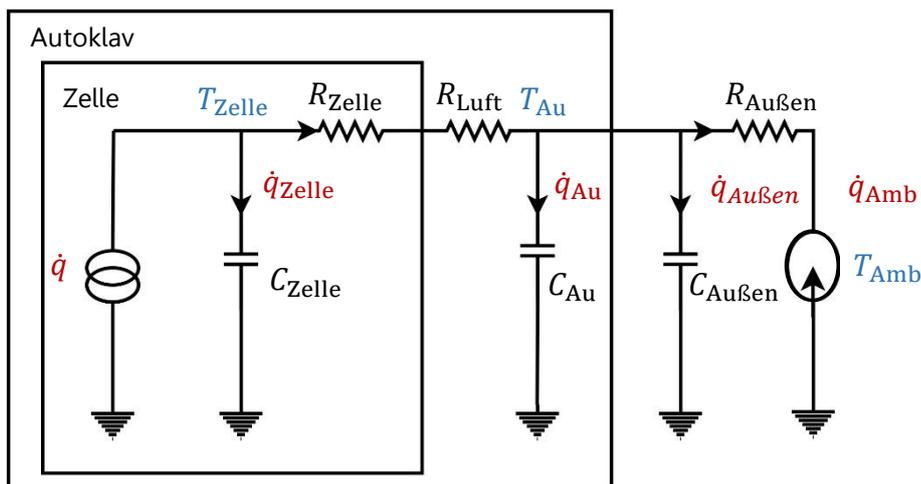


Abbildung 3.3: Thermisches Modell des Autoklaven zur Bestimmung der freigesetzten thermischen Energie im Fall des thermischen Durchgehens der Zelle [62].

Tabelle 4: Benennung der Messpositionen von Drucksensoren und Thermoelementen des Kalorimeter-Experiments.

Messgröße	Anordnung	Benennung
Temperatur	Zelloberfläche	T_{Zelle}
Temperatur	Penetrationsvorrichtung	T_{Halter}
Temperatur	Autoklavenoberfläche	T_{Au}
Temperatur	Umgebung	T_{Amb}
Druck	Druckbehälter	p

Durch die Analogie zwischen elektrischen und thermischen Ersatzschaltbildern werden bei der thermischen Modellierung erfahrungsgemäß elektrische Netzwerke mit konzentrierten Elementen zur Darstellung der Zusammenhänge verwendet. Die Ähnlichkeit von elektrischem und thermischem Verhalten ermöglicht darüber hinaus, thermische Zusammenhänge mit bekannten Methoden der elektrischen Modellierung zu untersuchen [63]. Bei thermodynamischen Vorgängen ist beispielsweise die Temperaturdifferenz ΔT der Grund für einen Wärmefluss \dot{Q} (vgl. Kapitel 2.2.7), während in der elektrischen Domäne die Potenzialdifferenz ΔU den Stromfluss I verursacht. Diese und die weiteren benötigten Analogien sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Analogie zwischen elektrischen und thermischen Parametern.

Art	Elektrische Elemente	Thermische Elemente
Ursache	Potentialdifferenz ΔU in V	Temperaturdifferenz ΔT in K
Wirkung	Stromfluss I in A	Wärmestrom \dot{Q} in W
Widerstand	Ohm'scher Widerstand $R = \frac{U}{I}$ in Ω	Wärmewiderstand $R_{\text{th}} = \frac{T}{\dot{Q}}$ in K W^{-1}
Kapazität	Elektrische Kapazität C in F	Wärmekapazität C_{th} in J K^{-1}

Auf Grundlage des thermischen Modellansatzes setzt sich der Gesamtwärmestrom \dot{q}

$$\dot{q} = \dot{q}_{\text{Zelle}} + \dot{q}_{\text{Au}} + \dot{q}_{\text{Außen}} + \dot{q}_{\text{Umg}} \quad (3.1)$$

aus der Summe der einzelnen Wärmeströme zusammen. Dabei beschreibt \dot{q}_{Zelle} den Wärmestrom zur Wärmekapazität der Zelle, \dot{q}_{Au} den Wärmestrom in Richtung des Autoklavengehäuses, $\dot{q}_{\text{Außen}}$ den Wärmestrom in die Isolierung des Autoklaven und \dot{q}_{Umg} den Wärmestrom in Richtung der Umgebung.

Gegeben durch die allgemeine Beschreibung des Wärmestroms

$$\dot{q} = C \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.2)$$

anhand der Wärmekapazität C und mittels der resultierenden Temperatur T kann die Gleichung der Wärmestrombestimmung neu verfasst werden [62].

$$\dot{q} = C_{\text{Zelle}} \cdot \frac{dT_{\text{Zelle}}(t)}{dt} + C_{\text{Au}} \cdot \frac{dT_{\text{Au}}(t)}{dt} + C_{\text{Außen}} \cdot \frac{dT_{\text{Au}}(t)}{dt} + \frac{T_{\text{Au}}(t) - T_{\text{Umg}}(t)}{R_{\text{Außen}}} \quad (3.3)$$

Durch die Integration von \dot{q} über die Zeit erfolgt die Kalkulation der thermisch freigesetzten Energie innerhalb der betrachteten Systemgrenze.

Aufgrund der Verwendung der Penetrationsvorrichtung, welche durch das thermische Durchgehen der Zelle ebenfalls eine Temperaturerhöhung erfährt und folglich durch die resultierende Wärmekapazität (C_{Halter}) die thermische Energie

$$q_{\text{Halter}} = C_{\text{Halter}} \cdot \Delta T_{\text{Halter}} \quad (3.4)$$

speichert, wird diese zum zuvor kalkulierten Wert dazu addiert [62].

$$q_{\text{th}} = q + q_{\text{Halter}} \quad (3.5)$$

Die kalkulierte thermische Energie kann ins Verhältnis mit der elektrisch gespeicherten Energie

$$q_{\text{el}} = C_{\text{N Zelle}} \cdot U_{\text{N Zelle}} \quad (3.6)$$

der Zelle gesetzt werden. Daraus ergibt sich der Faktor (vgl. Kapitel 2.2.3) der thermisch freigesetzten Energie zur elektrisch gespeicherten Energie.

$$f_q = \frac{q_{\text{th}}}{q_{\text{el}}} \quad (3.7)$$

In Abbildung 3.4 sind die Messergebnisse des Experiments (Temperaturverläufe an relevanten Messpositionen in Abbildung 3.4a und der Verlauf des Anstiegs der thermischen Energie in Abbildung 3.4b) dargestellt. Bei Betrachtung der grünen Kennlinie der Gesamtenergie wird zu Beginn ein steiles Ansteigen mit anschließendem Abflachen und erneutem Anstieg ersichtlich. Ein Rückgang der Energie ist faktisch nicht plausibel, kann jedoch aufgrund des gleichen Verlaufsverhaltens der Temperatur der Penetrationsvorrichtung und der daraus resultierenden Kalkulation der thermisch gespeicherten Energie der Penetrationsvorrichtung erklärt werden.

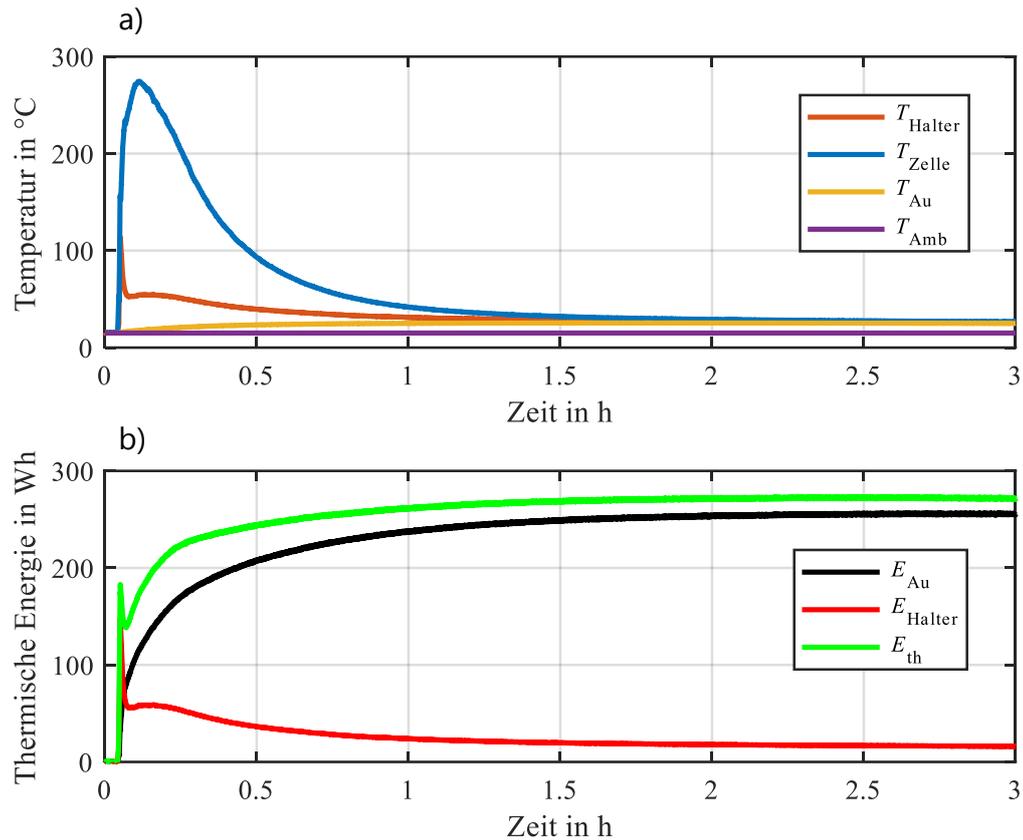


Abbildung 3.4: Temperaturmesswerte, Verlauf und Kalkulation der freigesetzten thermischen Energie bei der Autoklavenmessung. a) Temperaturverlauf der Messstellen innerhalb und außerhalb des Autoklaven. b) Verlauf des Anstiegs der thermischen Energie über die Zeit.

Aufgrund der resultierenden Ventingrichtung, welche vom Öffnungsverhalten der Berst-Membran der Zelle abhängt, kann es passieren, dass ein direktes Anströmen von heißen Gasen in Richtung der Temperaturmessposition der Penetrationsvorrichtung resultiert, was zum kurzzeitigen steilen Anstieg während des Ventings und zum schnellen Rückgang der Temperatur nach der Ventingreaktion führt. Aufgrund dieses Messfehlers – in Verbindung mit der Kalkulation der thermischen Energie – kommt dieses Überschwingverhalten zustande, was jedoch für den weiteren Verlauf der Messung und des Ergebnisses nicht von Bedeutung ist. Nach Abschluss der Messung erfolgt die Kalkulation des Verhältnisses zwischen thermisch freigesetzter Energie und elektrisch gespeicherter Energie anhand der dargestellten Formel

$$f_q = \frac{q_{\text{th}}}{q_{\text{el}}} = \frac{273,5 \text{ Wh}}{37 \text{ Ah} \cdot 3,65 \text{ V}} = 2,01. \quad (3.8)$$

Das Ergebnis ist identisch zu Ergebnissen aus anderen bekannten wissenschaftlichen Untersuchungen unter Verwendung einer Zelle mit identischer Zellchemie [49].

In Abbildung 3.5 ist der Aufbau vor und nach der Durchführung des Experiments dargestellt. Nach dem Experiment (Abbildung 3.5b) sind Partikelablagerungen an den Oberflächen innerhalb des Druckbehälters zu erkennen. Zudem ist eine leichte Verschiebung der Zelle im Halter zu erkennen, was durch das einwirkende Moment des Schraubers beim Auftreten der Schraube auf der Zelle zustande kommt, was jedoch für das Ergebnis der Messung nicht von Relevanz ist. Mit der messtechnischen Erfassung der Massen vor und nach dem Experiment kann die resultierende Massenbilanz (Massenverlust) aufgrund des Elektrolyt- und Partikelaustrags erstellt werden und beträgt 29 Gew. %.

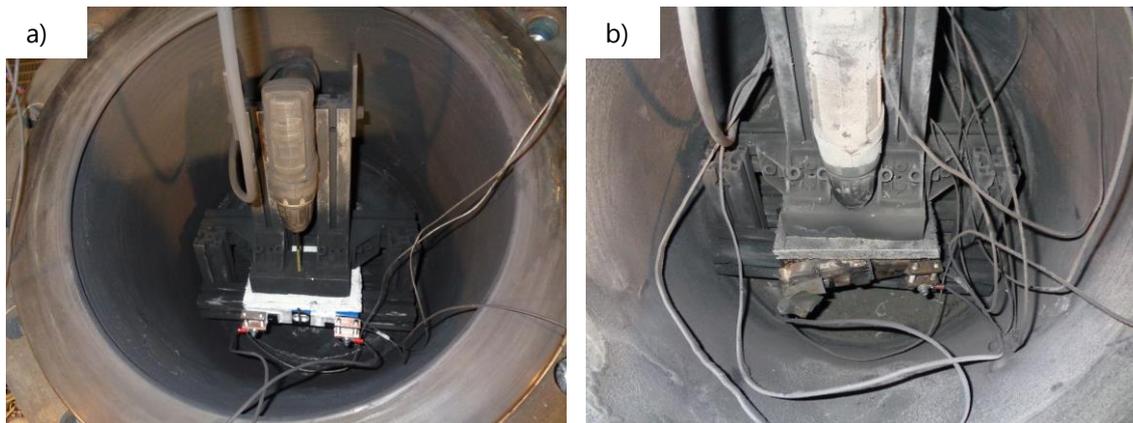


Abbildung 3.5: Kalorimeter-Aufbau, Ansicht von oben bei geöffnetem Druckbehälter. a) Setup vor Testdurchführung. b) Setup nach Testdurchführung.

3.2.4 Analyse der Starttemperatur des thermischen Durchgehens

Ziel dieses Experiments ist die Bestimmung der in der Forschungsfrage genannte kritische Zelltemperatur, welche bei Überschreitung zum thermischen Durchgehen der Zelle führt. Die TR-Starttemperatur ist von der Zellchemie und von den verwendeten Zellmaterialien, beispielsweise vom Aufbau des Separators abhängig. Jedoch können auch zeitlich variante Einflussgrößen, beispielsweise der Alterungszustand (SOH) der Zelle, das TR-Verhalten beeinflussen. Aufgrund der beschriebenen Faktoren ist zur Auslegung der Propagationsschutzbarriere die TR-Starttemperatur für den jeweiligen Zelltyp zwingend zu bestimmen. Dabei wurde in der vorliegenden Arbeit ein sogenannter Ofentest durchgeführt. Als alternative Messmethodik kann die ‚Accelerating-Rate-Calorimetry‘ (ARC) verwendet werden [44]. Dabei wird unter adiabatischen Bedingungen in der Prüfkammer ein Temperaturprofil auf den Prüfling aufgeprägt und die im jeweiligen Temperaturschritt resultierenden, exotherm wirkenden Reaktionen der Zelle detektiert. Beide Messverfahren arbeiten nach der ‚Heat-Wait-Search‘ Methodik [59, 60]. Dabei wird die Zelle durch Änderung der Prüfkammertemperatur auf ein Temperaturniveau gehoben (Heat), danach eine zuvor festgelegte Wartezeit thermisch stabilisiert (Wait) und während der Wartezeit überprüft (Search), ob an der Zelle durch stattfindende exotherm wirkende Reaktionen eine Änderung der Temperatur sichtbar wird. Die Temperaturstufen werden dabei so lange erhöht, bis die Änderungsrate der Temperatur den definierten Wert (Startwert des thermischen Durchgehens, Kapitel 2.2.4) übersteigt.

Zur Vorbereitung des Experiments werden an definierten Positionen auf der Zelle Temperatursensoren angebracht (Abbildung 3.6, rote Punkte). Auf beiden großen Zelloberflächen wird eine thermisch isolierende Schicht aus einer 10 mm dicken mineralisch gebundenen Calciumsilikat-Platte (Abbildung 3.6, rechts und links der Zelle) eingebracht, um die thermische Kopplung zwischen den metallischen Fixierungselementen und der Zelle zu unterbinden. Abschließend erfolgt mit Hilfe zweier Spannplatten die Einspannung der Zelle mittels einer definierten Kraft von 3 kN entsprechend einer beispielhaften Initialverspannung in Batteriemodulen (Abbildung 3.6). Zuletzt erfolgt die Applikation der Zellspannungsmessung an den Terminals und der Einbau des Aufbaus in der Temperierkammer (Abbildung 3.8). Weitere Details und die Benennung der einzelnen Sensoren und Messpunkte sind in Tabelle 6 ersichtlich.

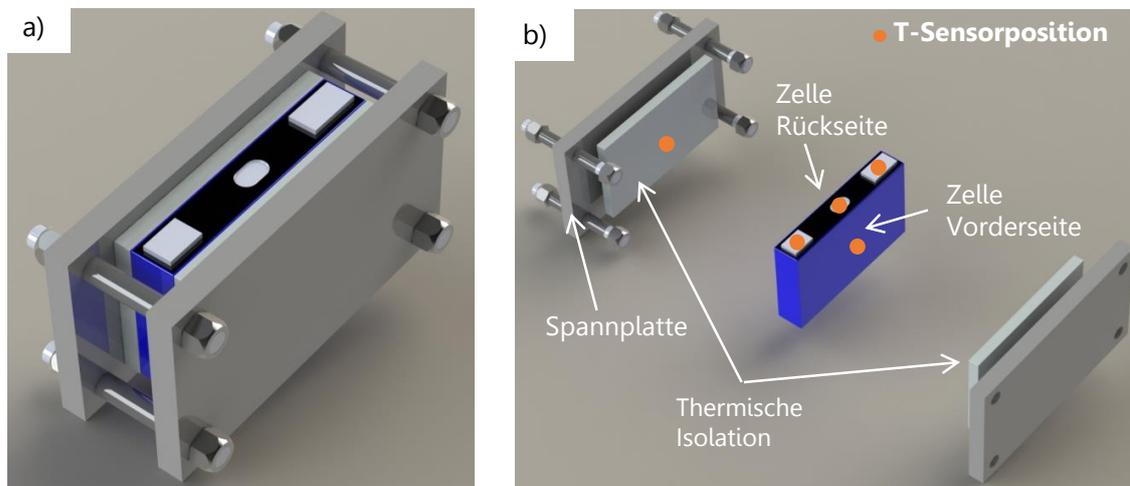


Abbildung 3.6: a) Experimentelles Setup. b) Temperatursensorpositionen in der Explosionsansicht.

Tabelle 6: Sensorpositionen und Bezeichnung der Messgrößen im erfolgten Experiment (Kapitel 3.2.4).

Messgröße	Anordnung	Zelle
Spannung	Terminal minus / plus	U_1
Temperatur	Terminal minus	T_1
Temperatur	Terminal plus	T_2
Temperatur	Zelloberfläche Vorderseite	T_3
Temperatur	Zelloberfläche Rückseite	T_4
Temperatur	Berst-Membran	T_5
Temperatur	Ofenumgebung	T_6

Zu Beginn des Experiments wird der gesamte Aufbau zunächst bei einer Temperatur von 100 °C für zwei Stunden temperiert. Die einzelnen Temperaturstufen werden mit 5 K (Heizrate von 2,4 K min⁻¹) definiert, gefolgt von einer Ruhezeit von 30 min. Die Wiederholung des Vorgangs erfolgt bis zum

Zeitpunkt des Zellversagens. Die Temperaturmessdaten, Spannungsmessung und die Änderungsrate der Temperatur sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Analog zur beschriebenen Vorgehensweise wird die Ofenkammer auf die Starttemperatur von 100 °C (Sensor T_6) temperiert und für zwei Stunden homogen gehalten. Die Messwerte aller Sensoren sind nach dieser Zeit gleich dem Messwert der Ofenumgebung. Deutlich sichtbar in Abbildung 3.7 ist die schnellere Temperaturzunahme an den Zellterminals (T_1 und T_2) verglichen mit der Temperaturzunahme an der Zelloberfläche (T_3 und T_4).

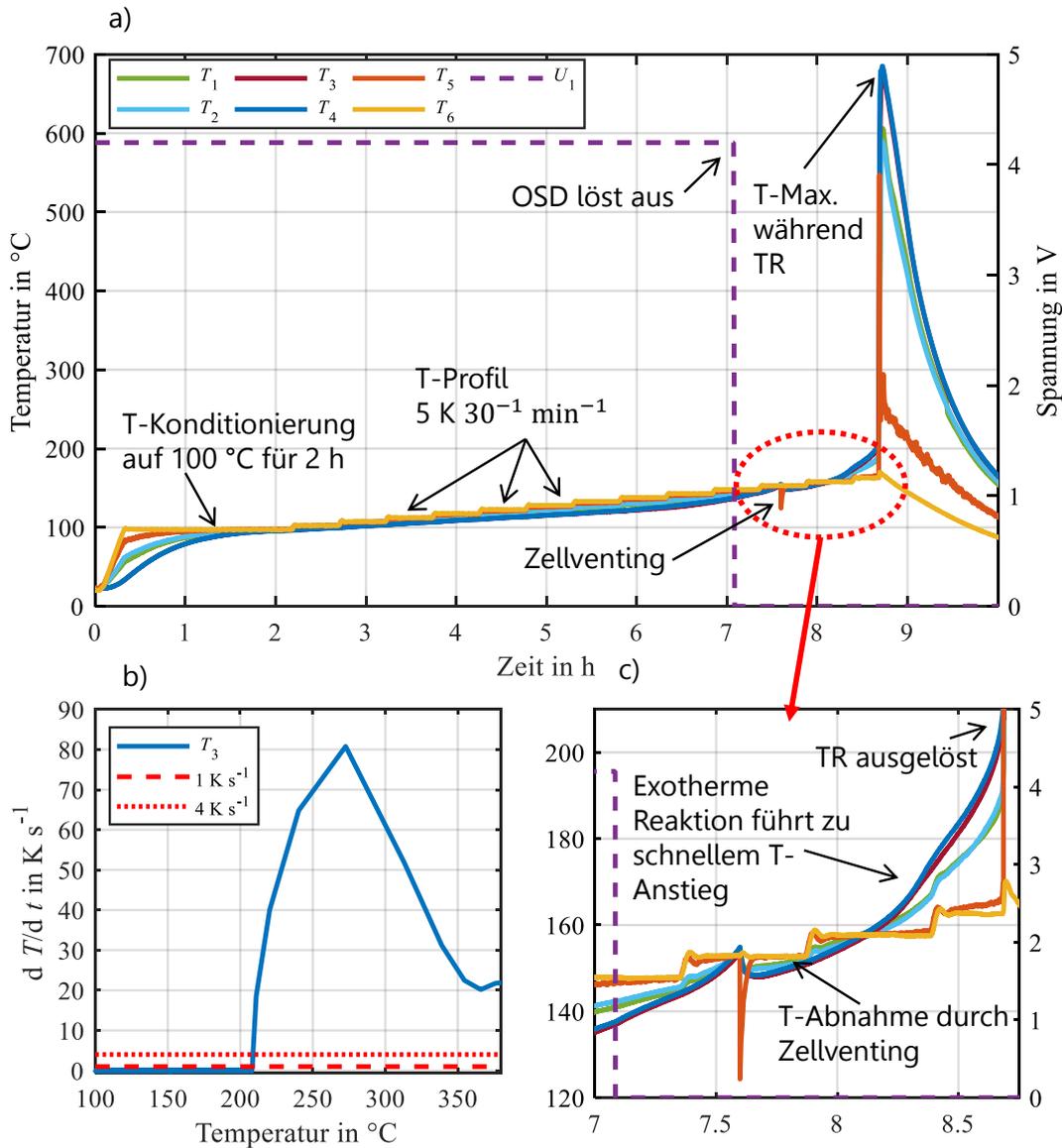


Abbildung 3.7: Temperaturverteilung, Spannungsmessung und Änderungsrate der Temperatur. a) Übersicht der Messdaten mit sechs Temperaturmesspunkten und der Zellspannung. b) Änderungsrate der Zelloberflächentemperatur zur Definition der TR-Starttemperatur (1 K s^{-1} Kriterium / 4 K s^{-1} Kriterium). c) Detailansicht der exothermen Reaktion und des Ventingprozesses.

Die Zelloberflächentemperatur beginnt erst zu steigen, nachdem die Zelle gleichmäßig temperiert ist, was auf die äußere thermische Isolierung zurückzuführen ist, welche sich direkt auf der Zelloberfläche befindet und den darauf aufgeklebten Temperatursensor umschließt. Im Anschluss wird das Temperaturprofil gestartet und die Zelltemperaturen an den Messpositionen steigen (wie zu Beginn

stärker oder minder verzögert). Nach Erreichen der Temperaturstufe von 145 °C löst das OSD (vgl: 2.2.1) aus und die Zellspannung U_1 sinkt auf 0 V ab.

Ab diesem Zeitpunkt ändert sich auch die Steigung der Temperaturmesskurven ($T_1 - T_4$). Nach der Hälfte der Temperaturstufe (150 °C) ist der Maximaldruck im Zellinneren erreicht und die Zelle öffnet an der Berst-Membran. Der daraufhin resultierende Abfall der Ventingtemperatur und ein leichter Rückgang der Zelltemperatur sind auf das abrupte Entweichen des Ventinggas zurückzuführen. Nach Erreichen der Temperaturstufe 160 °C (ca. 8 h Testzeit) nimmt die Steigung der Temperaturkurven weiter zu, was auf eine stärkere Eigenerwärmung der Zelle hinweist. Nach der Hälfte der Temperaturstufe (160 °C) übersteigt die Zelloberflächentemperatur die Ofenraumtemperatur. Ab diesem Zeitpunkt beginnt sich die Zelle durch die exotherm wirkenden Zersetzungsvorgänge (Kapitel 2.2.4) an der Zelloberfläche sichtbar selbst zu erwärmen.

Die Temperaturgradienten der Zelloberfläche sind nun höher als die an den Terminals befindlichen Messpunkte (Kühlung durch geringere Temperatur im Ofen). Nach Erreichen einer Temperatur von 209 °C an der Zelloberfläche geht die Zelle thermisch durch. Zu diesem Zeitpunkt ist die Temperaturänderungsrate $\frac{dT}{dt} \geq 1 \text{ K s}^{-1}$, wie in Abbildung 3.7 (zeitliche Ableitung der Temperatur unten links) dargestellt. Der Nennwert der TR-Starttemperatur dieser Zelle variiert je nach Bewertungskriterium zwischen 209 °C (1 K s^{-1}) und 209,8 °C (4 K s^{-1}). Daraus lässt sich schließen, dass beide Kriterien der Literatur in einem vernünftigen Bereich liegen und für die Definition der TR-Starttemperatur verwendet werden können. Die maximale Änderungsrate während des TR-Prozesses wird bei einer Temperatur von 272,5 °C mit einem Wert von $80,3 \text{ K s}^{-1}$ erreicht.

In Abbildung 3.8b ist die thermisch durchgegangene Zelle dargestellt. Deutlich sichtbar ist die geöffnete Berst-Membran und aufgrund der Temperaturentwicklung während des TR die nicht mehr vorhandene Zellisolierung. Die Masse der Zelle betrug nach dem Experiment 530 g was einen Massenverlust von 36 Gew. % bedeutet. Dieser Wert gibt Aufschluss über die Ventingreaktion der Zelle während des thermischen Durchgehens und kann mit den Ergebnissen der weiteren Experimente ebenfalls verglichen werden.

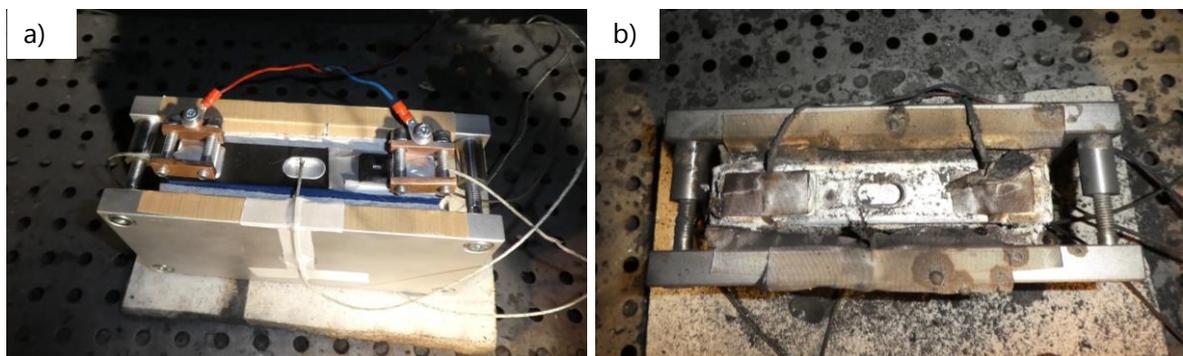


Abbildung 3.8: Zellsetup in der Temperaturkammer. a) Setup vor Durchführung des Experiments. b) Setup nach Durchführung des Experiments.

3.2.5 Propagationsverhalten ohne Barriere

Ziel dieses Experiments ist es, ein Verständnis für den grundlegenden Ablauf einer thermischen Propagation in diesem Zweizellaufbau zu entwickeln. Die Konstruktion des experimentellen Setups (Abbildung 3.9) sieht dabei im ersten Schritt einen Aufbau ohne Deckelbaugruppe, elektrische Zellkontaktierung, Kühlplatte und Batteriegehäuse vor, um das TP-Verhalten ohne zusätzliche Einflussfaktoren zu charakterisieren. Die Sensorpositionen der Temperatur- und Spannungsmesspunkte sind in Tabelle 7 dargestellt.

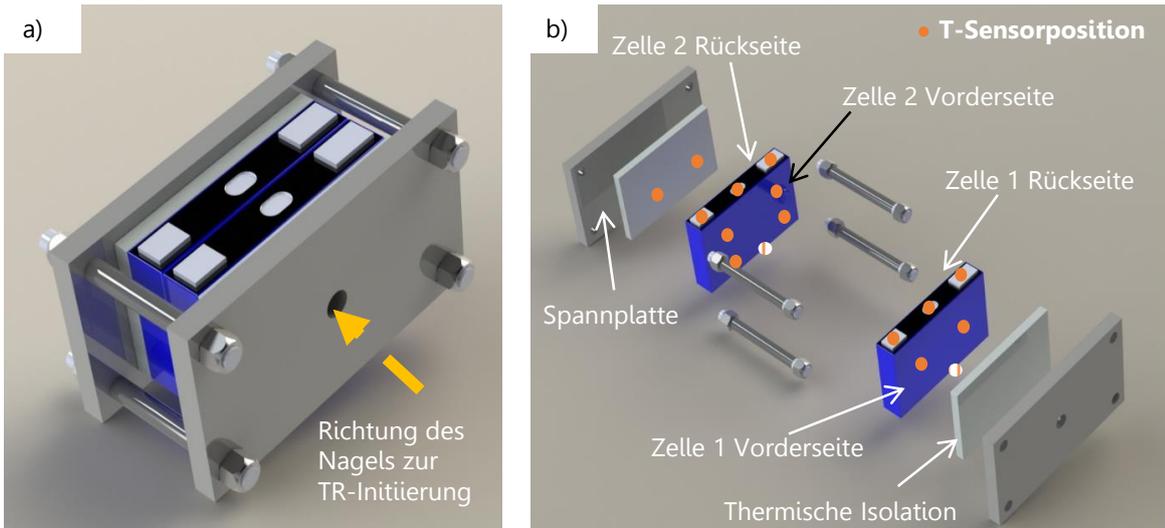


Abbildung 3.9: Experimentelles Setup zur Charakterisierung des grundlegenden Ablaufs einer TP mit Anordnung von Temperatursensoren (rote Punkte), Nagelpenetrationsrichtung, thermischer Isolierung und Fixierungsplatten. a) Setup mit Nagelposition. b) Explosionsansicht zur Übersicht der Anordnung der Temperatursensorpositionen.

Tabelle 7: Sensorposition und Messgrößen im Experiment.

Messgröße	Anordnung	Zelle 1	Zelle 2
Spannung	Terminal minus / plus	U_1	U_2
Temperatur	Rückseite	T_1, T_2	T_7, T_8
Temperatur	Vorderseite	T_5, T_6	T_3, T_4
Temperatur	Zellboden	T_9	T_{10}
Temperatur	Berst-Membran	T_{11}	T_{12}
Temperatur	Terminal plus	T_{13}	T_{15}
Temperatur	Terminal minus	T_{14}	T_{16}

Der Hauptwärmepfad der Wärmeübertragung zur zweiten Zelle resultiert aus der direkten Wärmeleitung über die große Kontaktfläche zwischen den beiden Zellen. Zur Außenseite der Zellen in Richtung der Spannplatten wird analog zu Experiment 3.2.4 eine thermisch isolierende Schicht zur Vermeidung von thermischer Kopplung zwischen den Zellen und den Spannplatten eingebracht (Abbildung 3.9a und b). Dadurch wird sichergestellt, dass der Hauptanteil der freigesetzten thermischen Energie in Richtung von Zelle zwei fließt und nicht durch die thermische Kapazität der Spannplatten aufgenommen wird.

Abbildung 3.10 zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperaturen der Zellkontaktflächen während des Experiments. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s wird das thermische Durchgehen von Zelle 1 durch das Eindringen des Nagels initiiert. Die Zellspannung U_1 (Zelle 1, grün gestrichelte Linie) in Abbildung 3.10a, b sinkt sprunghaft gegen Null und die Temperatur an den Messpunkten T_5 und T_6 (rechts und links mit 30 mm Abstand zur Nageleintrittsstelle) steigt in den folgenden ca. 12 s auf einen Wert von ca. 600 °C an. Nach einer Dauer von ca. 10 s steigt auch die Temperatur an den Messpunkten zwischen beiden Zellen (T_1 - T_4) auf ca. 450 °C. Nach einer Zeit von 38 s nach dem thermischen Durchgehen von Zelle 1 ist die TR-Starttemperatur im Inneren von Zelle 2 erreicht und die Zellspannung U_2 (gestrichelte hellblaue Linie) sinkt ebenfalls auf 0 V. Die durch die Temperatur resultierende Schrumpfung [45] und daraus folglich entstehende Rissbildung des Separators führt in diesem Fall zum internen Kurzschluss und Zelle 2 geht ebenfalls thermisch durch. Analog zum zeitverzögerten Temperaturanstieg auf der Rückseite von Zelle 1 zeigt die Temperatur auf der Rückseite von Zelle 2 denselben Trend.

Es wird deutlich, dass ohne Gegenmaßnahmen in Form von Barrieren zwischen Zellen eine schnelle Erwärmung von Nachbarzellen (in diesem Fall Zelle 2) resultiert. Der hohe Temperaturgradient in diesem Experiment von Vorder- zur Rückseite der Zelle 2 ist auf den Wärmewiderstand im Inneren zurückzuführen. Sobald die kritische TR-Starttemperatur von 209 °C (siehe Experiment 3.2.4) im Inneren der Zelle 2 erreicht ist, geht diese thermisch durch. Abbildung 3.10b zeigt die detaillierte Temperaturverteilung über die Zelloberflächen der einzelnen Sensoren von Zelle 1 und Zelle 2. Die Sensorpositionen T_5 und T_6 auf der Vorderseite (Nagelseite) von Zelle 1, Position T_1 - T_3 befindet sich zwischen Zelle 1 und Zelle 2 und die Sensorposition T_7 und T_8 auf der Rückseite von Zelle 2. Die resultierenden Temperaturen auf den jeweiligen Flächen zeigen eine weitgehend homogene Temperaturverteilung. Dies ist ein Effekt der Steifigkeit und des gleichmäßigen Drucks zwischen den Zellen und der Umgebung. Ein weiterer Grund für eine homogene Wärmeverteilung resultiert aus der sehr guten Wärmeleitfähigkeit des Zellgehäusematerials (Aluminium). Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.10a die gemittelten Temperaturen der Sensoren auf der jeweilige Zelloberfläche. In den weiteren Experimenten der Kapitel 6.3, 6.4, 6.5 und Kapitel 7 erfolgt die Darstellung der gemittelten Temperaturmesswerte der Sensoren einer Oberfläche analog zu Abbildung 3.10a.

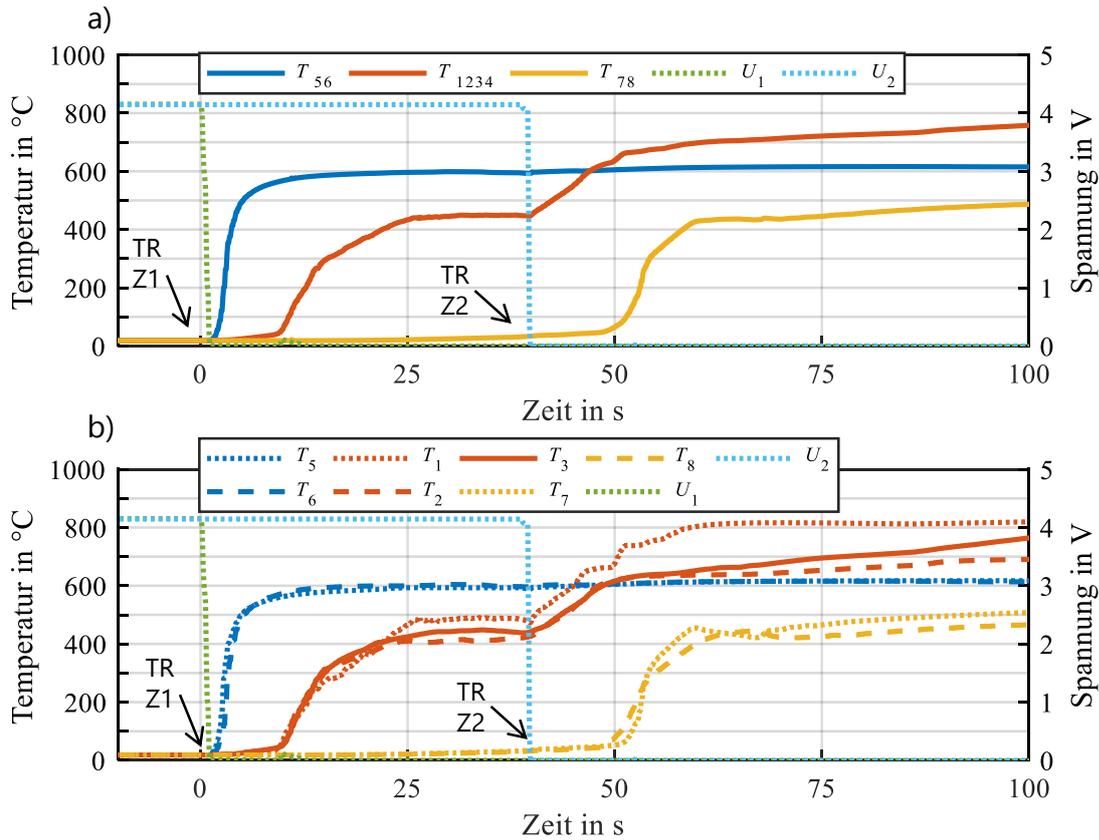


Abbildung 3.10: Temperaturverteilung des TP-Charakterisierungsexperiments ohne Barriere. a) Gemittelte Temperaturmesswerte der Sensoren über die jeweilige Kontaktfläche. Zusätzlich ist in 3.10a und 3.10b die Zellspannung beider Zellen abgebildet. b) Übersicht über die einzelnen Temperaturmesspunkte auf den Kontaktflächen (Vorder- und Rückseite) der Zelle 1 und Zelle 2.

Abbildung 3.11 zeigt den Testaufbau im Testbunker von der Oberseite vor und nach dem Experiment. In Abbildung 3.11a sind die Klemmen zur Spannungsmessung an den Zellterminals und die im Abstand von 10 mm angebrachten Temperatursensoren über der Berst-Membran zur Bestimmung der Ventinggastemperatur ersichtlich. Abbildung 3.11b zeigt das Zellmodul nach dem Experiment mit den beiden thermisch durchgegangenen Zellen. Die Berst-Membran beider Zellen ist geöffnet und die Zellisolierung der Gehäuse aufgeschmolzen. Abbildung 3.11b bzw. Abbildung 3.11c zeigt die Zellen im Rahmen der Post Mortem Analyse nach Herausnahme aus den Spann- und Isolierplatten. Abbildung 3.11c zeigt die beiden Bodenflächen der Zellen im Detail. Dabei wird ersichtlich, dass an diesen Stellen die Schmelztemperatur des Gehäusematerials (Aluminium, 660 °C) deutlich überschritten wurde. Analog dazu und in Abbildung 3.11d zu erkennen, dass die aneinander liegenden Flächen beider Zellgehäuse geschmolzen sind. Die Rückstände der Zellwickel (schwarzen Bereiche) sind auf beiden Seitenflächen gut zu erkennen. Grund hierfür ist die begrenzte Wärmeableitung an den Kontaktflächen und der Wärmeeintrag an beiden Seiten in Richtung der Messpunkte (T_1 - T_3) nach dem thermischen Durchgehen der zweiten Zelle, was zu einer Temperatur von ca. 800 °C führt.

Die Initialgewichte der Zellen sind im Anhang in Tabelle 25 aufgeführt. Der Masseverlust der Zelle während des TR-Ereignisses ist ein Indikator für die Stärke des Zellventings (Gasparkelaustrag aus

der Zelle). Ein Gewicht von 566 g für Zelle 1 und 534 g für Zelle 2 nach dem Versuch entspricht einem prozentualen Massenverlust von 32 Gew. % (Zelle 1) und 35 Gew. % (Zelle 2) in Bezug auf die Ausgangsmassen. Massenverluste von ca. 30 Gew. % durch das Zellventing während des thermischen Durchgehens von prismatischen Zellen mit identischer Zellchemie wurden auch in anderen wissenschaftlichen Studien dargestellt [27] und entsprechen einer EUCAR-Gefahrenstufe 4 [64]. Das Zellventing erfolgte ohne Flammenbildung und mit einer Dauer von ca. 18 s bei jeder Zelle.

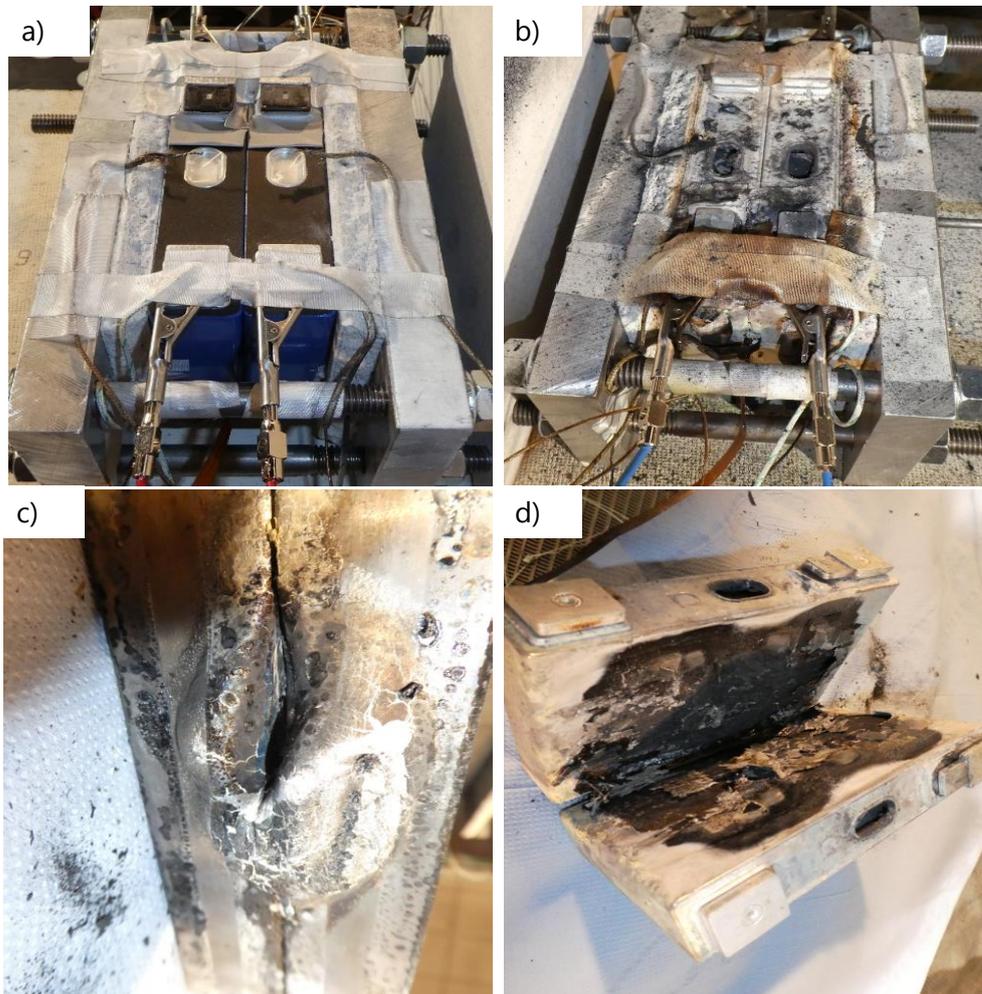


Abbildung 3.11: Versuchsaufbau im Testbunker mit Ansicht der Spannungs- und Temperaturmessung an der Zelloberseite. b) Versuchsaufbau nach Durchführung des Experiments mit beiden thermisch durchgegangenen Zellen. c) Zellunterseite mit thermisch verformten Zellgehäusen. d) Versuchsaufbau nach Zerlegung mit Ansicht der direkten Kontaktflächen und den aufgeschmolzenen Zellgehäusen.

3.3 Diskussion

Durch die Evaluation der Ergebnisse kann die in der Einleitung des Kapitels gestellte Forschungsfrage beantwortet werden. Darüber hinaus wird bei der Auswertung der durchgeführten Charakterisierungsprozedur auf Abuse-Ebene deutlich, welche grundlegenden Eigenschaften ein funktionierendes Barrieredesign benötigt. Ebenso werden die gesuchten Eingangsgrößen zur Parametrisierung des in Kapitel 8 vorgestellten Simulationsmodells bereitgestellt.

Die in Kapitel 3.2.3 bestimmte Gesamtenergiefreisetzung der Zelle setzt sich dabei aus zwei Energiepfaden zusammen. Zum einen tragen das Zellventing und die daraus resultierenden heißen Massen (Gase und Partikel) zur Gesamtenergiefreisetzung bei. Zum anderen ist es die Energiefreisetzung über die Zelloberfläche bzw. der Wärmestrom aus der Zelle. Eine messtechnische separate Erfassung bzw. Trennung der beiden Energiepfade wird zu diesem Zeitpunkt nur bei zylindrischen Zellen erfolgreich durchgeführt [61]. Für großformatige Zellen ist aktuell eine Messeinrichtung zur Trennung der Energiepfade am Institut im Rahmen einer Forschungsarbeit in Entwicklung. Die in der Literatur diskutierte Vorgehensweise teilt die Energiepfade anhand der Massenverhältnisse nach dem Experiment [27]. Aufgrund des Massenverlustes des Zellventings wird angenommen, dass dieser mit dem Anteil der Energiefreisetzung durch das Zellventing korreliert [27]. In der in Kapitel 3.2.3 erfolgten Charakterisierung wurde eine Restmasse der Zelle von ca. 70 Gew. % ermittelt. Daraus folgt das Resultat, dass 70 % – bezogen auf den Gesamtwert an thermischer Energie – über die Zelloberfläche abgegeben werden. Die weiteren ca. 30 % an thermischer Energie werden durch die Ventingreaktion an die Umgebung abgegeben. Eine komplette thermische Umsetzung der Zellkomponenten während der exotherm wirkenden Reaktion (Kapitel 2.2.3) auf Grundlage der beschriebenen theoretischen Annahmen in der Literatur konnte in den erfolgten Experimenten und vorherigen am Institut durchgeführten Charakterisierungsmessungen nicht bestätigt werden. Als Folge dessen liegt die Größenordnung des Faktors (Verhältnis zwischen der thermisch freigesetzten und elektrisch gespeicherten Energie) im Bereich von Faktor 2.

Durch die Messung der TR-Starttemperatur wird die maximal zulässige, homogen einwirkende Temperatur auf die Zelle bestimmt. Der Messwert erlaubt eine Bewertung und Diskussion der durchgeführten TP-Experimente im weiteren Verlauf der Arbeit. Bei einer erfolgreichen Unterdrückung der thermischen Propagation kann anhand der Temperatur der Zelle im Experiment und der maximal zulässigen Temperatur das resultierende Sicherheitsfenster bewertet werden. Die weiteren charakteristischen Parameter (OSD-Temperatur, Berst-Öffnungstemperatur) erlauben ebenfalls eine weiterführende Bewertung der stattfindenden Prozesse und des Zustands der Zellen in den nachfolgenden Experimenten. Anhand der TP-Untersuchung ohne Barriere können Maximaltemperaturen und deren Einwirkzeiten bestimmt werden. Diese werden speziell im Rahmen dieser Arbeit für die spätere Entwicklung der Materialkombinationen für die Fertigung von Barrieren vorausgesetzt. Für eine spätere technische Umsetzung können die Erkenntnisse Eingang ins Lastenheft finden.

4 Methoden der Propagationsvermeidung

4.1 Einführung und Stand der Technik

Zur Vermeidung der thermischen Propagation zwischen Zellen ist eine Limitierung des Energieübertrages der thermisch durchgehenden Zelle auf die Nachbarzellen notwendig. Hierfür werden in der Literatur unterschiedliche Lösungskonzepte beschrieben. Unterschieden wird hierbei zwischen aktiven und passiven Lösungsansätzen, welche meist vom Zelldesign abhängig sind. Passive Lösungskonzepte arbeiten ohne Regelung einer Stellgröße. Die Funktionsweise ist bei allen in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Zelltypen ähnlich und basiert im Allgemeinen auf dem Prinzip einer Separation der einzelnen Zellen um Modul. Meist werden Barrieren aus Kombinationen von Materialien zwischen einzelne Zellen eingebracht. Die Applikation hängt dabei von Parametern wie Zellgröße, Zellformat und Modulintegration ab und ist entscheidend für eine funktionelle Umsetzung des thermischen Sicherheitsmanagements.

Als passiver Ansatz in Modulen aus zylindrischen Zellen hat u. a. Wilke et al. [65] Matrixformen aus Phasenwechsel-Verbundmaterialien verwendet, welche die Zellen direkt umgeben. Bei einem TR-Event erfolgt die Kühlung und die daraus resultierende Schutzwirkung der benachbarten Zellen durch den Phasenwechsel (Änderung des Aggregatzustands) des Barrierematerials. Weitere Lösungsansätze beschreiben Wärmesenken aus Matrixformen oder Zwischenschichten aus Aluminium mit einer temperaturbeständigen Beschichtung aus Al_2O_3 oder alternativ identifizierten temperaturbeständigen Beschichtungen [66, 67].

Als aktive Lösungsansätze bei gleichem Zellformat werden Wärmemanagementsysteme mit hochleit-fähigen interstitiellen Kühlkörpermaterialien und flüssigkeitsdurchspülten Kühlersystemen oder alternativ Immersionskühlsysteme mit elektrisch nichtleitenden Fluiden beschrieben [68]. Hierbei besteht die Möglichkeit, im Fehlerfall durch die Regelung der Durchflussmenge an Kühlfluid die Kühlleistung zu erhöhen, um die freigesetzte thermische Energie abzuleiten.

Bei prismatischen oder Pouch-Zellkonzepten werden analog zu Rundzellen aktive Lösungsansätze, vereinzelt auch in Kombination mit einem passiven Konzept verwendet. Yang et al. [69] zeigen mit einem dualen Ansatz, dass im Fehlerfall durch den Einsatz einer mit Kühlflüssigkeit durchflossenen Kühlplatte und zusätzlichen Barrieren aus gepressten hochporösen Festkörpern, welche zwischen den Zellen eingebracht werden, eine thermische Propagation verhindert werden kann. Jedoch ist dieses Konzept nur funktional, wenn sichergestellt ist, dass nach Detektion des Fehlers im Batteriesystem die Kühlung weiterhin betrieben wird. Xu et al. [70] beschreiben Maßnahmen mit aktiver Kühlung über Kühlplatten mit feinen Kanälen, welche zwischen den Zellen eingebracht werden. Alternative Untersuchungen mit Notkühlsystemen unter Verwendung von schaubasierten Systemen oder CO_2 -Löschsystemen sind Ergebnisse aus Studien und Untersuchungen von Automobilherstellern und des Weiteren unter dem Stand der Technik bekannt [71, 72, 73, 74, 75].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle zusätzlich implementierten Hardwarelösungen aktiver Systeme die Sicherheit der Fahrzeuginsassen in Elektrofahrzeugen und anderen Anwendungen erhöhen, jedoch die volumetrische und gravimetrische Energiedichte der Batteriesysteme reduzieren. Aufgrund dessen setzen Hersteller von Modul- und Batteriesystemen meist auf passive Lösungsansätze unter Verwendung von Barrieren (Kapitel 6.3). Jedoch sind die aktuell am Markt bekannten und verfügbaren Lösungsansätze auf passiver Ebene aufgrund unzureichender Eigenschaften meist nicht in der Lage, eine vollständige Unterdrückung der TP bei akzeptabel einnehmendem Platz und Volumen sicherzustellen.

Die Bearbeitung und Beantwortung der in Kapitel 1.2 notieren Forschungsfragen erlauben eine Evaluation und Adaption von benötigten Eigenschaften der Barrieren, wodurch eine effektive Verhinderung der TP erreicht wird. Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der Evaluation der Fragestellung, ob und falls möglich welche zusätzlichen vorteilhaften Eigenschaften (Aufnahme der reversiblen und irreversiblen Volumenexpansion von Zellen, die elektrische Isolation, vibrationsdämpfend und der Ausgleich von geometrischen Toleranzen zur Montagehilfe) in das Barrieredesign integriert werden können.

4.2 Wirkmechanismen von Propagationsschutzbarrieren

Im vorliegenden Kapitel liegt der Fokus auf der Evaluation der Fragestellung, welche Barriereigenschaften eine Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit im Rahmen einer thermischen Propagation ermöglichen. Anhand der Identifikation von Materialkombinationen und deren Eigenschaften erfolgt die Entwicklung des Lösungskonzepts zur Unterdrückung der thermischen Propagation. Im späteren Verlauf der Arbeit (Kapitel 6) werden eigens entwickelte Lösungsansätze zusammen mit am Markt erhältlichen Barrieren verglichen.

In Abbildung 4.1 sind schematisch erstellte Temperaturverläufe von Zellen bei Verwendung von Barrieren mit unterschiedlichen Funktionseigenschaften in qualitativer Form dargestellt. Als Anhaltspunkt dienen die in Kapitel 3.2.5 und Kapitel 6 untersuchten experimentellen Setups mit zwei Zellen. Die blaue Kennlinie bildet hierbei den Verlauf der Gehäusetemperatur von Zelle 1 ab. Die rote Kennlinie zeigt den Temperaturverlauf der direkt angrenzenden Zelle 2 ohne Schutzmaßnahme (Experiment gemäß Abbildung 3.9). Untersuchungen zeigen in diesem Fall für die benachbarte Zelle 2 einen gegenüber Zelle 1 um ca. 10 s verzögerten, aber ansonsten ähnlich dynamischen Temperaturanstieg. Nach Überschreiten der kritischen Temperatur (gestrichelte Linie), welche von der jeweilig verwendeten Zellchemie und ggf. weiteren Parametern abhängt (Charakterisierung nach Experiment 3.2.4), geht die erwärmte Nachbarzelle ebenfalls thermisch durch, was zur thermischen Propagation im Modul führt. Werden Barrieren aus Materialklassen mit geringer thermischer Leitfähigkeit (Tabelle 8, Ansatz I) zwischen die Zellen eingebracht, führt dies zu einer Verzögerung der Ausbreitung an thermischer Energie und somit zur zeitlichen Verzögerung des Temperaturanstiegs in den Nachbarzellen. In den meisten Fällen, abhängig vom Materialeinsatz (Dicke, Volumen), wird jedoch die kritische Zelltemperatur der Nachbarzellen überschritten und dadurch ein zeitverzögertes thermisches Durchgehen der angrenzenden Zellen ausgelöst.

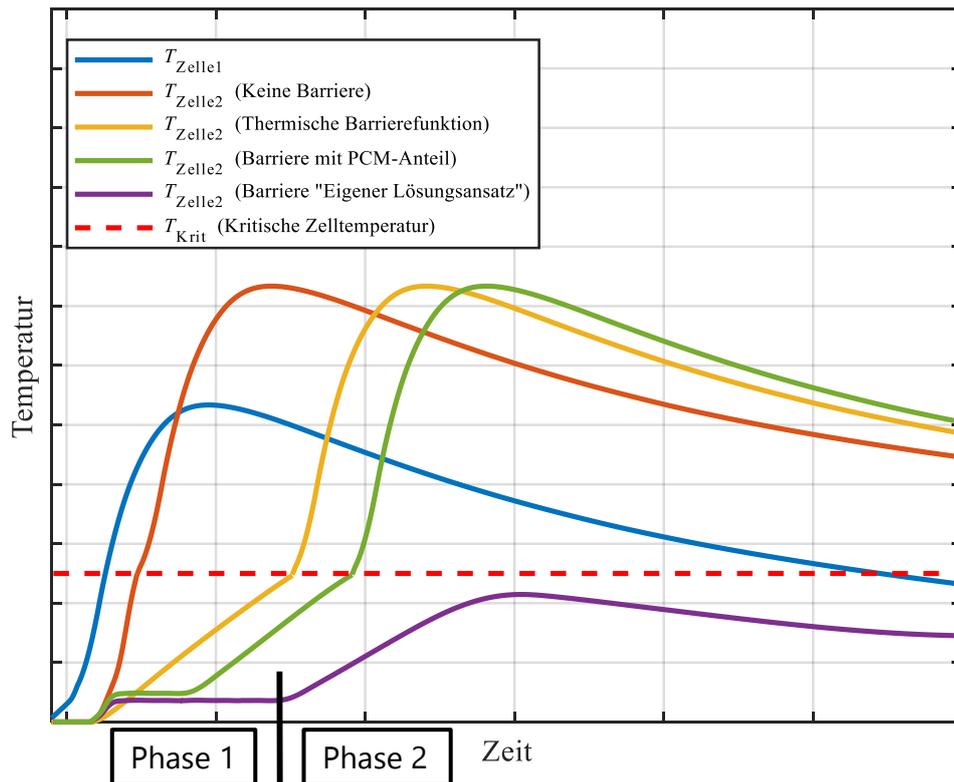


Abbildung 4.1: Schematisches Temperaturverhalten der TR-Zelle und der Nachbarzelle in den drei beschriebenen Fällen. Blaue Kennlinie: Temperatur der TR-Zelle. Rote Kennlinie: Temperatur der Nachbarzelle ohne Barriere. Gelbe Kennlinie: Temperatur der Nachbarzelle mit Barriere mit thermischen Widerstandseigenschaften. Grüne Kennlinie: Temperatur der angrenzenden Zelle mit Barriere aus Phasenwechselmaterial. Violette Kennlinie: Temperatur der angrenzenden Zelle mit der in dieser Arbeit entwickelten Barriere aus Materialien mit starken, endothermen Reaktivitätseigenschaften im Zusammenhang mit strukturverstärkenden Additiven mit Kennzeichnung von Phase 1 und Phase 2. Rote gestrichelte Linie: Kritische Zelltemperatur.

Durch die Einbringung von Barrieren bestehend aus Phasenwechselmaterialien (PCM), beispielsweise Wachse oder Paraffine (Tabelle 8, Ansatz II), kann durch die temperaturvermittelt aktivierten, endothermen Schmelzprozesse ein geringer Teil der freigesetzten thermischen Energie aufgenommen werden. Nach Beendigung dieses Vorgangs steigt die Temperatur (Abbildung 4.1, grüne Kennlinie) in der Nachbarzelle aufgrund der sich einstellenden thermischen Anbindung jedoch weiter, bis das Überschreiten der kritischen Zelltemperatur der Nachbarzellen zur thermischen Propagation führt. Je nach Materialeinsatz kann eine vergleichbare oder stärkere Verzögerung der TP im Vergleich zu Ansatz I erreicht werden. Barrieren mit PCM-Eigenschaften kommen meist bei Rundzellanwendungen als Träger-, Füll- oder Vergussmaterial zum Einsatz [65, 76]. Experimente mit großformatigen Zellen haben gezeigt, dass der Wärmeübertrag nur wenig reduziert wird und die Wirkung sehr begrenzt ist.

Tabelle 8: Materialklassen von Barrieren und deren Eigenschaften.

Ansatz	Materialklasse	Eigenschaft
I	Propagationsschutz mit thermischer Barrierefunktion ohne endotherme Wirkung	<ul style="list-style-type: none"> • Thermischer Widerstand R_{th} • Reduktion des Wärmetransports zu den Nachbarzellen
II	Propagationsschutz mit Phasenwechselmaterialien (PCM) → geringe endotherme Wirkung nach TR	<ul style="list-style-type: none"> • Kühleffekt, hervorgerufen durch Phasenwechsel des PCM-Materials • Reduktion der thermischen Energie im System
III	Propagationsschutz mit starker endothermer Reaktivität und strukturverstärkenden Additiven	<ul style="list-style-type: none"> • Starker Kühleffekt durch Reaktions-, Dehydratisierungs- und Zersetzungsenthalpie des Materials • Starke Reduktion der thermischen Energie im System

Werden Barrieren aus Materialien mit starken, endothermen Reaktivitätseigenschaften im Zusammenhang mit thermisch stabilen Trägerstrukturen (Tabelle 8, Ansatz III) zwischen den Zellen eingebracht, kann der in Abbildung 4.1 violett dargestellte Temperaturverlauf erreicht werden. Dabei besteht die Möglichkeit, die einzelnen Anteile beider Komponenten im Verhältnis zu variieren. Eine Maximierung des prozentualen Anteils einer Komponente bezogen auf die gesamte Barriere wird dabei anhand technischer umsetzbarer Aspekte definiert. Speziell werden Verhältnisgrenzen aus fertigungstechnischen Aspekten betrachtet und festgelegt. Aufgrund der Verwendung von großformatigen Zellen mit hoher Energiedichte besteht im weiteren Verlauf der Arbeit der Fokus der Verhältnisgrenze auf einer Maximierung der Wärmeaufnahme (endothermen Reaktivitätseigenschaften) der jeweiligen Barriere.

Die Einteilung der Funktionseigenschaften der Barriere erfolgt dabei in zwei Phasen. In Phase 1, nach einem kurzen Anstieg der Temperatur, wird für eine begrenzte Zeit die gesamte, in die Barriere eingetragene, thermische Energie durch endotherm wirkende Reaktionen konsumiert, was ein Temperaturplateau zur Folge hat. Gegenüber Ansatz II sind durch die deutlich höhere Energieaufnahme bei gleichem Materialeinsatz längere Plateauphasen der Temperatur erreichbar. Jedoch reicht auch bei Ansatz III das Potential an Wärmeaufnahme der Barriere im Fehlerfall nicht aus, um den Großteil der thermisch freigesetzten Energie bei einer Durchgehreaktion zu konsumieren.

In Phase 2 wird in Folge des verbleibenden, strukturerhaltenden Materials ein thermischer Widerstand, vergleichbar zu Tabelle 8, Ansatz I ausgebildet, welcher die Übertragung an thermischer Energie und somit den weiteren Temperaturanstieg in den Nachbarzellen begrenzt. Die Temperatur der Nachbarzellen übersteigt nicht den kritischen Temperaturbereich für das Auslösen einer TP und es findet aufgrund dessen kein weiteres thermisches Durchgehen statt. Die thermische Propagation kann mit diesem Lösungsansatz vollständig unterdrückt werden.

Neben der Größe des endothermen Potentials der Barrieren ist außerdem relevant, in welchen Temperaturbereichen dies zur Verfügung steht. Wird zu Beginn der exothermen Reaktion der Zelle im kritischen Temperaturbereich (Kapitel 2.2.4) ein Kühleffekt durch die Eigenschaften der Barriere erreicht, kann eine Limitierung der Prozessdynamik der thermisch durchgehenden Zelle erreicht werden. Der Startpunkt der endotherm ablaufenden Prozesse in der Barriere ist folglich so einzustellen (Kapitel 4.3.2), dass eine Aufnahme der freigesetzten Wärmeenergie der Barriere bereits im Anfangsstadium des thermischen Durchgehens erfolgen kann.

4.3 Barriere auf Elastomer-Basis

4.3.1 Komponenten

Der nachfolgend beschriebene Ansatz besteht aus jeweils zwei Komponenten, welche im Mischungsverhältnis bis zu den in Kapitel 4.2 beschriebenen Verhältnissgrenzen flexibel je nach Anforderung auf den jeweiligen Zelltyp angepasst werden kann.

Eine Komponente kann als Trägermaterial bezeichnet werden und besteht aus einem gießbaren, unter Raumtemperatur vulkanisierenden, additionsvernetzenden Zweikomponenten-Silikonkautschuk (RTV-II) des Typs ELASTOSIL® M 4635 A/B [77]. Die zweite Komponente besteht aus einem energieabsorbierenden Füllstoff, welcher in Pulverform vorliegt oder durch geeignete Maßnahmen zu feinkörnigem Pulver verarbeitet wird.

4.3.2 Aufbau

Im Rahmen einer Vorcharakterisierung wurden anhand einer Materialstudie drei geeignete, nachfolgend aufgeführte Füllstoffe identifiziert und näher betrachtet. Der Übersicht halber erfolgt im weiteren Verlauf der Arbeit die Benennung nach Füllstoff a, b, und c.

Füllstoff a: Natriumcarbonat-Decahydrat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) (Abbildung 4.2a1)

Füllstoff b: Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (Abbildung 4.2a2)

Füllstoff c: Ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$) (Abbildung 4.2a3)

Unter Verwendung dieser drei Füllstoffe wurde eine Maximierung der Verhältnissgrenzen (Füllstoffgrad bezogen auf die Trägerkomponente) im Labor anhand der Fertigungsprozedur ermittelt. Dabei konnten die in Tabelle 9 notierten maximalen Füllstoffanteile erreicht werden. Mit diesen Mixturen konnten mittels Formenguss blasenfreie und größtenteils homogene Barrieren (abhängig von den Korngrößen der Füllstoffe) hergestellt werden. Eine bereits minimale Erhöhung der Füllstoffanteile über die in Tabelle 9 notierten Maximalwerte führte zu starker Inhomogenität bzw. Klumpenbildung beim Einbringen in die Gussform und Lufteinschlüssen während der Vulkanisation.

Zur Herstellung der Barriere werden beide Komponenten in einem Behälter mittels Vakuümrührer zu einer homogenen Masse vermischt. Anschließend wird die Mixtur in die Gussform eingebracht (Abbildung 4.2b) und verschlossen. Nach der Vulkanisation kann die Barriere aus der Form entnommen werden (Abbildung 4.2c). Die hergestellten Barrieren werden in Kapitel 5.3 und Kapitel 6.4 charakterisiert.

Tabelle 9: Füllstoffgehalte der Barrieren auf Elastomer-Basis.

Bestandteile und Grundmaterialien	Füllstoffanteil in %
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a	≈ 60
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff b	≈ 65
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c	≈ 44

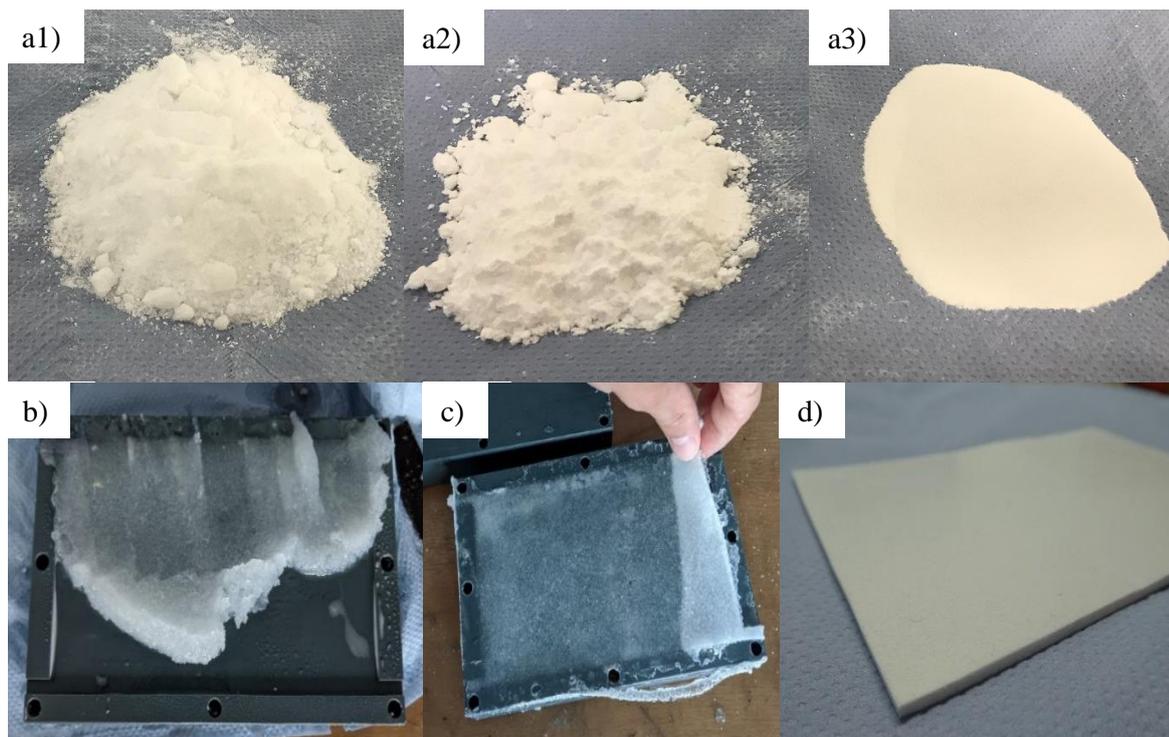


Abbildung 4.2: Füllstoffe und Prozessschritte zur Herstellung der Barriere a1). Füllstoff bestehend aus Natriumcarbonat-Decahydrat. a2) Füllstoff bestehend aus Calciumsulfat-Dihydrat. a3) Füllstoff bestehend aus Ettringit. b) Fertigungsbeispiel: Homogene Mixtur RTV-II / Füllstoff a wird in die Form eingebracht. b) Vulkanisierte Barriere beim Herauslösen aus der Form. c) Fertiggestellte Barriere mit einer Größe von 148 mm · 91 mm.

4.3.3 Eigenschaften

Die Eigenschaften des Trägermaterials sind so gewählt, dass sich dieses auch nach Erhöhung der Viskosität beim Anmischen durch die Einbringung der Füllstoffe noch zum Formgussverfahren eignet. Der Silikonkautschuk hat eine mittlere Härte Shore A (37) und besitzt unter Raumtemperatur schrumpffreie Vulkanisationseigenschaften [77]. Eine schrumpffreie Vulkanisation ist für die Herstellung passgenauer Barrieren Voraussetzung. Bei Bedarf kann die Vulkanisationszeit durch Erhöhung der Temperatur, je nach Abhängigkeit des verwendeten Füllstoffes, beschleunigt werden. Die Trägerkomponente ist elektrisch isolierend und gewährleistet im Fehlerfall die Aufrechterhaltung der elektrischen Isolation zwischen benachbarten Zellen untereinander. Die Wirkung der jeweiligen Füllstoffe bestehen aus einer möglichst hohen spezifischen Energieabsorption durch endotherme Prozesse im Bereich zwischen

$$80\text{ °C} < T_{\text{Phasenwechsel, Zersetzung}} < 200\text{ °C} \quad (4.1)$$

bei Phasenwechsel bzw. Zersetzung. Zusätzliche Anforderungen an die Barriere, wie Absicherung der Langzeitstabilität unter relevanten Anforderungen sowie keine Toxizität im Normalzustand und während des Phasenwechsels bzw. bei der Zersetzung, wurden ebenfalls betrachtet.

Die hergestellte Barriere ist im Grundstadium in sehr begrenztem Maß kompressibel und kann Fertigungstoleranzen der Zellen ausgleichen. Beim Modulaufbau können die Barrieren gleichzeitig als Stapelhilfen bzw. Ausgleichselemente zwischen einzelnen Zellen dienen. Die Grundkompressibilität erlaubt jedoch keine Kompensation von mechanischen Kräften, welche aus der Zellatmung (Dickenzu- und Abnahme) beim Laden, Entladen und im Rahmen der Zellalterung entstehen.

Um die Kompressibilität in dem für die Aufnahme der Zellatmung relevanten Bereich zu modifizieren, kann die Oberflächenstruktur der Barriere bearbeitet werden, um diese für die jeweiligen Eigenschaften anzupassen. Beispielsweise kann durch das Einbringen von Löchern in die Barriere eine erhöhte Kompressibilität erreicht werden. Dabei werden die Durchtrittsöffnungen so ausgelegt, dass sie bei Krafteinwirkung auf die Barriere eine teilweise Verdrängung der Stege in die Volumina der Durchtrittsöffnungen ermöglichen und damit eine Kompression der gesamten Barriere in einem gewünschten Maße ermöglichen. Des Weiteren können nicht-runde Durchtrittsöffnungen (sternförmig, schlitzförmig, polygonförmig et al.) zur gezielten Modifikation der Kraft-Weg-Kurve der Barriere im Falle einer Kompression dienen. Eine weitere Modifikation kann eine ungleichmäßige Verteilung der Durchtrittsöffnungen über die Barriereoberfläche sein. In Folge dessen entsteht eine inhomogene Kompressibilität der Barriere. Hierdurch kann beispielsweise eine vom Rand zur Mitte der Barriere zunehmende Kompressibilität eingestellt werden, um im Zentrum eine größere Volumenänderung der Zellen bei gleicher Krafteinwirkung zuzulassen als am Rand. Auf Grund des Neuheitswertes wurden diese Strukturmodifikationen (Abbildung 4.3) von Barrieren in einer Schutzrechtsanmeldung (2020 P 03 259), welche in der Publikationsliste ersichtlich ist, verfasst.

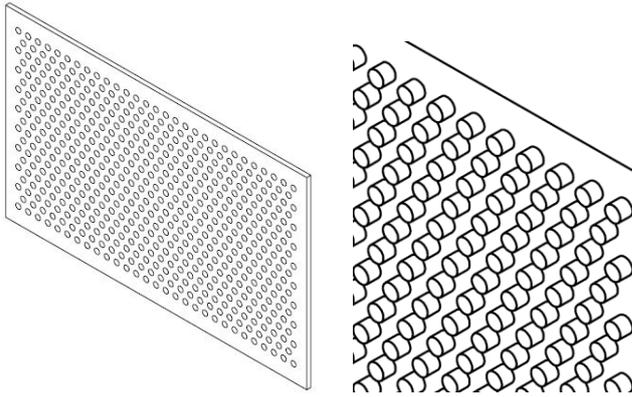


Abbildung 4.3: Strukturmodifikationen einer Barriere.

Dadurch können Maximalkräfte auf Zellen begrenzt und zellinterne Druckverhältnisse ausgeglichen werden. Ein ausbleibender Ausgleich kann zu Störungen der Elektrodenstruktur, der Stabilität, der Elektrolytverteilung und Stromverteilung führen, was eine beschleunigte Alterung und daraus resultierend einen Kapazitätsverlust zur Folge hat [78].

Die Charakterisierung der Parameter (Wärmeleitfähigkeit, Kompressibilität und Wärmeaufnahme) werden in Kapitel 5.3 beschrieben. Die Modifikation der Oberfläche wurde in dieser Arbeit jedoch nur dahingehend betrachtet, um den Nachweis der Möglichkeit zur Anpassung der Kompressibilität (Kapitel 5.5) zu erbringen. Weitere experimentelle Untersuchungen stehen mit diesem Ansatz noch aus.

4.4 Barriere auf Hydrogel-Basis

4.4.1 Komponenten

Die Barriere besteht aus drei Hauptkomponenten: der Trägermatrix, dem endotherm wirkenden Füllstoff und einer flexiblen, gasdiffusions- und fluiddichten Hüllstruktur. Für die Trägermatrix wird eine stabile Wabenstruktur, NOMEX® Honeycomb (Abbildung 4.4a) verwendet. Als endotherm wirkendes Füllmaterial kommt ein in Abbildung 4.4c dargestelltes hydratisiertes superabsorbierendes Polymer (SAP), zum Einsatz. Als Hüllstruktur wird eine siegelbare Aluminiumverbundfolie (Abbildung 4.4d, e) mit einer Dicke von 75 μm verwendet.

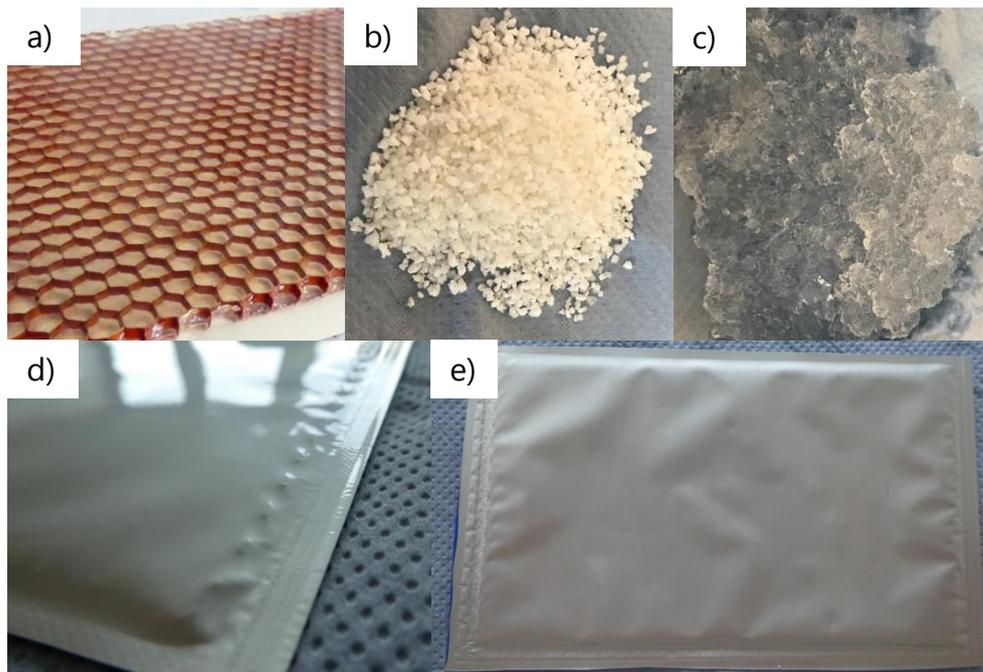


Abbildung 4.4: Die Einzelkomponenten zur Herstellung der Barriere. a) NOMEX® Honeycomb Wabenstruktur mit einer Dicke von 1,5 mm. b) Ursprüngliches dehydriertes superabsorbierendes Polymer (SAP). c) Hydratisiertes superabsorbierendes Polymer (Hydrogel) nach Wasserabsorption im Verhältnis 1:483. d) Gasdiffusions- und fluiddichte Hüllstruktur. e) Komplette im Labor hergestellte Barriere mit einer Größe von 148 mm · 91 mm.

4.4.2 Aufbau

Zur Fertigung der Barrieren im Labor werden die maximalen Abmessungen der Trägermatrix bei einer Barrieregröße von 148 mm · 91 mm ermittelt. Aufgrund des Platzbedarfs der Siegelstellen von 3 mm an den Außenkanten der Barriere wurde die Trägermatrix auf eine Größe von 142 mm · 85 mm konfektioniert. Als superabsorbierende Polymere wurden drei Kandidaten (Tabelle 10) bezüglich Ihrer maximalen Wasseraufnahme charakterisiert.

Tabelle 10: Charakterisierte superabsorbierende Polymere.

Hersteller	Bezeichnung	Wasseraufnahme im Verhältnis (Mittelwert aus 6 Versuchen)
BASF	HySorb® [79]	1:392
BASF	Saviva [80]	1:483
Evonik	Stockosorb [81]	1:287

Superabsorbierende Polymere (SAP) sind in der Lage, im Verhältnis zum eigenen Initialgewicht und in trockenem Zustand große Mengen an Wasser oder anderen wässrigen Medien zu binden [82]. Dabei wurde das Abtropfgewicht anhand zweier Methoden nach maximalem Sättigungsverhalten des SAP – und somit das Verhältnis an Wasseraufnahme zu SAP – ermittelt.

Im Rahmen der ersten Methode wurde mit jedem der drei SAP eine Mischung im Verhältnis von 1 g SAP zu 100 g Wasser hergestellt. Das jeweils untersättigte Gemisch wurde in ein Becherglas gefüllt und mit Wasser für eine Stunde unter leichtem Rührvorgang übersättigt. Im Anschluss wurden die gequollenen SAP Partikel eines jeden Stoffes mit einem Laborsieb (Maschenweite 20 μm) aus den Gläsern unter Ausguss der Mixturen filtriert. Nach einer Abtropfzeit von weiteren fünf Minuten wurden die Massen der Substrate bestimmt und auf die Zusammensetzung zurückgerechnet.

Im Rahmen der zweiten Methode wurde ebenfalls eine Mischung im Verhältnis von 1 g SAP zu 100 g Wasser mit jedem Muster hergestellt. Bei dieser Methode wurde das untersättigte Gemisch in einem wasserdurchlässigen Gehäuse (Durchtrittsöffnungen ca. 50 μm) eingebracht und im Becherglas für eine Stunde übersättigt. Dabei wurde darauf geachtet, dass das maximal zu erwartende Quellvolumen der Mischung um ein Vielfaches kleiner ist, als das zur Verfügung stehende Volumen des Gehäuses, um ein vollständiges Quellen ohne äußere Krafteinwirkung zu ermöglichen. Danach wurde das Gehäuse ebenfalls nach einer Abtropfzeit von fünf Minuten gewogen und auf die Zusammensetzung von SAP zu Wasser zurück gerechnet. Beide Methoden wurden dreifach durchgeführt und dabei wurde eine Wiederholgenauigkeit von $> 94\%$ erreicht. Die Ergebnisse der Mixturen sind in Tabelle 10 dargestellt. Alle Versuche wurden mit demineralisiertem Wasser mit einer Restleitfähigkeit von $55 \mu\text{S cm}^{-1}$ durchgeführt. Die identifizierte Kombination mit maximalem Wassergehalt (Saviva 1:483) wurde für die Herstellung der Labormuster verwendet.

Beide Materialien (Trägermatrix und Aktivmaterial) werden von einer Aluminiumverbundfolie umgeben, um ein Austrocknen des hydratisierten Absorbers zu vermeiden. Der Siegelprozess der Folie geschieht bei einer Temperatur $T_{\text{Siegel}} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Temperatureinwirkdauer von vier Sekunden. Zudem wird der Prozess unter einer Vakuumatmosphäre $p_{\text{Vakuum}} = 500\text{ mbar}$ durchgeführt, um sicherzustellen, dass keine Lufteinschlüsse im Beutel verbleiben. Weiter wird die Vakuumatmosphäre benötigt, damit sich die Hüllstruktur, resultierend durch den internen Unterdruck, an die Stege der Wabenstruktur anlegt, um eine ungewollte örtliche Verschiebung des Füllstoffs beim Einlegen der Barriere zwischen einzelne Zellen sicherzustellen.

4.4.3 Eigenschaften

Die Trägermatrix besteht aus kalandrierten Aramidfasern, welche mit einer Beschichtung aus Phenolharz überzogen sind. Das Material weist ein hohes Verhältnis von Festigkeit zu Gewicht bzw. einnehmender Querschnittsfläche auf und kann somit eine große Menge an Füllstoff aufnehmen. Des Weiteren verfügt es über elektrische und thermische Isolationseigenschaften, ist korrosionsbeständig sowie stoß- und ermüdungsfest. Darüber hinaus ist das Material selbstverlöschend und nach

UL94 VTM-0 zertifiziert [83]. Die Trägermatrix ist in einem begrenzten Maß verformbar, was ein Anschmiegen an die Zellen beim Laden, Entladen erlaubt und des Weiteren den Ausgleich von Fertigungstoleranzen beim Stapeln der Zellen im Rahmen der Modulherstellung sicherstellt.

Das Grundmaterial des SAP ist in Abbildung 4.4b dargestellt und in der Lage, bis zu 483 g Wasser pro Gramm Rohmaterial (Tabelle 10) aufzunehmen. Die resultierende Konsistenz des hydratisierten SAP (Abbildung 4.4c) ist gelartig. Im Falle eines thermischen Events einer Zelle führt der Wärmeeintrag in die Barriere zum Verdampfungsprozess der im SAP gebundenen Flüssigkeit und folglich zu einer massiven Volumenzunahme. Der daraus resultierende, interne Druckanstieg im Inneren der Barriere führt zur Öffnung der Hüllstruktur. Die Einhausung des hydratisierten SAP in die einzelnen Kammern der Wabenstruktur stellt jedoch sicher, dass das noch nicht abreagierte hydratisierte SAP zurückgehalten wird und die chemische Zersetzung sowie die physikalischen Verdampfungsprozesse in den befindlichen Bereichen stattfinden. Dieser Ansatz gewährleistet eine homogene Energieabsorption und Kühlwirkung über die gesamte Kontaktfläche. Nach Ende der endothermen Reaktion (Abbildung 4.1, Phase 1) stellt die intakte Trägermatrix sicher, dass die benachbarten Zellen geometrisch getrennt und dadurch thermisch entkoppelt bleiben. Des Weiteren führt die nicht flächige Anbindung auf beiden Seiten der Barriere zu einer Maximierung des thermischen Widerstands (Abbildung 4.1, Phase 2).

Aufgrund der nicht vorhandenen Grundkompressibilität dieses Lösungsansatzes besteht die Möglichkeit, zusätzliche Volumenausgleichselemente außen auf der Barriere aufzubringen. Auf Basis einer Schichtbauweise wird die benötigte Kompressibilität durch die Materialeigenschaften dieser Schicht sichergestellt, der TP-Schutz durch die oben beschriebene initiale Schicht der Barriere. Vorteil an der Erweiterung des Lösungskonzeptes: Der kompressible Anteil des Hybridmaterials kann je nach Anforderung unabhängig und ohne Auswirkung auf den TP-Schutz entwickelt werden. Die geforderte Mindestdicke für ein funktionierendes Sicherheitskonzept über die Lebensdauer einer Batterie ist somit zu jeder Zeit sichergestellt. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung von Eigenschaften der Barriere ist die Einarbeitung thermisch leitfähiger Schichten, um die Wärmeleitfähigkeit in unterschiedlichen Achsen zu optimieren. Zusätzlich dazu garantieren diese Schichten eine Temperaturhomogenisierung im Batteriemodul, um im Normalbetrieb einen Temperaturengleich von Zelle zu Zelle zu ermöglichen. Die Charakterisierung der Wärmeleitfähigkeit und der Wärmefaufnahme in Phase 1 und Phase 2 werden in Kapitel 5.4 beschrieben.

4.5 Diskussion

Auf Basis der zu Beginn des Kapitels gestellten Forschungsfragen wurde in Abschnitt 4.2 die Evaluation und Darstellung relevanter Materialeigenschaften mit dem Ziel der Entwicklung eines funktionierenden Lösungskonzepts zur vollständigen Unterdrückung der TP beschrieben. Anhand der Identifikation und Beschreibung der Parameter erfolgte in Kapitel 4.3 und 4.4 die konzeptionelle Entwicklung und Darstellung zweier Lösungsansätze. Die Neuheit der Technologie und die Funktionseigenschaften des Ansatzes beruhen auf einer maximierten, endotherm wirkenden Reaktion mit auf den jeweiligen Zelltyp angepassten thermischen Eigenschaften.

Zur Vergleichbarkeit der entwickelten Lösungsansätze ist ein maximal zulässiges, von der Barriere einzunehmendes Volumen festgelegt worden. Beide Barrierekonzepte beruhen auf einer vollflächigen Einbringung (Abmessung von 148 mm · 91 mm) mit einer Dicke von 1,6 mm plus minus 10 %. Generell sind die Ansätze jedoch beliebig geometrisch skalierbar und können durch entsprechende Modifikationen im Herstellungsprozess auf unterschiedliche Zellformate angepasst werden.

Die technische Entwicklung der Barrieren erfolgte mit Fokus auf einer vollständigen Vermeidung der thermischen Propagation. Die in den Kapiteln 4.3.3 und 4.4.3 beschriebenen zusätzlichen Eigenschaften der Materialien im Hinblick auf die Einstellung und Modifikation der Kompressibilität und der weiteren Eigenschaften wurde zur Evaluation der gestellten Forschungsfragen im Rahmen von Laboruntersuchungen betrachtet, jedoch nicht in den für Propagationsuntersuchungen hergestellten Barrieren implementiert. Im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Lösungsansätzen zeigen diese in der Arbeit maßgeblich entwickelten zusätzlichen Modifikationen einen Neuheitswert, der in Schutzrechtsanmeldungen (2020 P 03 259; 10 2021 131 307.4) festgehalten wurde.

Für die Zukunft bilden die in Kapitel 4.3 und 4.4 vorgestellten Barriereansätze die Grundlage für die Umsetzung eines platzbedarfsreduzierten, kostengünstigen und funktionierenden Lösungskonzepts. Hierdurch ist, abhängig von dem zur Verfügung stehendem Bauraum in Batteriemodulen, eine starke Verzögerung bzw. eine vollständige Vermeidung von thermischer Propagation möglich. Dies ist bei aktuell mit am Markt erhältlichen Lösungskonzepten nicht der Fall.

5 Charakterisierung der Propagationsschutzbarrieren

5.1 Methoden zur thermischen und strukturellen Analyse

Ziel dieses Kapitels ist die Bearbeitung der Forschungsfragen (Tabelle 1, Zeile 3), anhand welcher physikalischen Größen die Funktionseigenschaften der Barrieren beschrieben werden können. Zur Evaluation der Fragestellung werden die physikalischen Größen mittels Parametern beschrieben und diese anhand experimenteller Messverfahren bestimmt. Das Ziel der Charakterisierung von Barrieren ist die Bereitstellung eines Datensatzes, welcher zum einen die relevanten Parameter und Eigenschaften der Barriere beschreibt und zum anderen Eingangsparameter für den in Kapitel 8 beschriebenen Modellansatz abbildet.

5.1.1 Simultane thermische Analyse

Die Charakterisierung der eingesetzten Materialien zur Bestimmung der potenziellen Wärmeaufnahme (endotherm wirkende Reaktionen) und weiterer Parameter über den zeitlichen Verlauf der Temperatur erfolgt mittels simultaner thermischer Analyse. Anhand dieser kombinierten Messmethodik lassen sich im Rahmen einer Messung die Wärmeaufnahme mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK) und die Massenreduktion über die Thermogravimetrische Analyse (TG) der jeweiligen Materialprobe bestimmen. Beide Messprozeduren sind in einem System zur ‚Simultaneous-Thermal-Analyzer‘ (STA)-Methode zusammengefasst. Zusätzlich erfolgt zeitgleich über die im Messprozess integrierte Massenspektroskopie (MS) die analytische, quantitative Bestimmung von freigesetzten Stoffmengen in der Gasphase. Die Charakterisierung der Proben in dieser Arbeit erfolgt mit dem Gerät des Herstellers Netzsch STA 449C (TG/DSC) in Kombination QMS 403 Aëolos (MS).

Die dynamische Differenzkalorimetrie bildet dabei das erste Glied in der Messkette ab. Die unter dem englischen Begriff bekannte ‚Differential-Scanning-Calorimetry‘ (DSC)-Methode ist eine in der Forschung und Materialentwicklung standardisierte Messmethode zur Charakterisierung von Materialeigenschaften [84]. Dabei können sowohl endotherm als auch exotherm wirkende Reaktionen der Materialproben bei Durchlaufen eines Temperaturprofils charakterisiert werden. Die Ergebnisse werden meist zur Ansicht im Diagramm (Menge an Wärmeaufnahme über die Temperatur) aufgetragen, um die stattfindenden Reaktionen im jeweiligen Temperaturbereich betrachten zu können. Wie Kapitel 4 erläutert, sind beide Informationen (Starttemperatur und Gesamtmenge an Wärmeaufnahme) bei der Entwicklung der Barrieren von Bedeutung.

Die Messmethodik folgt dabei dem nachfolgend beschriebenen Funktionsprinzip. Zwei verkapselte Behälter werden in einer Prüfatmosphäre (Temperierkammer) auf einer wärmeleitenden Scheibe (schematische Abbildung 5.1) platziert. Ein Behälter beinhaltet dabei das Probenmaterial (Probentiegel), der zweite Behälter ist leer (Referenztiegel) und dient als Referenz mit Eigenschaften, welche dem Messsystem aus einer zuvor durchgeführten Kalibrierung bekannt sind.

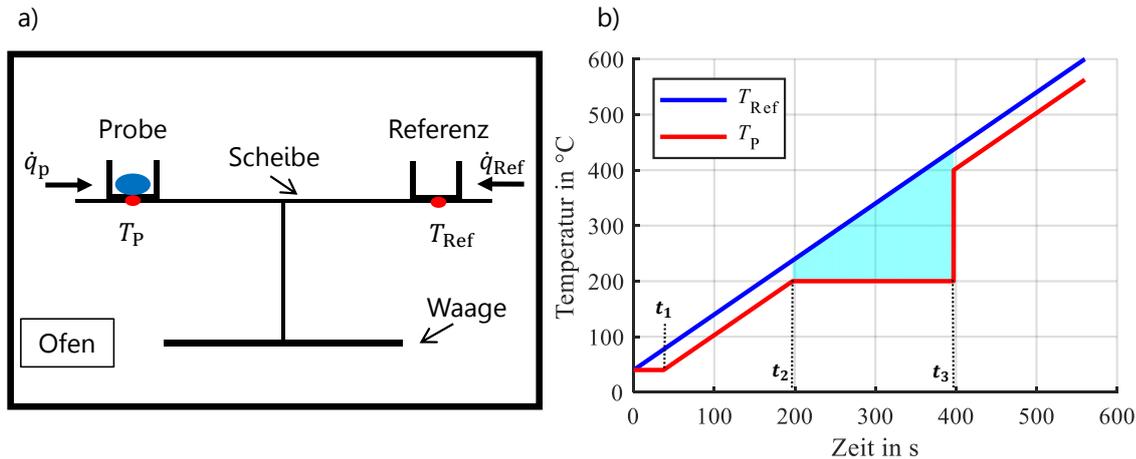


Abbildung 5.1: a) Funktionsprinzip DSC-Messung [84]. b) Schematischer Temperaturverlauf bei gleicher Wärmekapazität von Referenz und Probe im Zeitintervall zwischen t_1 bis t_2 .

Zu Beginn der Messung wird die Temperierkammer mit einem Inert-Gas gespült, um einen für jede Messung gleichen Ausgangszustand zu erhalten. Unter den beiden Behältern sind Temperatursensoren zur kontinuierlichen Erfassung der Proben temperatur T_p und der Referenztemperatur T_{Ref} (Abbildung 5.1a, rote Punkte) angebracht. Beide Behälter werden nun mit gleicher (aus Kalibrierungsmessung mit Referenzmaterial) ermittelter Wärmemenge beaufschlagt. Die Eigenschaft des Referenzziegels generiert unter Aufnahme der definierten Wärmemenge eine lineare Zunahme der Temperatur (Abbildung 5.1b, blaue Kennlinie). Unter Annahme von

$$\dot{q}_p = \dot{q}_{Ref} \quad (5.1)$$

sind die thermischen Eigenschaften (Wärmekapazitäten) beider Behälter gleich, folgt für die resultierende Temperaturdifferenz,

$$\Delta T = T_{Ref} - T_p = 0 \quad (5.2)$$

was eine symmetrische Temperaturantwort zur Folge hat. Unterschiedliche Wärmekapazitäten von Probe und Referenz würden durch abweichende Steigungen sichtbar werden. Zeigt eine Probe nach Erreichen einer Temperatur endotherm oder exotherm wirkende Reaktionen, so kann eine Temperaturdifferenz ΔT , welche proportional zur Wärmestromdifferenz

$$\Delta \dot{q} = \dot{q}_{Ref} - \dot{q}_p \quad (5.3)$$

ist, gemessen werden (Abbildung 5.1b, Zeitintervall t_2 bis t_3). Für \dot{q}_p gilt bei konstantem Druck:

$$c_{th} = \frac{dQ}{dT} \quad (5.4)$$

Somit kann die spezifische Wärmekapazität einer Probe bestimmt werden [85]. Aufgrund der Wärmekapazität des Probenmaterials in Abbildung 5.1 steigt die Temperatur am Probenziegel zu Beginn

der Messung (t_1) zeitverzögert, was eine Verschiebung der Temperaturkurve (Abbildung 5.1b, rote Kennlinie) nach rechts zur Folge hat.

Da die Bestimmung von Wärmeströmen im Allgemeinen nur schwer umsetzbar ist, wird in Kalorimetern meist die elektrische Heizleistung als eine dem Wärmestrom proportionale Größe bestimmt [85]. Durch die Integration von $\Delta\dot{q}$ in den Messbereichen (Abbildung 5.1b, t_2 bis t_3) kann die resultierende Enthalpieänderung ΔH im Temperaturbereich bestimmt werden. Da $\Delta\dot{q}$ proportional zu ΔT ist, geht ΔH auch qualitativ aus der in Abbildung 5.1b dargestellten

$$\Delta T = T_{\text{Ref}} - T_{\text{P}} \quad (5.5)$$

Kurve hervor. Des Weiteren wird über die gesamte Messdauer die Masse der Probeniegel aufgezeichnet. Dadurch werden Massenreduktionen bestimmt, welche durch exotherm oder endotherm wirkende Zersetzungsprozesse der Probe ausgelöst werden [86].

Mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) erfolgt die Bestimmung der Massen über den Temperaturverlauf beider Tiegel während einer Messung. Dies ermöglicht die Bestimmung physikalischer und chemischer Eigenschaften unter einer aufgezwungenen Temperaturänderung in einem offenen System [87]. Im Rahmen der Einwaage der Materialproben erfolgt zuerst ein Verschließen der Tiegel nach der Präparation. Zu Beginn der Messung wird jedoch mittels eines Dorns vom Messsystem an der Oberseite in die Tiegelhülle eingestochen, um eine offene Atmosphäre zu erzeugen und dadurch eine Entweichung von flüchtigen Komponenten zu ermöglichen. Im weiterhin geschlossenen System würde sich aufgrund des Masseerhaltungssatzes keine Massenänderung der Tiegel ergeben. Die häufigsten Reaktionen mit Massenänderungen beruhen auf Dehydratationen, Oxidationen, Zersetzungen oder Phasenwechsel [87]. Das Wägeprinzip beruht auf dem Prinzip der elektromagnetischen Kompensation. Dabei wird mittels eines Reglers in einer Spule ein Permanentmagnetfeld erzeugt, welches in Verbindung mit einem Hebelarm die Gegenkraft generiert, welche nötig ist, den Probenhalter inklusive der Tiegel in einem Gleichgewichtszustand bzw. der Nulllage des Systems zu halten. Da der Spulenstrom somit proportional zur Kraft (Masse der Tiegel) einhergeht, können kleinste Gewichtsänderungen durch Änderungen des Spulenstroms erfasst werden [88].

Mit Hilfe der Massenspektroskopie (MS) können die flüchtigen Substanzen im Falle eines Massenverlustes charakterisiert werden. Dabei dient das Verfahren vorzugsweise zur Strukturaufklärung von organischen Molekülen [89]. Der Aufbau und das Messprinzip lässt sich durch die Einteilung in vier Prozedurschritte (Abbildung 5.2) beschreiben.

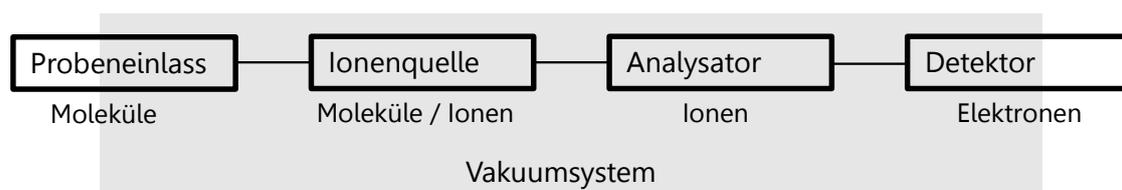


Abbildung 5.2: Aufbauschema eines Massenspektrometers [89].

Die aufgrund der strukturellen Zersetzung entstehenden Gase werden aus dem Tiegel in den Probeneinlass des Massenspektrometers geleitet. Direkt nach dem Einlass erfolgt die Ionisierung der Analyten in positiv (Kationen) und negativ (Anionen) geladene Ionen, welche anschließend beschleunigt werden [90]. Bei der in der Arbeit verwendeten Messeinrichtung wird mittels Quadrupol-Ansatz gearbeitet. Dabei durchfliegen die beschleunigten Ionen vier parallel liegende Stabelektroden, welche senkrecht zur Zylinderachse ein Quadrat bilden [90]. Die gegenüberliegenden Stäbe werden dabei mit einer um 180 Grad phasenverschobenen HF-Wechselspannung und zusätzlicher überlagerter Gleichspannung beaufschlagt. Aufgrund dessen werden die Ionen auf eine spiralförmige Flugbahn gedrängt. Je nach im Messsystem vorgewählten m/z Verhältnissen stellen sich die Frequenz- und Amplitudenwerte der Wechselspannung und die Höhe der Gleichspannung ein. Dabei besteht die Möglichkeit, mehrere Massenzahlen im System für eine Messung vorzuwählen. Somit können den Quadrupol nur Ionen mit passendem m/z Verhältnis passieren, alle anderen verlassen die zielführende Flugbahn und prallen im Verlauf auf die Metallstäbe und werden somit eliminiert [89].

Die nun nach m/z Verhältnis gebündelten aus dem Analysator austretenden Ionen werden vom Detektor analysiert. Durch Auftreffen des Ionenstroms auf den Detektor wird ein elektrisches Signal generiert und ausgewertet. Die Ionentrennung ist dabei so gestaltet, dass Ionen mit unterschiedlichen m/z Verhältnissen an unterschiedlichen Orten auf den Detektor treffen und dadurch zeitabhängig registriert werden können [90]. Wie im Blockschema in Abbildung 5.2 ersichtlich, findet der komplette Prozess von Ionisation über Analyse und Detektor unter Vakuumatmosphäre statt. Dabei arbeiten die Systeme mit Hochvakuum zwischen 10^{-3} - 10^{-7} mbar, da ansonsten die erzeugten Ionen bei Atmosphärendruck aufgrund von Zusammenstößen mit anderen Restgasteilchen nicht fokussiert werden könnten, bzw. eine Entladung erfolgen würde [90].

5.1.2 Thermische Charakterisierung

Neben der Energieabsorptionsfähigkeit während Phase 1 (Abbildung 4.1, violette Kennlinie) ist die Isolationswirkung des Propagationsschutzes in Phase 2 (Abbildung 4.1, violette Kennlinie) für die Funktion des Lösungsansatzes entscheidend. Ziel ist, eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit der Barriere um eine hohe thermische Isolation in Phase 2 zwischen den Zellen zu erreichen. Durch den Zusammenhang zwischen dem Wärmestrom \dot{Q} , der Temperaturdifferenz ΔT , dem Querschnitt A und der Dicke d einer Probe ist die Definition für die Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = \frac{\Delta T \cdot d}{\dot{Q} \cdot A} \quad (5.6)$$

gegeben. Im Rahmen einer stationären Messung von Temperaturdifferenz und Wärmestrom lässt sich somit bei bekannter Dicke und Querschnitt der Probe der Wert der Wärmeleitfähigkeit bestimmen.

Zur messtechnischen Erfassung der genannten Größen wurde ein gängiges Messprinzip angewendet, welches in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt ist. Hierbei wird ein für den Messaufbau entwickelter Wärmestromsensor (2) genutzt, um den Wärmestrom durch die Barriere messtechnisch erfassen

zu können. Während der Messung wird die Heizplatte (1) auf eine konstante Temperatur gebracht und auf die Probe (3) mit einer definierten Kraft gepresst. Anschließend stellt sich bedingt durch die Probe (3) und die Kühlplatte (4) eine konstante Temperaturdifferenz und ein konstanter Wärmestrom ein. Zur Temperaturerfassung dienen dabei die roten Temperaturmessstellen. Das Konzept und der Aufbau des Prüfstands inklusive Wärmestromsensor wurde in Zusammenhang und mit Unterstützung einer studentischen Entwicklungsarbeit modifiziert und nach Inbetriebnahme mit Vergleichsmaterialien kalibriert. Die in 4.3 und 4.4 genannten Materialien einschließlich Barrieren, kommerzieller Anbieter wurden so auf ihre Isolationswirkung untersucht. Die Ergebnisse der thermischen Charakterisierung sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 aufgelistet. Dabei wurde die Wärmeleitfähigkeit der Proben in Phase 1 und Phase 2 ermittelt [91].

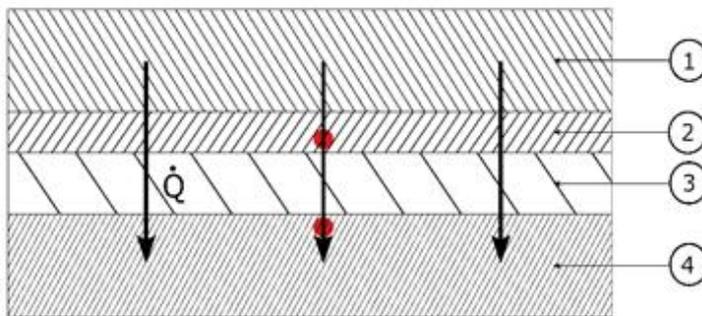


Abbildung 5.3: Schema des Messaufbaus zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit [92].

Zur Überprüfung der Methodik wird die Wärmeleitfähigkeit der Materialien mit einem weiteren Verfahren, welches in der DIN ISO 22007-2:2015 beschrieben ist charakterisiert. Dabei erfolgt die Charakterisierung der Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit mittels transientem Flächenquellenverfahren (Hot-Disk-Verfahren) [93]. Beide Ergebnisse der Charakterisierung werden zum Vergleich in Tabelle 12 dargestellt.

5.1.3 Bestimmung der Kompressibilität

Ziel dieses Kapitels ist Beschreibung des Vorgangs zur Charakterisierung der Verformbarkeit von Barrieren, sofern diese als kompressibel eingestuft werden können. Anhand der Ergebnisse kann bewertet werden, ob die Grundkompressibilität der Barriere ausreichend ist, oder ob zusätzliche Maßnahmen nötig sind, um die nachfolgend erklärten auftretenden mechanischen Kräfte beim Betrieb der Zellen zu kompensieren.

Durch die Einlagerung von Lithium in die Elektroden in der Zelle beim Laden und Entladen kommt es zu Volumenänderungen von Zellen, welche materialabhängig sind, durch das Ladeniveau bestimmt werden und nicht vollständig reversibel wirken. Bei neuartigen Zellen mit hoher spezifischer Energiedichte werden zum Teil auf der Anodenseite Kombinationen aus Kohlenstoff und Silizium verwendet, wodurch im Betrieb größere reversible Volumenänderungen auftreten [11, 78]. Die daraus resultierenden mechanischen Kräfte wirken einerseits auf die Gehäuse der Zellen, andererseits werden Komponenten wie Modulrahmen und Batteriegehäuse mechanisch beansprucht. Aufgrund von

wirkenden Maximalkräften können mechanisch bedingte Deformationen und Schädigungen entstehen. Des Weiteren führen starke inhomogene Druckverhältnisse auf Zelloberflächen zu Funktionsstörungen innerhalb der Zelle. Die Beeinflussung der Elektrodenstruktur, der Elektrolyt- und Stromverteilung kann zu Kapazitätsverlusten und beschleunigter Alterung von Zellen führen [78].

Zur Bestimmung der Kompressibilität der Barrieren wird eine standardisierte in der DIN ISO 7743 nach Verfahren C notierte Messmethodik angewendet, welche im Allgemeinen die Versuchsbeschreibung zur Bestimmung des viskoelastischen Verhaltens von Elastomeren beschreibt [94]. Die Durchführung der Experimente kann auf geeigneten Zug-Druck Prüfmaschinen erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Experimente auf einer Zug-Druck Prüfmaschine des Herstellers Instron, Modell 5565, durchgeführt. Die Versuche dienen der Beurteilung des Werkstoffverhaltens bei einachsiger Druckbeanspruchung, wobei die Form des Prüfkörpers nicht näher definiert ist. Voraussetzung ist jedoch die Sicherstellung der Erzeugung eines einachsigen Last- und Spannungszustandes beispielsweise sichergestellt durch selbstständiges Parallelstellen der Druckvorrichtung bzw. des Probenhalters. Der in dieser Arbeit verwendete Probenhalter ist für die Aufnahme eines Zylinders mit einem Durchmesser von 20 mm ausgelegt [95].

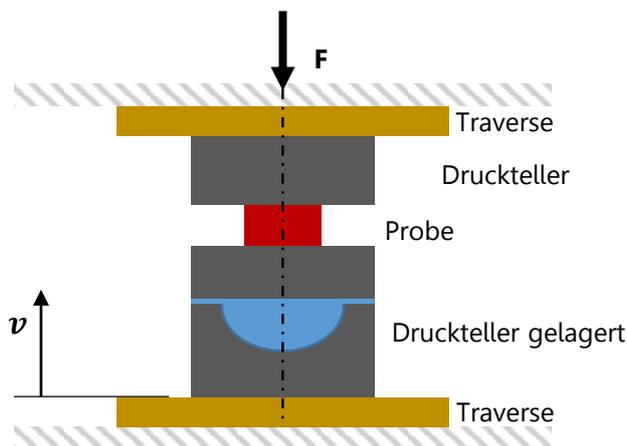


Abbildung 5.4: Anordnung der Druckanordnungsprüfung [95].

Anhand der Messprozedur werden vier Belastungs- und Entlastungszyklen durchgeführt. Dabei wird die Probe auf eine maximale Verformung von 30 % komprimiert und danach entlastet. Zur Sicherstellung eines reproduzierbaren Nullpunkts unterschiedlicher Materialien wird der Aufbau mit einem initialen Druck von 0,02 MPa (entspricht bei 20 mm Probendurchmesser einer Kraft von 6,8 N) beaufschlagt. Diese Konvention wird immer dann betrachtet, sobald eine genaue Dickenbestimmung aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit der Materialproben nicht möglich ist. Mit dem Aufprägen der Kraft und anschließender Nullsetzung der Längenmesseinrichtung entfällt die Bestimmung der Probendicke vor der Messung. Im Experiment beträgt die Geschwindigkeit des Stempelvorschubs 10 mm min^{-1} .

5.2 Stand der Technik von Barrieren zur Vermeidung von thermischer Propagation

In diesem Kapitel werden kommerziell verfügbare Barrieren verschiedener Hersteller charakterisiert. Nach Recherche von am Markt erhältlichen Lösungskonzepten wurden im Rahmen einer Vorselektion fünf Barrieren mit unterschiedlichen Materialeigenschaften ausgewählt. Zwei davon sind reine Isolationsmaterialien, die weiteren drei können durch endotherm wirkende Eigenschaften zusätzlich zu den Isolationseigenschaften einen Anteil an Wärme aufnehmen. Die Barrieren werden, wie vom Hersteller erhältlich, auf die Zellabmessungen konfektioniert und anschließend charakterisiert. Die Dicke der jeweiligen Barrieren variiert zwischen 0,6 mm und 2,0 mm. Das in Tabelle 11 ersichtliche Gewicht bezieht sich auf die konfektionierten Abmessungen von 148 mm · 91 mm. Bei erhältlichen Materialparametern aus Datenblättern wurde auf eine nochmalige Charakterisierung dieser verzichtet.

Tabelle 11: Eigenschaften kommerziell verfügbarer Barrieren verschiedener Hersteller.

Bezeichnung	Materialeigenschaft	Gewicht in g	Dicke in mm	λ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	spez. Δh in J g^{-1}
M1	Silikonbasiert	28	1,5	0,7*	558,5
M2	Silikonbasiert	26	2,0	0,4*	765,6
M3	Glimmerbasiert	6,2	0,6	0,3*	-
M4	Silikatfaser mit Glimmer	10,9	1,4	0,15*	-
M5	Silikatfaser gefüllt	10,7	2,0	0,1056*	910,0

* Datenblattwerte

Beim Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der Barrieren aus den jeweilig identischen Materialklassen zeigen sich gerade bei M1 und M2 deutliche Unterschiede. Der Grund hierfür ist eine in der Höhe variierende Strukturierung der Oberfläche bei M2. Dabei steht die Barriere nur in einer begrenzten Querschnittsfläche in direktem Kontakt zur angrenzenden Oberfläche. Die nicht in Kontakt stehenden Bereiche sind durch etwaige Lufteinschlüsse zwischen den angrenzenden Körpern rechts und links der Barriere getrennt. Dadurch werden zusätzliche Isolationseigenschaften aufgrund der unterschiedlichen Wärmeübertragungseigenschaften (Kapitel 2.2.7) generiert und dadurch die Abweichungen der Parameter der thermischen Leitfähigkeit beider Barrierematerialien erklärt.

Glimmerbasierte Materialien zeigen allgemein eine niedrige thermische Leitfähigkeit, was sich auch bei den Barrieren in M3 und M4 zeigt. Das Barrierematerial in M4 besteht aus einer Kombination zweier Materialien mit drei Lagen und ist in Schichtbauweise zusammengesetzt. Die Zwischenschicht bildet dabei eine Silikatfasereinlage ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$), welche in zwei Glimmerfolien eingebettet ist. Die hochporöse Struktur der Faserzusammensetzung verringert die thermische Leitfähigkeit der Barriere. Die dabei verwendeten Silikatfasern mit Nenndicken von ca. 15 μm erlauben einen hohen Anteil von

Faserverflechtungen in Kombination mit einer Vielzahl von Luftporen auf kleinstem Raum [96]. Jedoch nimmt die Leitfähigkeit bei diesem Material bei zunehmender Kompression aufgrund der besseren Anbindung einzelner Fasern zueinander und der Reduktion der Luftporen durch die Volumenabnahme im Material zu. Die Wärmeleitfähigkeit ist in diesem Fall im nicht komprimierten Zustand angegeben. Die Materialklasse in M5 bildet eine Silikatfasermatte, in welcher zusätzlich ein endotherm wirkender Füllstoff eingelagert ist. Die hier charakterisierte Wärmeleitfähigkeit ist ebenfalls wie zuvor beschrieben deutlich von der Kompression des Materials abhängig. Bei diesem Ansatz wurde auf die bei Material M4 vorhandene abriebfeste Oberflächenbeschichtung verzichtet.

Anhand der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen DSC/TG-MS Methode werden die Barrieren aus Tabelle 11 auf die endotherm wirkenden Reaktionseigenschaften unter Temperaturbeaufschlagung untersucht. In Abbildung 5.5a, b und c sind die Ergebnisse der Wärmeaufnahme der Materialien dargestellt, Abbildung 5.5d zeigt den Ionenstrom bei Massenzahl 18 was dem H₂O-Molekül zugeordnet werden kann.

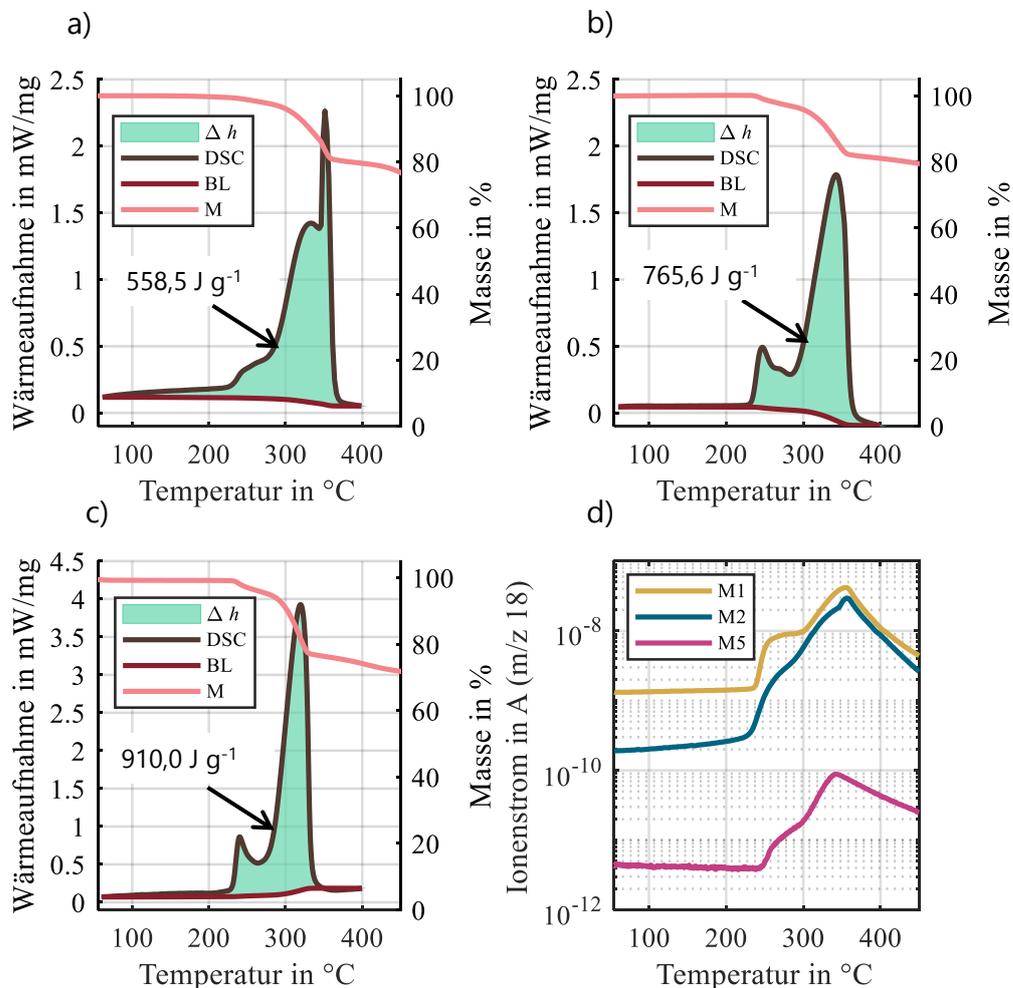


Abbildung 5.5: DSC/TG-MS Messung von Materialproben der Barrieren M1, M2 und M5. a) DSC/TG Messung von Barriere M1. b) DSC/TG Messung von Barriere M2. c) DSC/TG Messung von Barriere M5. d) Massenspektroskopische Untersuchung der drei Proben M1, M2 und M5 anhand der Massenzahl 18.

Dabei ist die Wärmeaufnahme in mW mg^{-1} in positiver Richtung auf der linken Y-Achse dargestellt. Die aus der Temperaturerhöhung resultierenden Masseverluste sind auf der rechten Y-Achse dargestellt. Beim Durchlaufen des Messvorgangs wird die Temperatur je Minute um 10 K erhöht. Dieser lineare Zusammenhang zwischen Temperatur und Zeit erlaubt die Darstellung der Messkurve über der Temperatur. Die obere Grenze des schraffierten Bereichs entspricht dem aus der Messung resultierenden DSC-Signal. Zur numerischen Auswertung erfolgt die Abbildung des unteren Grenzbereichs mittels einer virtuellen Basislinie [97]. Die Verlaufseigenschaft der unteren Grenze ist im Messsystem je nach Materialreaktion zu wählen und wird durch ein Iterationsverfahren erstellt. Die Erstellung der Basislinie anhand dieses Algorithmus erfolgt immer dann, wenn während der Messung signifikante Änderungen der Wärmekapazität der Probe auftreten [97]. Zur Erstellung ist ein Temperaturintervall (Zeitintervall) zu definieren, da die Basislinie sowohl am Anfangs- sowie am Endbereich des Zeitintervalls in die Messkurve einmündet. Anhand der dargestellten Ergebnisse werden in allen Messungen deutliche Masseverluste sichtbar.

Auf der Grundlage, dass wegen

$$C_{\text{th}} = c_{\text{th}} \cdot m \quad (5.7)$$

mit jeder Massenänderung eines Materials eine Änderung der Wärmekapazität einhergeht, ist die Abbildung der Basislinie mittels sigmoidalen Funktion zielführend. In allen weiteren, dargestellten DSC/TG-MS Messungen erfolgte die Auswertung anhand der beschriebenen Vorgehensweise. Die Integration im Zeitbereich zwischen den beiden Temperaturgrenzen führt zur Bestimmung der Wärmeaufnahmefähigkeit des Materials im Intervall, was der spezifischen Reaktionsenthalpie Δh entspricht.

Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, beginnen die wärmeerzeugenden Zersetzungsprozesse einer Zelle (abhängig der jeweiligen Zellchemie) meist bei einer Temperatur ab 80 °C. Ab dieser Temperatur ist es sinnvoll, die freigesetzte thermische Energie von Zellen durch Wärmeaufnahme der Barriere zu konsumieren. Wie in Kapitel 6.4 beschrieben, lag der Fokus auf der Identifizierung von Füllstoffen, welche im Bereich

$$80 \text{ °C} < T_{\text{Phasenwechsel, Zersetzung}} < 200 \text{ °C} \quad (5.8)$$

in der Lage sind, durch die endotherm wirkende Umsetzung den Anteil an thermischer Energie im System zu senken. Bei Betrachtung der Messergebnisse in Abbildung 5.5 wird ersichtlich, dass die Wärmeaufnahmevorgänge der untersuchten Materialien ab einer Temperatur von ca. 235 °C signifikant steigen und werden somit erst nach Überschreiten der in Kapitel 3.2.4 charakterisierten kritischen TR-Starttemperatur der Zelle wirksam. Eine Konsumation von thermischer Energie zur Reduzierung des Temperaturanstiegs erfolgt somit zum Großteil zu spät. Der Übertrag von thermischer Energie auf Nachbarzellen wird somit nur durch den resultierenden thermischen Widerstand der jeweiligen Barriere limitiert.

Aufgrund des gleichen Trends aller drei Materialproben (Abbildung 5.5a, b, c) kann angenommen werden, dass es sich um gleiche, endotherm wirkende Füllstoffe handelt. Die geringen Unterschiede können aufgrund von resultierenden Füllstoffanteilen bzw. den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Trägermaterialien erklärt werden. Mit einer spezifischen Wärmaufnahme im erweiterten Integrationsbereich zwischen 60 °C und 400 °C können theoretisch durch Probe von Barriere M1 558,5 J g⁻¹ (Abbildung 5.5a), durch Probe von Barriere M2 765,6 J g⁻¹ (Abbildung 5.5b) und durch Probe von Barriere M3 910,0 J g⁻¹ (Abbildung 5.5c) an thermischer Energie aufgenommen werden. Aufgrund von Variationen bei der Vorbehandlung der Füllstoffe, des resultierenden Füllstoffanteils der Barriere, Variationen bezüglich Vulkanisierungstemperatur und Art des Trägermaterials können diese unterschiedlichen Ergebnisse auch bei identischem Füllstoff plausibel sein. In Zusammenhang mit der Betrachtung der Masse der charakterisierten Barrieren aus Tabelle 11 und der Kennwerte der Wärmaufnahme (Abbildung 5.5) ist somit eine absolute Wärmaufnahme von 15,6 kJ der Barriere M1 möglich. Barriere M2 erreicht aufgrund der höheren spezifischen Reaktionsenthalpie bei geringerer Masse eine absolute Wärmaufnahme von 19,9 kJ, Barriere M5 ist in der Lage, 9,7 kJ an thermischer Energie zu konsumieren.

Bei Barriere M1 in Abbildung 5.5a resultiert ein Masseverlust der Probe von 20,2 Gew. % im Integrationszeitraum. Der Massenverlust von Barriere M2 in Abbildung 5.5b beträgt 19,9 Gew. % und ist somit quasi identisch zum Massenverlust der Barriere aus M1. Der Massenverlust von Barriere M5 (Abbildung 5.5c) ist mit 28,2 Gew. % am höchsten im Vergleich der drei untersuchten Proben. Eine weitere Reduktion der Masse geschieht bei Temperaturen ab 450 °C bei der sich das Silikon unter signifikantem Massenverlust zersetzt.

Die Daten des Messsignals der Molmasse $m/z=18$ der Massenspektroskopie sind in Abbildung 5.5d dargestellt. Auf Grundlage der hohen endotherm wirkenden Reaktion beim Phasenwechsel von Wasser wurde unter anderem bei der Vorauswahl der Detektoreinstellung des Massenspektrometers die Massenzahl 18, die dem H₂O-Molekül zugeordnet werden kann, ausgewählt. Deutlich sichtbar ist der Anstieg der Ionenströme (Massenzahl 18) der drei Messungen (Abbildung 5.5d) im Temperaturbereich analog zum Anstieg der DSC-Signale in den Messungen aus Abbildung 5.5a, b und c. Auf der Grundlage der Detektion mit Massenzahl 18, kann mit großer Sicherheit angenommen werden, dass alle Proben demnach einen Füllstoff beinhalten, der chemisch gebundenes Wasser enthält. Im Temperaturbereich zwischen 235 °C bis 380 °C beginnt die Abspaltung, Freisetzung und Verdampfung des Kristallwassers unter gleichzeitiger Aufnahme von thermischer Energie (Anstieg DSC-Signal).

5.3 Charakterisierung der Barriere auf Elastomer-Basis

Die Bestimmung der Wärmaufnahmeeigenschaften der drei Barrieren erfolgt analog zu Kapitel 5.2 nach der DSC/TG-MS Methode. Dabei wurden jedoch die Füllstoffe in Reinform (Abbildung 4.2a1, a2 und a3) und nicht die Mischung beider Komponenten charakterisiert. Der Grund hierfür lag in der nicht gegebenen Reproduzierbarkeit erster Messungen bei Verwendung von Materialproben, welche aus der Barriere herausgelöst wurden. Erklärt werden kann dies durch die teilweise inhomogene Partikelgröße der Füllstoffe in Kombination mit einem maximierten Füllstoffanteil. Dadurch konnte bei der

Herstellung der Mixturen im Labormaßstab und bei der Produktion der Barrieren aufgrund der verfügbaren Technik durch Formguss keine homogene und gleichbleibende Verteilung über die gesamte Barriere erreicht werden. Aufgrund der Tiegelpräparation der DSC/TG–MS Messungen mit wenigen Milligramm wurden, je nach Probenentnahme, über die Oberfläche der Barriere unterschiedliche Ergebnisse generiert. Daher wurden in einem zweiten Schritt DSC/TG–MS Messungen der reinen Füllstoffe (Abbildung 5.6) durchgeführt und bewertet. Analog dazu wurden die thermoanalytischen Eigenschaften des Silikonkautschuks in einer separaten Messung bewertet.

In Abbildung 5.6a ist die DSC-Messung von Füllstoff a dargestellt. Im Vergleich zu den in Abbildung 5.5 dargestellten Messungen ist ein deutlicher Unterschied der Starttemperatur der endotherm wirkenden Vorgänge ersichtlich. Die Wärmeaufnahme des Füllstoffs beginnt ab einer Temperatur von 78 °C was über der zulässigen Betriebstemperatur der Zellen liegt, jedoch tief genug, um freigesetzte thermische Energie von beginnenden exotherm wirkenden Reaktionen von Zellen zu konsumieren.

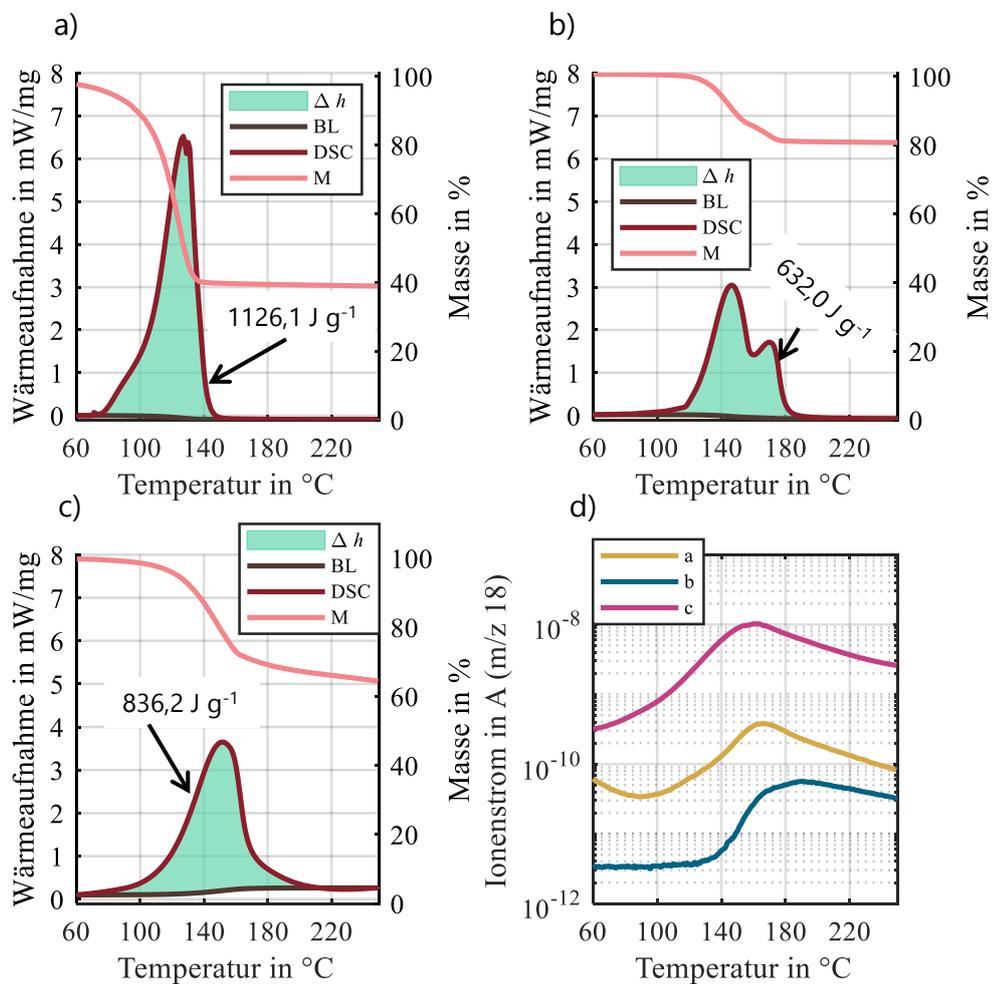


Abbildung 5.6: DSC/TG–MS Messungen von Materialproben der Reinstoffe. a) DSC/TG Messung von Füllstoff a (Natriumcarbonat-Decahydrat). b) DSC/TG Messung von Füllstoff b (Calciumsulfat-Dihydrat). c) DSC/TG Messung von Füllstoff c (Ettringit). d) Massenspektroskopische Untersuchung der drei Füllstoffe a, b und c anhand der Massenzahl 18.

Der Füllstoff durchläuft dabei während der Wärmeaufnahme mehrere Dehydratationsstufen und es verbleibt ein Anhydrid mit einer Restmasse von 38 Gew. %. Bei Betrachtung der Molmasse des Grundstoffes im Vergleich zur Molmasse des Produkts nach der Messung wird rechnerisch ein Verlust von 63 Gew. % (initiale Molmasse minus Molmasse der H₂O-Moleküle) gemessen. In Bezug auf den Massenverlust der TGA-Messung von 61,9 Gew. % kann somit angenommen werden, dass das chemisch gebundene Wasser vollständig gelöst und verdampft wird. Die daraus resultierende Wärmeaufnahme im Temperaturintervall zwischen 60 °C und 250 °C beträgt 1126,1 J g⁻¹.

Bei Betrachtung des Massenverlaufs (Abbildung 5.6a, hellrote Linie) wird ersichtlich, dass zu Beginn des Intervalls der Wert der Masse < 100 % beträgt. Erklärbar ist dies durch endotherm wirkende Reaktionen, die bereits vor dem Erreichen dieses Temperaturintervalls stattfinden. Der Ionenstrom der Massenzahl 18 zeigt einen Anstieg zu Beginn der endotherm wirkenden Reaktion Abbildung 5.6d und ist somit dem freigesetzten Kristallwasser zuzuordnen.

In Abbildung 5.6b ist die DSC-Messung von Füllstoff b dargestellt. Bei Betrachtung werden deutliche Unterschiede zum Ergebnis der Messung des Füllstoffs a (Abbildung 5.6a) ersichtlich. Einerseits beginnt die Wärmeaufnahme des Materials bei höherer Temperatur, andererseits ist die Menge an Wärmeaufnahme in direktem Vergleich zu Füllstoff a geringer. Eine weitere charakteristische Eigenschaft des Materials wird anhand des markanten doppelten Maximums ersichtlich. Grund hierfür ist die Abspaltung des chemisch gebundenen Wassers aus dem Molekülverbund in zwei unterschiedlichen Temperaturstufen. Der Beginn der Wärmeaufnahme resultiert aus dem Herauslösen von 1,5 H₂O bei einer Temperatur zwischen 120-130 °C. Das daraus entstehende Bassanit / Halbhydrat (CaSO₄ · 0,5 H₂O) zerfällt im Verlauf der weiteren Temperaturerhöhung unter Energieaufnahme. 0,5 H₂O (Anstieg zum zweiten Maximum) werden gelöst und verdampft [98]. Bei einer Temperatur von 190 °C ist die Wärmeaufnahmepotential des Materials erschöpft und es verbleibt Anhydrit (CaSO₄). Die Molmasse des Moleküls beträgt vor der DSC 172 g mol⁻¹. Abzüglich der 36 g mol⁻¹ (H₂O) kann eine theoretische Restmasse von 79 Gew. % errechnet werden. Der Massenverlust über den Verlauf der Messung (Abbildung 5.6b) beträgt 19 Gew. %. Somit bleibt im experimentellen Beispiel eine Restmasse von 80 Gew. %. Die Abweichung zwischen Messwert und theoretischer Rechnung ist der nicht hundertprozentigen Reinheit der Stoffe anzulasten. Zusätzlich sind geringe Messabweichungen und die Limitation der Genauigkeit bei der Probenpräparation eine weitere Fehlerquelle. Analog zum Anstieg des Ionenstroms der Messung mit Füllstoff a in Abbildung 5.6d steigt auch die Kennlinie des Ionenstroms mit Massenzahl 18 an, sobald die Wärmeaufnahme des Materials beginnt.

Das Messergebnis aus Abbildung 5.6c zeigt im Vergleich zur Messung in Abbildung 5.6a einen geringfügig verzögerten Beginn des Wärmeaufnahmeprozesses, welcher bei einer Starttemperatur von 84 °C moderat beginnt und mit der Steigung der DSC-Kennlinie ab einer Temperatur von 117 °C signifikant zunimmt. Daraus resultiert wiederum eine deutliche Massenreduktion der Probe aufgrund der Abspaltung und Umsetzung des chemisch gebundenen Wassers mit ähnlichen Eigenschaften wie

bei Füllstoff a. Mit einer Gesamtwärmeaufnahme von $836,2 \text{ J g}^{-1}$ im Temperaturintervall ist die Wärmeaufnahme bezogen auf Füllstoff a um 25,7 % geringer, jedoch durch die Reaktion im zuvor definierten Temperaturbereich für weitere Untersuchungen geeignet.

Analog zu Füllstoff a lässt sich anhand der Molmassen rechnerisch die vollständige chemische Umsetzung des Kristallwassers nachweisen. Bei einer initialen Molmasse von 1254 g mol^{-1} vor dem Versuch, verglichen mit einer Molmasse von 468 g mol^{-1} im dehydrierten Zustand bedeutet dies einen theoretischen Massenverlust von 37 Gew. %. Aus der TGA-Analyse in Abbildung 5.6c ergibt sich ein gemessener Massenverlust von 35,7 Gew. %. Die Abweichung kann wiederum durch geringfügige Fehler bei der Probenpräparation und der nicht hundertprozentigen Reinheit des Füllstoffs erklärt werden. Der Anstieg der Massenzahl 18 in Abbildung 5.5d bestätigt dabei die Dehydratisierung der Probe im Intervall des stattfindenden Wärmeaufnahme.

Die aus den Messungen gegebenen Reaktionsenthalpien der Reinstoffe werden auf die jeweiligen Mischungsverhältnisse der Mixturen umgerechnet. Dadurch können die spezifischen und absoluten Wärmeaufnahmemengen der Barrieren angegeben werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Darstellung der spezifischen Reaktionsenthalpien, bezogen auf das Gesamtgewicht der Barriere und Wärmeleitfähigkeiten der identifizierten Materialkombinationen auf Elastomer-Basis. Der erste Wert der Wärmeleitfähigkeiten wurde mittels Plattenmethode gemessen, der zweite Wert anhand der Hot-Disk-Methode.

Rohmaterialkomponenten der Barriere	spez. Δh in J g^{-1}	λ initial in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	λ nach Dehydratisierung in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a	675,6	0,371	0,221
		0,388	0,228
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff b	410,0	0,399	0,152
		0,411	0,158
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c	367,9	0,287	0,183
		0,308	0,192

Die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Barrieren werden mittels der in 5.1.2 beschriebenen Methoden bestimmt. Erforderlich ist eine Doppelbestimmung der Werte im Neuzustand und nach der Umsetzung des chemisch gebundenen Wassers. Nach der Charakterisierung im Neuzustand werden die Barrieren in einer Temperierkammer unter Temperaturbeaufschlagung dehydratisiert. Die Einstellung

der Ofentemperatur erfolgt dabei anhand der zuvor mittels DSC-Messung charakterisierten Maximaltemperatur, bei der die Wärmeaufnahme des jeweiligen Materials abgeschlossen ist. Im Anschluss erfolgt die nochmalige Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit im dehydratisierten Zustand.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 12 dargestellt. Deutlich sichtbar ist die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit der jeweiligen Barrieren nach Temperatureinwirkung. Der Grund hierfür kann durch die Änderung der Struktur des jeweiligen Barrierematerials aufgrund des Phasenwechsels erklärt werden. Die durch die Dehydratisierung entstehenden Hohlräume und die damit verbundene, steigende Porosität wirkt sich negativ auf die thermische Leitfähigkeit aus, was jedoch positiv für das Lösungskonzept im Anwendungsfall ist. Durch die Änderung der Barriereigenschaften wird eine Art thermischer Schalter im Lösungskonzept erreicht. Mit der initialen Wärmeleitfähigkeit wird die Homogenisierung der Temperatur im Normalbetrieb zwischen den Zellen im Modul unterstützt. Im Falle eines thermischen Events erfolgt in kurzer Zeit die Änderung der Leitfähigkeit und der Übertrag an thermischer Energie zu den Nachbarzellen kann verzögert werden.

Die Ergebnisse der Kompressibilitäts-Bestimmung der gefertigten Barrieren sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Zusätzlich dazu wurde das Trägermaterial (Silikonkautschuk ELASTOSIL® M 4635 A/B) in der Grundsubstanz charakterisiert (Abbildung 5.7a), um die Auswirkungen der Füllstoffe auf das Druckverformungsverhalten zu diskutieren. Bei allen Messungen wird ersichtlich, dass der erste Kraft-Zyklus (Be- und Entlasten) als eine Art Vorbelastung angesehen werden muss.

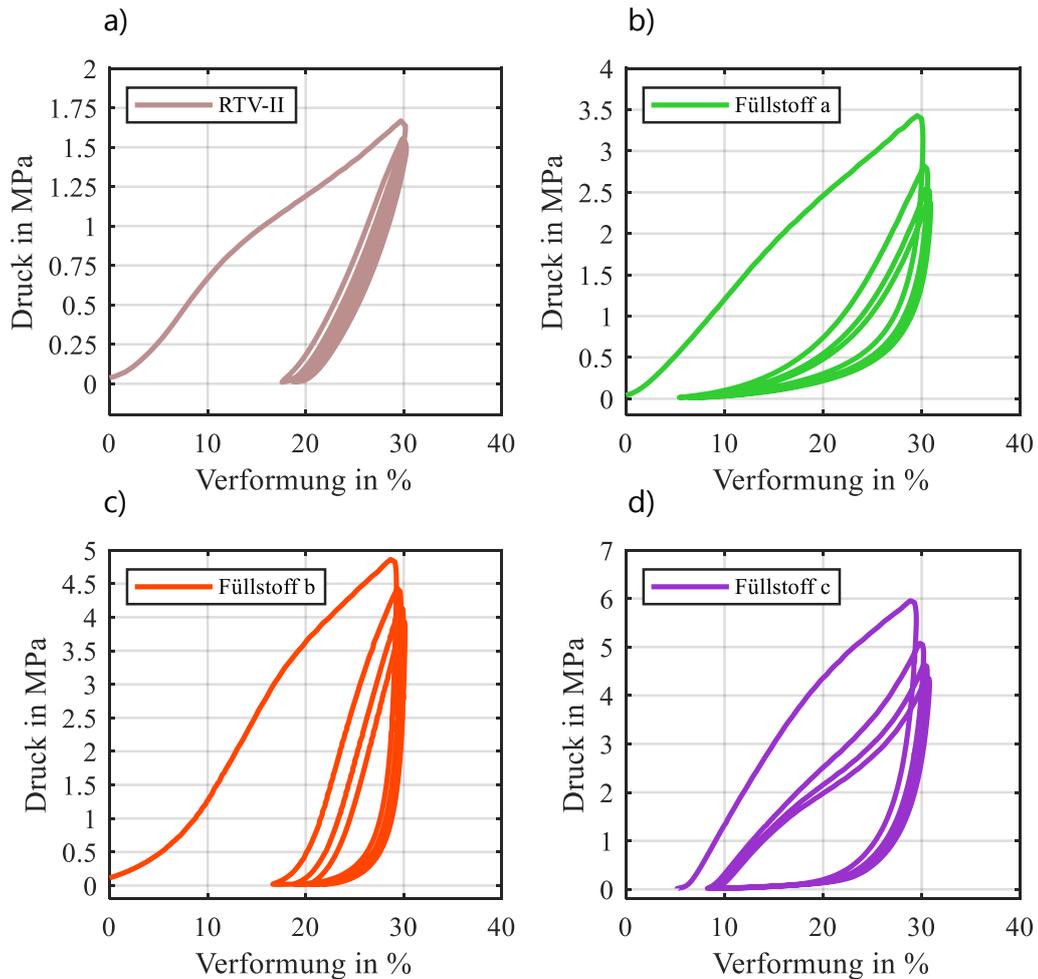


Abbildung 5.7: Vergleich der Kompressibilitätskurven der einzelnen Barrierematerialien mit unterschiedlichen Y-Achsabschnitten zur Darstellung der unterschiedlichen Druckbereiche. a) Grundmaterial ELASTOSIL® M 4635 A/B. b) ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a. c) ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff b. d) ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c bei jeweils gleichem Initialvolumen der Barriere.

Die in der Beschreibung der Prozedur (Kapitel 5.1.3) definierten 0,02 MPa an Vorspannung sind nicht ausreichend, um aufgrund der nichthomogenen Oberfläche der hergestellten Barrieren einen identischen Start- und Endwert jeder Messung zu erreichen. Dabei kann die resultierende Differenz auf der X-Achse zwischen Start- und Endwert im ersten Zyklus als bleibende, plastische Verformung der Materialprobe angesehen werden. Der Punkt, an dem die Rückstellkraft der Materialprobe gleich null ist, kann nach dem zweiten Lastwechsel im Diagramm definiert werden.

Bei der Charakterisierung des Silikonkautschuks (Abbildung 5.7a) verlaufen die Zyklen zwei bis vier nahezu identisch und erreichen einen Wert von 1,5 MPa bei einer angestrebten Verformung von 30 % des Istzustandes. Anhand der durchgeführten Messungen der Barrieren mit den Füllstoffen a, b und c wird deutlich, dass das Verlaufsverhalten der Messung im ersten Zyklus gleich der Messung des Grundmaterials ist. Auch hier kann jeweils der erste Zyklus als Vorbelastung angesehen werden.

Ab dem zweiten Zyklus stellt sich analog zum Trägermaterial ein identischer Entlastungspunkt nach jedem Belastungszyklus bei der jeweiligen Probe ein. Die benötigte Kraft pro Fläche für eine Kompression von 30 % der Anfangsdicke ist je nach verwendetem Füllstoff und daraus resultierendem Füllstoffanteil unterschiedlich. Es wird darauf hingewiesen, dass in der gezeigten Abbildung 5.7a-d die Y-Achsenwerte in jedem Diagramm unterschiedlich sind. Dabei wird deutlich, dass für Füllstoff c nahezu der doppelte Druck aufgebracht werden muss, um einen identischen Verformungsgrad bei niedrigerem Füllstoffgehalt zu erzielen. Grund hierfür ist die höhere Dichte von Füllstoff c mit $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ im Vergleich zu Füllstoff a mit $1,4 \text{ g cm}^{-3}$. Die Mischung mit Füllstoff b (Abbildung 5.7b) zeigt, bezogen auf den Vergleich zum Trägermaterial (Abbildung 5.7a), geringfügig höhere Einflüsse auf das Kompressionsverhalten. Bei allen Messungen der Barrieren (Abbildung 5.7b, c, d) wird eine Art Setzverhalten sichtbar, da bei jedem Zyklus der aufzubringende Druck zum Erreichen der definierten Kompression geringer wird.

In Abbildung 5.8 sind die Kompressibilitätskurven zweier unterschiedlicher Füllstoffanteile des Füllstoffs b aufgezeigt. Mit allen Füllstoffen aus Abbildung 5.7 wurde das Druckverformungsverhalten unterschiedlicher Füllstoffanteile untersucht. Auf Grundlage der Maximierung des Füllstoffanteils aufgrund der TP-Schutzwirkung wird jedoch auf eine Darstellung der einzelnen Ergebnisse im Detail verzichtet. Die Evaluierung der Ergebnisse zeigt bei allen Füllstoffen eine Zunahme der Drucksteifigkeit der jeweiligen Barriere bei Zunahme des Füllstoffanteils. Dieses Verhalten ist exemplarisch der Vollständigkeit halber und zum Nachweis in Abbildung 5.8 dargestellt. Dabei wird die Maximierung des Füllstoffanteils mit Füllstoff b analog zu Abbildung 5.7c dargestellt. Zusätzlich dazu das Druckverformungsverhalten bei halbiertem Füllstoffanteil (Abbildung 5.8, gelbe Kennlinie). Dabei zeigt das Ergebnis im Vergleich zum reinen Silikon (Abbildung 5.7), dass eine geringe Menge Füllstoff das Kompressionsverhalten kaum beeinflusst. Bei Zunahme des Füllstoffgehalts nimmt jedoch die Druckstabilität des Materials deutlich sichtbar zu.

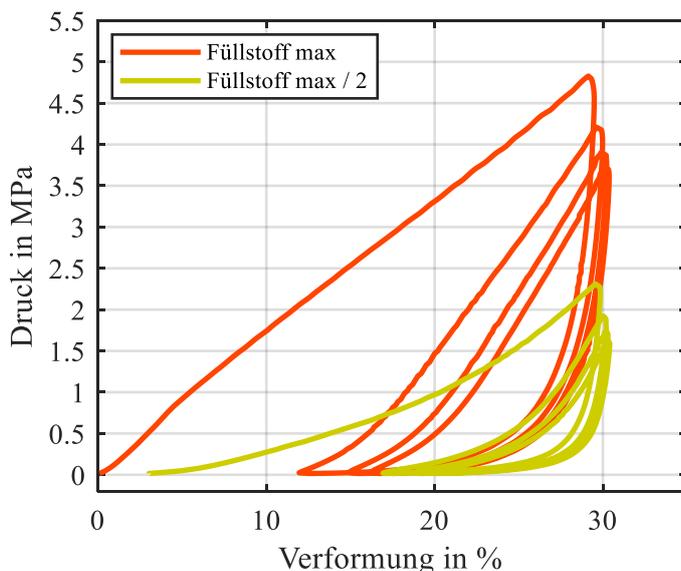


Abbildung 5.8: Vergleich der Kompressibilitätskurven von Barrieren mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten (Füllstoff b).

5.4 Charakterisierung der Barriere auf Hydrogel-Basis

Abbildung 5.9 zeigt das Ergebnis der DSC/TG–MS Messung des hydratisierten SAP (SAVIVA) in Form der maximierten Wasseraufnahme von 1:483 g/g.

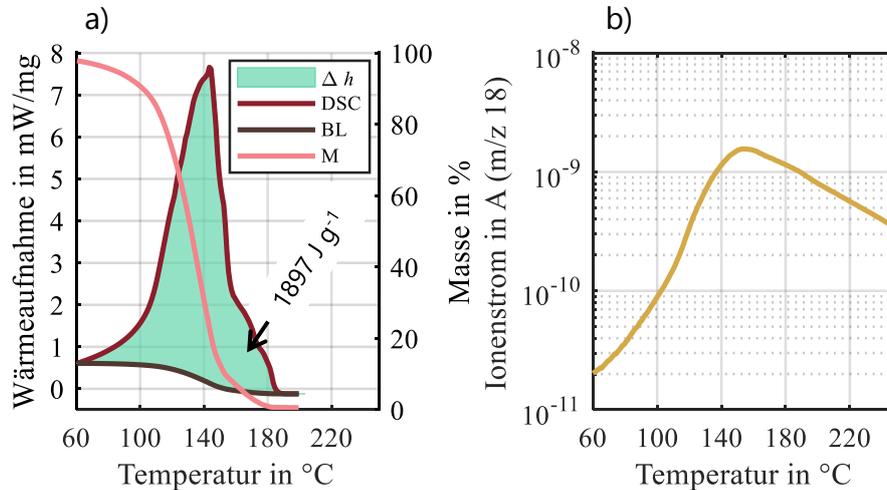


Abbildung 5.9: DSC/TG–MS Messung des hydratisierten SAP (SAVIVA) im Mischungsverhältnis 1:483. a) DSC/TG Messung. b) Massenspektroskopische Untersuchung der Probe anhand der Massenzahl 18.

Aufgrund der Zusammensetzung der Barriere, welche in Kapitel 4.3 beschrieben wurde, kann auch in diesem Fall der Füllstoff im Einzelnen charakterisiert werden. Deutlich sichtbar ist der flache Anstieg zu Beginn der Messung, was zum Teil auf die Wärmekapazität der Probe, welche aus 99,8 % Wasser besteht, zurückzuführen ist. Weiter kann die anfängliche Wärmeaufnahme durch die Verdunstung der sich an der Oberfläche befindlichen Feuchtigkeit des Gels erklärt werden. Nach Herstellung der Mixtur im charakterisierten Mischungsverhältnis und anschließender Ausbreitung des hydratisierten SAP auf einer saugfähigen Unterlage wird deutlich, dass das Gel weitere Feuchtigkeit abgibt. Bei der fertig konfektionierten Barriere ist diese frühe Wärmeabgabe unter freier Konvektion im ersten Schritt aufgrund der flüssigkeits- und gasdiffusionsdichten Hülle nicht gegeben, wodurch vorteilhafte Eigenschaften entstehen. Im evakuierten Zustand des Gels in flüssiger Form entstehen somit reversibel wirkende Kühleigenschaften der Barriere aufgrund der Wärmekapazität des Gels, welche sich beim Normalbetrieb der Zellen positiv auf das Wärmemanagement auswirken können.

Die Steigung der DSC-Kennlinie nimmt im Verlauf der Temperatur zu und erreicht den Maximalwert bei 143 °C. Bei einer Temperatur von 188 °C ist die Wärmeaufnahme des Materials beendet, was zudem an der nahezu vollständig reduzierten Restmasse der Probe zu erkennen ist. Diese beträgt nach dem Temperaturintervall 0,4 % und ist dabei um 0,2 % höher als im Mischungsverhältnis errechnet. Der geringfügige Unterschied lässt sich wiederum mit geringen Fehlern bei der Probenpräparation und der Verdunstung aufgrund der Zeit zwischen Mixturherstellung, Probenpräparation und Start der Messung erklären. Mit einer ermittelten Gesamtwärmeaufnahme von 1897 J g^{-1} liegt der Wert deutlich höher als die gezeigten charakterisierten Füllstoffe aus Kapitel 5.3.

Die Bestimmung der spezifischen Reaktionsenthalpie, bezogen auf die Masse der gesamten Barriere mit Hüllstrukturgewicht (6,1 g) und Trägermatrix mit (1,1 g), ist in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Darstellung der spezifischen Reaktionsenthalpie, bezogen auf das Gesamtgewicht der Barriere und Wärmeleitfähigkeiten der identifizierten Materialkombinationen auf Hydrogel-Basis.

Teilkomponente	spez. Δh in J g⁻¹	λ initial in W m⁻¹ K⁻¹	λ nach Dehydratisierung in W m⁻¹ K⁻¹
Hydrogel	1897	0,60	0
Hüllstruktur	0	0,38	0,38
Barriere komplett	1475,9	0,41	0,12

Aufgrund der komplexen Struktur der Barriere werden die Wärmeleitfähigkeit anhand von Einzelmessungen der Komponenten der Barriere bestimmt und dann rechnerisch zu einem Wert zusammengefasst. Auf die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Stützstruktur wurde aufgrund der im Verhältnis zum Gel vernachlässigbaren Kontaktpunkte zur Folie verzichtet. Die Wärmeleitfähigkeit der Einzelkomponenten und die daraus ermittelte Wärmeleitfähigkeit der Barriere sind in Tabelle 13 dargestellt.

5.5 Zusammenfassende Bewertung

Durch die Beschreibung der physikalischen Barriereigenschaften anhand der in diesem Kapitel identifizierten Parametern ist eine Grundlage für die Vergleichbarkeit der einzelnen, am Markt erhältlichen und eigens im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, Barrieren gegeben. Die Ergebnisse der durchgeführten Charakterisierungsmessungen bilden sowohl die thermoanalytischen als auch die mechanischen Eigenschaften der beiden Lösungsansätze ab. Eine Zusammenfassung der allgemeinen Barriereparameter ist in Tabelle 14 dargestellt. Die Summe der Reaktionsenthalpie, welche eine Barriere bereitstellt, kann mit den Ergebnissen der spezifischen Reaktionsenthalpie aus Tabelle 12 und Tabelle 13 und mit den Gesamtgewichten der Barrieren (Tabelle 14) errechnet werden. Zum besseren Vergleich wurde bei allen Lösungsansätzen ein Faktor eingeführt, welcher das Verhältnis der zur Verfügung stehenden Wärmeaufnahme bezogen auf die Masse der Barriere beschreibt. Daraus wird ersichtlich, dass der Lösungsansatz auf Hydrogel-Basis mit Abstand das beste Verhältnis aufzeigt.

Tabelle 14: Übersicht der allgemeinen Barriereparameter.

Barriere	Masse in g	Δh in kJ	Dicke in mm	Faktor $\Delta h / m$ in kJ g⁻¹
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a	24,8	16,8	1,6	0,677
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff b	27,2	11,2	1,6	0,412
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c	25,6	9,4	1,6	0,367
NOMEX® // Hydrogel	32,8	48,4	1,75	1,475

Durch die Auswertung des Druckverformungsverhaltens der Barrieren auf Elastomer-Basis wird ersichtlich, dass die Abnahme der Kompressibilität maßgeblich auf die Zugabe an Füllstoff zurückzuführen ist. Bei einer bezogen auf die Füllstoffe maximierten Mixtur sind die Kompressionseigenschaften bei vollflächiger Einbringung der Barriere nicht mehr ausreichend. In diesem Fall wäre eine Kraft von > 50 kN nötig, um die Barriere auf 75 % ihrer initialen Dicke zu komprimieren.

Anhand des nachfolgend aufgeführten Beispiels (Abbildung 5.10) der Barriere mit Füllstoff c wird gezeigt, dass durch den in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Ansatz (Modifikation der Barriere durch interne Strukturierung) das Kompressionsverhalten angepasst werden kann.

In Abbildung 5.10 sind unterschiedliche Druckverformungskennlinien aufgezeigt. Dabei sind die gemittelten Kompressionskurven (drei Zyklen, analog zur Beschreibung in Kapitel 5.1.3) des Basismaterials und drei weitere Kennlinien mit unterschiedlicher interner Strukturierung für eine Verformung von bis zu 25 % gegenüber dem initialen Zustand gezeigt. Dabei wird ersichtlich, dass die Druckkraft bei jeder Variation signifikant gesenkt werden konnte. Bei der dritten Variation wird die Kraft pro Fläche (gelbe Kennlinie), welche zur Verformung nötig ist, um über das Vierfache gesenkt. Anhand dieses Beispiels wird gezeigt, dass durch die interne Strukturierung eine Adaption der Barriere auf das Ausdehnungsverhalten der Zelle angepasst werden kann.

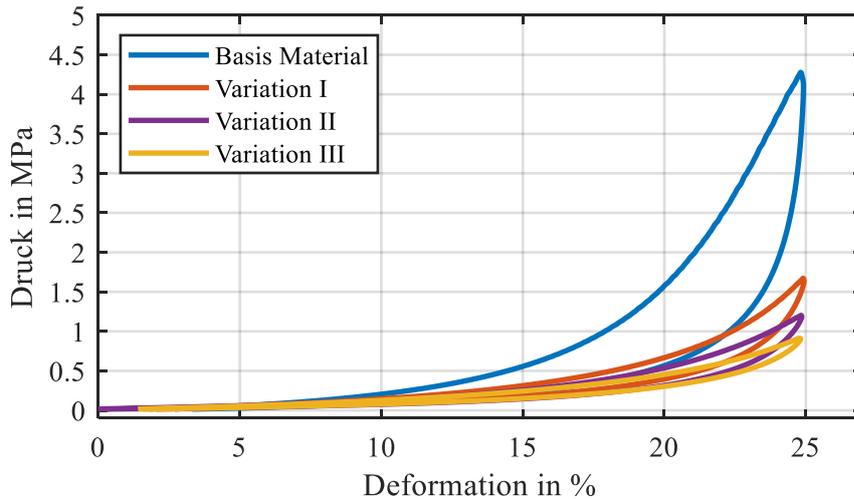


Abbildung 5.10: Druckverformungsverhalten der Barriere (Füllstoff c) durch interne Strukturierung. Variation I-III: Interne Strukturierung durch Lochmuster, welche bei jeder Variation in der Anzahl und dem Durchmesser der Löcher variiert wurde.

Bei einer technischen Auslegung ist zu beachten, dass durch die zugelassene und auch stattfindende Kompression der Barriere zu keiner Zeit die zur Vermeidung der Propagation minimal benötigte Dicke unterschritten wird. Die Sicherstellung könnte wie in der Beschreibung der Schutzrechtsanmeldung (2020 P 03 259), (Kapitel 4.3.3) durch einen Hartanschlag, welcher in die Barriere eingearbeitet ist, erfolgen. Bei Barrieren auf Hydrogel-Basis ist diese Problematik nicht gegeben, da in diesem Fall das TP-Verhalten und die Einstellung der Kompressionseigenschaften der Barriere entkoppelt betrachtet werden können.

6 Untersuchung des Propagationsverhaltens

6.1 Einführung und Stand der Technik

Dieses Kapitel adressiert die Fragestellung, ob die am Markt erhältlichen Konzepte bzw. die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Lösungen positive Auswirkungen auf das Propagationsverhalten zeigen. Das Ziel dabei ist das Aufzeigen einer vollständigen Unterdrückung der TP beim thermischen Durchgehen einer Zelle. Dazu werden mit den identifizierten bzw. in Kapitel 5 charakterisierten Barrieren Propagationsuntersuchungen durchgeführt. Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit ist der einzige Freiheitsgrad die Barriere, alle weiteren Modulparameter werden in den nacheinander durchgeführten Experimenten nicht geändert.

Eine genormte und spezifizierte Testmethodik zur Überprüfung des Propagationsverhaltens auf Zellebene ist nach aktuellem Stand der Technik nicht bekannt. Es sind lediglich Empfehlungen zur Initiierungsmethode (Kapitel 3.2.1) definiert und empfohlen. Zur Untersuchung des TP-Verhaltens im Rahmen dieser Arbeit wurde die im nachfolgenden Abschnitt 6.2 beschriebene Prozedur definiert. Zur Identifikation der Einflüsse aufgrund von Änderungen des Modul- und Zelldesigns wurden in Kapitel 7.6 erweiterende Untersuchungen des TP-Verhaltens in unterschiedlichen Zellkonfigurationen vorgenommen.

6.2 Methode

Zur Vergleichbarkeit der Propagationseigenschaften ohne und mit Barriere wird der Messaufbau und die Initiierungsmethode analog zum Versuch ohne Barriere (Kapitel 3.2.5) durchgeführt. Die erfolgten Änderungen und Erweiterungen zum Setup aus Kapitel 3.2.5 werden nachfolgend beschrieben. Dazu wird eine Barriere zwischen den beiden Zellen platziert (Abbildung 6.1b). Zusätzlich dazu werden zwei Temperatursensoren mit der Bezeichnung T_{20} , T_{21} (siehe Tabelle 15) auf der Rückseite der Zelle 1 für die Temperaturinformation vor der Barriere appliziert. Auch auf der Vorderseite der zweiten Zelle (hinter der Barriere) werden zwei zusätzliche Sensoren angebracht, um die Temperaturverteilung über die Zelloberfläche detaillierter auflösen zu können. Die Position und Benennung aller Sensoren ist in Tabelle 15 dargestellt. Nach Applikation der Sensoren und Stapelung der einzelnen Komponenten wird über das Drehmoment der vier Gewindestangen eine Verspannkraft von 3 kN eingestellt. Nach Fertigstellung des Aufbaus im Testbereich erfolgt der Start des Experiments nach den in 3.2.1 beschriebenen Testparametern.

6.2.1 Setup

In Abbildung 6.1a ist das aufgebaute, fertig verspannte Zweizell-Setup ersichtlich. Im Detail in der explodierten CAD-Ansicht in Abbildung 6.1b werden die Positionen der Temperatursensoren und die Bezeichnungen der einzelnen Komponenten dargestellt.

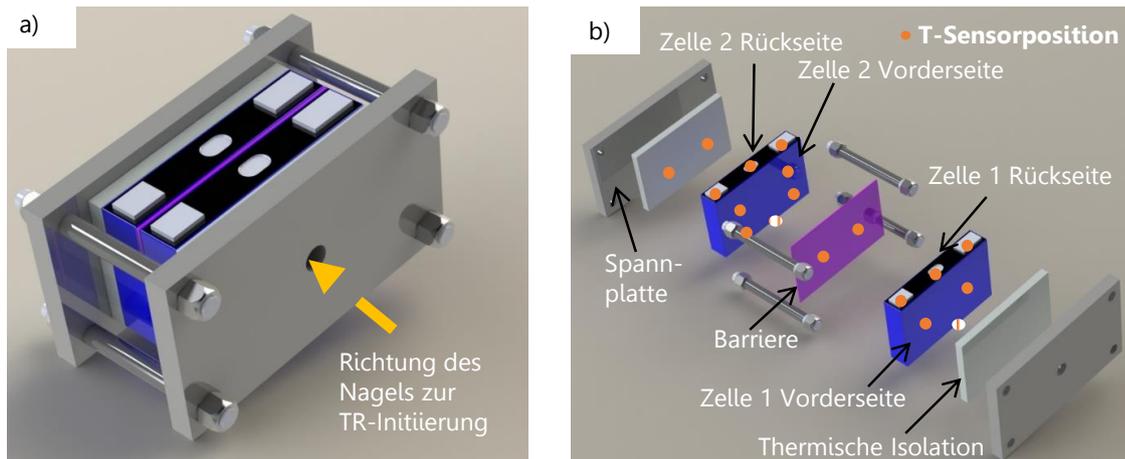


Abbildung 6.1: Testsetup zur Charakterisierung der Barriere unter Abuse-Bedingungen. a) Komplettes Setup mit Penetrationsrichtung des Nagels. b) Ansicht der Temperatursensorpositionen und Benennung der Einzelkomponenten in der Explosionsansicht.

6.2.2 Instrumentierung und Bezeichnung der Einzelexperimente

In Tabelle 15 sind alle Messgrößen und deren Messposition dargestellt. In diesem Setup sind Sensoren zur Messung der beiden Zellspannungen und insgesamt 19 Temperatursensoren an den in Abbildung 6.1 definierten Messpunkten appliziert. In Tabelle 16 sind die nachfolgend durchgeführten Experimente mit Benennung aufgelistet.

Tabelle 15: Position und Benennung aller Sensoren im Experiment.

Messgröße	Anordnung	Zelle 1	Zelle 2
Spannung	Terminal minus / plus	U_1	U_2
Temperatur	Rückseite	T_{20}, T_{21}	T_7, T_8
Temperatur	Vorderseite	T_5, T_6	T_1, T_2, T_3, T_4
Temperatur	Zellboden	T_9	T_{10}
Temperatur	Berst-Membran	T_{11}	T_{12}
Temperatur	Terminal plus	T_{13}	T_{15}
Temperatur	Terminal minus	T_{14}	T_{16}
Temperatur	Umgebungstemperatur Testbunker		T_{ambient}

Tabelle 16: Übersicht und Benennung der durchgeführten Versuche.

Nummerierung	Kurzbezeichnung	Kapitel
M1-M5	Kommerziell verfügbare Barrieren	6.3
M6	ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a	6.4
M7	ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff b	
M8	ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c	
M9	Nomex // hydratisiertes SAP	6.5

6.3 Barrieren kommerzieller Anbieter

In Abbildung 6.2a-d sind die Messwerte der Temperatursensoren, die an den Vorder- und Rückseiten beider Zellen angebracht waren, dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Temperaturverläufe werden die durchgeführten Experimente M1-M5 in einer Abbildung dargestellt.

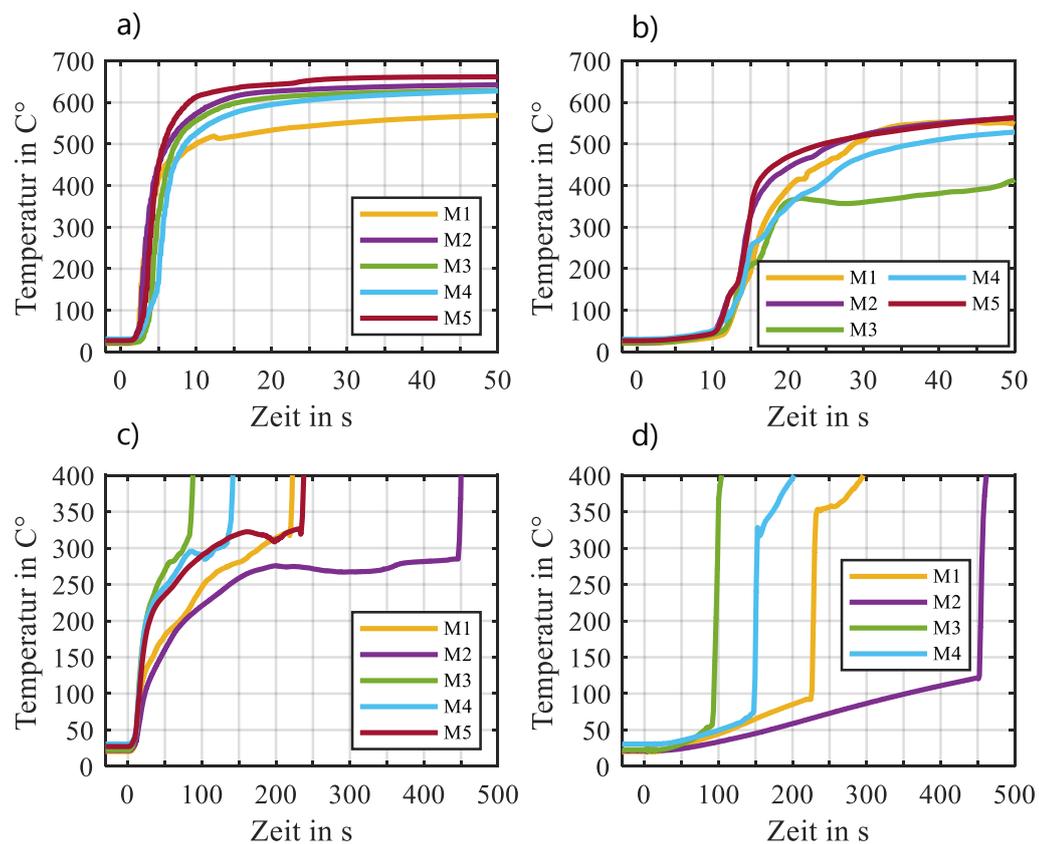


Abbildung 6.2: Zusammenstellung der Temperaturverläufe der fünf Experimente M1-M5 an den unterschiedlichen Messpositionen. a) Mittelwerte der beiden Temperatursensoren rechts und links der Nagelstelle. b) Mittelwerte der Sensoren auf der Rückseite der Zelle 1. c) Mittelwerte der Sensoren T_1 - T_4 an der Vorderseite der Zelle 2. d) Mittelwerte der Sensoren an der Rückseite von Zelle 2.

Abbildung 6.2a zeigt die gemittelten Werte beider Temperatursensoren rechts und links der Nagelstelle in den ersten 50 s nach Initiierung des TR in Zelle 1. In Abbildung 6.2b werden die Temperaturmesswerte auf der Rückseite von Zelle 1 vor der Barriere im gleichen Zeitraum dargestellt. Abbildung 6.2c und d zeigen die Temperaturverläufe auf Vorder- und Rückseite von Zelle 2 in den ersten 500 s nach dem thermischen Durchgehen der ersten Zelle.

In Abbildung 6.2a wird ein in allen Versuchen gleichmäßiger Anstieg der Temperatur rechts und links der Nagelstelle ersichtlich, was auf eine identische Reaktion der Zellen während des Beginns des thermischen Durchgehens zurückzuführen ist und somit eine Vergleichbarkeit der durchgeführten Versuche ermöglicht. Die in diesem Zeitraum erreichte Maximaltemperatur ist in Versuch 1 mit 568 °C am geringsten bzw. mit 660 °C in Versuch 5 am höchsten. Die Temperaturverläufe der Versuche M2, M3 und M4 sind identisch dem Verlauf zu Versuch M5 und bewegen sich nach 50 s Testdauer in einem Temperaturbereich zwischen 627 °C bis 660 °C. Die einzelnen Verläufe in Abbildung 6.2b unterscheiden sich im Vergleich zu Abbildung 6.2a deutlich. Analog zum Ergebnis in Abbildung 3.10 zeigen auch hier die Temperaturen auf der Rückseite von Zelle 1 (Abbildung 6.2b) ca. 10 s nach Initiierung des thermischen Durchgehens einen deutlichen Anstieg. Der weitere Verlauf der Temperatur an dieser Messposition wird maßgeblich durch die Eigenschaften der Barriere bestimmt. Deutlich zu erkennen ist eine im Vergleich zu den anderen Experimenten schnellere Abflachung der Kennlinie in Experiment M3 und M4. Aufgrund der unzureichenden Isolationswirkung der Barrieren in den beiden Experimenten kann der Großteil an freigesetzter thermischer Energie durch die Barriere in Richtung Zelle 2 fließen, was einen schnellen Temperaturanstieg auf der Vorderseite der Zelle zur Folge hat (Abbildung 6.2c, grüne und hellblaue Kennlinie). In Experiment M1, M2 und M5 zeigt die Barriere bessere Isolationseigenschaften, indem Zelle 1 einen höheren Temperaturanstieg und folglich die Temperatur der Nachbarzelle einen zuerst flacheren Anstieg erfährt. Jedoch ist in allen gezeigten fünf Versuchen keine Barriere in der Lage, den Temperaturanstieg der Nachbarzelle so stark abzuflachen, dass die kritische TR-Starttemperatur nicht überschritten wird. Eine deutlich sichtbare Abflachung des Anstiegs wird nur in Experiment M2 erreicht, jedoch erst deutlich oberhalb der in Kapitel 3.2.4 charakterisierten kritischen Zelltemperatur. Grund hierfür ist die Wärmeaufnahme der Barriere, welche, wie in Kapitel 5.2 charakterisiert und beschrieben, erst in diesem nicht mehr idealen Temperaturbereich einsetzt. Nach Überschreiten der kritischen Zelltemperatur geht Zelle 2 in allen Versuchen ebenfalls thermisch durch und es kommt zur TP. Die Propagationszeiten in den einzelnen Experimenten erstrecken sich zwischen 84 s und 431 s (Tabelle 17).

Tabelle 17: Übersicht der Propagationszeiten der Experimente M1-M5.

Experiment	M1	M2	M3	M4	M5
TP-Zeiten in s	218	431	84	133	232

Nach dem Experiment werden die Zweizellmodule zerlegt und Post Mortem untersucht. Dabei liegt der Fokus auf den Rückständen der Barriere und den sichtbaren Auswirkungen des Temperatureintrags am Zellgehäuse. Zudem werden die Gewichte der Zellen bestimmt.

In Abbildung 6.3 sind die beiden Zellen (Barriere zugewandte Seite) des ersten Versuchs M1 mit den Rückständen der Barriere in der Abbildung links dargestellt. Dabei ist deutlich sichtbar, dass die Barriere aufgrund der Temperatureinwirkung vollständig pulverisiert wurde und sich nur noch geringe Überreste in den violett gekennzeichneten Bereichen befinden. Des Weiteren ist in der linken Abbildung an der linken Zelle im rechten Bereich (rote Markierung) eine geringe Deformation des Zellgehäuses sichtbar. In der rechten Abbildung sind die beiden, der Barriere abgewandten Seiten der Zellen dargestellt. Deutlich sichtbar ist die Nageleindringstelle und die damit verbundene leichte Deformation des Zellgehäuses, verursacht durch das ausströmende Gas an der Nageleindringstelle bis zur Zellöffnung an der Berst-Membran.

M1



Abbildung 6.3: Zellen und Rückstände der Barriere nach Zerlegung des Zweizellmoduls (M1). Violette Kennzeichnung: Rückstände der Barriere. Rote Kennzeichnung: Deformation der Zelle.

In Abbildung 6.4 sind die Rückstände der Barriere auf den beiden Zellseiten dargestellt. Die linke Abbildung zeigt dabei die Barriereoberfläche des Kontakts mit Zelle 1 und rechts die Kontaktseite von Zelle 2. Im Vergleich zu Abbildung 6.3 zeigt die Barriere eine höhere Temperaturbeständigkeit und folglich ein geringeres Zersetzungsverhalten. Dadurch wird während des gesamten Experiments ein Zellabstand sichergestellt und dadurch der Übertrag von thermischer Energie zur Nachbarzelle limitiert. Die Zellgehäuse beider Zellen zeigen keine durch den Temperatureintrag hervorgerufene strukturelle Deformation.

M2



Abbildung 6.4: Zellen und Rückstände der Barriere nach Zerlegung des Zweizellmoduls (M2).

Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6 zeigen die Barrieren (links) und jeweils Zelle 2 (rechts) nach der Demontage der Zweizellmodule von Experiment M3 und M4. Aufgrund ähnlicher Barriereigenschaften zeigen beide Analysen identische Ergebnisse. Deutlich sichtbar ist die strukturelle Veränderung der Barrieren im Zentrum (rote Kennzeichnung). Beide Materialien sind im genannten Bereich äußerst porös und zerfallen bereits bei geringer von außerhalb aufgeprägter Krafteinwirkung. Am Randbereich sind die Materialien noch intakt, was auf unterschiedliche Druck- und Temperatureinwirkungen auf die Barrieren zurückzuführen ist. In den Abbildungen 6.5 und 6.6 rechts wird deutlich, dass in beiden Experimenten die gesamten Seitenflächen der Zellgehäuse geschmolzen und die Zellwickel über der gesamten Oberfläche sichtbar sind. Im unteren Bereich in beiden Fällen ist die Ansammlung des wieder erstarrten Aluminiums zu erkennen.

M3

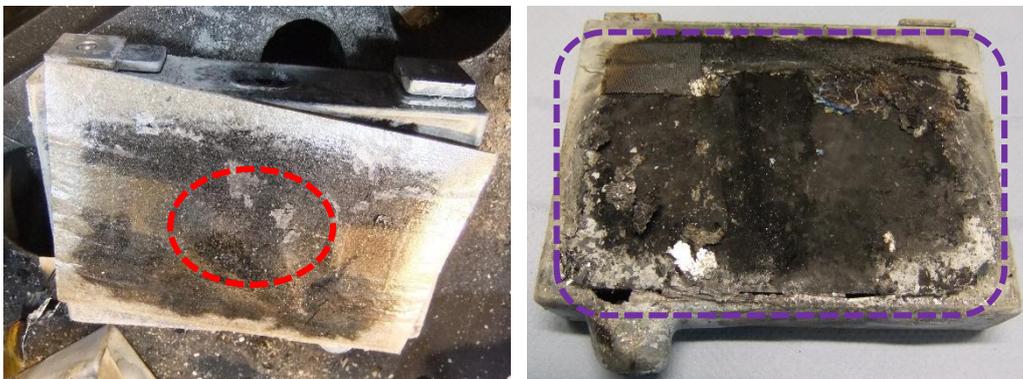


Abbildung 6.5: Zellen und Rückstände der Barriere nach Zerlegung des Zweizellmoduls (M3). Rote Kennzeichnung: Strukturelle Deformation der Barriere.

Meist erfolgen derartige strukturelle Zersetzungen von Zellgehäusen dann, wenn beide Nachbarzellen zeitnah thermisch durchgehen und die freigesetzte thermische Energie nicht abgeführt wird.

M4

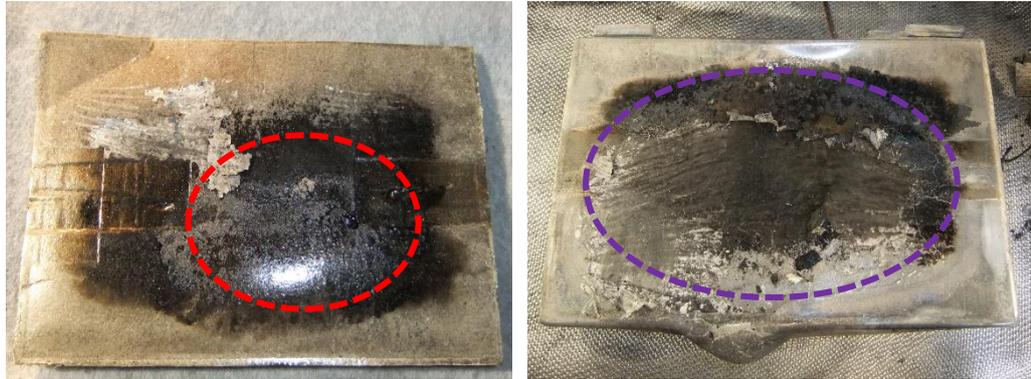


Abbildung 6.6: Zellen und Rückstände der Barriere nach Zerlegung des Zweizellmoduls (M4). Rote Kennzeichnung: Strukturelle Deformation der Barriere.

In Abbildung 6.7 ist die Barriere auf der linken Seite und Zelle 2 auf der rechten, zur Barriere zugewandten Seite, abgebildet. Auch nach diesem Experiment ist die strukturelle Zersetzung im mittleren Bereich der Barriere ersichtlich. Die weißen bzw. dunklen Bereiche auf der Zelloberfläche der rechten Abbildung bestehen in diesem Fall aus Zerfallsprodukten der Barriere. Aufgrund der Zusammensetzung der Barriere aus gepressten Kalzium-Silikatfasern mit endotherm wirkendem Füllstoff zersetzt sich die Barriere nach der Reaktion des Füllstoffs. Das verbleibende Fasergerüst ist im Zentrum instabil und zerfällt bei minimaler Krafteinwirkung. Eine strukturelle Deformation des Zellgehäuses durch Überschreitung der Aluminium-Schmelztemperatur ist in diesem Versuch bei beiden Zellen nicht zu erkennen.

M5



Abbildung 6.7: Zellen und Rückstände der Barriere nach Zerlegung des Zweizellmoduls (M5).

Die Massenverluste aller Zellen der Experimente M1-M5 sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Sie bewegen sich zwischen 31 Gew. % und 39 Gew. %. Dabei zeigen die Massenverluste der Zelle 1 in jeweiligen Versuch nahezu identische Ergebnisse zwischen 31 Gew. % und 34 Gew. %, bezogen auf die Initialmasse der jeweiligen Zelle. Bei Betrachtung der Massenverluste der zweiten Zelle werden größere Differenzen ersichtlich. Im Fall von zunehmender Propagationszeit zwischen den Zellen nehmen

auch die Massenverluste der zweiten Zelle in den jeweiligen Versuchen zu. Grund hierfür ist die zusätzlich thermisch eingebrachte Energie während der Zeit bis zum thermischen Durchgehen. Bei Betrachtung von Abbildung 6.2d wird das Durchwärmen der Zelle anhand des Anstiegs der Temperatur auf der Zellrückseite ersichtlich. Durch den länger andauernden Wärmeeintrag ist in Summe mehr Energie in der Zelle gespeichert, welche im Fall eines thermischen Durchgehens freigesetzt wird. Dies wiederum zeigt sich im Ventingverhalten während des thermischen Durchgehens der Zelle und einem Massenverlust von max. 39 Gew. % in Experiment M2. Ein massiveres und längeres Zellventing während der Experimente kann visuell bei der Betrachtung der zugehörigen Videoaufzeichnung festgestellt werden.

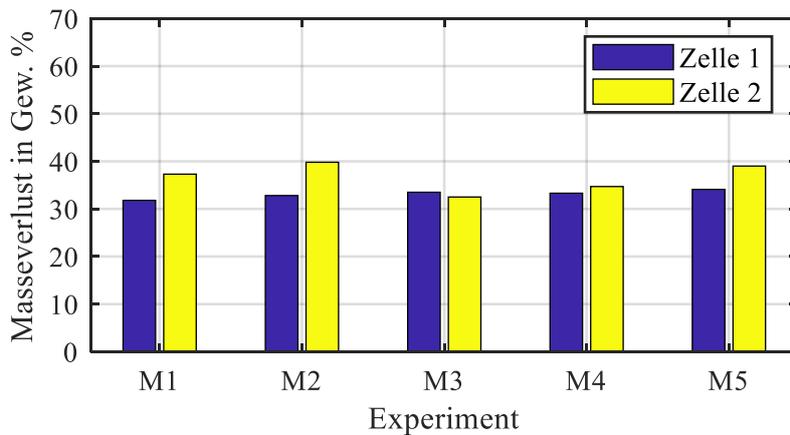


Abbildung 6.8: Masseverluste der einzelnen Zellen nach den Experimenten M1-M5.

Es wird ersichtlich, dass keine der verwendeten Barrieren die Propagation vollständig unterdrücken konnte. Das in den Anforderungen definierte 5-Minuten-Kriterium wird dabei nur von der Barriere aus Experiment M2 erreicht. Nach Evaluation der Post Mortem Analyse zeigt sich, dass alle Barrieren unter Druck- und Temperaturbelastung eine strukturelle Zerstörung im Zentrum erfahren. Dies verursacht einen erleichterten Übertrag an thermischer Energie zur Nachbarzelle, was nach kurzer Verzögerungszeit zum thermischen Durchgehen der Zelle führt.

In den selbst entwickelten Lösungsansätzen werden daher hochtemperaturstabile Additive (Elastomer-Basis) oder strukturverstärkende Komponenten (Hydrogel-Basis) verwendet, um die Beständigkeit der Barriere unter Druck- und Temperatureinwirkung zu erhöhen.

6.4 Barrieren auf Elastomer-Basis

In Abbildung 6.9 werden die Temperaturverläufe des ersten Experiments (Tabelle 16, M6) mit Barriere auf Elastomer-Basis dargestellt. Abbildung 6.9a zeigt die Temperaturverläufe der Vorder- und Rückseite der Zellen 1 und 2, Abbildung 6.9b eine detaillierte Ansicht der Temperaturverläufe aller Temperatursensoren auf der zweiten Zelle. Nach Initiierung des thermischen Durchgehens ($t = t_0$) sinkt die Zellspannung (hellgrüne gepunktete Linie) auf 0 V, gleichzeitig dazu steigt die Temperatur rechts und links der Nagelstelle innerhalb der ersten 20 s auf einen Wert von 554 °C. Danach nimmt die

Steigung der Temperaturkennlinie ab und erreicht nach 70 s den Maximalwert von 572 °C. Der Temperaturanstieg der Rückseite der Zelle 1 startet leicht zeitverzögert, jedoch mit identischer Steigung zur Zellvorderseite. Nach einer Zeit von 14 s bei einer Temperatur von 109 °C flacht die Steigung der Kennlinie (T_{2021}) deutlich ab. Grund hierfür sind die durch die Temperatur verursachten, endotherm wirkenden Prozesse der Barriere. Durch die endotherm wirkende Reaktionsenthalpie des Füllstoffes wird ein Teil der freigesetzten thermischen Energie der Zelle konsumiert. Dies wird zum einen durch den stark verzögerten und moderaten Anstieg der Temperatur (T_{1234}) nach der Barriere ersichtlich, zum anderen am abflachenden Temperaturanstieg (T_{2021}) an der Vorderseite der Barriere. Nach 48 s Testdauer nimmt die Steigung der Kennlinie (T_{2021}) zu, was auf ein Ende der Wärmeaufnahme Prozesse der Barriere an der Kontaktstelle zur Zelle 1 zurückzuführen ist. Nach einer Zeit von 200 s nach Testbeginn ist die Maximaltemperatur an der Rückseite von Zelle 1 mit einem Wert von 464 °C erreicht.

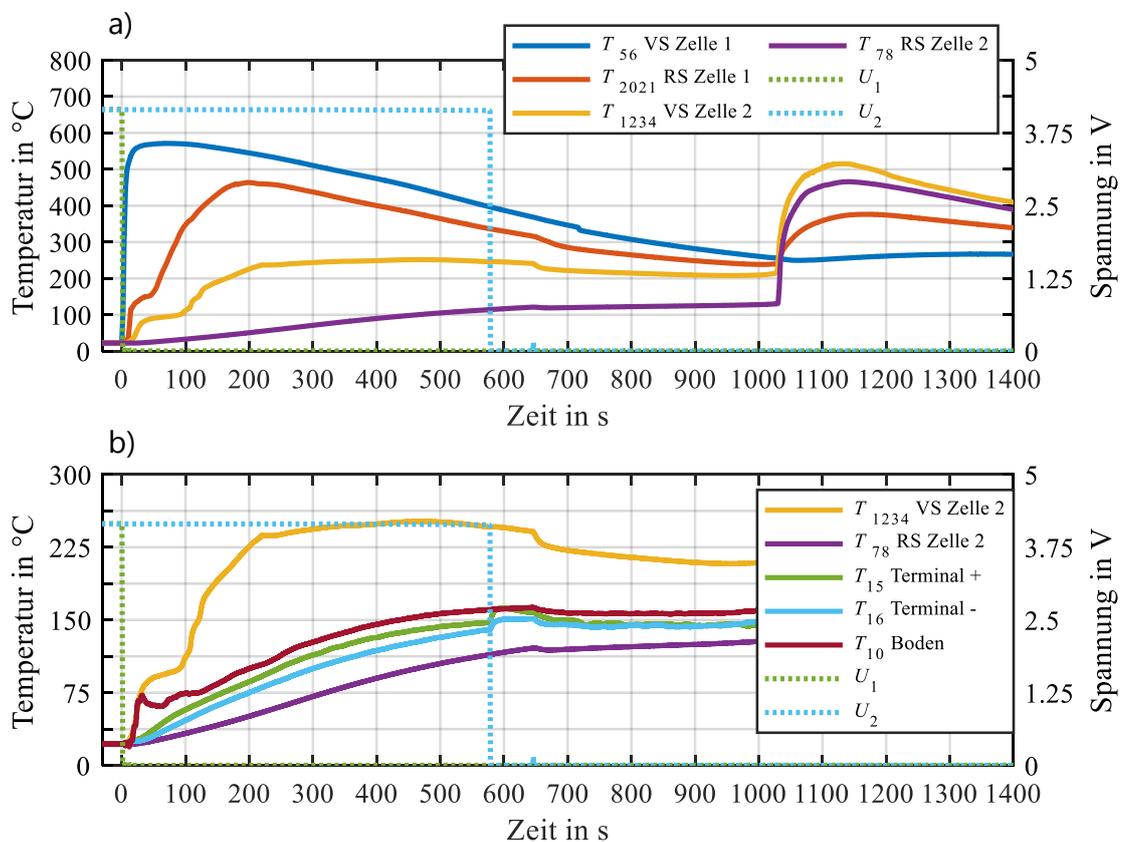


Abbildung 6.9: Temperaturverläufe der Messpositionen während des Experiments M6 mit Barriere ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a. a) Temperaturmessstellen auf den großen Kontaktflächen von Zelle 1 und Zelle 2. b) Temperaturmessstellen der einzelnen Sensoren der Zelle 2.

Der Großteil des Wärmeaufnahme Prozesses der Barriere ist nach ungefähr 100 s Testdauer abgeschlossen, da ab diesem Zeitpunkt die Temperatur (T_{1234}) an der Vorderseite der Zelle 2 deutlich zunimmt. Jedoch wird der Energieübertrag durch den sich einstellenden thermischen Widerstandes der Barriere in Richtung von Zelle 2 begrenzt und die gemittelte Temperatur (T_{1234}) erreicht nach 225 s einen Wert von 237 °C. Danach steigt die Temperatur bis zu einer Gesamttestdauer von 470 s noch

minimal weiter an und erreicht einen Maximalwert 252 °C. Der Wert der Oberflächentemperatur an der Zellseitenfläche befindet sich zu diesem Zeitraum über der kritischen TR-Starttemperatur von 209 °C (Bestimmung in Kapitel 3.2.4), jedoch beträgt die Zelltemperatur auf der Rückseite der Zelle zu dieser Zeit lediglich 101 °C. Aufgrund des Temperaturgradienten zwischen Außen- und Innenseite der Zelle kann angenommen werden, dass sich die Temperatur innerhalb der Zelle noch unterhalb der kritischen TR-Starttemperatur befindet.

Nach einer Testdauer von 578 s löst das OSD der Zelle aus, was auf den steigenden Innendruck resultierend aus der Verdampfung des Elektrolyten zurückzuführen ist. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die Temperatur der Messstelle T_{15} (Terminal +) und T_{10} (Boden) (Abbildung 6.9b) 150 °C bzw. 160 °C. Beide Sensoren befinden sich ebenfalls direkt auf der Zelloberfläche und sind vom Temperaturniveau zu diesem Zeitpunkt minimal höher, verglichen mit der ermittelten OSD-Auslösetemperatur (Zellhomogene Temperatur von 145 °C, Experiment 3.2.4). Als weiterer Indikator für die zellinnere Temperatur dient die Temperatur am negativen Terminal (T_{16}). Das negative Terminal ist zum Zellgehäuse (elektrisch) isoliert und über den OSD-Schalter ins Zellinnere kontaktiert. Eine Erwärmung des negativen Terminals erfolgt somit maßgeblich von Innen über den Zellwickel der Zelle. Die Temperatur am Minuspol beträgt zu diesem Zeitpunkt 140 °C was ebenfalls identisch zur OSD-Auslösetemperatur ist. Der sprunghafte Temperaturanstieg von ca. 10 K (Abbildung 6.9b) direkt nach Auslösen des OSD (Testdauer 600 s) resultiert aus dem kurzzeitig fließenden Kurzschlussstrom bis zum Auslösen der zellinternen Schmelzsicherung. Nach 647 s Testdauer startet die Gasfreisetzung an der Ventingöffnung die Zelle, jedoch ohne thermisches Durchgehen zu diesem Zeitpunkt. Der daraufhin resultierende Rückgang der Zelltemperatur ist analog zu Kapitel 3.2.4 und auf das abrupte Entweichen des Ventinggas zurückzuführen. Trotz des schon abklingenden Temperaturniveaus im System kommt es nach einer Testdauer von 1029 s zum thermischen Durchgehen der zweiten Zelle und somit zur TP.

In Abbildung 6.10a sind die Zellen nach Zerlegung des Moduls aus Experiment M6 dargestellt, in Abbildung 6.10b die verbliebenen Rückstände der Barriere auf der Zelle 2. Bei Betrachtung von Abbildung 6.10a wird ersichtlich, dass an der Deckelbaugruppe der Zelle 2 (rechte Zelle) die Ventinggasöffnung deformiert und der Querschnitt im Vergleich zu Zelle 1 (linke Zelle) deutlich größer erscheint. Grund hierfür ist eine starke Ventingreaktion, welche die Zelle während des spät erfolgten thermischen Durchgehens zeigte. Dabei wurden auch Teile des Zellwickels nach außen getragen, was sich deutlich im Vergleich der Masseverluste der einzelnen Zellen zeigt. Die in Abbildung 6.15 unter M6 deklarierten Masseverluste zeigen für Zelle 1 einen Masseverlust von 33 Gew. % welcher identisch zu den Masseverlusten der ersten Zelle aus den Versuchen M1-M5 (Abbildung 6.8) ist. Der Masseverlust von 57 Gew. % der zweiten Zelle hingegen ist um vieles höher und bestätigt die Feststellung einer massiveren Ventingreaktion während des thermischen Durchgehens bei späteren bzw. zunehmenden Propagationszeiten (Experiment M1-M5). Die noch vorhandenen Anteile der Barriere (Abbildung 6.10b) sind strukturell nur noch teilweise erhalten und nicht mehr formstabil, aufgrund des sich teilweise zersetzten Silikonkautschuks und der Abreaktion des Füllstoffs während der erfolgten Wär-

meaufnahme des Materials. Im Rahmen der Analyse und beim Zerlegen beider Zellen wurde die Barriere noch vollflächig zwischen beiden Zellen vorgefunden. Der Versuch, diese ganzheitlich von der Zelle zu lösen (Abbildung 6.10b, rote Markierung) war nicht mehr möglich, es konnten nur Teilstücke von der Zelloberfläche abgelöst werden. Beide Zellgehäuse sind an den Seitenflächen intakt, was ein Indikator für das Ausbleiben der temperaturbedingten Deformation des Zellehäuses ist.

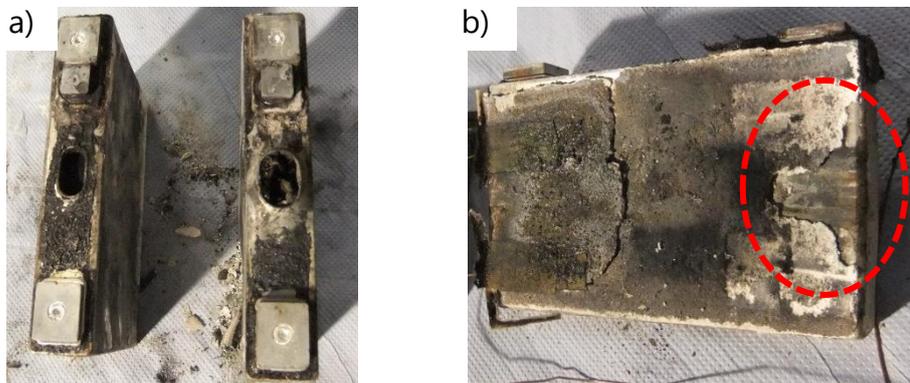


Abbildung 6.10: Zellen und Rückstände nach Zerlegung des Zweizellmoduls mit Barriere aus ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a.

In Abbildung 6.11 sind die Temperaturverläufe des Experiments M7 mit Barriere auf Elastomer-Basis dargestellt. In Abbildung 6.11a sind die analog zu Abbildung 6.9a dargestellten Temperaturverläufe von Vorder- und Rückseite der Zellen 1 und 2 abgebildet, Abbildung 6.11b zeigt die detaillierten Messverläufe der Temperatursensoren an der zweiten Zelle. Der Temperaturverlauf rechts und links der Nagelstelle von Zelle 1 (T_{56} , blaue Kennlinie) ist identisch zu den vorherigen Experimenten und erreicht 20 s nach Start des thermischen Durchgehens einen Wert von 577 °C. Im Anschluss flacht die Messkurve ab und das Maximum der Temperatur an der Vorderseite von Zelle 1 ist nach einer Testdauer von 104 s mit 606 °C erreicht.

Der Temperaturverlauf der Rückseite von Zelle 1 (Abbildung 6.11a, T_{2021} , rote Kennlinie) unterscheidet sich deutlich im Vergleich zum vorherigen Experiment (Abbildung 6.9a, T_{2021}). Aufgrund des geringeren Wärmeaufnahme potentials der Barriere erfolgt eine reduzierte Umsetzung an thermischer Energie, was einerseits zu keiner sichtbaren Änderung der Steigung der Temperaturkennlinie an der Rückseite von Zelle 1 führt und andererseits nur für einen kurzen Zeitraum den thermischen Eintrag in Richtung der zweiten Zelle beeinflussen kann. Genau in diesem Zeitraum von 33 s ($t(s) = 19-52$) flacht die Steigung der Temperaturkurve an der Vorderseite der zweiten Zelle deutlich ab. Im Anschluss sind die endotherm wirkenden Reaktionen der Barriere zum Großteil abgeschlossen und die Steigung der Temperaturkennlinie nimmt deutlich zu. Der sich einstellende thermische Widerstand kann den weiteren Anstieg der Temperatur zwar abflachen, jedoch findet aufgrund der deutlichen Unterschiede der Temperaturniveaus vor und nach der Barriere ein Übertrag an thermischer Energie statt. Nach einer Messdauer von 200 s erreicht die Temperatur an der Vorderseite von Zelle 2 einen

Wert von 309 °C, welcher bereits 100 K über der kritischen TR-Starttemperatur liegt. Ab diesem Zeitpunkt steigt die Temperatur an der Vorderseite der Zelle 2 kaum noch nennenswert und erreicht nach 289 s einen Wert von 313 °C zum Zeitpunkt des thermischen Durchgehens.

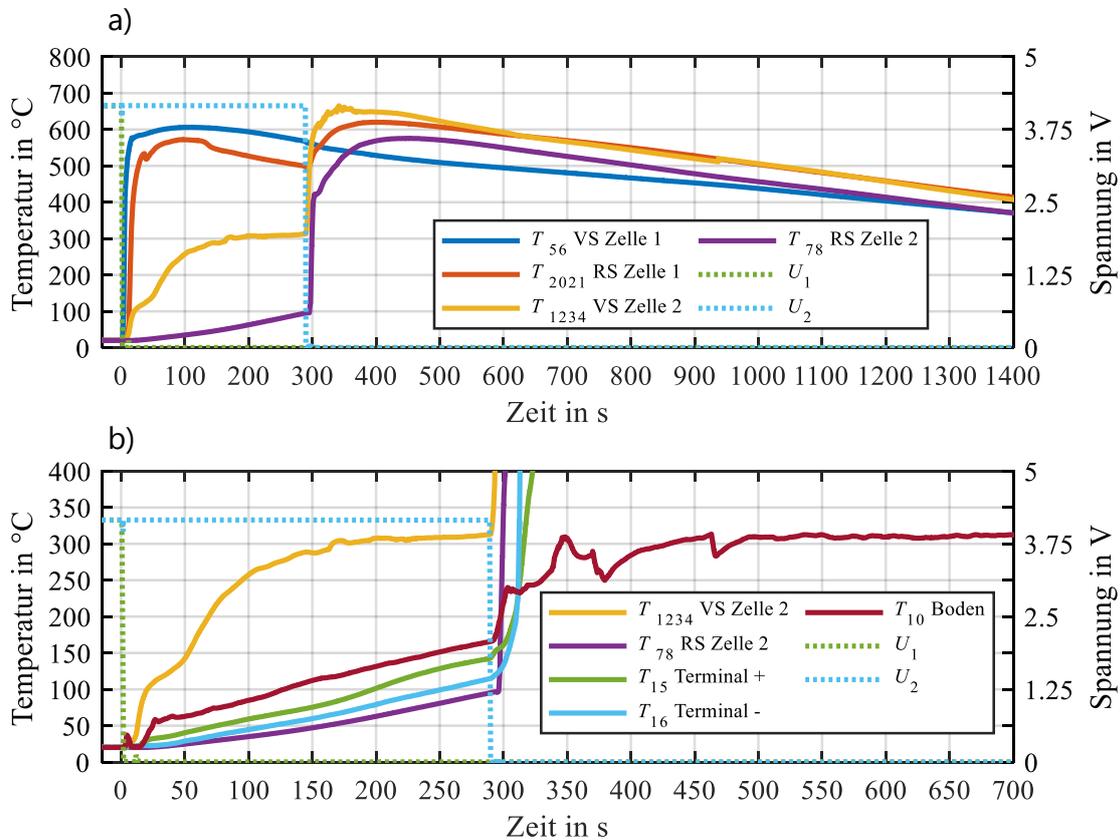


Abbildung 6.11: Temperaturverläufe während des Experiments M7 mit Barriere aus ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff b. a) Temperaturmessstellen auf den großen Kontaktflächen von Zelle 1 und Zelle 2. b) Temperaturmessstellen im Detail der Zelle 2.

Bei Betrachtung von Abbildung 6.11b wird deutlich, dass die Temperaturen der anderen Messpositionen an der zweiten Zelle noch deutlich unter der kritischen TR-Starttemperatur liegen. Die am nächsten liegenden Temperaturen sind resultierend durch die gute Wärmeleitung des Zellgehäuses am Zellboden und am positiven Terminal und betragen 165 °C bzw. 142 °C. Die gemessene Temperatur von 313 °C im Bereich der Barriere in Verbindung mit der Einwirkdauer an der Vorderseite der Zelle 2 führt zur Überschreitung der kritischen Versagenstemperatur der Zelle in den ersten Lagen des Zellwickels in Gehäusenähe. Aufgrund der temperaturbedingten Schrumpfung des Separators entstehen interne lokale elektrische Kurzschlüsse, welche zur weiteren Wärmeentwicklung und schlussendlich zum Beginn des thermischen Durchgehens führen [45]. In Abbildung 6.11b wird anhand der unterschiedlichen und zeitverzögerten Startpunkte der Temperaturzunahme an den Messpositionen T_{1234} und T_{78} sichtbar, dass der TR-Prozess in Zelle 2, analog zum Vorgang beim Initiieren mit dem Nagel von rechts nach links abläuft.

In Abbildung 6.12 ist das Zellmodul nach dem Experiment (links) und die beiden Zellen nach Zerlegung des Aufbaus (rechts) dargestellt. Im markierten Bereich in Abbildung 6.12a sind an beiden Deckelbaugruppen der Zellen weiße Rückstände bzw. Überreste der Barriere ersichtlich. Bei Betrachtung von Abbildung 6.12b wird ersichtlich, dass nur noch geringe Rückstände der Barriere zu erkennen sind. Aufgrund der hohen Temperatur in Verbindung mit der Einwirkdauer und zusätzlich stattgefundenener frühzeitiger TP mit Eintrag an thermischer Energie aus beiden Richtungen auf die Barriere hat eine starke strukturelle Zersetzung der Barriere stattgefunden.

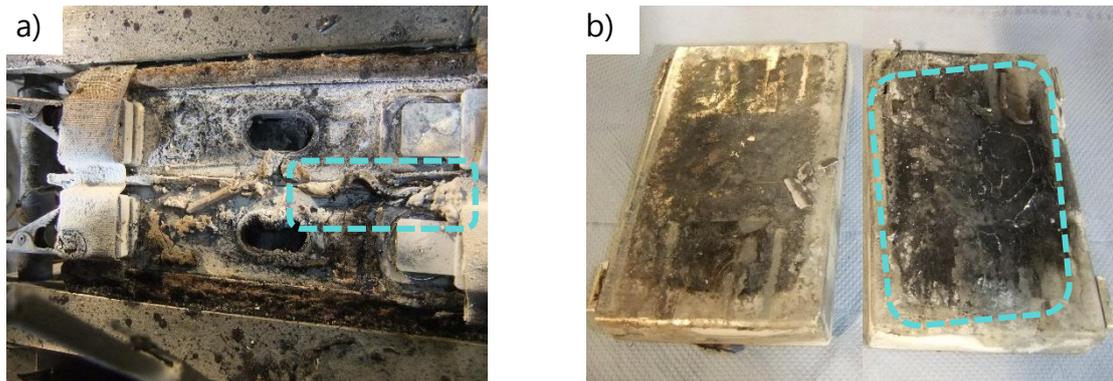


Abbildung 6.12: Zellen und Rückstände nach Zerlegung des Zweizellmoduls mit Barriere aus ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff b.

Silikone bauen ab einer Temperatur von 400 °C bei längerfristiger Einwirkdauer mit signifikantem Massenverlust ab, was auch in Kapitel 5.3 (DSC/TG-MS) beschrieben wurde. Zwischen 450-500 °C schreitet der Prozess dann signifikant voran und es verbleiben bei 600 °C nur noch Additive und die zu SiO₂ oxidierten Siloxane. Zusätzlich dazu verbleibt der abreagierte Füllstoff in dehydrierter Zusammensetzung. In diesem Fall besteht der Großteil der weißen Rückstände in Abbildung 6.12a aus dehydratisiertem Gips (Calciumsulfat (CaSO₄)).

In Abbildung 6.12b im markierten Bereich sind analog zu Abbildung 6.7 schwarze Bereiche auf der Oberfläche der rechten Zelle ersichtlich. Durch das thermische Durchgehen der zweiten Zelle wird eine Maximaltemperatur von über 660 °C auf dieser Fläche erreicht, was ein Aufschmelzen des Zellgehäuses zur Folge hat. Der Massenverlust von Zelle 1 (Abbildung 6.15, M7 blau) beträgt 32 Gew. % und ist auch bei diesem Experiment identisch mit den Masseverlusten der ersten Zelle aus den vorherigen Experimenten. Der Masseverlust von 39 Gew. % der zweiten Zelle (Abbildung 6.15, M7 gelb) ist im Vergleich zu den Masseverlusten der anderen Experimente (Abbildung 6.15) etwas höher, jedoch aufgrund des teilweise fehlenden Zellgehäuses nicht vollständig dem Austrag an Aktivmaterial während des Ventingprozesses zuzuordnen.

In Abbildung 6.13 sind die Temperaturverläufe des dritten Lösungsansatzes (Tabelle 16, M8) auf Elastomer-Basis mit Barriere aus ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c dargestellt. Unverändert dargestellt in Abbildung 6.13a sind die Temperaturverläufe von Vorder- und Rückseite der Zellen 1 und 2. Abbildung 6.13b zeigt die detaillierten Messverläufe der Temperatursensoren an der zweiten Zelle. Nach einer Testdauer von 20 s erreicht die gemittelte Temperatur an der Nagelstelle

(T_{56}) einen Wert von 632 °C und ist somit im Vergleich zu den Temperaturwerten der vorherigen Experimente deutlich höher, jedoch im Bereich der erfahrungsgemäß zu erwartenden Streuung. Grund hierfür können leichte Unterschiede in der Applikation der Temperatursensoren sein. Des Weiteren kann die Gasemission der Zelle im TR-Fall unter massivem Bauchungsverhalten stattfinden, was zu einer höheren Kraftentwicklung im Modul und daraus resultierend zu einem besseren Kontakt zwischen Zelle und Sensor führt. Die gemittelte Maximaltemperatur links und rechts der Nagelstelle ist nach 101 s erreicht und beträgt 655 °C. Die Kennlinie auf der Rückseite der Zelle 1 steigt mit einer identischen Steigung bis zu einer Testdauer von 18 s und erreicht in diesem Zeitraum einen Wert von 410 °C.

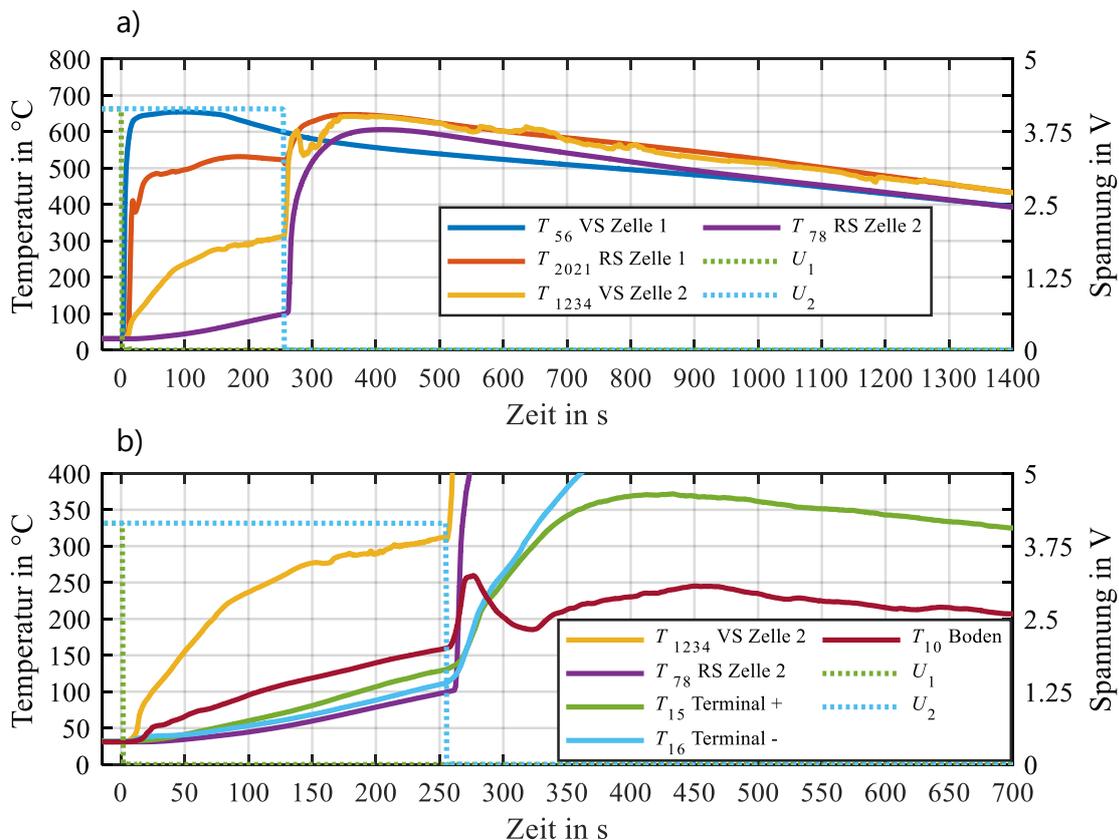


Abbildung 6.13: Temperaturverläufe während des Experiments M8 mit Barriere aus ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c. a) Temperaturmessstellen auf den großen Kontaktflächen von Zelle 1 und Zelle 2. b) Temperaturmessstellen im Detail an der Zelle 2.

Die Steigung der Temperaturkennlinie auf der Vorderseite der Zelle 2 (Abbildung 6.13a, T_{1234}) steigt von Beginn bis zu einer Temperatur von 72 °C mit 24 K s^{-1} und flacht dann auf eine Temperaturzuwachsrate von ca. $5,2 \text{ K s}^{-1}$ ab. In diesem Bereich beginnt die Umsetzung von thermischer Energie durch die endotherm wirkenden Vorgänge der Barriere. Jedoch führt dies beim gezeigten Lösungsansatz und in Kombination mit dem thermischen Widerstand nur zur oben beschriebenen Abflachung des Temperaturgradienten an der Vorderseite der zweiten Zelle. Nach einer Zeit von 76 s ist bereits die kritische TR-Starttemperatur auf der Vorderseite der Zelle 2 erreicht. Nach Erreichen des Werts von 300 °C (212 s Testdauer) flacht der Anstieg der Temperatur weiter ab. Jedoch führt auch

hier die hohe Temperatur und Einwirkdauer zum thermischen Durchgehen der Zelle nach 255 s Testdauer. Die Temperaturniveaus der zweiten Zelle (Abbildung 6.13b) sind dabei identisch mit den Temperaturverläufen aus Abbildung 6.11b. Auch in diesem Fall ist das endotherme Wärmepotential der Barriere begrenzt und die TP kann lediglich verzögert, aber nicht verhindert werden.

In Abbildung 6.14 sind die Rückstände der Barriere aus Experiment M8 und die durch den thermischen Eintrag geöffnete Seitenfläche der Zelle 2 abgebildet. Im Vergleich mit beiden vorherigen Experimenten wird ersichtlich, dass analog dazu auch die hier verwendete Barriere mit Füllstoff c in Verbindung mit zeitlicher Temperatur- und Kraftereinwirkdauer strukturelle Zersetzungen zeigt. In Abbildung 6.14a sind die porösen bzw. teilweise pulverisierten Überreste der Barriere zu erkennen. Die Rückstände zerfallen beim Entfernen und erlauben somit kein Ablösen der Barriere in größeren Teilstücken. Der Zustand der zweiten Zelle in Abbildung 6.14b ist identisch zum Zustand der zweiten Zelle aus dem vorherigen Experiment (Abbildung 6.12b). Auch hier wird aufgrund des schnellen Übertrags an thermischer Energie in Verbindung mit dem thermischen Durchgehen der zweiten Zelle eine Maximaltemperatur erreicht, die im Bereich der Aluminium-Schmelztemperatur von 660 °C liegt, was ein Aufschmelzen des Gehäuses zur Folge hat. Die Massenverluste beider Zellen sind mit 36 Gew. % (Zelle 1) und 37 Gew. % (Zelle 2) in Abbildung 6.15, M8 dargestellt. Dabei ist der Massenverlust der ersten Zelle etwas höher im Vergleich zu M6, M7 oder den in Abbildung 6.8 dargestellten Massenverlusten von Zelle 1 der Experimente M1-M5. Grund hierfür ist die Maximaltemperatur der ersten Zelle, welche sich ebenfalls im Bereich der Aluminium-Schmelztemperatur befindet und somit eine strukturelle Zersetzung des Zellgehäuses auch bei Zelle 1 zeigt. Der Masseverlust der zweiten Zelle ist im Bereich der vorherigen Experimente, bei denen eine zeitidentische TP mit ähnlicher Temperatureinwirkung stattgefunden hat.

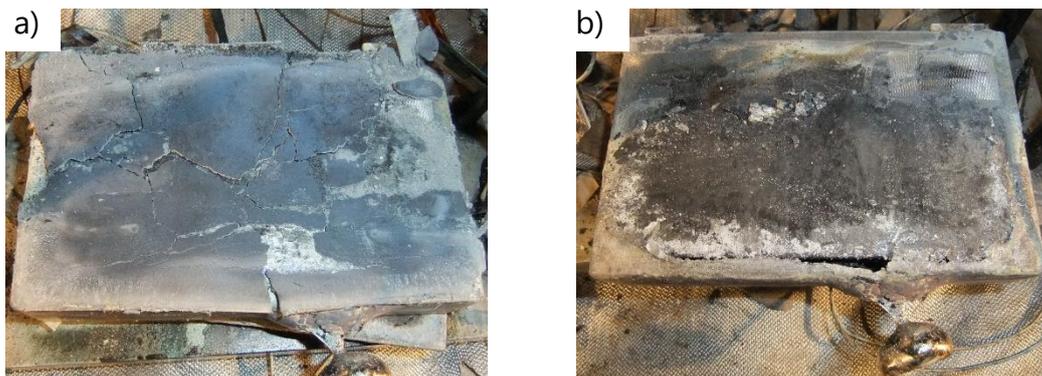


Abbildung 6.14: Zellen und Rückstände nach Zerlegung des Zweizellmoduls mit Barriere aus ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c.

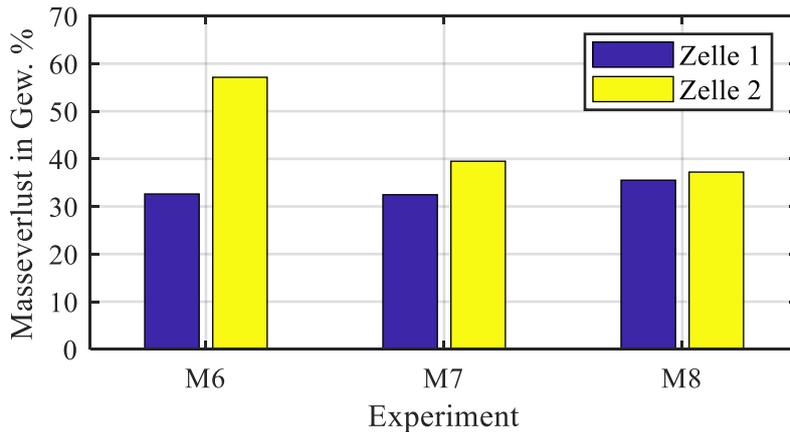


Abbildung 6.15: Masseverluste der einzelnen Zellen nach Analyse der Experimente M6-M8.

6.5 Barrieren auf Hydrogel-Basis

Abbildung 6.16 zeigt die Ergebnisse des Experiments auf Basis des Hydrogel-Ansatzes. In Abbildung 6.16a sind die Temperatur- und Spannungsverläufe der Zellen 1 und 2 jeweils auf der Vorder- und Rückseite dargestellt. Abbildung 6.16b zeigt die detaillierten Temperaturverläufe an den weiteren Messpositionen der zweiten Zelle. 20 s nach Initiierung des thermischen Durchgehens erreicht die Temperatur rechts und links der Nagelstelle einen Wert von 620 °C. Danach flacht die Steigung der Kennlinie ab und das Temperaturmaximum ist nach 57 s mit einem Wert von 634 °C erreicht. Die Temperatur auf der Rückseite der ersten Zelle steigt ebenfalls mit einer identischen Steigung und erreicht nach einer Messdauer von 25 s einen Wert von 503 °C. Danach nimmt die Temperatur nur noch minimal zu und erreicht nach 30 s Testdauer den Maximalwert von 515 °C, welcher nach kurzer Stagnation deutlich zu sinken beginnt.

Der Temperaturanstieg nach der Barriere (Vorderseite Zelle 2) beginnt stark zeitverzögert und erreicht nach 20 s Testdauer einen Wert von 40 °C (Abbildung 6.16, T_{1234}). Danach flacht der Anstieg der Temperatur deutlich ab. Nach Beginn der endotherm wirkenden Reaktionen der Barriere steigt die Temperatur hinter der Barriere nur noch in geringem Maße. Ab diesem Zeitpunkt wird aufgrund von Reaktions-, Dehydratisierungs- und Zersetzungsenthalpie der Barriere der Übertrag an thermischer Energie zur zweiten Zelle nahezu vollständig unterdrückt. Erst nach einer Testdauer von 537 s bei einer erreichten Temperatur von 109 °C nimmt die Steigung der Temperaturkennlinie auf der Vorderseite der Zelle 2 zu. Zu diesem Zeitpunkt sind die endotherm wirkenden Vorgänge auch in diesem Fall nahezu beendet und der nun resultierende thermische Widerstand der Barriere begrenzt den Wärmeübertrag zur Nachbarzelle. Nach einer Zeit von 600 s Testdauer flacht der Anstieg der Temperatur wieder ab und das Temperaturmaximum an Zelle 2 ist nach 768 s Testdauer mit einer Temperatur von 183 °C erreicht, was noch deutlich unterhalb des Bereichs der kritischen Zelltemperatur ist.

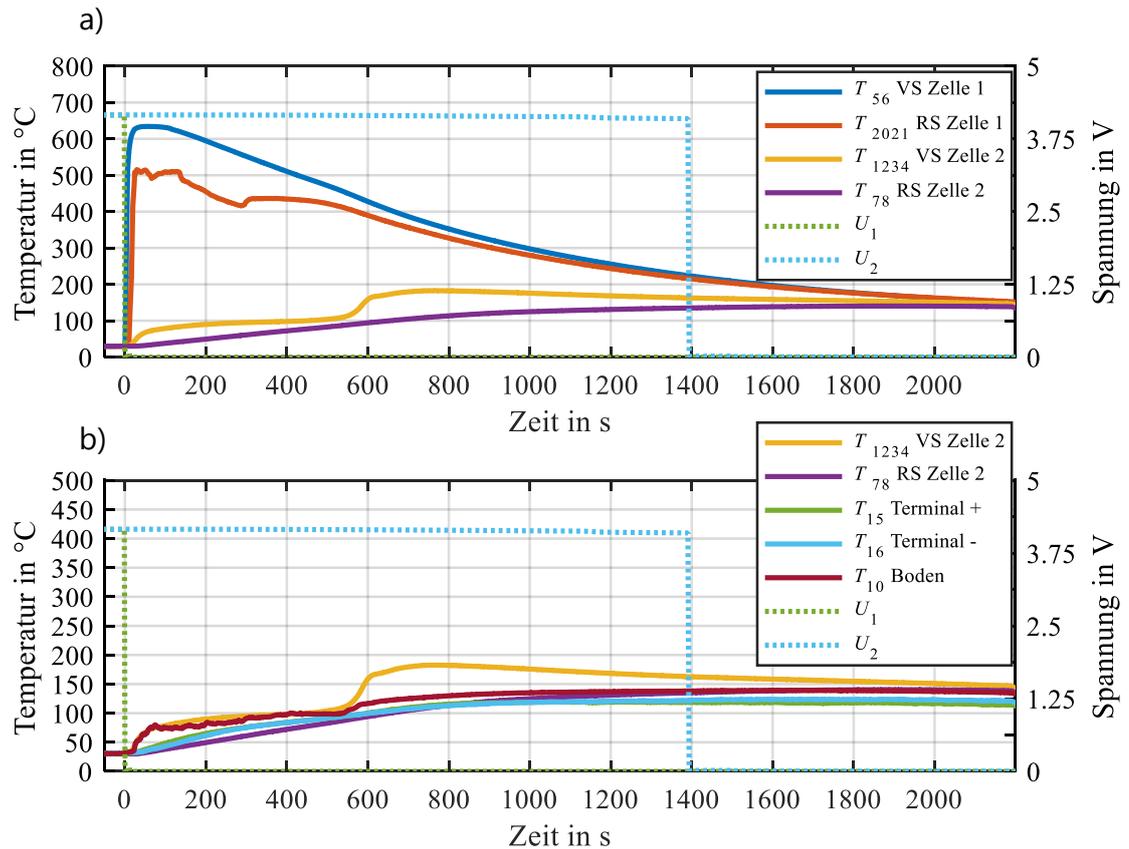


Abbildung 6.16: Temperaturverlauf während des Experiments M9 mit Barriere aus Nomex // hydriertem SAP. a) Temperaturmessstellen auf den großen Kontaktflächen von Zelle 1 und Zelle 2. b) Temperaturmessstellen der Zelle 2.

Bei Betrachtung von Abbildung 6.16b wird deutlich, dass ab diesem Zeitpunkt die Homogenisierung der Temperatur innerhalb der zweiten Zelle beginnt, was anhand der Konvergenz der Temperaturmesswerte der Zelle 2 an Vorder- und Rückseite erkennbar ist. Während die Temperatur an der Vorderseite der Zelle abnimmt, zeigen die weiteren Messpunkte einen positiven Trend der Temperatur. Nach einer Testdauer von 1391 s löst das OSD der Zelle aus. Die zu diesem Zeitpunkt resultierende Temperatur des Zellgehäuses liegt bei 139 °C, im Bereich des charakterisierten Werts aus Kapitel 3.2.4 (145 °C). Danach kühlt das Testsetup weiter ab und es kommt zu keinem thermischen Durchgehen der zweiten Zelle. Die TP konnte in diesem Experiment mit dem angewendeten Lösungsansatz vollständig unterdrückt werden.

Die beiden Zellen und die Barriere sind nach der Demontage des Moduls in Abbildung 6.17 dargestellt. In Abbildung 6.17a ist in der Mitte die Barriereoberfläche in Richtung von Zelle 2 dargestellt, in Abbildung 6.17b die Barriereoberfläche im Detail in Richtung von Zelle 1. Bei Betrachtung von Abbildung 6.17a ist nicht nur die aufgeprägte Gitterstruktur auf der Barriere zu erkennen, sondern sie zeigt sich auch auf der blauen Isolationsfolie von Zelle 2 aufgrund der Kraftauswirkung im Modul während des Experiments. Jedoch stehen die Zellen aufgrund der Druckstabilität der Barriere zu keiner Zeit des Experiments in direktem Kontakt, was den thermischen Kurzschluss unterbindet und zu einer Reduktion des Übertrags an thermischer Energie von Zelle 1 in Richtung Zelle 2 führt.

Bei Betrachtung von Abbildung 6.17b wird ersichtlich, dass mehrere Stellen der Hüllstruktur aufgebrochen, nicht mehr vorhanden und teilweise die Siegelnähte an den Seitenflächen geöffnet haben. Während der Abreaktion des Füllstoffs, mit Umwandlung des Aggregatzustands von flüssig zu gasförmig, nimmt das Volumen innerhalb der Barriere massiv zu, was einen Druckanstieg zur Folge hat. Ein Öffnen der Hüllstruktur erfolgt somit nach Überschreitung der maximal belastbaren Krafteinwirkung der Siegelnähte. Bei Bedarf einer gerichteten Ventingöffnung der Barriere besteht die Möglichkeit, eine Sollbruchstelle in die Siegelnaht einzuarbeiten, was in dieser Arbeit jedoch nicht betrachtet wurde. Die weitere Zerlegung der Barriere zeigte eine vollständige Abreaktion des Füllstoffes über die gesamte Barriere. Die Massenverluste der Zelle 1 liegt mit 35 Gew. % im Bereich der Massenverluste der anderen Experimente. Bei Zelle 2 ist aufgrund des Ausbleibens massereduzierender Vorgänge kein Massenverlust zu ermitteln.

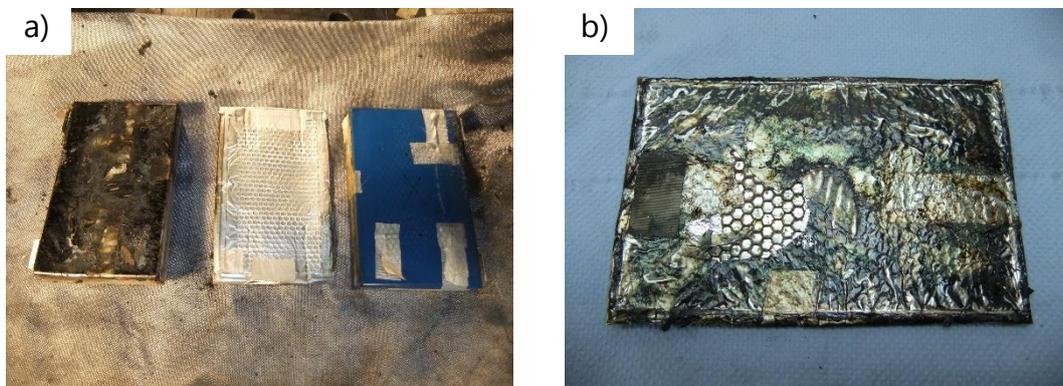


Abbildung 6.17: Zellen und Rückstände nach Zerlegung des Zweizellmoduls mit Barriere aus Nomex // hydratisiertem SAP. a) Darstellung Zelle 1, Barriereoberfläche der zugewandten Seite in Richtung Zelle 2 und intakte Zelle 2. b) Barriere Post Mortem, Ansicht in Richtung der zugewandten Seite von Zelle 1.

6.6 Zusammenfassende Bewertung

Nach Evaluation der Ergebnisse wird ersichtlich, dass eine vollständige Unterdrückung der thermischen Propagation nur mit dem Lösungsansatz der Barriere auf Hydrogel-Basis erreicht wurde. Die gezeigten Experimente mit Barrieren auf Elastomer-Basis zeigen TP-Verzögerungszeiten zwischen 255 s und 1029 s, was im Vergleich zu kommerziell verfügbaren Barrieren eine deutliche Steigerung der TP-Verzögerungszeit darstellt. Lediglich in Experiment M2 konnte mit kommerziell verfügbarer Barriere bei doppelter Lagenstärke eine vergleichbare Effektivität erreicht werden. Im Vergleich zum Lösungsansatz mit Barriere auf Hydrogel-Basis weisen jedoch alle untersuchten Ansätze M1-M5 eine deutlich verminderte Funktionalität auf. Zum einen sind hier die deutlich geringeren Wärmeaufnahme-potentiale der Barrieren auf Elastomer-Ansatz (M1, M2 und M5) verantwortlich, zum anderen die deutlichen Unterschiede des resultierenden thermischen Widerstandes nach Beendigung der Wärmeaufnahme-prozesse der Barrieren. Die gezeigten Lösungsansätze ohne endotherm wirkende Eigenschaften zeigen in beiden Fällen (M3 und M4) eine geringe Schutzwirkung.

Bei der Betrachtung des Experiments mit ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a (Abbildung 6.9) wird eine deutliche Kühlwirkung der Zelle 1 ersichtlich. Aufgrund des früh einsetzenden Phasenwandels des Füllstoffs unter Abspaltung von Wasser, welches hauptsächlich unter Aufnahme an thermischer Energie an der Oberfläche von Zelle 1 verdampft, wird ein Kühleffekt von Zelle 1 erreicht und dadurch in einem zeitlich begrenzten Intervall der Anstieg der Temperatur an Zelle 2 begrenzt. Dieser Verbrauch des endotherm wirkenden Potentials ist nicht ideal und müsste durch erweiterte Eigenschaften der Barriere hingehend zu einer Verzögerung der Kinetik des Wärmeaufnahmeprinzips modifiziert werden. Durch die Einbringung einer beispielsweise wasseraufnahmefähigen in Kombination mit einer nach außen isolierenden Schicht könnte das abrupt freigesetzte Wasser aufgenommen und somit zurückgehalten werden. Dadurch könnte zielgerichtet das zeitliche Intervall der Kühlwirkung von Zelle 2 erweitert und somit eventuell auch mit diesem Lösungsansatz eine vollständige Unterdrückung der TP erreicht werden.

Im Experiment mit Barriere auf Hydrogel-Basis wird genau diese Wirkweise der idealen Nutzung des endotherm wirkenden Potentials erreicht. Aufgrund des Einschusses des endotherm wirkenden Füllstoffs im Kammersystem der Stützstruktur findet die endotherme Reaktion zum Großteil dort statt. Danach entweicht das Produkt in abreagierter gasförmiger Zusammensetzung. Folglich wird durch die Umsetzung des Reaktanden an Ort und Stelle die Temperatur der Oberfläche an Zelle 2 über ein langes Zeitintervall niedrig gehalten. Je länger dieses Zeitintervall ausgedehnt werden kann, desto mehr an thermischer Energie kann durch die thermische Kapazität weiterer Modulkomponenten aufgenommen und umverteilt werden.

Bei Betrachtung der Massenverluste in Abbildung 6.15 wird deutlich, dass aufgrund einer langen Verzögerung der thermischen Propagation weitere Auffälligkeiten ersichtlich werden. Aufgrund der Erwärmung der gesamten Zelle bis zum kritischen Temperaturbereich wird thermische Energie in die Zelle eingebracht, welche beim thermischen Durchgehen der Zelle zusätzlich freigesetzt wird. Aufgrund der höheren Reaktionstemperatur finden zusätzlich exotherm wirkende Zersetzungsreaktionen statt. Die stärkere Reaktionskinetik zu Beginn des Events wird durch die Ventingreaktion ersichtlich. Bestätigt wird dies im Rahmen der Post Mortem Analyse anhand des weit höheren Masseverlusts im Experiment (Abbildung 6.15, M6) bei einer TP-Verzögerung von 1029 s gegenüber schnellerer TP-Zeiten. Aufgrund der Ergebnisse muss das Ziel sein, bei einer Auslegung eines Lösungskonzepts eine vollständige Unterdrückung der thermischen Propagation bei einem Einzelzellfehler zu erreichen.

Die Überprüfung des erfolgreichen Lösungsansatzes mit Barriere auf Hydrogel-Basis wird im folgenden Kapitel 7 näher betrachtet, um zu evaluieren, inwieweit sich größere thermische Kapazitäten und zusätzliche Wärmepfade (Zellverbinder, Kühlplatte et al.) auf das hier gezeigte funktionierende Konzept auswirken.

7 Identifikation von Einflussfaktoren auf das Propagationsverhalten

In diesem Kapitel wird die Forschungsfrage erörtert, inwiefern sich unterschiedliche Einflussfaktoren auf das Propagationsverhalten auswirken. Als Basis dienen die Ergebnisse aus Kapitel 6. Darauf aufbauend werden Modifikationen am experimentellen Moduldesign (Zellanzahl, Kühlplatte, Zellverbinder et al.) aus Kapitel 6 vorgenommen. Äußere Einflussfaktoren (Temperatur, Ladezustand, Alterung et al.) werden in weiteren experimentellen Untersuchungen variiert, um eventuelle Auswirkungen auf das Propagationsverhalten abzubilden. In einem letzten Schritt erfolgt die Untersuchung von Einflussfaktoren bei Variation des Zellformates. Alle genannten Variationsparameter ermöglichen eine Aussage, ob der Lösungsansatz zur Unterdrückung der TP auch unter geänderten Einflussfaktoren funktioniert.

Im ersten Schritt wird anhand einer Literaturanalyse und aus Erfahrungswerten der vorhergehenden Untersuchungen eine Version einer Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse erstellt. Die daraus identifizierten Parameter werden in Experimenten abgebildet und in Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.5 diskutiert.

7.1 Literaturanalyse Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse

Zur Bewertung der Funktion der Barriere anhand der Evaluation verschiedenster Einflussparameter kann die Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse (FMEA) ein Werkzeug sein, um die Sicherheit im Falle eines thermischen Durchgehens einer Zelle im Batteriemodul über die gesamte Einsatzdauer zu gewährleisten. Das Ziel dabei ist eine präventive Produkt FMEA anzustellen, um eine forschungsorientierte, entwicklungsbegleitende Überprüfung des Lösungskonzepts vorzustellen, welche eine spätere Anwendung bei der Entwicklung von Lösungskonzepten bereits im frühen Entwicklungszustand erlaubt. Anhand dieses, in der angewandten Wissenschaft oftmals verwendeten testbasierten Entwicklungsansatzes können die Ergebnisse von Untersuchungen direkt in weitere Adaptionsschritte der Barrieren eingearbeitet werden. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden beispielsweise mit dem Lösungsansatz der Barriere auf Hydrogel-Basis mehrere Optimierungen durchgeführt, bis das in Kapitel 4.4 beschriebene Barrierekonzept letztendlich fixiert werden konnte.

Das Vorgehen kann dabei anhand des in Abbildung 7.1 dargestellten Schaubildes erklärt werden. Durch die in Kapitel 3.2 durchgeführten Experimente auf Zellbasis konnte eine Version einer Strukturanalyse der gegebenen Parameter (Zelleigenschaften) evaluiert werden. Mit Hilfe der Erkenntnisse wurde im weiteren Verlauf die Entwicklung und Charakterisierung der Barrieren in Kapitel 4 und Kapitel 5 umgesetzt. Mit Hilfe dieser Vorgehensweise konnte in Kapitel 6 die Funktionsanalyse anhand der zuvor definierten Parameter (Modulsetup, Zellanzahl, Testparameter et al.) mit dem Ziel einer erfolgreichen Unterdrückung der thermischen Propagation zwischen den Zellen erreicht werden.

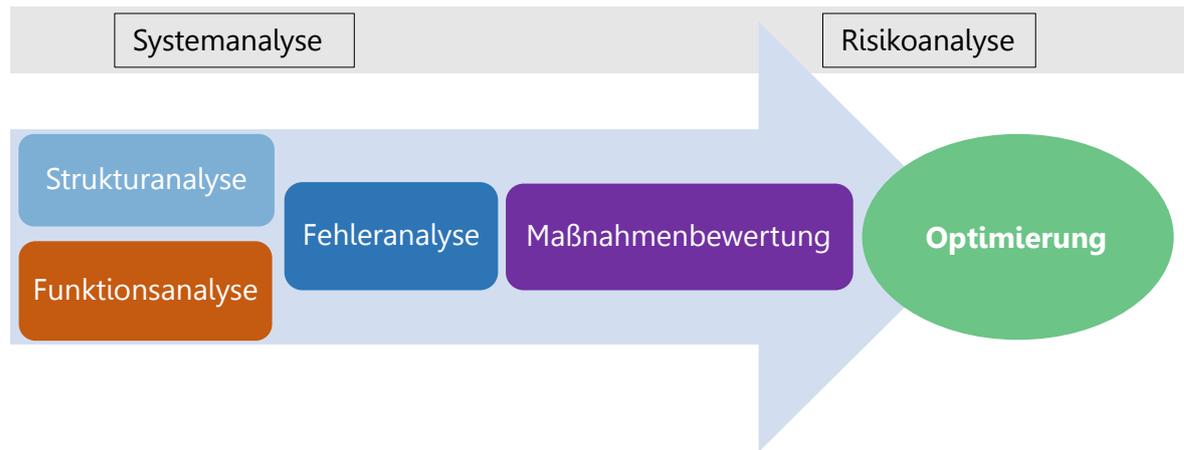


Abbildung 7.1: Allgemeiner Aufbau und Vorgehensweise einer FMEA.

Im nächsten Schritt werden nun anhand der Fehleranalyse übergeordnete Einflussfaktoren identifiziert, welche beim Betrieb der Zellen bzw. bei einer Änderung des Moduldesigns auftreten und das Propagationsverhalten beeinflussen können. In Tabelle 18 sind die identifizierten Einflussfaktoren, welche in den nachfolgenden Experimenten abgebildet werden, aufgeführt.

Tabelle 18: Mögliche Einflussfaktoren auf das TP-Verhalten.

Einflussfaktor	Kurzbeschreibung	Benennung Experiment
Reduktion der Barrieredicke / Füllstoffanteil der Barriere aus Nomex // hydratisiertem SAP aus Experiment M9	Anpassung der gravimetrischen und volumetrischen Parameter der Barriere bei Reduktion des zur Verfügung stehenden Bauraums	M10
Ladezustand (SOC)	Variation des Ladezustands (50-100 %)	M11 / M12
Alterungseinfluss (SOH)	Experimente mit zyklisch gealterten Zellen	M13 / M14
Temperatureinfluss	Äußere Temperatureinflüsse oder Temperatureinflüsse, welche durch den Betrieb der Zellen resultieren	M15
Modulkonfiguration	Erweiterung der Testkonfiguration	M16
Zelldesign	Änderung des Zellformats	M17

7.2 Reduktion der Dicke der Barriere

In Abbildung 7.3 sind die Temperaturkennlinien des Experiments M10 mit einer Barrieredicke von 1,45 mm (durchgezogene Linien) im Vergleich zum Experiment aus Kapitel 6.5 mit einer Barrieredicke 1,75 mm (gestrichelte Linien) dargestellt. Eine Reduktion der Barrieredicke und des Füllstoffgehalts erfolgt aufgrund des Resultats aus Kapitel 6.5, bei dem die Oberflächentemperatur der zweiten Zelle noch deutlich unter der TR-Starttemperatur liegt. Durch eine Reduktion der geometrischen Parame-

ter ergeben sich Änderungen der thermischen Eigenschaften sowie eine Reduktion der zur Verfügung stehenden Reaktionsenthalpie der Barriere, was in der nachfolgenden Abbildung 7.2 deutlich sichtbar wird.

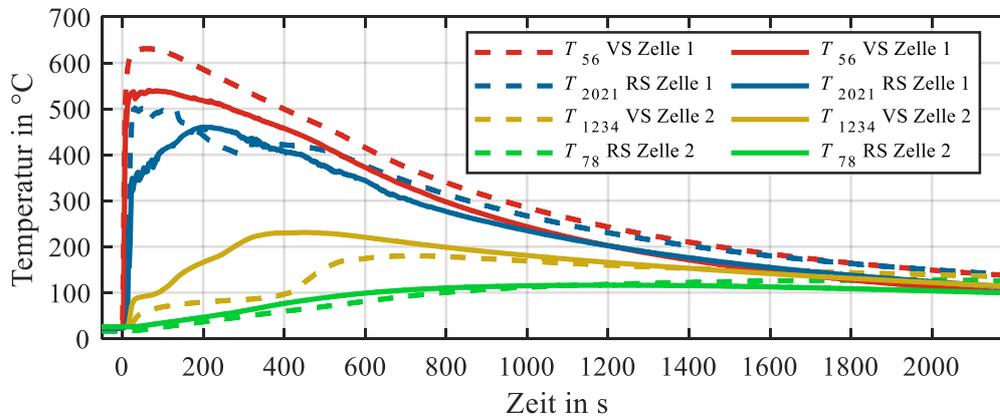


Abbildung 7.2: Abbildung der Temperaturkennlinien während des Experiments bei einer Reduktion der Barriere­dicke von Barriere M10 auf eine Dicke von 1,45 mm. Darstellung der Temperaturverläufe des Experiments M10 (durchgezogene Linien) im Vergleich zum Experiment aus Kapitel 6.5 M9 mit einer Barriere­dicke von 1,75 mm (gestrichelte Linien).

Resultierend aus dem geringeren thermischen Widerstandes in Verbindung mit der geringeren Wärmeaufnahme der Barriere wird der Übertrag an thermischer Energie durch die Barriere in Richtung der zweiten Zelle erleichtert, wodurch die gemessenen Temperaturmaxima der ersten Zelle deutlich geringer ausfallen als im Experiment (Kapitel 6.5) mit 1,75 mm Barriere­dicke. Aufgrund des deutlich höheren Energieübertrags in Richtung Zelle 2 steigt die Temperatur auf der Vorderseite von Zelle 2 nach ca. 400 s Testdauer auf eine Temperatur von 230 °C an. Dieser gemessene Maximalwert an der Zelloberfläche liegt zwar über der TR-Starttemperatur von 209 °C (Kapitel 3.2.4), jedoch reicht die zeitliche Einwirkdauer des Temperaturniveaus, welches nur in einer begrenzten Zeit über der TR-Starttemperatur liegt, nicht aus, um die kritische Zelltemperatur im Inneren der Zelle zu überschreiten. Dadurch werden weder Sicherheitsmechanismen der Zelle ausgelöst noch kommt es zum thermischen Durchgehen der zweiten Zelle. Der Vergleich der Temperaturverläufe auf der Rückseite der Zelle 2 (T_{78}) zeigt nur einen gering zueinander abweichenden Verlauf der beiden Experimente.

7.3 Einfluss des Ladezustandes

Im Verlauf des Kapitels werden die Einflüsse auf das Propagationsverhalten unter Variation des Ladezustands (SOC) der Zellen untersucht. Zum Vergleich der Ergebnisse aus Kapitel 7.2, welche bei einem Ladezustand von 100 % durchgeführt wurden, werden in diesem Kapitel zwei weitere Experimente mit Ladezuständen von 80 % SOC und 50 % SOC untersucht. Grund hierfür ist die besonders hohe Beanspruchung der Zellen, verursacht beispielsweise aufgrund der Schnellladung, welche erfahrungsgemäß meist im Bereich zwischen 20 % und 80 % SOC stattfindet [99]. Aufgrund von diversen Vorkommnissen thermischer Events auch während des Ladens von Elektrofahrzeugen werden die

Auswirkungen auf das Propagationsverhalten im Bereich zwischen 50 % und 80 % SOC detailliert untersucht [100, 101, 102].

In Abbildung 7.3 sind die Ergebnisse der Experimente M11 mit 80 % SOC (Abbildung 7.3a) und M12 mit 50 % SOC (Abbildung 7.3b) dargestellt. Dabei stellen die durchgezogenen Kennlinien die Temperaturverläufe der Experimente dar, die hinterlegten gestrichelten Verläufe zeigen das Ergebnis im direkten Vergleich aus Kapitel 7.2 (100 % SOC). Bei Betrachtung der Temperaturkennlinien an der Nagelstelle in Abbildung 7.3a (T_{56} , durchgezogener und gestrichelter Verlauf) werden deutliche Unterschiede der Maximalwerte sichtbar. Die Maximaltemperatur im Experiment mit 80 % SOC liegt mit 446 °C deutlich niedriger im Vergleich zu 539 °C bei 100 % SOC Experiment. Dies ist anhand der Reduktion von elektrischer Energie, welche beim Kurzschluss direkt nach Initiierung in thermische Energie umgesetzt wird, zu erklären. Viel deutlicher ist der Effekt bei einer weiteren Reduktion des Ladezustandes Abbildung 7.3b zu erkennen. Anhand der Temperatureaufzeichnung lässt sich ein Maximalwert an der Nagelstelle in Abbildung 7.3b (T_{56} , durchgezogener Verlauf) von 330 °C bestimmen, was eine Differenz von ca. 200 K im Vergleich zum Experiment einer vollgeladenen Zelle darstellt.

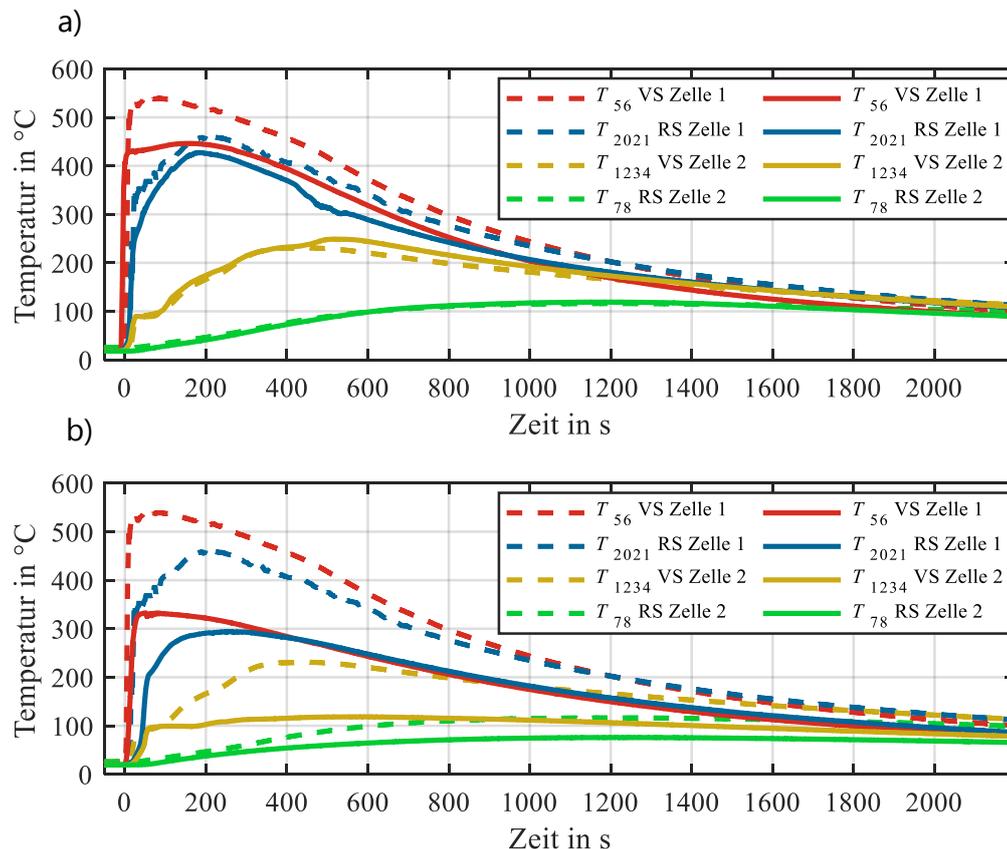


Abbildung 7.3: Abbildung der Temperaturkennlinien während des Experiments unter Variation des Ladezustands M11 / M12. a) Durchführung des Experiments M11 bei einem SOC von 80 % mit hinterlegtem Ergebnis des Experiments mit SOC 100 % (M9) in gestrichelten Linien. b) Durchführung des Experiments M12 bei einem SOC von 50 % mit hinterlegtem Ergebnis des Experiments mit SOC 100 % (M9) in gestrichelten Linien.

Die Temperaturmesswerte auf der Rückseite von Zelle 1 vor der Barriere (Abbildung 7.3a, blaue Kennlinie) und auf der Vorderseite von Zelle 2 nach der Barriere (Abbildung 7.3a, gelbe Kennlinie) sind beim Ladezustand von 80 % SOC identisch zu den Verläufen der Vergleichsmessung. Bei nahezu gleichen Barriereeintrittstemperaturen (Abbildung 7.3a, blaue Kennlinien) resultieren identische Temperaturen auf der gegenüberliegenden Seite der Barriere (Abbildung 7.3a, gelbe Kennlinien). Das identische Temperaturverhalten beider Messungen in Abbildung 7.3a ist auch anhand des Verlaufs der Messwerte an den Rückseiten der Zelle 2 (T_{78}) ersichtlich. Dies zeigt eine definierte und reproduzierbare Funktionsweise des Barrierematerials. Aufgrund der Limitierung der Reaktionsenthalpie, welche die Barriere bereitstellt, wird auch bei einem Ladezustand von 80 % SOC noch keine vollständige Konsumation der thermisch freigesetzten Energie, welche in Richtung der zweiten Zelle fließt, erreicht. Dadurch liegt die resultierende Maximaltemperatur auf der Vorderseite der Zelle im Bereich des Messwerts analog zum 100 % SOC Experiment. Jedoch konnte auch in diesem Versuch, vergleichbar zu Kapitel 7.2 eine vollständige Unterdrückung der TP erreicht werden.

Die weitere Reduktion des Ladezustandes auf 50 % SOC zeigt hingegen deutliche Änderungen der Temperaturverläufe vor und nach der Barriere. Deutlich sichtbar in Abbildung 7.3b ist die geringere Temperatur an Zelle 1 vor der Barriere (Abbildung 7.3b, T_{2021}) wodurch auch die resultierende Temperatur nach der Barriere an der Vorderseite der Zelle 2 (Abbildung 7.3b, T_{1234}) geringer ausfällt. Mit einer maximalen Temperatur von 118 °C an der Vorderseite von Zelle 2 (T_{1234}) ist dies eine deutliche Reduktion zum Maximalwert von 231 °C (100 % SOC Experiment). Daraus kann abgeleitet werden, dass generell eine Reduktion des Ladezustands die Eigenschaften der Barriere unterstützt und die resultierende Maximaltemperatur abnimmt.

Die im Rahmen der Post Mortem Analyse festgestellten Massenverluste der Experimente M11 und M12 sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Dabei wird ebenfalls deutlich, dass mit abnehmendem SOC auch die Ventingreaktion und somit der Austrag an Aktivmaterial aus der Zelle abnimmt. Der Massenverlust der initiierten Zelle aus Experiment M11 beträgt 21 Gew. % im Vergleich zum Massenverlust von 37 Gew. % des Experiments aus Kapitel 7.2. In Experiment M12 mit 50 % SOC fällt der Massenverlust von Zelle 1 mit 15 Gew. % bezogen auf die Initialmasse der Zelle nochmals deutlich geringer aus. Auch in der visuellen Betrachtung während des thermischen Events ist ein deutlicher Unterschied der Ventingreaktion gegenüber dem Event bei 100 % SOC erkennbar. Anhand des Ventingreaktionsverhaltens lassen sich jedoch nur begrenzt Information über die Energiefreisetzung der Zelle ableiten. Bei einer geringeren Ventingreaktion verbleibt eine größere Restmasse an heißen Partikeln und Aktivmaterial innerhalb der Zelle, welches die Energie über die Zelloberfläche abgibt. Daher kann bei einem erfolgreichen Schutzkonzept zur Ableitung des Ventinggasstromes auch ein stärkeres Zellventing von Vorteil sein.

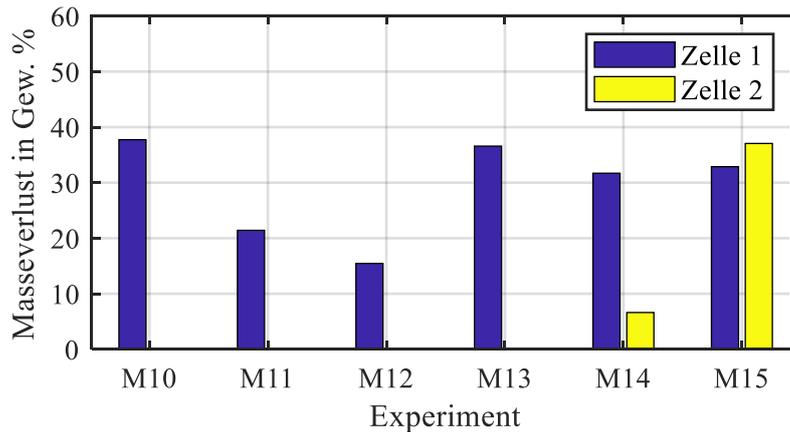


Abbildung 7.4: Masseverluste der einzelnen Zellen nach Analyse der Experimente M10-M15. Die Benennung der Experimente ist in Tabelle 18 ersichtlich.

Zusammenfassend ist zu erwähnen, dass bei hohen Ladezuständen von $> 80\%$ SOC identische Temperaturmaxima im Vergleich zum Experiment mit Ladezustand von 100% SOC resultieren. Der aus dem Experiment resultierende Unterschied zwischen 80% SOC und 100% SOC wird lediglich bei der Maximaltemperatur der Zelle an der Nagelstelle ersichtlich. Erst bei weiterer Reduktion des Ladezustands nimmt auch die Temperatureinwirkung auf die Barriere ab, was deutlich am Experiment M12 gezeigt werden konnte.

7.4 Einfluss der Alterung

In Abbildung 7.5 sind zwei Experimente mit zyklisch gealterten Zellen dargestellt. Abbildung 7.5a zeigt die Temperaturverläufe des Experiments M13, bei dem gealterte Zellen mit jeweils 500 1C/1C Vollladezyklen im Modulsetup eingebaut wurden. Abbildung 7.5b zeigt analog dazu die Ergebnisse mit ebenfalls gealterten Zellen mit jeweils 800 1C/1C Vollladezyklen. Dabei wird deutlich, dass die Temperaturverläufe an Vorder- und Rückseite von Zelle 1 (Abbildung 7.5a, rote und blaue Kennlinien) bis auf geringfügige Differenzen einen ähnlichen Verlauf und identische Maximalwerte zeigen. Der Temperaturverlauf der Vorderseite von Zelle 2 (Abbildung 7.5a, gelbe Kennlinie) zeigt ein geringfügig anderes Anstiegsverhalten bezogen auf den gestrichelten Verlauf der hinterlegten Vergleichsmessung. Der aus den vier Sensoren gemittelte Maximalwert des Experiments M13 und der Vergleichsmessung aus Kapitel 7.2 zeigen jedoch beide einen identischen Wert von ca. $232\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dieser liegt theoretisch über der kritischen TR-Starttemperatur, jedoch beträgt die Temperatur der Zellrückseite zu diesem Zeitpunkt lediglich $99\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aufgrund des Temperaturgradienten innerhalb der Zelle kann angenommen werden, dass die zellinterne Temperatur noch unterhalb der kritischen Zelltemperatur liegt. Der Massenverlust von Zelle 1 (Abbildung 7.4, M13) mit einem Wert von $36,6\text{ Gew. \%}$ liegt in einem identischen Bereich zum Vergleichsexperiment. In Abbildung 7.5b wird ersichtlich, dass die Temperatur der Nagelposition (T_{56}) deutlich über dem Temperaturverlauf der Vergleichsmessung liegt. Zur Erklärung kann der Massenverlust in Abbildung 7.4, M14 betrachtet werden.

Wie bereits im vorherigen Experiment und in Kapitel 3.3 diskutiert, ist die Ventingreaktion für einen Teil des Energieaustrags aus der Zelle heraus verantwortlich. Ist der resultierende Massenverlust geringer, kann angenommen werden, dass ein größerer Anteil an thermischer Energie über die Zelloberfläche abgegeben wird. Dadurch ist das höhere Temperaturmaximum an der Vorderseite der Zelle erklärbar, da der Temperaturanstieg und das Erreichen des Maximums zeitgleich zur andauernden Ventingreaktion erreicht wird. Aufgrund des höheren Temperaturniveaus ist auch der Übertrag an thermischer Energie in Richtung Zelle 2 größer, was einen höheren Temperaturanstieg (Abbildung 7.5b, gelbe Kennlinie) im Vergleich zum hinterlegten, gestrichelten Verlauf zur Folge hat. Aufgrund der höheren resultieren Temperatur in Verbindung mit der Einwirkdauer öffnet die Zelle in diesem Fall aufgrund des internen Druckanstiegs, welcher auf die Verdampfung von Elektrolyt zurückzuführen ist. Jedoch erfolgt im weiteren Verlauf kein thermisches Event der Zelle und es kommt nicht zur thermischen Propagation. Die resultierende Temperatur der Zelle 2 während des Experiments kann als absolutes Maximum deklariert werden, wobei von einer derartigen Ausreizung des Lösungsansatzes abgeraten werden muss. Durch die Einstufung des Ergebnisses anhand der FMEA kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall eine Optimierungsschleife angestrebt werden sollte. Dabei kann beispielsweise die Dicke der Barriere erhöht werden, um ein größeres Sicherheitsfenster zu garantieren.

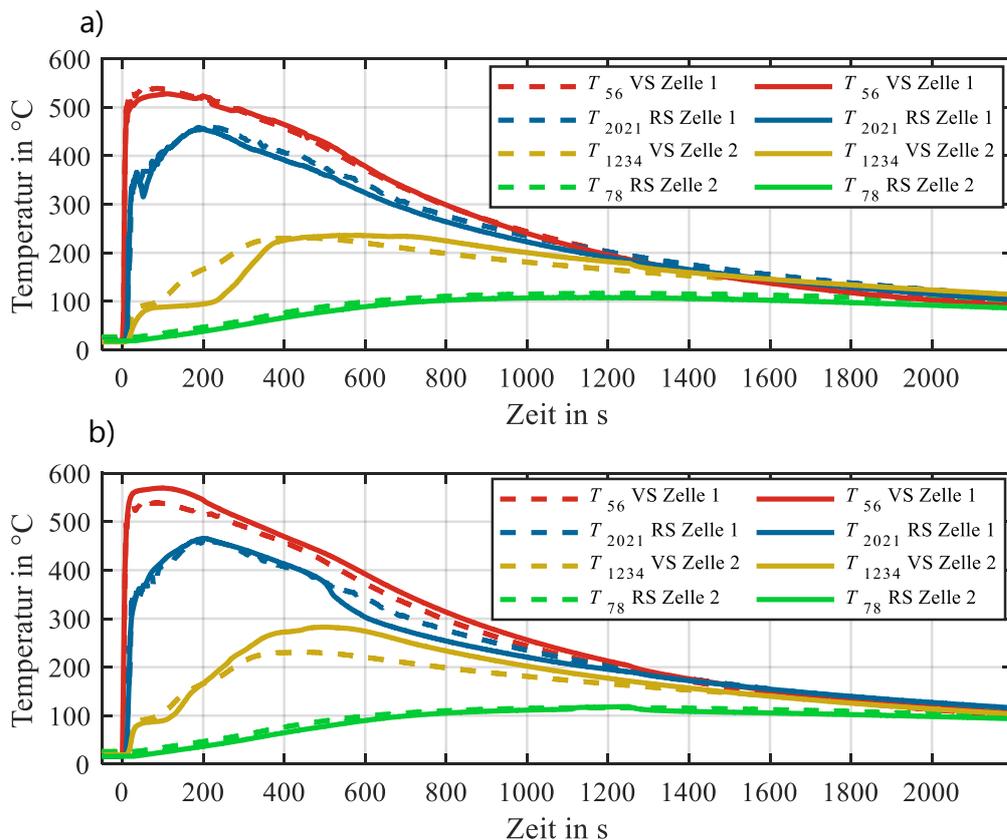


Abbildung 7.5: Abbildung der Temperaturkennlinien während des Experiments M13 / M14 mit zyklisch gealterten Zellen. a) Durchführung des Experiments M13 mit Zellen welche unter 1C/1C Zyklisierung auf 500 Vollladezyklen gealtert wurden. b) Durchführung des Experiments M14 mit Zellen welche unter 1C/1C Zyklisierung auf 800 Vollladezyklen gealtert wurden. Gestrichelt hinterlegt ist in beiden Abbildungen das Vergleichsexperiment M10.

7.5 Einfluss der Temperatur

Im nachfolgenden Experiment wird der Temperatureinfluss auf das Propagationsverhalten mit Hilfe eines vortemperierten Zellmoduls auf 45 °C charakterisiert. Dabei zeigen die in Abbildung 7.6 gestrichelten Messkennlinien analog zu den Experimenten zuvor die Temperaturverläufe des Experiments M10, die vollen Kennlinien das Ergebnis der in diesem Kapitel untersuchten Variation. Bei Betrachtung sind ähnliche Temperaturverläufe in beiden Experimenten nach Initiierung des thermischen Durchgehens an Vorder- und Rückseite von Zelle 1 und identische Maximalwerte ersichtlich. Der gemittelte Temperaturverlauf an der Vorderseite von Zelle 2 zeigt in den ersten 161 s nach Initiierung des thermischen Durchgehens einen ähnlichen Verlauf was auf die endotherm wirkende Reaktion der Barriere zurückzuführen ist. Im Anschluss daran wird ein Temperaturverhalten ersichtlich, welches nicht alleine durch die Vortemperierung des Moduls zurückzuführen ist.

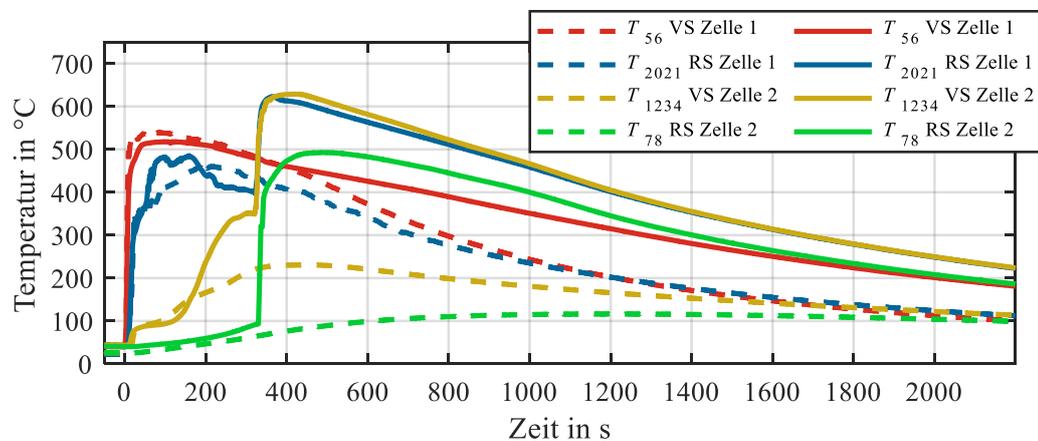


Abbildung 7.6: Abbildung der Temperaturkennlinien während des Experiments M15 mit 1,45 mm Barriere und vortemperierten Zellen auf eine Temperatur von 45 °C im Vergleich zum Initialexperiment M10 bei Raumtemperatur in gestrichelten Linien.

Der starke Anstieg auf eine Temperatur von ca. 350 °C an der Vorderseite der Zelle 2 nach einer Testdauer von 319 s lässt sich nach Betrachtung der Kennlinien wahrscheinlich durch einen thermischen Kurzschluss, resultierend aus einer teilweise strukturellen Zersetzung aufgrund eines Materialfehlers der Barriere, erklären. Die Vermutung des entstandenen direkten Kontaktes der beiden Zellen lässt sich durch den Temperaturvergleich der Kennlinien des Experiments aus Kapitel 3.2.5 erklären. Nach einer Testdauer von 349 s geht die zweite Zelle thermisch durch. Das in den vorherigen Kapiteln zur Bewertung der Ergebnisse herangezogene 5-Minuten-Kriterium konnte zwar erreicht werden jedoch wurde durch die Parameteridentifikation anhand der in Kapitel 7.1 vorgestellten FMEA eine Fehlerquelle identifiziert, wodurch eine Wiederholung des Experiments mit einer optimierten Barriere (Dicke, Füllstoffgehalt) nötig ist, um auch hier das Ziel einer vollständigen Unterdrückung der TP zu erreichen. Die Durchführung des Wiederholungsperiments steht noch aus.

Die Massenverluste der Zellen aus den einzelnen Untersuchungen sind anhand des in Abbildung 7.4 ersichtlichen Balkendiagramms ersichtlich. Dabei zeigen die Ergebnisse der Experimente M10, M13, M14 und M15 (Zelle 1), bei gleichem Ladezustand (100 % SOC) identische Werte von 34-38 Gew. %.

Ähnliche Werte sind aus den Experimenten von Kapitel 6 bekannt. Bei den Experimenten M11 und M12 wird die Reduktion des Ladezustands auf 80 % SOC bzw. 50 % SOC auch beim Masseverlust der Zellen ersichtlich. Eine Reduktion der elektrisch gespeicherten Energie der Zellen korreliert mit dem Reaktionsverhalten beim thermischen Durchgehen, was zum einen durch den geringeren Temperaturanstieg der Zelle (Kapitel 7.3) und durch eine mäßigeren Ventingreaktion sichtbar wird, was folglich zu einem geringeren Massenausstrag aus der Zelle während des thermischen Durchgehens führt. Der Massenverlust von 6 Gew. % der zweiten Zelle in Experiment M14 resultiert aus dem Öffnen der Berst-Membran aufgrund der Überschreitung des maximal zulässigen Zellinnendruckes, welcher auf die Verdampfung von Elektrolytbestandteilen zurückzuführen ist. Der Massenverlust der zweiten Zelle aus Experiment M15 mit 37 Gew. % liegt ebenfalls im Bereich der vorherigen Experimente aus Kapitel 6 und lässt somit auf ein identisches Verhalten während des thermischen Durchgehens schließen.

7.6 Einfluss Modulkonfiguration und Zelldesign

In diesem Kapitel der Arbeit wird der Einfluss der Modulkonfiguration und des Zelldesigns auf die Funktion des Lösungskonzepts diskutiert. Im Rahmen des ersten Experiments wird mit der in Tabelle 3 dargestellten Zelle ein Dreizellmodul mit zusätzlichen zwei weiteren Zelldummies (Abbildung 7.7, rechts und links) aufgebaut. Die Messgrößen und jeweiligen Positionen sind in Tabelle 19 dargestellt. Zur Vergleichbarkeit des Dreizellmoduls zum Zweizellmodul aus Experiment M9 (Kapitel 6.5) wird die gleiche Barriere mit einer Dicke von 1,75 mm verwendet.

Zusammenfassung der Modifikationen des Aufbaus gegenüber des Setups in Kapitel 6.2.1:

- Eine weitere Zelle und zwei Zelldummies (ähnliche Wärmekapazität) zur Erhöhung der thermischen Masse des Systems
- Lasergeschweißte Zellverbinder in serieller Kontaktierung (Material und Form gleich dem Stand der Technik)
- Batteriekühlplatte, appliziert mit Zweikomponenten-Wärmeleitkleber
- 5 mm Spalt zwischen der Kühlplatte und den Spannplatten zur Vermeidung der thermischen Kopplung
- Änderung der Nagelrichtung zur Untersuchung der symmetrischen Wärmeausbreitung (Initiierung des thermischen Durchgehens bei Zelle 2)

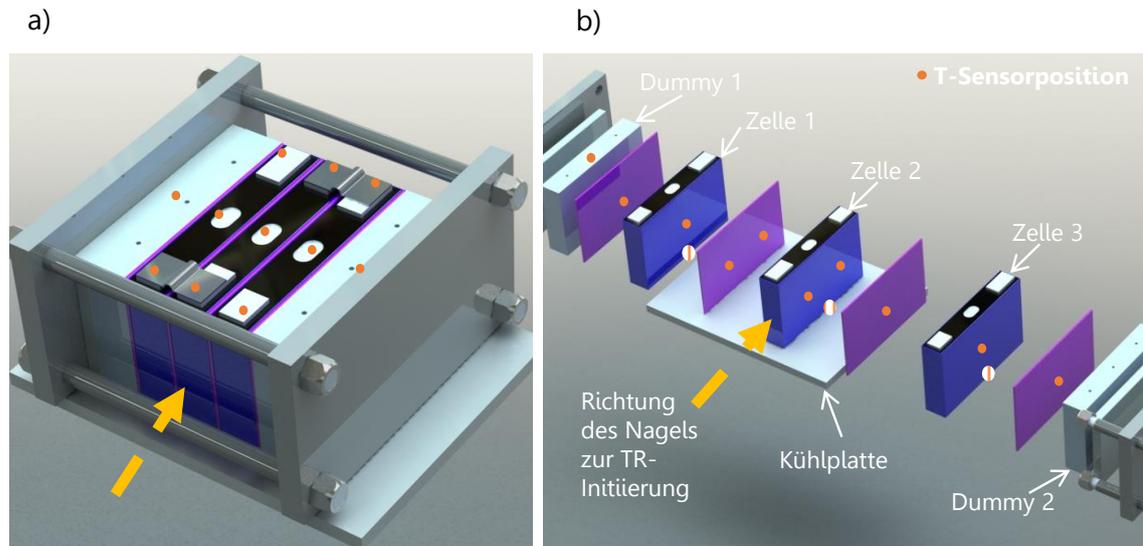


Abbildung 7.7: Dreizellmodul inklusive Zellverbinder seriell kontaktiert, Kühlplatte und zwei Zeldummies zur Abbildung weiterer Wärmekapazität an den Außenseiten der Zellen. a) Vollständige Abbildung. b) Detaillierte Ansicht zur Abbildung der Temperatursensorpositionen.

Tabelle 19: Position und Benennung aller Sensoren im Experiment.

Messgröße	Anordnung	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3	D1	D2
Spannung	Terminal minus / plus	U_1	U_2	U_3		
Temperatur	Vorderseite	T_8	T_1, T_2	T_5	T_{12}	T_9
Temperatur	Rückseite	T_6	T_3, T_4	T_7	T_{10}	T_{11}
Temperatur	Zellboden	T_{16}	T_{15}	T_{14}	T_{17}	T_{13}
Temperatur	Berst-Membran	-	T_{24}	-	-	-
Temperatur	Terminal plus	T_{23}	T_{20}	T_{19}		
Temperatur	Terminal minus	T_{22}	T_{21}	T_{18}		

In Abbildung 7.8 sind die Temperaturverläufe des Experiments M16 dargestellt. Abbildung 7.8a zeigt dabei die Temperaturentwicklung aus Sicht der Nagelposition zur rechten und linken Seite des Moduls. Die Richtung des Nagels und die Auftreffposition auf die Zelle zur Initiierung des thermischen Durchgehens hat sich in dieser Konfiguration im Vergleich zur Initiierung in Kapitel 6 geändert, was jedoch als vernachlässigbar angesehen werden kann, da die Methode nur zum Zweck des Auslösens eines thermischen Events dient. Nach Betrachtung der Temperaturkurven in Abbildung 7.8a wird eine homogene Temperaturverteilung auf beiden Seiten ausgehend von der mittleren Zelle (Zelle 2) deutlich. Die Temperaturverläufe auf der Rückseite der Barriere (Abbildung 7.8, T_5 Zelle 3, T_6 Zelle 1) zeigen einen symmetrischen Anstieg der Temperatur. In Abbildung 7.8b sind auch hier die Temperaturverläufe des Experiments aus Kapitel 6.5 (Zweizellmodul) zum Vergleich der jeweiligen Temperaturposition in gestrichelten Kennlinien hinterlegt.

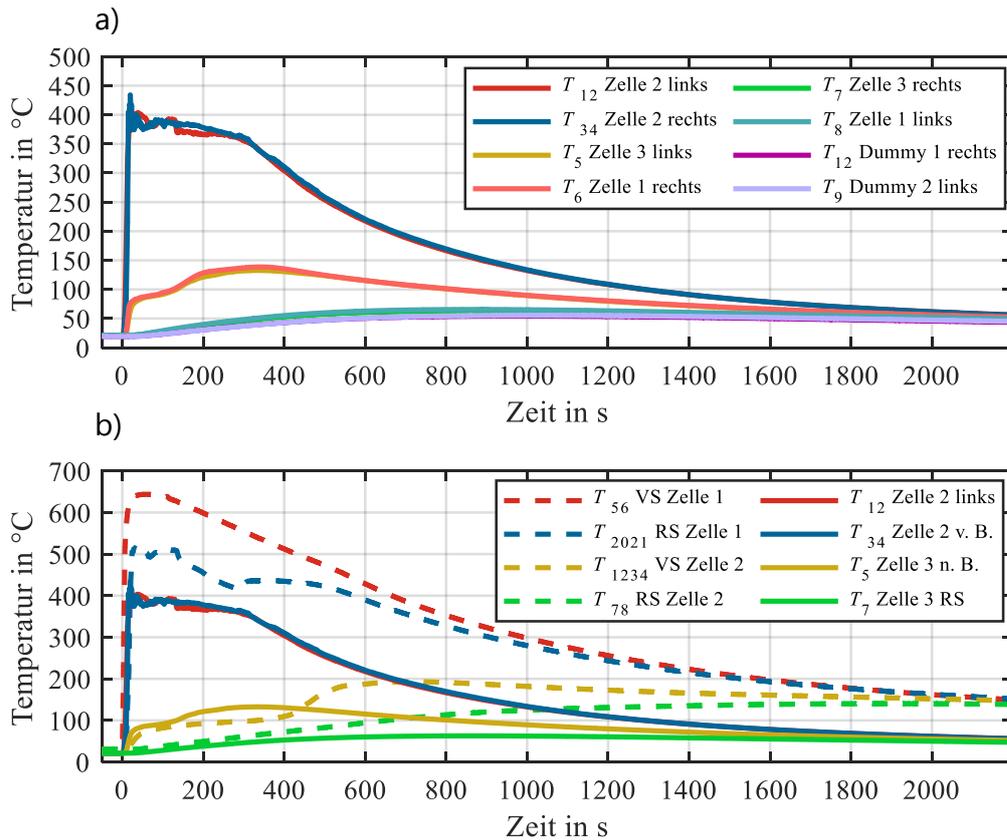


Abbildung 7.8: Temperaturverläufe des Experiments M16 in geänderter Modulkonfiguration.

a) Temperaturverteilung rechts und links der Zelle zwei aus Sicht der Nagelrichtung. b) Vergleich der Temperaturmessstellen (durchgezogenen Linien) im Vergleich zum Zweizelltest M9 mit hinterlegten gestrichelten Kennlinien der gleichen Messpositionen.

Anmerkung:

Aufgrund der Homogenität und zur Übersichtlichkeit wird in der nachfolgenden Diskussion nur die Temperaturverteilung in eine Richtung betrachtet.

Die Maximalwerte auf der linken bzw. rechten Seite von Zelle 2 sind im Vergleich zu den Maximalwerten aus dem Temperaturverlauf des Zweizellmoduls in 6.5 (alternativ gestrichelter Verlauf, Abbildung 7.8b) um ca. 165 °C geringer. Dies lässt sich durch die höhere Wärmekapazität des Systems erklären, welche durch die Kühlplatte, die drei weiteren Zellen bzw. Zelldummies und die Möglichkeit der Ausbreitung der thermischen Energie in beide Richtungen entsteht. Dadurch fällt auch die Maximaltemperatur der benachbarten Zellen mit 133 °C (Abbildung 7.8b, gelbe Kennlinie) im Vergleich zum Zweizellexperiment mit 193 °C (Abbildung 7.8b, gestrichelte gelbe Kennlinie) deutlich geringer aus. Der schnellere Anstieg kann durch die leicht geänderte Messposition an der Zelloberfläche erklärt werden. In den Experimenten im Zweizellmodul erfolgte die messtechnische Erfassung der Temperatur an vier Positionen im Abstand von 35 mm zum Zentrum (Abbildung 6.1, Zelle 2) aus welchen in der Auswertung ein Mittelwert gebildet wurde. Im Dreizellmodul wird die Temperatur der Nachbarzelle an nur einer Stelle erfasst. Erfahrungsgemäß ist in der Mitte der Zelle die Wärmeübertragung

aufgrund des Bauchungsverhaltens der Zelle am kritischsten. Jedoch ist die Temperatur weit unterhalb des kritischen Bereichs der TR-Starttemperatur von 209 °C. Der Rückgang der Temperatur beginnt bereits nach 333 s nach Beginn des TR der Zelle im Vergleich zum Start des Temperaturrückgangs im Zweizellmodul, welcher erst nach 795 s einsetzt. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass der Temperaturanstieg auf der Rückseite von Zelle 3 (Abbildung 7.8, T_8) sowie auf der Vorder- und Rückseite des Zelldummies (Abbildung 7.8, T_9 und T_{12}) nahezu im gleichen Bereich liegen. Mit einer maximalen Temperatur von 66 °C auf der Rückseite der Zelle 2 liegt die Temperatur weit unterhalb der endotherm wirkenden Reaktion. Die Temperaturdifferenz zum Zelldummy hinter der Barriere (55 °C) resultiert dabei aufgrund der Speisung der Wärmekapazität von Barriere und Dummy. Daraus lässt sich schließen, dass die unterschiedlichen Wärmepfade und die höhere Wärmekapazität für die Verteilung der Wärmeenergie von Vorteil sind und somit die Schutzwirkung der Barriere durch den Abtransport an thermischer Energie unterstützen. Das Zweizellmodul als Testmethode für die Barrieren kann somit als eine Art Worst Case Szenario aufgrund des fehlenden Energieabtransports angenommen werden.

In Abbildung 7.9 ist das Modul nach dem Experiment abgebildet. Abbildung 7.9a zeigt das Modul nach dem Initiieren des thermischen Events mit dem Nagel der zweiten Zelle. Dabei wird ersichtlich, dass nur die Berst-Membran der mittleren Zelle geöffnet hat und die Berst-Membran der Nachbarzellen inklusive der Zellisolierung (Abbildung 7.9a, blaue Bereiche) intakt sind. Dies bestätigt den moderaten Temperaturverlauf an den Nachbarzellen während des thermischen Events. In Abbildung 7.9b ist die Seitenansicht der Barriere zwischen Zelldummy und Zelle 3 nach Zerlegung des Moduls dargestellt. Dabei wird die intakte Hülle der Barriere ersichtlich. Durch die Bestimmung der Masse, welche keine Abweichung zur Initialmasse zeigt, kann bestätigt werden, dass an dieser Position im Modul keine Energieaufnahme durch die endotherm wirkende Reaktion der Barriere stattgefunden hat. Dies bestätigt die Diskussion im Rahmen der Evaluation der Temperaturmesswerte. In Abbildung 7.9b sind an der Bodenseite der Kühlplatte die Kleberreste des Zweikomponenten-Wärmeleitklebers nach Demontage des Zelldummies (am Boden, in hellblau) zu sehen. Die detailliere Bestimmung der Zellmassen ist in diesem Experiment aufgrund der geschweißten Zellverbinder an den Zellen nicht möglich.

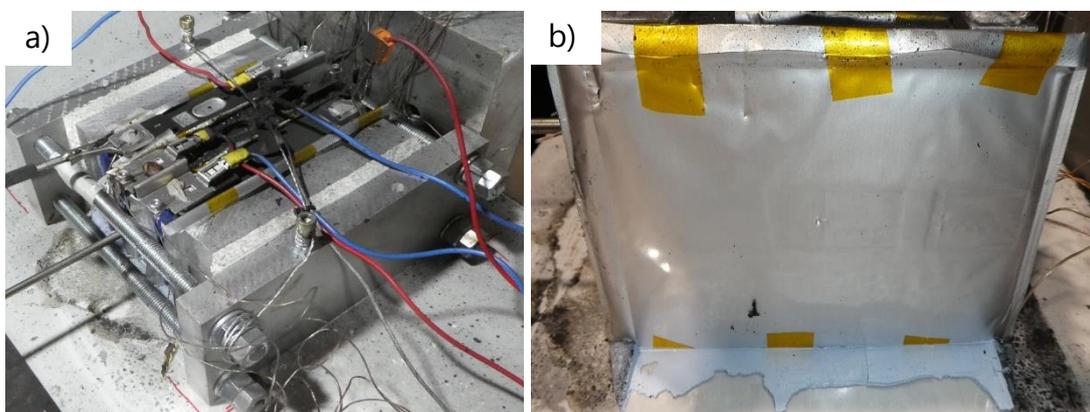


Abbildung 7.9: Darstellung des Moduls nach Durchführung des Experiments M16. a) Komplettes Modul nach Nagelpenetration. b) Barriere zwischen Zelldummy und Zelle 3 nach Zerlegung.

Im weiteren Verlauf des Kapitels wird das Lösungskonzept bei Variation des Zellformats untersucht. Als Versuchsträger wird ein Fünfelementmodul mit der in Tabelle 20 dargestellten Pouch-Zelle aufgebaut. Das experimentelle Setup und die Temperatursensorpositionen sind in Abbildung 7.10 und Tabelle 21 ersichtlich. Im Rahmen dieser Variation werden zwei Experimente durchgeführt. Im ersten Experiment M17 werden Barrieren aus Kapitel 7.2 mit einer Dicke von 1,45 mm vollflächig zwischen jede Zelle eingebracht. In einem weiteren Experiment M18 werden Barrieren mit einer reduzierten Dicke von 1,15 mm vollflächig verwendet. Die Gewichte der Barrieren belaufen sich auf 53,6 g bei einer Dicke von 1,45 mm (M17) und 42,9 g bei einer Dicke von 1,15 mm (M18), was einer Reaktionsenthalpie von 75,4 kJ (1,45 mm) bzw. 55,8 kJ (1,15 mm) entspricht.

Tabelle 20: Zellparameter der verwendeten Zelle im Rahmen der Variation des Zelldesign.

Eigenschaften	Spezifikation
Geometrie	358 mm · 99 mm · 11,4 mm
Spannungsfenster	2,8 V - 4,2 V
Gewicht	890 g
Kapazität	62 Ah
Nominelle Gravimetrische Energiedichte	253 Wh kg ⁻¹
Nominelle Volumetrische Energiedichte	621 Wh l ⁻¹
Kathode	NMC-622
Anode	Graphit
Interne Sicherheitsmechanismen	-

Beim Aufbau und bei der Durchführung des Experiments wird auf die elektrische Verschaltung der Zellen untereinander verzichtet. Begründet werden kann dies durch den vernachlässigbar geringen Wärmeaus- bzw. Wärmeeintrag bei Pouch-Zellen über die Zellfahnen, was in Untersuchungen im Rahmen einer Studienarbeit am Institut gezeigt werden konnte [103]. Nach Fertigung des Zellstapels wird dieser in die isolierte Spannvorrichtung (Abbildung 7.10) eingesetzt und verspannt. Im Anschluss erfolgt analog zu Experiment M16 die Applikation einer Traktionsbatteriekühlplatte mittels Zweikomponenten-Wärmeleitkleber. Dabei wird erneut darauf geachtet, dass die Spannplatten nicht in direktem Kontakt zur Kühlplatte stehen, um die thermische Kopplung beider Komponenten zu vermeiden. Die Nagelpenetration erfolgt in den gezeigten Experimenten in die Randzelle (Zelle 1), um auch bei diesem Setup ebenfalls das Worst Case Szenario aufgrund des thermischen Durchgehens einer Randzelle abzubilden.

Tabelle 21: Position und Benennung aller Sensoren im Experiment.

Messgröße	Anordnung	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3
Spannung	Terminal minus / plus	U_1	U_2	U_3
Temperatur	Rückseite	T_{20}, T_{21}	T_7, T_8	T_{11}, T_{12}
Temperatur	Vorderseite	T_5, T_6	T_1, T_2, T_3, T_4	T_9, T_{10}
Temperatur	Umgebungstemperatur Testbunker		T_{ambient}	

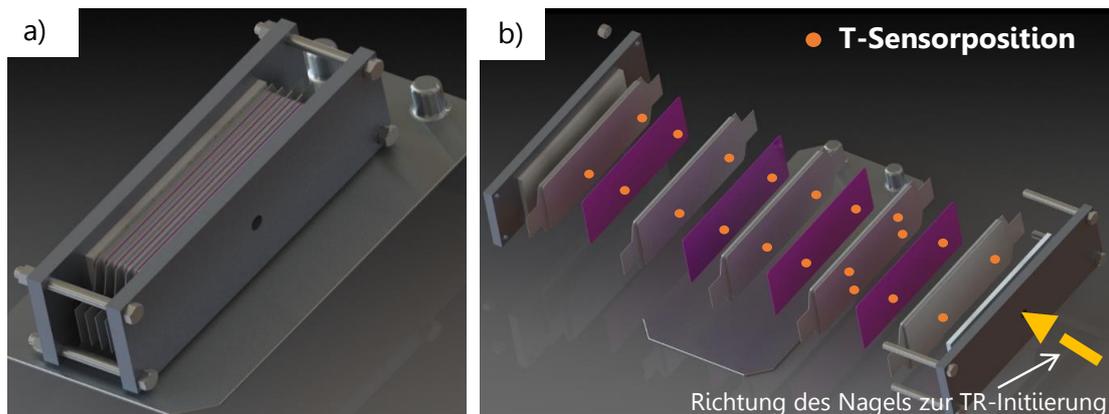


Abbildung 7.10: Fünfczellmodul inklusive Kühlplatte. a) Vollständige Abbildung. b) Detaillierte Ansicht zur Abbildung der Temperatursensorpositionen.

In Abbildung 7.11 sind die Temperaturverläufe der beiden Experimente M17 und M18 dargestellt. Zur Übersichtlichkeit werden die Spannungen und Temperaturverläufe der ersten drei Zellen aus Sicht der Nagelposition dargestellt. Nach Initiierung des thermischen Events in der ersten Zelle steigen die Temperaturen an Vorder- und Rückseite der Zelloberfläche innerhalb der ersten 19 s auf einen Wert von 428 °C (Abbildung 7.11a, blaue und rote Kennlinie), welches zugleich den Maximalwert an den Positionen darstellt. Die Steigung der Temperaturkennlinie ist dabei identisch zu den Steigungen der Kennlinien bei den durchgeführten Experimenten mit prismatischen Zellen (Kapitel 6). Anders als bei den erfolgten Experimenten in Kapitel 6 resultiert bei den Temperaturanstiegen an Vorder- und Rückseite der Pouch-Zellen keine zeitliche Differenz, was auf die Dicke der Zelle zurückzuführen ist. Die Temperatur auf der Vorderseite von Zelle 2 (Abbildung 7.11a, gelbe Kennlinie) steigt moderat auf einen Maximalwert von 98 °C, welcher nach ca. 135 s Testdauer erreicht wird. 500 s nach Beginn des Experiments ist die Steigung der Temperaturkennlinie an der Rückseite von Zelle 2 negativ was auf den Abkühlvorgang zurückzuführen ist.

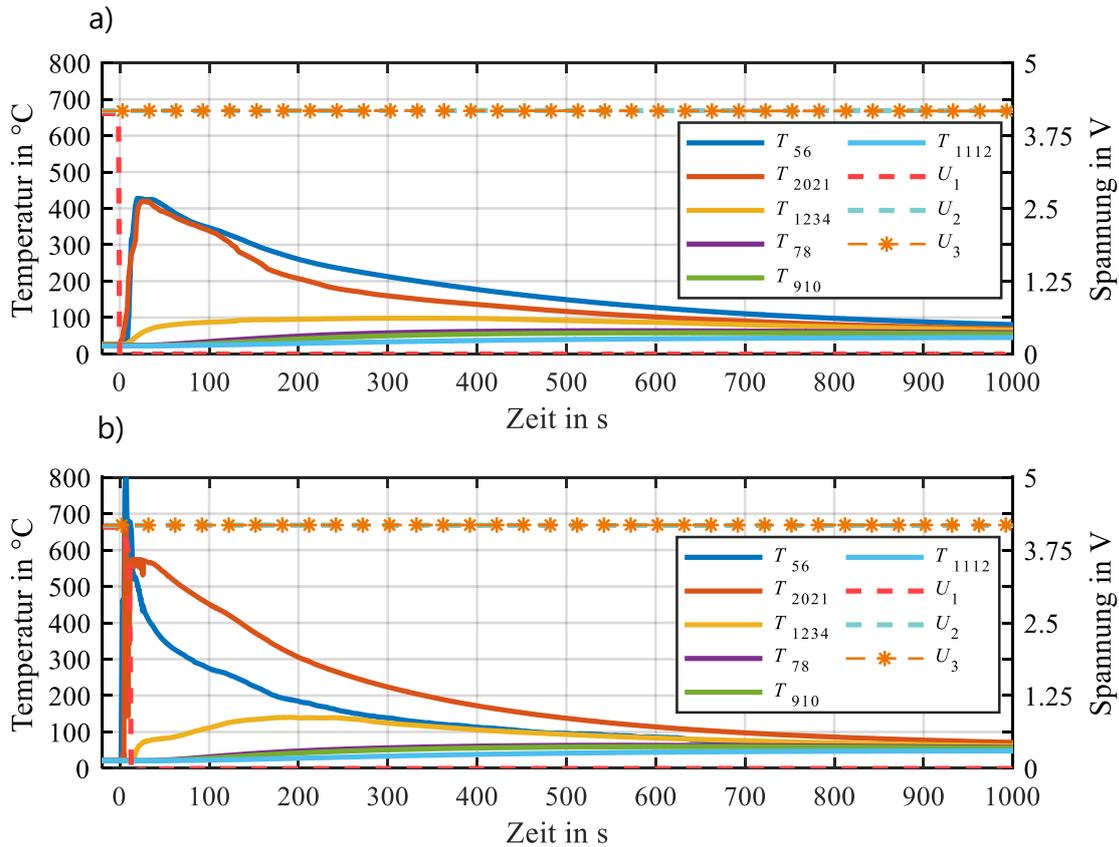


Abbildung 7.11: Temperaturverläufe des Experiments M17 und M18. a) Temperaturverteilung des Experiments M17 bei Verwendung der Barriere mit einer Dicke von 1,45 mm. b) Temperaturverteilung des Experiments M18 bei Verwendung der Barriere mit einer Dicke von 1,15 mm.

Die Maximaltemperatur an der Rückseite der Zelle 2 beträgt lediglich 62 °C. Die Temperaturverläufe der Zelle 3 sind mit 54 °C an der Vorderseite und 37 °C an der Rückseite relativ unbeeinflusst vom thermischen Durchgehen der Zelle am Randbereich des Moduls. In Abbildung 7.12a ist der Aufbau nach Durchführung des Experiments dargestellt. Deutlich sichtbar sind im unteren Bereich der Abbildung die Überreste der Zelle 1. Die vier weiteren Zellen sind nicht beschädigt und die volle Zellspannung ist noch messbar, was auch in Abbildung 7.11a bei den gezeigten Spannungen U₂ und U₃ ersichtlich ist.

Der Masseverlust der Zelle beträgt 56 Gew. % und liegt deutlich über den festgestellten Masseverlusten der prismatischen Zellen. Dies ist aufgrund der nicht definierten Ventingöffnung bei Pouch-Zellen erklärbar. Erfahrungsgemäß öffnet die Zelle an der Siegelnaht in allen Richtungen. Auch bei diesem Experiment konnte ein visuelles Öffnen in alle Richtungen wahrgenommen werden. In Abbildung 7.12b ist die geöffnete Barriere im Rahmen der Post Mortem Analyse gezeigt. Dabei wird deutlich, dass noch hydratisiertes SAP in der Trägermatrix und an der Innenseite der Folie haften. Dies erklärt die Maximaltemperatur von lediglich 100 °C auf der Oberfläche von Zelle zwei. Auf Grund des nicht vollständigen Verbrauchs der Reaktionsenthalpie kann die Dicke der Barriere für Experiment M18 reduziert werden.

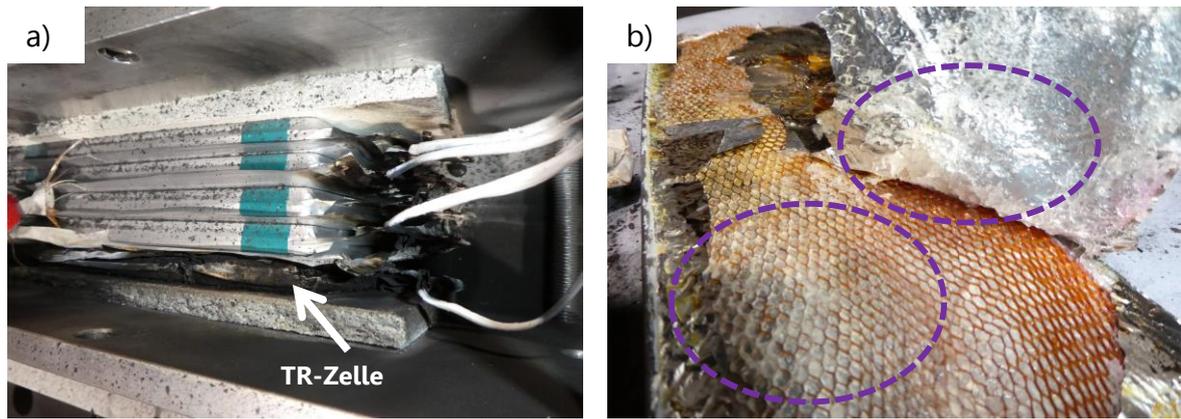


Abbildung 7.12: Zellmodul und Rückstände der Barriere nach Zerlegung des Fünfelementmoduls (M17). a) Zellmodul nach Durchführung des Experiments. b) Post Mortem Analyse der Barriere unter Öffnung der Hüllstruktur.

Die Temperaturverläufe des Experiments M18 mit reduzierter Barrieredicke (1,15 mm) sind in Abbildung 7.11b dargestellt. Dabei wird zu Beginn ein stark verrauschtes Sensorsignal der Temperatur an der Vorder- und Rückseite der Zelle 1 ersichtlich. Die resultierende Maximaltemperatur danach liegt im Bereich von 572 °C und ist somit gut 150 °C höher als in Experiment M17. Die Auswirkungen auf die Temperatursignale können durch die heftige Zellreaktion mit massiver Flammbildung (Abbildung 7.13a) nach Initiierung des thermischen Events erklärt werden. Aufgrund der nicht definierten Ventingrichtung und der Ventingdauer von 20 s unter massiver Flammbildung kann die höhere resultierende Zelltemperatur von Zelle 1 in diesem Fall im Vergleich zu Experiment M17 (Abbildung 7.11a) erklärt werden. Die resultierende Temperatur an der Vorderseite von Zelle 2 ist durch den höheren Eintrag an thermischer Energie und gleichzeitig reduzierter Dicke und Reaktionsenthalpie der Barriere im Vergleich zu Experiment M17 deutlich höher. Mit einer Maximaltemperatur von 135 °C an der Oberfläche der Zelle jedoch noch unterhalb des Bereichs der Separator-Schmelztemperatur. Die Temperatur an der Rückseite der Zelle 2 (Abbildung 7.11b, violette Kennlinie) zeigt einen identischen Verlauf zu Experiment M17 und beträgt mit einer resultierenden Maximaltemperatur von 62 °C knapp die Hälfte der Temperatur an der Vorderseite von Zelle 2. Der Temperaturverlauf von Zelle 3 ist identisch zum Verlauf der Zelle 3 im vorherigen Experiment. Der Massenverlust von Zelle 1 beträgt 60 Gew. % und ist bezogen auf die Initialmasse nochmals um 5 % höher im Vergleich zum Massenverlust des vorherigen Pouch-Zellexperiments, was durch das längere und reaktivere Venting erklärt werden kann. Jedoch konnte auch in diesem Experiment nachweislich gezeigt werden, dass der Lösungsansatz bei nochmaliger Reduktion der Barrieredicke eine vollständige Unterdrückung der thermischen Propagation erreicht.

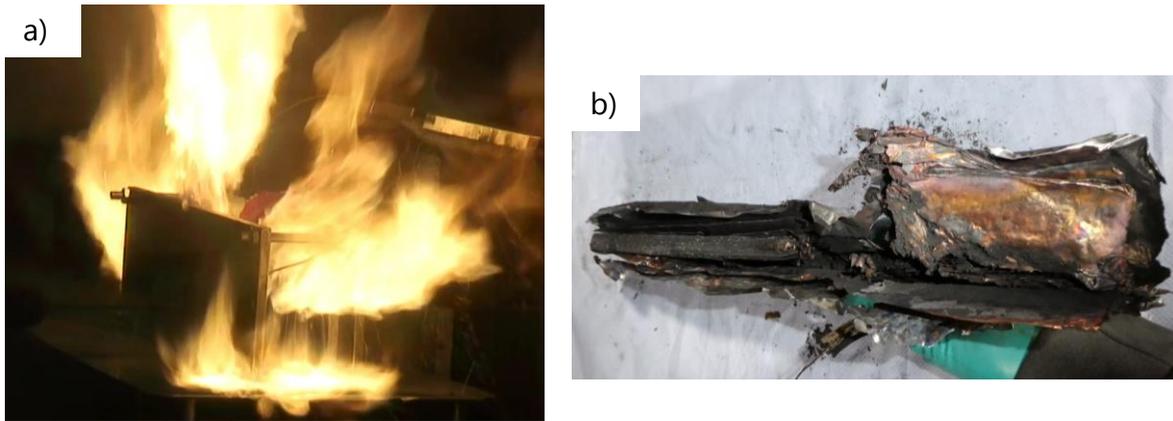


Abbildung 7.13: Videobildauschnitt des Experiments M18 und Rückstände der thermisch durchgegangenen Zelle. a) Video-Screenshot der Zelle während des Zellventings mit massiver Ventingreaktion unter Flambbildung. b) Überreste der Zelle nach Zerlegung des Moduls.

7.7 Zusammenfassende Bewertung

Anhand der durchgeführten Fehlermöglichkeits- und einflussanalyse kann die gestellte Forschungsfrage der möglichen Einflussfaktoren auf das Propagationsverhalten evaluiert werden. Die identifizierten Faktoren sind nacheinander in jeweils separaten Untersuchungen (Abbildung 7.2, Abbildung 7.3, Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6) dargestellt. Das in Kapitel 7.2 durchgeführte Experiment zur Reduktion der Barrieredicke verdeutlicht eine effektive Funktion der Barriere auch in der reduzierten, verwendeten Dicke von 1,45 mm. Eine Maximaltemperatur von 229 °C auf der Zelloberfläche von Zelle 2 liegt zwar über der TR-Starttemperatur von 209 °C (Kapitel 3.2.4), jedoch reicht die Einwirkdauer nicht aus, um im Inneren der Zelle das Temperaturniveau zu erreichen, welches gleich oder größer dem Niveau der TR-Starttemperatur entspricht. Aufgrund des Temperaturverlaufs mit Überschreitung der TR-Starttemperatur an der Zelloberfläche erfolgt jedoch keine weitere Optimierung der Barriere im Hinblick auf eine Reduktion der Dicke und des Hydrogel-Anteils. Mit der Annahme, dass die Barriere mit einer Dicke von 1,45 mm das Optimum in diesem Fall darstellt, werden alle weiteren Einflussfaktoren unter Verwendung dieser Barriereeigenschaften charakterisiert.

Der Einfluss des Ladezustands beim thermischen Durchgehen wie in Kapitel 7.3 gezeigt, erfordert keine zusätzlichen Maßnahmen bzw. stellt kein erhöhtes Propagationsrisiko dar. Die in Abbildung 7.3 dargestellten Temperaturkennlinien der Experimente mit 80 % SOC bzw. 50 % SOC zeigen jeweils niedrigere Temperaturwerte im Vergleich zum 100 % SOC Experiment. Das geringere Reaktionsverhalten der Zellen in den beiden Experimenten lässt sich ebenfalls bei der Betrachtung der Masseverluste von M11 und M12 (Abbildung 7.4) erkennen, welche mit 21 Gew. % und 15 Gew. % deutlich niedriger im Vergleich zum 100 % SOC Experiment mit einem Masseverlust 37 Gew. % ausfallen.

Die Evaluation von zyklischer Alterung auf das Propagationsverhalten der Zellen aus Kapitel 7.4 wird anhand der Temperaturkennlinien (Abbildung 7.5) dargestellt. Eine deutliche Veränderung der Temperaturverläufe und des Propagationsverhaltens aufgrund veränderter Eigenschaften der gealterten

Zellen kann nicht eindeutig identifiziert werden. In Experiment M14 resultieren einerseits höhere Maximalwerte im Temperaturverlauf von Zelle 1 jedoch zeigt Zelle 2 ein ähnliches Verhalten analog zu den Untersuchungen zuvor. Die Differenzen der Temperaturkennlinien an Zelle 1 können (in Kapitel 7.4 detailliert beschrieben) anhand von unterschiedlichen Ventingreaktion erklärt werden. Aufgrund des Temperaturniveaus und der Einwirkdauer öffnet nach Überschreitung des maximal zulässigen Zellinnendrucks (Druckanstieg durch die Verdampfung von Elektrolytbestandteilen) die Berst-Membran der Zelle 2. Gleiches Verhalten kann jedoch auch bei Experimenten zuvor mit vergleichsweise identischen Temperaturverläufen festgestellt werden. Daraus ergibt sich die Feststellung, dass bei zyklisch gealterten Zellen (unter Verwendung dieses Zelltyps) kein signifikant höheres Propagationsrisiko besteht.

Die Erkenntnisse zur Untersuchung der erweiterten Modulkonfiguration und des Zelldesigns aus Kapitel 7.6 zeigt in beiden Fällen geringere Maximaltemperaturen der benachbarten Zellen im Vergleich zum Zweizellmodul. Dies kann auf eine höhere thermische Kapazität aufgrund der weiteren Zellen, Zelldummies und der Verwendung einer Batteriekühlplatte, welche im Versuchsaufbau mit Zweikomponenten-Wärmeleitkleber an die Zellen appliziert wurde, zurückgeführt werden. Folglich lässt sich feststellen, dass sich zusätzliche Komponenten im Modul positiv auf das Temperaturverhalten auswirken. Auch die zusätzlich applizierte serielle Zellkontaktierung mittels Zellverbinder konnte keinen signifikant höheren Wärmeeintrag in Richtung der Nachbarzellen erzeugen. Aufgrund der Erkenntnisse kann die experimentelle Untersuchung im Zweizellmodul als Worst Case Szenario (wie in Kapitel 7.6 erwähnt) und dadurch als nützliche Untersuchungskonfiguration angesehen werden.

Aufgrund einer erfolgten TP bei Evaluation des Moduls M15 und dem Öffnen der Berst-Membran in Modul M14, wird anhand FMEA-Protokoll eine Modifikation (Dicke und Hydrogel-Anteil) der Barriere angestrebt. Zusammengefasst kann die Fragestellung, inwieweit sich die untersuchten Einflussfaktoren auf das Propagationsverhalten auswirken, beantwortet werden. Aufgrund der Komplexität empfiehlt sich die Anwendung der hier aufgezeigten Vorgehensweise mittels FMEA und testbasierter Evaluation der Variationsparameter zur Auslegung von kundenspezifischen Barriereanforderungen.

8 Modellierung des Propagationsverhaltens

Das letzte Kapitel der Arbeit beschäftigt sich mit der Fragestellung, anhand welcher Parameter ein Ersatzschaltbildmodell der Barriere beschrieben werden kann. Der Ansatz zur Modellierung erfolgt dabei analog zur in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Vorgehensweise der thermischen Modellierung auf Basis eines elektrischen Ersatzschaltbildes aus konzentrierten Elementen. Der zweite Teil des Kapitels ermittelt die Parameter des Propagationsverhaltens durch die Anwendung einer Matlab Simulink Modellvorstellung. Beides wurde im Rahmen dieser Arbeit durch die Unterstützung der betreuten Masterarbeiten von X. Liu und F. Menz entwickelt. Ziel dabei ist die Nachbildung bzw. Vorhersage von Parametern, anhand welchen das Propagationsverhalten modellbasiert charakterisiert werden kann.

8.1 Modell der Barriere

8.1.1 Voraussetzungen

Für die modellbasierte Abbildung der jeweiligen Barriereigenschaften werden diese in ein angepasstes Ersatzschaltbildmodell überführt. Die Einteilung der in dieser Arbeit entwickelten Barrieren erfolgt anhand der charakteristischen Eigenschaften analog zu Kapitel 4 in unterschiedliche Funktionsklassen. Die Möglichkeiten der Ersatzschaltbilddarstellung werden im nachfolgenden Kapitel 8.1.2 in Abbildung 8.1 dargestellt.

Anmerkung:

Der Fokus dieser modellbasierten Darstellung liegt nicht in der exakten zeitlichen Nachbildung der Temperaturverläufe der in Kapitel 6 bzw. 7 aufgenommenen Messverläufe. Der Grund hierfür erklärt sich aus der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen, gegebenen Komplexität während des Ablaufs des thermischen Durchgehens einer Zelle, bzw. der thermischen Propagation. Auftretende nicht reproduzierbare Phänomene können zwar einerseits messtechnisch erfasst, jedoch nicht nachmodelliert werden. Das Ziel durch die modellbasierte Abbildung der Barriere ist die Bereitstellung des Temperaturwerts hinter der Barriere, zum gegebenen Zeitwert bei der die Initiierung der thermischen Propagation erfolgt. Bei einer Unterdrückung der TP liegt der Fokus ebenfalls auf dem Temperaturwert hinter der Barriere.

8.1.2 Modellstruktur

Wie in der Einleitung des Kapitels beschrieben, setzt sich das Ersatzschaltbild der jeweiligen Modellstruktur je nach Funktionseigenschaften aus einem oder mehreren konzentrierten Elementen zusammen. Die unterschiedlichen Charakteristiken der Barrieren sind in Kapitel 4.2 beschrieben. Aus diesen Eigenschaften kann das jeweilige Ersatzschaltbild der Barriere abgeleitet werden.

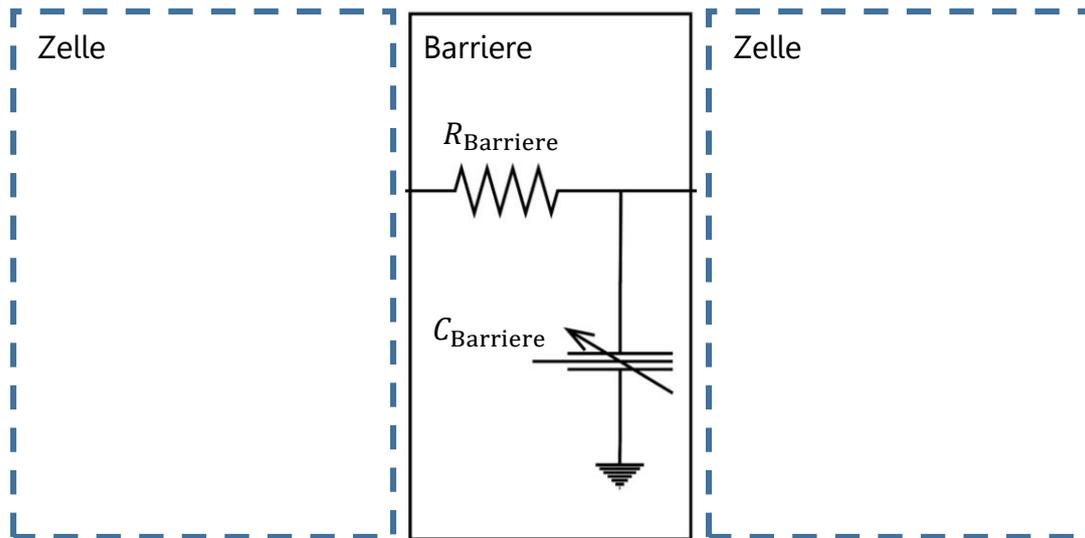


Abbildung 8.1: Ersatzschaltbilddarstellung der Barriere mit konzentrierten Elementen. Bei Barrieren mit endotherm wirkenden Reaktionseigenschaften (Kapitel 4.2, Ansatz III) wird der dargestellte Ansatz angewendet. Die Modelldarstellung einer Barriere mit ausschließlicher thermischer Barrierefunktion ohne endotherme Wirkung (Kapitel 4.2, Ansatz I) besteht hingegen nur aus dem thermischen Widerstand R_{Barriere} .

Bei Verwendung eines Propagationsschutzes mit thermischer Barrierefunktion, (Kapitel 4.2, Ansatz I) kann das Ersatzschaltbild nur mit dem Widerstand R_{Barriere} (Abbildung 8.1, ohne das konzentrierte Element C_{Barriere}) abgebildet werden. Die resultierende Wärmekapazität der Barriere wird aufgrund des vernachlässigbar kleinen Einflusses auf das Gesamtsystem nicht in Betracht gezogen. Der Wert des Widerstandes kann im resultierenden Temperaturbereich als konstant angenommen werden.

Das Ersatzschaltbild der zweiten Funktionsklasse der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Barrieren mit starker endothermer Reaktivität und strukturverstärkenden Additiven (Kapitel 4.2, Ansatz III) ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Dabei setzt sich dieses aus einem Widerstand R_{Barriere} und einer nicht linearen Kapazität C_{Barriere} zusammen. Die Bedingung der Anwendung des nicht linearen konzentrierten Elements wird nachfolgend hergeleitet und lässt sich anhand der endotherm wirkenden Eigenschaften erklären.

Nimmt ein System Energie während des Ablaufs der chemischen Reaktion von außerhalb der Systemgrenzen auf, wird dieses als endotherm bezeichnet [104]. Anhand thermodynamischer Grundlagen lässt sich der Energieinhalt eines Systems über die Enthalpie

$$H = U + pV \quad (8.1)$$

definieren. Dabei beschreibt U die innere Energie, p den Druck und V das Volumen des Systems. Mit Betrachtung der Masse m des jeweiligen Systems lässt sich die spezifische Enthalpie h anhand

$$h = \frac{H}{m} \quad (8.2)$$

darstellen. Mit ΔH kann die Differenz der Enthalpie des End- (H_2) und Ausgangsstoffes (H_1) beschrieben werden. Darauf aufbauend ist die endotherm wirkende Reaktion $\Delta H > 0$ mit

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (8.3)$$

definiert. Weiter kann der resultierende Energieanstieg ΔE des endotherm wirkenden Systems über eine Änderung der Enthalpie

$$\Delta E = \Delta H \quad (8.4)$$

beschrieben werden [105]. Dadurch wird die Definition eines Kapazitätsbegriffs, welcher die endotherm wirkenden Reaktionseigenschaften modellbasiert abbildet, durch

$$C_{\text{th}} = \frac{dE}{dT} \quad (8.5)$$

beschrieben. C_{th} muss als nicht linear und temperaturabhängig angenommen werden, sobald der Gradient nicht konstant ist. Weiterführende Informationen zum Thema und zur detaillierten Herleitung können in der Masterarbeit von F. Menz [92] eingesehen werden.

8.1.3 Parameteridentifikation anhand thermischer Analyse

Die Grundlage für das folgende Kapitel liefern die in Kapitel 5 erfolgten Charakterisierungsergebnisse der in der Arbeit entwickelten Barrieren. Ergebnisse der Parameterbestimmung anhand der thermischen Charakterisierung (Kapitel 5.1.2) und der simultanen thermischen Analyse (Kapitel 5.1.1) werden nun zur Darstellung der konzentrierten Elemente des Barriereersatzschaltbildmodells angepasst.

Zur Modellierung der in Abbildung 8.1 ersichtlichen nicht linearen Wärmekapazität wird das Ergebnis der simultanen thermischen Analyse Δh aus Kapitel 5.3 und Kapitel 5.4 anhand einer Kennlinie über den Temperaturverlauf T dargestellt. Dazu wird anhand der Kennlinien aus Abbildung 5.6 bzw. Abbildung 5.9 und durch

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} \text{DSC}(T) - \text{BL}(T) dT \quad (8.6)$$

als kumulatives numerisches Integral der Schrittweite $dT = 1 \text{ K}$ anhand der Trapezregel bestimmt. Daraus ergibt sich die kumulierte spezifische Reaktionsentropie $\Delta h(T)$ im Integrationsbereich $[T_1; T_2]$ zu

$$\Delta h(T_1 + kdT) = dT \left(\frac{f(T_1 + (k+1)dT) + f(T_1 + kdT)}{2} \right) \quad (8.7)$$

$$f(T) = \text{DSC}(T) - \text{BL}(T) \quad (8.8)$$

$$T_1 + kdT \in [T_1; T_2 - dT], \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

[92], welche von den vier in der Arbeit entwickelten Barrierematerialien in Abbildung 8.2b ersichtlich ist. Dabei werden die Unterschiede der jeweiligen Barrieren im Vergleich nochmals deutlich sichtbar.

Durch die Anwendung der Gleichungen aus Kapitel 8.1.2 kann $\Delta h(T)$ in die geforderte nicht lineare Wärmekapazität $C_{th}(T)$ umgerechnet werden. Dabei zeigen die Kennlinien der Messverläufe aus der DSC-Messung (Abbildung 5.6 bzw. Abbildung 5.9) und $C_{th}(T)$ (Abbildung 8.2a) identische Verläufe.

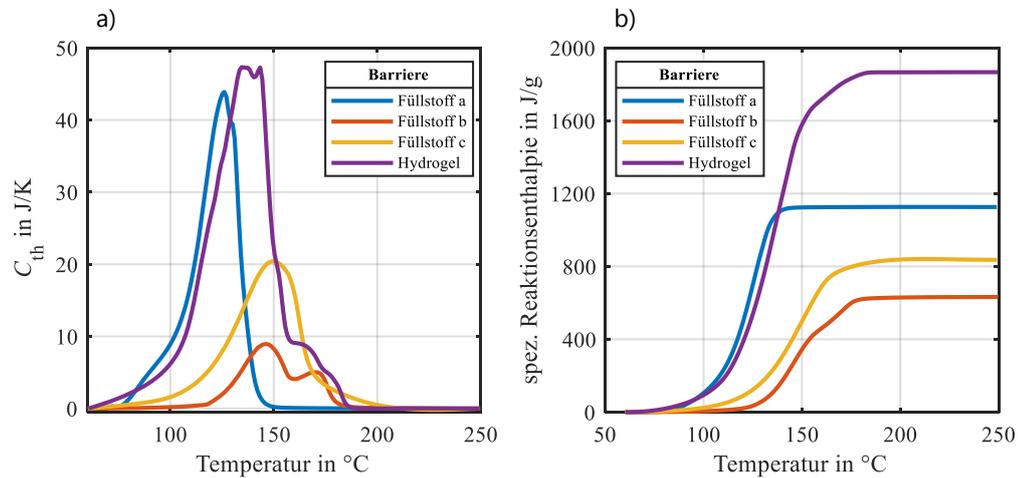


Abbildung 8.2: Darstellung der Ergebnisse: a) Verlauf der Wärmekapazitäten der in der Arbeit entwickelten Barrieren. b) Verlauf der spezifischen Reaktionsenthalpien der in der Arbeit entwickelten Barrieren. Zum übersichtlichen Vergleich sind die Elastomer-Ansätze zusammen mit dem Hydrogel-Ansatz in einer Abbildung dargestellt.

Die Grundlage zur Berechnung des zweiten konzentrierten Elements der Ersatzschaltbilddarstellung R_{Barriere} (Abbildung 8.1) lässt sich aus Parametern der thermischen Charakterisierung (Kapitel 5.1.2) sowie Barrierspezifischen Informationen berechnen. Dabei erfolgt die Kalkulation anhand

$$R_{\text{Barriere}} = \frac{d}{A \cdot \lambda} \quad (8.9)$$

wobei d die Dicke, λ die Wärmeleitfähigkeit (Kapitel 5.1.2) und A die Kontaktfläche (Querschnittsfläche) der Barriere zwischen den beiden Zellen darstellt.

Der errechnete Widerstandswert wird in K W^{-1} dargestellt. Eine Zusammenfassung der kalkulierten Widerstandswerte der in der Arbeit entwickelten Barrieren ist in Tabelle 22 dargestellt. Anhand der erfolgten Kalkulationen sind beide Größen zur Parametrisierung des in Abbildung 8.1 ersichtlichen Ersatzschaltbildmodells der Barriere vorhanden.

Tabelle 22: Darstellung der Widerstände R_{Barriere} der in der Arbeit entwickelten Barrieren vor und nach der Dehydratisierung.

Barriere	R_{Barriere} initial in K W^{-1}	R_{Barriere} nach Dehydratisierung in K W^{-1}
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a	0,320 0,306	0,538 0,521
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff b	0,298 0,289	0,782 0,752
ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c	0,414 0,386	0,649 0,619
Nomex // hydratisiertes SAP	0,290	0,990

8.2 Modellansatz des Zellmoduls

8.2.1 Voraussetzungen

Analog zu den in Kapitel 6 erfolgten Charakterisierungen des Propagationsverhaltens wird im folgenden Kapitel die Struktur des Testaufbaus mit zwei Zellen und einer Barriere anhand des in Abbildung 8.3 ersichtlichen Ersatzschaltbildmodells dargestellt. Ergänzend dazu ist in der Abbildung der Wärmepfad über die elektrische Kontaktierung (Zellverbinder in serieller Verschaltung) modellbasiert umgesetzt. Die Abbildung des Ersatzschaubildes der Zelle wurde auf die wesentlichen, für die Wärmeübertragung relevanten Elemente während des thermischen Durchgehens einer Zelle reduziert. Eine beispielweise zusätzliche Abbildung der durch den Betrieb der Zellen freigesetzte Wärmeentwicklung kann im TR-Fall der Zelle vernachlässigt werden [106]. Auch die Wärmekapazität des Zellverbinders wird aufgrund des vernachlässigbar geringen Gewichts gegenüber dem Gesamtsystem als nicht relevant angenommen.

Die Realisierung des Simulationsmodells erfolgt durch die Darstellung in Matlab Simulink. Dabei können die Materialparameter der Barriere mit Hilfe der in Kapitel 8.1.3 dargestellten Größen je nach Barrierematerial in der Eingabemaske des Modells angepasst werden. Als Eingangsgröße des Modells dient der in Kapitel 3.2.3 kalkulierte Wärmestromverlauf.

Hierfür wird der kalkulierte Wärmestromverlauf, welcher durch die in Kapitel 3.3 beschriebene Annahme der Energiefreisetzung über die Zelloberfläche mit

$$\dot{q}_{\text{TR}} \approx \dot{q}_{\text{th}} \cdot 0,7 \quad (8.10)$$

angenommen. Der Faktor 0,7 entspricht dabei den in Kapitel 3.3 ermittelten und dargestellten 70 % der Energiefreisetzung über die Zelloberfläche bezogen auf die Gesamtenergiefreisetzung (Zellvolumen + Zelloberfläche).

Der Modellansatz wurde in der wissenschaftlichen Abschlussarbeit von F. Menz [92] entwickelt und anhand von Messdaten aus erfolgten experimentellen Untersuchungen validiert. Eine detaillierte Beschreibung des Validierungsprozesses kann in der Ausarbeitung von F. Menz [92] eingesehen werden.

8.2.2 Modellstruktur

In der nachfolgenden Abbildung 8.3 ist die Modellstruktur des Ersatzschaltbildmodells im Zusammenhang zwischen Zelle 1, Barriere und Zelle 2 dargestellt. Das dargestellte Ersatzschaltbildmodell eignet sich, um die Wärmeübertragung vom Inneren der Zelle nach Außen und in Richtung der Barriere abzubilden. Für die Erstellung des Matlab Simulink Modells wird, wie in der Einleitung des Kapitels erwähnt, derselbe Ansatz analog zu Kapitel 3.2.3 angewandt. Auch in diesem Fall wird durch die Erstellung von Knoten- und Maschengleichungen die mathematische Beschreibung des Ersatzschaltbildmodells mit Hilfe eines Gleichungssystems realisiert. Durch weiteres Umformen und Einsetzen der Gleichungen untereinander können die gewünschten Größen dargestellt werden.

Im Detail wird auf die Herleitung und die Umformung der Gleichungen nicht eingegangen. Die detaillierte Ausarbeitung kann ebenfalls in der von F. Menz absolvierten Abschlussarbeit [92] eingesehen werden.

Analog zu den experimentellen Untersuchungen aus den Kapiteln 3.2.4, 3.2.5 und 6 wird zur Simulation des Wärmeübertragungsverhaltens ebenfalls ein thermisches Durchgehen in Zelle 1 mittels des kalkulierten Wärmestroms \dot{q}_{TR} aus Gleichung (8.10) simuliert. Das thermische Durchgehen wird durch das dargestellte Blitzsymbol in Abbildung 8.3 in Zelle 1 angedeutet. Analog zu den experimentellen Untersuchungen aus Kapitel 6 liegt der Fokus auf dem Temperaturverlauf direkt hinter der Barriere (Abbildung 8.3, T_{1234}), was gleichzeitig die Oberfläche der Nachbarzelle (Zelle 2) abbildet. Alle weiteren Bezeichnungen der Ersatzschaltbilddarstellung sind in Tabelle 23 beschreiben. Der Vorgang zur Bestimmung der Werte der abgebildeten konzentrieren Elemente der Zellersatzschaltbilddarstellung wird im nachfolgenden Kapitel 8.2.3 erläutert.

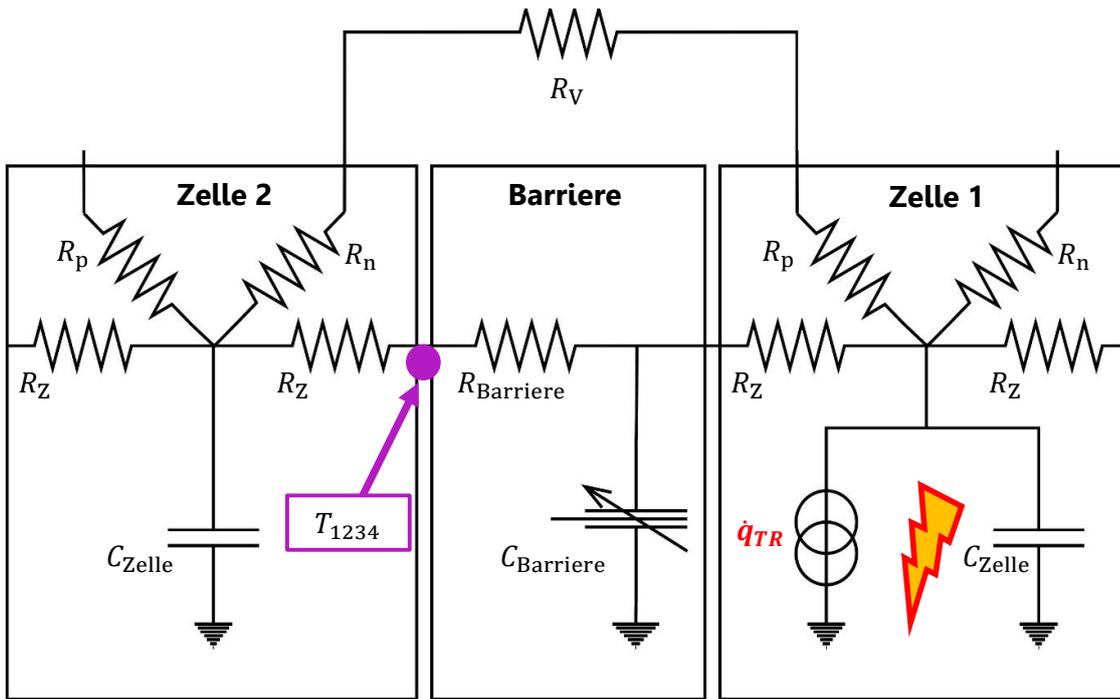


Abbildung 8.3: Ersatzschaltbildmodell der Nachbildung des experimentellen Versuchsaufbaus aus Kapitel 6 in Anlehnung an die erfolgte wissenschaftliche Abschlussarbeit von F. Menz [92]. Zelle 1 (rechts) stellt dabei die thermisch durchgehende Zelle dar. Zusätzlich dazu ist der Wärmepfad über den Zellverbinder, welcher die Zellen in serieller Verschaltung verbindet, abgebildet.

Tabelle 23: Nomenklatur der in Abbildung 8.3 dargestellten Bezeichnungen der konzentrierten Elemente des Ersatzschaltbildes.

Symbol	Beschreibung
Zelle	
\dot{q}_{TR}	Kalkulierte Wärmefreisetzung über die Zellseitenwand beim thermischen Durchgehen der Zelle
C_{Zelle}	Wärmekapazität der Zelle
R_Z	Wärmewiderstand vom Inneren der Zelle 2 zur Oberfläche
R_p	Wärmewiderstand vom Inneren der Zelle 2 zur Kontaktfläche der Kathode
R_n	Wärmewiderstand vom Inneren der Zelle 2 zur Kontaktfläche der Anode
R_V	Wärmewiderstand des Zellverbinders
Barriere	
$R_{Barriere}$	Wärmewiderstand der Barriere
$C_{Barriere}$	Nicht lineare Wärmekapazität des Barrierematerials

8.2.3 Parameteridentifikation aus Thermischer Impedanzspektroskopie

Die Bestimmung der Parameter der in der Tabelle 23 aufgelisteten konzentrierten Elemente (thermische Widerstände und die thermische Kapazität) der Zelle erfolgt nach dem Prinzip der thermischen Impedanzspektroskopie. Das Verfahren wurde durch J. P. Schmidt [107] vorgestellt und dient zur Ermittlung der Reaktionsentropie.

Zur Durchführung und späteren Ergebnisdarstellung ist jedoch der Ansatz der auch in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Methode mit der Erstellung der thermischen Ersatzschaltbilddarstellung Voraussetzung. Das daraus entstehende, in Abbildung 8.4 abgebildete eindimensionale Zellmodell ermöglicht, analog zu Kapitel 8.2.2, die Beschreibung der einzelnen konzentrierten Elemente durch die Darstellung und Umformung von mathematischen Zusammenhängen.

Die vier internen Zellwiderstände ($2 \times R_Z$, R_p und R_n) beschreiben dabei den Wärmefluss im Inneren der Zelle, wobei R_Z jeweils den Wärmefluss in Richtung des Zellgehäuses beschreibt. Mit R_p und R_n kann das Wärmetransferverhalten vom Zellinneren zum positiven und negativen Zellableiter beschrieben werden [62]. Die Darstellung der außenliegenden Widerstände bilden das Verhalten der Anschlussleitungen (R_{KP} und R_{KN}) und die gegebenen Umgebungsbedingungen $R_{Außen}$ ab.

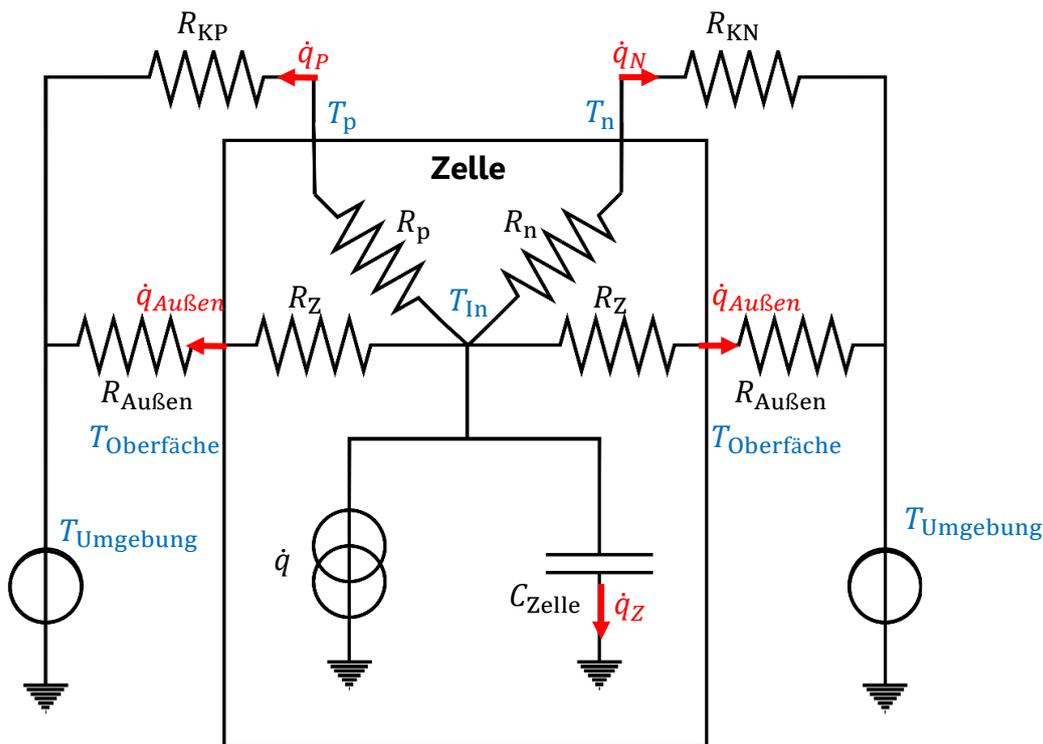


Abbildung 8.4: Thermisches Ersatzschaltbild der zu charakterisierenden Zelle [62, 108].

Durch die Realisierung der messtechnischen Bestimmung der zellaußenliegenden Größen (T_p , T_n , $T_{Oberfläche}$, und $T_{Umgebung}$) kann zudem die zellinterne Temperatur T_{In} durch Umformung der Gleichungen beschrieben werden [92]. Auf die detaillierte Herleitung und Darstellung der Differentialgleichungssysteme und der modellbasierten Abbildung in Matlab wird nicht eingegangen. Diese können in der im Rahmen dieser Arbeit begleiteten, erfolgten Abschlussarbeit von X. Liu [62] eingesehen werden.

Durch die Evaluation des Zellmodells in der Arbeit von X. Liu kann vorausgesetzt werden, dass sich die nachfolgenden Zusammenhänge des Wärmeübertragungsverhaltens durch das gezeigte thermische Ersatzschaltbild modellieren lassen.

Einführung und Beschreibung der Methode zur Durchführung der thermischen Impedanzspektroskopie:

Nachfolgend werden in kompakter Zusammenfassung Grundlagen und die Vorgehensweise zur Durchführung der Messung erläutert. Detaillierte Informationen können den genannten Literaturquellen entnommen werden.

Auf die Zelle wird bei einer konstanten Umgebungstemperatur ein periodisches rechteckiges Stromsignal der Frequenz f_{ETIS} aufgeprägt. Die Wahl einer hohen Stromamplitude erzeugt durch die Wärmeströme $\dot{q}_{\text{irr}}(t)$ und $\dot{q}_{\text{rev}}(t)$ eine messbare Temperaturerhöhung. Der irreversible Wärmestrom

$$\dot{q}_{\text{irr}}(t) = \text{Re} \left(\underline{Z}_{\text{el}}(f) \right) \cdot i^2(t) \quad (8.11)$$

lässt sich durch ein Impedanz-Modell mit den Größen der elektrischen Impedanz $\underline{Z}_{\text{el}}(f)$, der Frequenz f und des Stroms $i(t)$ annähern [106]. Dabei wird deutlich, dass der Strom $i(t)$ quadratisch bei der Berechnung von $\dot{q}_{\text{irr}}(t)$ eingeht. Als Folge dessen besitzt $\dot{q}_{\text{irr}}(t)$ nur positive Werte mit einer Trägerfrequenz von $2 \cdot f_{\text{ETIS}}$ und einem Gleichanteil. Der reversible Wärmestromanteil der Zelle $\dot{q}_{\text{rev}}(t)$ lässt sich anhand der Gleichung

$$\dot{q}_{\text{rev}}(t) = \frac{T(t) \cdot \Delta S}{n \cdot F} i(t) \quad (8.12)$$

mit dem Strom $i(t)$, der Faraday-Konstante F , einer absoluten Zelltemperatur von $T(t)$, n als die Anzahl an ausgetauschten Elementarladungen und der Reaktionsentropie ΔS berechnen [106]. Zwischen $i(t)$ und $\dot{q}_{\text{rev}}(t)$ besteht ein linearer Zusammenhang. Dadurch besitzt $\dot{q}_{\text{rev}}(t)$ die Trägerfrequenz f_{ETIS} und nimmt sowohl positive als auch negative Werte an [92].

Durch die beschriebenen Wärmeströme erhöhen sich die Temperaturen, welche durch zuvor applizierte Thermoelemente gemessen werden. Mittels der Fourier-Transformation, welche die Beschreibung von spektralen Eigenschaften eines zeitkontinuierlichen Signals darstellt, kann das Messsignal $\Delta T_{\text{Oberfläche}}(t)$ vom Zeitbereich in den Frequenzbereich transformiert werden.

Zur Darstellung des Übertragungsverhaltens der Zelle wird die Gleichung

$$\underline{Z}_{\text{th}}(f) = \frac{\underline{\Delta T}(f)}{\underline{\dot{Q}}(f)} = \frac{F \{ \Delta T(t) \} (f)}{F \{ \dot{q}(t) \} (f)}, \quad (8.13)$$

welche im Allgemeinen die thermische Impedanz beschreibt, durch den Wert $\underline{\Delta T}_{\text{Oberfläche}}(f)$ zu

$$\underline{Z}_{\text{th}}(f) = \frac{\underline{\Delta T}_{\text{Oberfläche}}(f)}{\underline{\dot{Q}}(f)} = \frac{\underline{\Delta T}_{\text{Oberfläche}}(f)}{\underline{\dot{Q}}_{\text{irr}}(f) + \underline{\dot{Q}}_{\text{rev}}(f)} \quad (8.14)$$

ersetzt.

In der nun folgenden experimentellen Bestimmung kann die reversible Komponente vernachlässigt werden [92]. Somit lässt sich die Gleichung der thermischen Impedanz zu

$$\underline{Z}_{th}(f) = \frac{\Delta T_{\text{Oberfläche}}(f)}{\dot{Q}_{irr}(f)} \quad (8.15)$$

vereinfachen. Dadurch kann die Gleichung durch die Annäherung im Kleinsignalbereich zu

$$\underline{Z}_{th}(f) = \frac{\Delta T_{\text{Oberfläche}}(f)}{\text{Re} \left(\underline{Z}_{el}(f) \right) \cdot F \{i^2(t)\}(f)} \quad (8.16)$$

verfasst werden, wodurch sich $\underline{Z}_{th}(f)$ aus dem Anregungsstrom $i(t)$ und der elektrischen Impedanz $\underline{Z}_{el}(f)$ bestimmen lässt. Während der Charakterisierung wird nach einer Wartephase (Schematische Darstellung Bereich I, Abbildung 8.5) ein periodisches, rechteckiges Signal (Schematische Darstellung Bereich II, Abbildung 8.5) mit einer Frequenz $f_T = 0,5$ Hz, welche als Trägerfrequenz bezeichnet wird gewählt.

Anhand von Tiefpasseigenschaften wird die Temperaturantwort an der Zelloberfläche nur als Gleichsignal sichtbar [92]. Um einen sinusförmigen Temperaturverlauf an der Zelloberfläche zu erzeugen, wird das Stromsignal mit einer zusätzlichen Sinus-Schwingung f_{mod} (Schematische Darstellung Bereich III, Abbildung 8.5), welche im Bereich zwischen 0,02 mHz und 50 mHz liegt, moduliert. Dadurch entsteht ein sinusförmiges Wärmestromverhalten, welches für die Ermittlung der thermischen Impedanz bei unterschiedlichen Frequenzen (f_{mod}) genutzt wird. Die realen Messverläufe weichen aufgrund des Einschwingverhaltens zu Beginn und bei Änderung der einzelnen Frequenzen f_{mod} ersichtlich ab, was jedoch für die Erklärung nicht von Relevanz ist. Die unterschiedlichen Modulationsfrequenzen f_{mod} können in ein charakteristisches Spektrum überführt werden. Vorausgesetzt werden muss, dass der Wärmestrom zwischen Bereich II und III (Abbildung 8.5) im Mittel konstant sein muss und daher die Amplitude in Bereich III um den Faktor $\sqrt{2}$ erhöht wird [92]. Unter der Annahme, dass die thermische Impedanz

$$\underline{Z}_{th}(f) \neq f(SOC) \quad (8.17)$$

muss diese nur bei einem Ladezustand ermittelt werden, was auf annähernd konstant bleibende Material- und Geometrieparameter zurückzuführen ist [106]. Das Verfahren kann auch zur Bestimmung von ΔT_p und ΔT_n eingesetzt werden. Zur Kalkulation von $\underline{Z}_{th}(f)$ ist die Bestimmung der elektrischen Impedanz $\underline{Z}_{el}(f)$ von Voraussetzung. Diese kann durch den Anregungsstrom $i(t)$ und der Spannung $u(t)$ im Bereich II (Abbildung 8.5) für die Frequenz f_T berechnet werden. Dafür werden zuerst beide Signale in den Frequenzbereich transformiert und anschließend bei f_T ausgewertet. Dadurch ergibt sich

$$\underline{Z}_{el}(f) = \frac{U(f_T)}{I(f_T)} \quad (8.18)$$

[92]. Anhand der thermischen Impedanz und des in Abbildung 8.4 dargestellten Ersatzschaltbildmodells erfolgt nun die Bestimmung der Wärmewiderstände und der Wärmekapazität der Zelle.

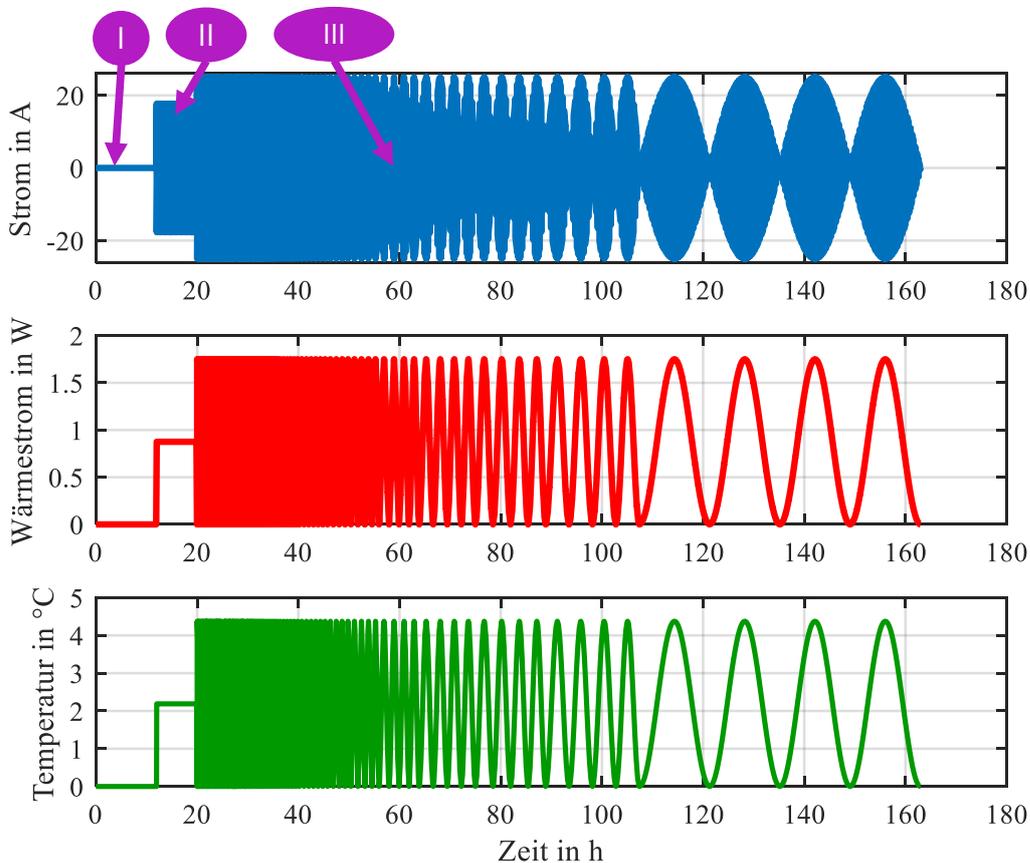


Abbildung 8.5: Schematische Darstellung der thermischen Impedanzspektroskopie. I) Einschwingphase. II) Phase mit periodischem Rechtecksignal. III) Phase mit frequenzmoduliertem Signal [106].

Durch das von X. Liu vorgestellte Differentialgleichungssystem [62] erfolgt die Simulation der Temperaturen T_p , T_n und $T_{\text{Oberfläche}}$ anhand der modellbasierten Abbildung in Matlab. Dadurch können die gesuchten Wärmewiderstände R_n , R_{KN} , R_p , R_{KP} , R_z , $R_{\text{Außen}}$ und die Wärmekapazität C_{Zelle} bestimmt werden. Die Kenntnis der Temperaturmessdaten bei unterschiedlichen Frequenzen als Ergebnis der thermischen Impedanzspektroskopie und die Verwendung eines nicht linearen Optimierungsverfahrens ermöglichen nun die Minimierung der von X. Liu entwickelten Fehlerfunktion [62]. Das Ergebnis der Funktion mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für nicht lineare Funktionen zeigt die Ergebnisse der Einzelwerte in der nachfolgenden Tabelle 24.

Tabelle 24: Zellparameter aus der Minimierung der Fehlerfunktion des Zellmodells [62].

C_{Zelle} in J K^{-1}	R_n in K W^{-1}	R_{KN} in K W^{-1}	R_p in K W^{-1}	R_{KP} in K W^{-1}	R_z in K W^{-1}	$R_{\text{Außen}}$ in K W^{-1}
809,0	1,80	5,56	3,58	7,05	2,48	4,72

Unter Verwendung dieser Parameter und der Ergebnisse aus Kapitel 8.1.3 erfolgt die Parametrisierung des erstellten Simulink Modells.

8.2.4 Simulationsergebnisse

Abbildung 8.6a zeigt das Ergebnis der simulierten Temperaturverläufe der Barriere ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a und in 8.6b die aus Kapitel 6.4 ermittelten Messwerte des Experiments zum Vergleich. Zur Vergleichbarkeit der simulierten Kennlinien mit den Kennlinien der realen Messungen wurde dieselbe Farbdarstellung gewählt. Der Vergleich beider Abbildungen zeigt deutliche Unterschiede.

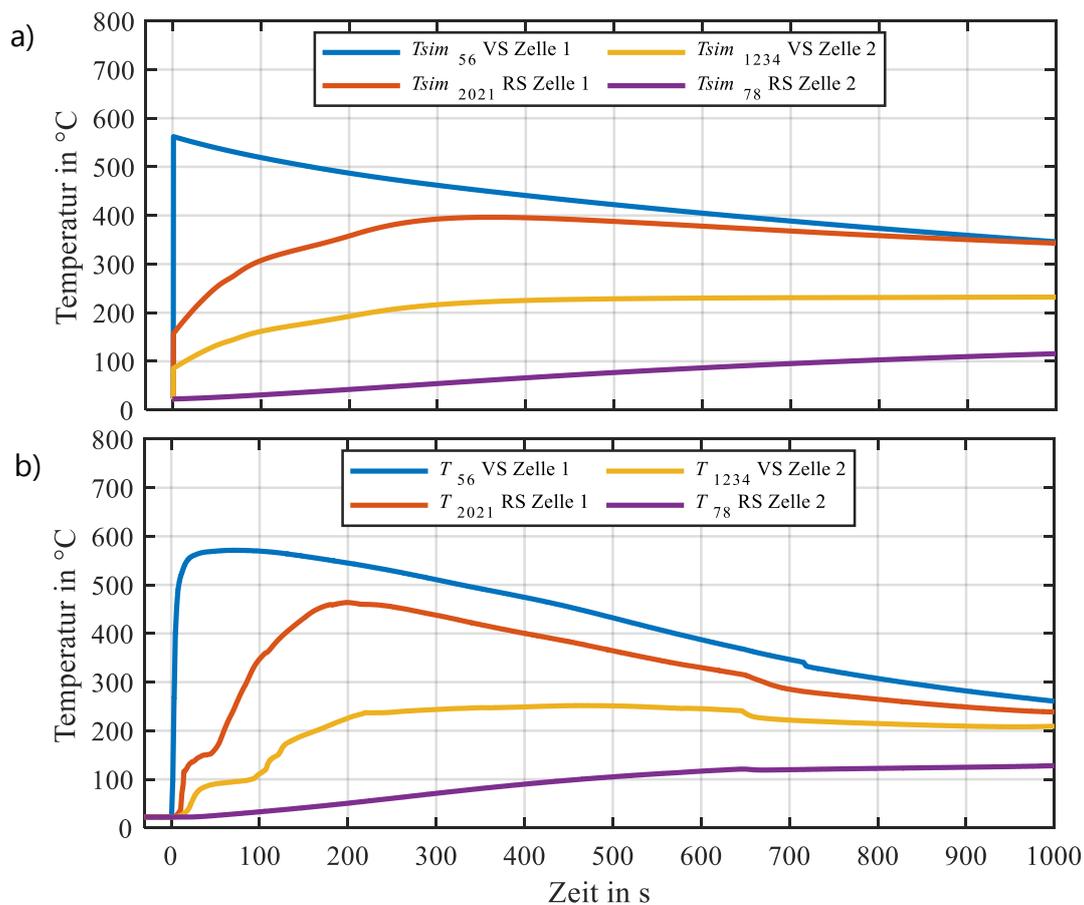


Abbildung 8.6: a) Simulierte Temperaturverläufe der Barriere ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a. b) Abbildung der aus Kapitel 6.4 ermittelten Messwerte derselben Barriere zum Vergleich.

Wie in Kapitel 8.1.1 des Kapitels bereits erwähnt, sind die komplexen Vorgänge während des thermischen Durchgehens einer Zelle durch den gewählten Modellansatz nur in begrenzter Weise abbildbar. Einerseits sind die zur Verfügung stehenden Vergleichswerte aus den Messkurven, wie in Kapitel 6 erläutert punktuell gemessen, wodurch zum Teil je nach Bauchungsverhalten der Zelle oder der Temperatursensoranbindung über die Zelloberfläche geringfügige Unterschiede im Temperaturverhalten erklärbar werden. Andererseits sind durch die starke thermische und mechanische Beanspruchung der Barriere Änderungen in der Struktur zu erwarten, welche unter anderem Änderungen des thermischen Widerstands zur Folge haben können und im Modellansatz aufgrund der Komplexität nicht berücksichtigt werden.

Der Fokus der modellbasierten Darstellung der Kennlinien liegt auf der Temperatur der Vorderseite von Zelle 2 ($T_{sim_{1234}}$). Der Vergleich der gemessenen Werte (Abbildung 8.6b, gelbe Kennlinie) mit der simulierten Kennlinie (Abbildung 8.6a, gelbe Kennlinie) zeigt einen identischen Maximalwert nach ca. 300 s Testdauer. Das schnellere Abkühlverhalten aus der Messung kann auf die Luftzirkulation zur Rauchgasabsaugung in der Testbunkeratmosphäre zurückgeführt werden. Auch die Maximaltemperaturen der Nagelposition an T_{56} und die Temperatur der Rückseite von Zelle 2 (T_{78}) zeigen identische Maximalwerte. Der Verlauf von $T_{sim_{2021}}$ weicht im Vergleich zur gemessenen Kennlinie ab und zeigt einen ca. 10 % geringeren Maximalwert, wobei sich der Verlauf nach einer Testdauer von 400 s dem realen Messverlauf aus Abbildung 8.6b annähert. Die Darstellung der Simulation wird nach einer Dauer von 1000 s aufgrund des thermischen Durchgehens der Zelle 2 im realen Experiment beendet.

Abbildung 8.7a zeigt das Ergebnis der simulierten Temperaturverläufe der Barriere ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff b und in 8.7b die aus Kapitel 6.4 ermittelten Messwerte zum Vergleich. Auch in diesem Fall wird die Simulation beendet, sobald das thermische Durchgehen der zweiten Zelle laut realer Messung einsetzt. Die resultierenden Maximalwerte der simulierten Kennlinien $T_{sim_{56}}$, $T_{sim_{1234}}$ und $T_{sim_{78}}$ sind identisch zu den Maximalwerten der Messung aus Abbildung 8.7b. Das Anstiegsverhalten von $T_{sim_{1234}}$ in Richtung des Maximalwerts zeigt ebenfalls einen identischen Verlauf. Jedoch wird dieser in der Simulation zu einem früheren Zeitpunkt erreicht. Das leichte Plateau im endotherm wirkenden Bereich wird auch in Abbildung 8.7a deutlich. Die Verzögerung im Anstieg der Kennlinie ist auch bei $T_{sim_{2021}}$ zu erkennen, was jedoch beim Temperaturverlauf der realen Messung (Abbildung 8.7b) nicht ersichtlich ist. Der Grund hierfür kann eventuell durch die starke thermische Einwirkung, welche auf der Barriereoberfläche resultiert, erklärt werden. Als Folge dessen zersetzt sich die Oberfläche der Barriere in Richtung Zelle 1, wodurch aus dem Silikon oxidiertes Siloxan SiO_2 entsteht. Mit der Annahme, dass dies und der punktuell abreagierende Füllstoff zu einer sprunghaften Erhöhung des thermischen Widerstands führt, kann der unmittelbare Anstieg der Temperatur T_{2021} der realen Messung erklärt werden. Dies wiederum führt zum späteren Erreichen (nach ca. 210 s Testdauer) des Maximalwerts der Temperatur T_{1234} der realen Messung.

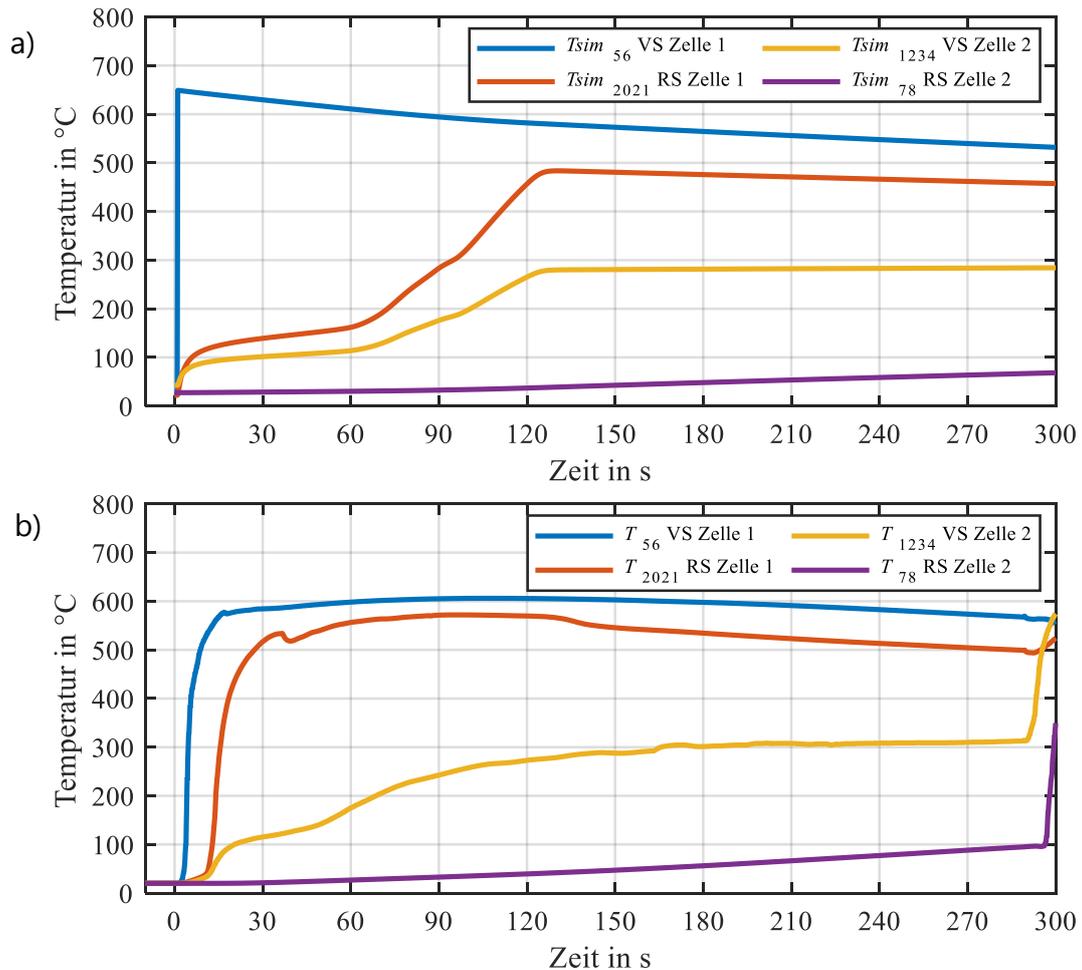


Abbildung 8.7: a) Simulierte Temperaturverläufe der Barriere ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff b. b) Abbildung der aus Kapitel 6.4 ermittelten Messwerte derselben Barriere zum Vergleich.

Abbildung 8.8a zeigt das Ergebnis der simulierten Temperaturverläufe der Barriere ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c und in 8.8b die aus Kapitel 6.4 ermittelten Messwerte zum Vergleich. Die Verläufe sind dabei identisch zum Simulationsergebnis aus Abbildung 8.7. Dies ist der Fall, da sich auch die Kennlinien der realen Messungen (Abbildung 8.7b und Abbildung 8.8b) annähernd identisch verhalten. Jedoch zeigt sich analog zur Messung (Abbildung 8.8b) eine stark dezimierte Plateauphase, welche auch beim Simulationsergebnis deutlich geringer im Vergleich zu Abbildung 8.7a ausgeprägt ist. Die erreichten Temperaturmaximalwerte der Simulation im jeweiligen Zeitfenster sind vergleichbar mit den gemessenen Größen. Der abweichende Anstieg zwischen $T_{sim_{2021}}$ zu T_{2021} (Abbildung 8.8a bzw. b, rote Kennlinie) lässt sich analog der Problematik, welche in der Erklärung von Abbildung 8.7 vorgestellt wurde begründen. Die Kennlinie der Simulation $T_{sim_{78}}$ aus Abbildung 8.8a, welche die Temperatur der Rückseite von Zelle 2 beschreibt, liegt leicht unter der messtechnisch erfassten Kennlinie aus Abbildung 8.8b.

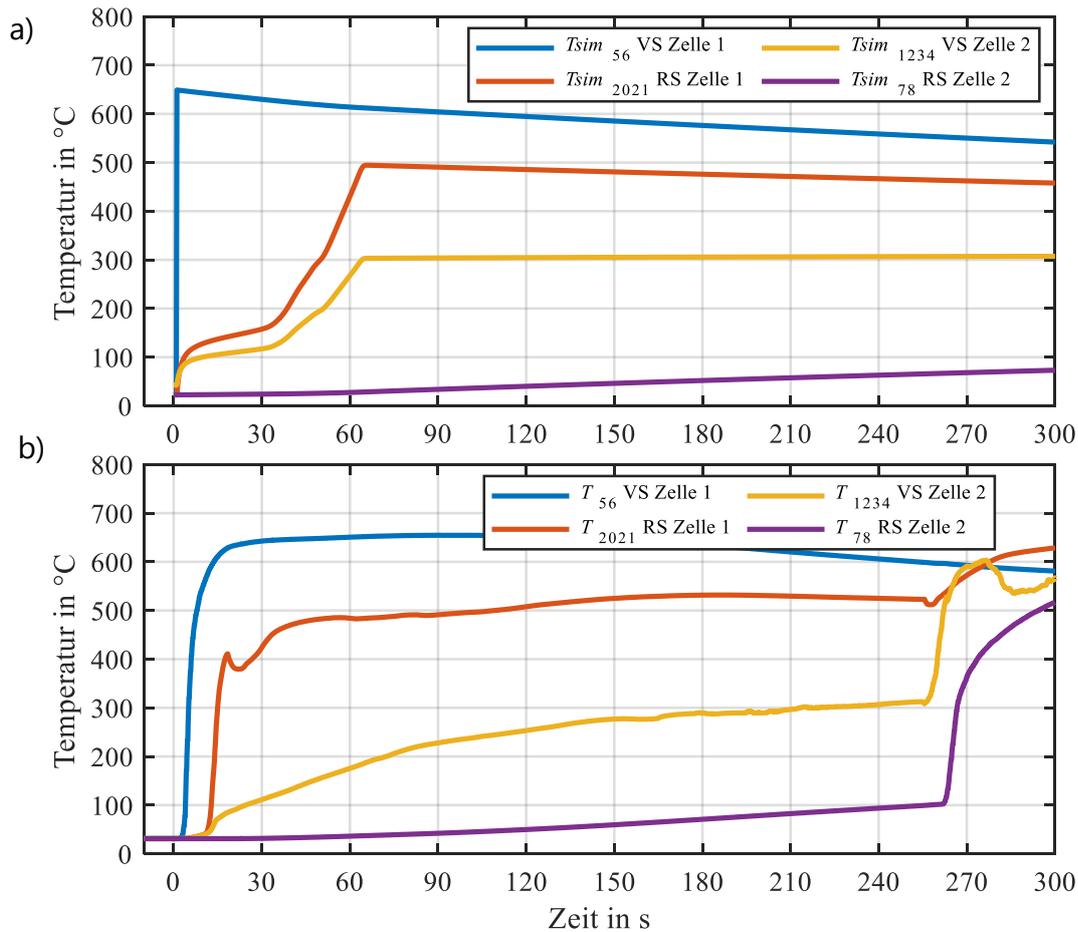


Abbildung 8.8: a) Simulierte Temperaturverläufe der Barriere ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff c. b) Abbildung der aus Kapitel 6.4 ermittelten Messwerte derselben Barriere zum Vergleich.

In Abbildung 8.9a sind die simulierte Temperaturverläufe und in 8.8b der gemessenen Werte aus Kapitel 6.5 des Barrieretyps aus Nomex und hydratisiertem SAP ersichtlich. Dabei zeigen die gemessenen Temperaturkennlinien einen abweichenden Verlauf zur gezeigten Simulation aus Abbildung 8.9a. Im Vergleich zu Abbildung 8.6 sind die simulierte Verläufe ähnlich. Das Verhalten kann anhand des identischen Verlaufs der nicht linearen Wärmekapazitäten (Abbildung 8.2a) der beiden Barriere-materialien erklärt werden. Aufgrund der höheren spezifischen Reaktionsenthalpie und des sich aus-bildenden größeren thermischen Widerstandes von Nomex mit hydratisiertem SAP im Vergleich zu ELASTOSIL® M 4635 A/B // Füllstoff a lässt sich das größere Delta zwischen den Temperaturverläufe der Kennlinie $T_{sim_{2021}}$ und $T_{sim_{1234}}$ in Abbildung 8.9 im Vergleich zu Abbildung 8.6 erklären. Jedoch wird auch in diesem Ergebnis ein Unterschied des Anstiegsverhaltens von $T_{sim_{2021}}$ im Vergleich zur gemessenen Kennlinie aus Abbildung 8.9b deutlich. Dieses Phänomen ist analog dazu auch in Ab-bildung 8.6 ersichtlich. Das deutlich sichtbare Plateau der Temperatur T_{2021} der Messkennlinie (Abbil-dung 8.9b) ist beim Simulationsergebnis der Temperatur (Abbildung 8.9a, $T_{sim_{2021}}$) nicht zu erken-nen. Der Grund hierfür kann wie schon zuvor erklärt in der Umsetzung des Wärmehaushalts der Barriere liegen. Im Modellansatz wird ersichtlich, dass beide Temperaturen $T_{sim_{2021}}$ und $T_{sim_{1234}}$, welche an die Barriere angrenzen durch die endotherm wirkende Phase beeinflusst werden.

Dies ist im Fall der Messung so nicht eindeutig zu erkennen. Weitere etwaige Einflussfaktoren (die punktuelle Bestimmung und Anbindung der Temperatursensoren, mechanische Deformation der Barriere et al.) wurden bereits zuvor erklärt und können auch in diesem Fall Auswirkungen auf die beschriebenen Abweichungen haben.

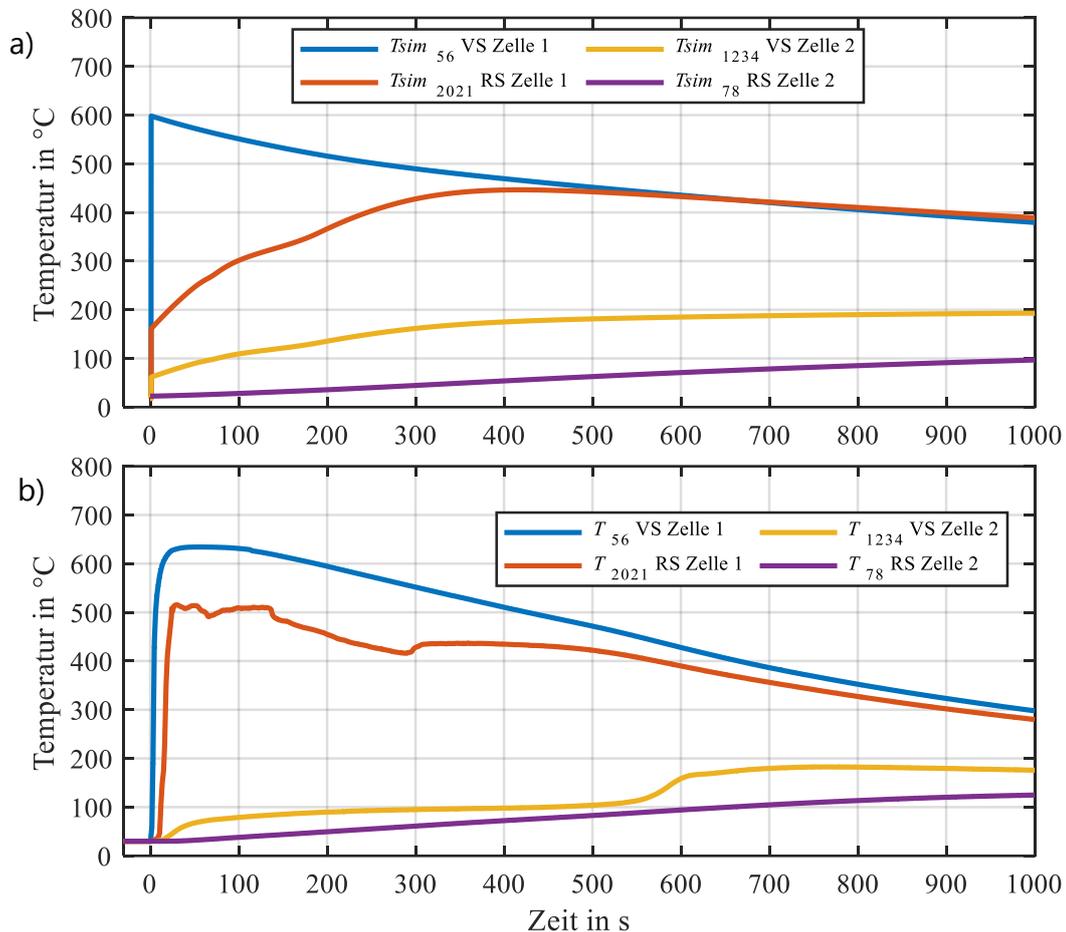


Abbildung 8.9: a) Simulierte Temperaturverläufe der Barriere aus Nomex // hydratisiertem SAP. b) Abbildung der aus Kapitel 6.5 ermittelten Messwerte derselben Barriere zum Vergleich.

8.3 Zusammenfassende Bewertung

Nach Betrachtung der Ergebnisse können die in Kapitel 1.2 notierten Forschungsfragen bewertet werden. Im ersten Teil des Kapitels wurden die Barriereigenschaften mittels der thermischen Ersatzschaltbilddarstellung durch die Verwendung konzentrierter Elemente vorgestellt. Dabei wurden die beiden, in der Arbeit vorkommenden Barriereansätze (Kapitel 4.2, Ansatz I und Ansatz III) exemplarisch dargestellt. Anhand der in Kapitel 5 durchgeführten Charakterisierung und der zusätzlichen Barriereinformationen wurden die Kennwerte zur Parametrisierung des Modellansatzes erfolgreich identifiziert und generiert.

Im zweiten Teil des Kapitels wurde im ersten Schritt die thermische Ersatzschaltbilddarstellung des experimentellen Setups aus Kapitel 6 entwickelt und vorgestellt. Anhand dessen konnten die gesuchten Zellparameter zur Parametrisierung des Modells identifiziert werden. Durch die Erstellung eines

thermischen Ersatzschaltbildes der Zelle konnten im darauffolgenden Schritt relevante Größen zur Bestimmung der Parameter durch die Anwendung einer etablierten Messmethodik (Thermische Impedanzspektroskopie) messtechnisch erfasst werden. Mittels der mathematischen Beschreibung des Zellmodellansatzes in Matlab und den gemessenen Größen wurden die Zellparameter unter Anwendung eines Parameter-Fit bestimmt.

Zur Simulation sind die einzelnen Zellparameter im Matlab Simulink Modell eingepflegt und die Barriereparameter zur Simulation des jeweiligen Barrierematerials entsprechend angepasst worden. Die Darstellung der Simulationsergebnisse wurde auf die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Barrierematerialien reduziert. Dabei ist deutlich sichtbar, dass durch den gewählten Modellansatz zur eindimensionalen Abbildung des Wärmeübertragungsverhaltens eine Näherung zu den realen Messkennlinien erreicht werden kann. Die Abweichungen der simulierten zu den gemessenen Kennlinien der jeweiligen Barriere zeigen jedoch, dass während des thermischen Durchgehens der ersten Zelle und durch die mechanische und thermische Beanspruchung der Barriere zum Teil Phänomene auftreten, welche eine gesonderte Betrachtung erfordern. Ein weiterer Einflussfaktor auf das Ergebnis kann anhand der Streuung des Verhaltens beim thermischen Durchgehen der Zellen in den unterschiedlichen Experimenten erklärt werden, wodurch die Parameteridentifikation aus den Messdaten (Wärmestromverlauf et al.) fehlerbehaftet sein kann. Jedoch war eine statistische Bewertung der Reproduzierbarkeit des thermischen Durchgehens von Zellen nicht Teil dieser Arbeit.

Das Simulationsmodell zeigt eine gute Näherung des Temperaturverlaufs hinter der Barriere und kann dadurch bedingt zur Vorauswahl von Barrierematerialien herangezogen werden. Identische Simulationsergebnisse sind bei temperaturstabilen und masseerhaltenden Materialien zu erwarten. Grenzen zeigt der verwendete Ansatz bei starken strukturellen Veränderungen der Barriere, wie Masseänderungen, und dadurch resultierende Änderungen des thermischen Widerstands R_{th} . Zur Modifikation des Modellansatzes sind in diesem Fall detailliertere temperaturabhängige Parameterinformationen Voraussetzung.

Alternativ kann das Erreichen detaillierterer Simulationsergebnisse durch die modellbasierte Abbildung einer durchgehenden Zelle in Verbindung mit deren Auswirkung auf die Barriere mittels der Finite-Elemente-Methode (FEM)-Simulation angestrebt werden. Die Umsetzung wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt und kann als Basis für weiterführende Arbeiten in diesem Themengebiet dienen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Methoden zur Analyse des thermischen Durchgehens von Zellen und zur Charakterisierung des Propagationsverhaltens entwickelt und vorgestellt, mit dem Ziel der Entwicklung eines Lösungskonzepts zur vollständigen Unterdrückung der thermischen Propagation im Fall eines thermischen Durchgehens einer Zelle.

Die in Kapitel 3 vorgestellten Charakterisierungsmethoden auf Zellebene ermöglichen die Bestimmung von charakteristischen Merkmalen, welche für ein thermisches Durchgehen und der thermischen Propagation von Zellen verantwortlich sind. Dabei konnte die Parameteridentifikation nach Definition des Zelltyps anhand der vorgestellten Messmethoden in unterschiedlichen Experimenten erfolgen. Aus den Ergebnissen wurden relevante Erkenntnisse zum Ablauf der Abuse-Bedingungen und die Anforderungen an das geplante Lösungskonzept abgeleitet. Durch eine Separation von Zellen mit dünnen endotherm wirkenden und temperaturstabilen Barrierematerialien soll die thermische Ausbreitung im Fehlerfall unterbunden werden.

Mit diesen Erkenntnissen wurden in Kapitel 4 unterschiedliche Wirkmechanismen von Barrierematerialien vorgestellt und bewertet. Im Rahmen dieses Kapitels wurden zudem zwei im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Lösungsansätze vorgestellt. Beide Ansätze basieren auf endotherm wirkenden Reaktionseigenschaften und strukturverstärkenden Additiven, welche nach der Wärmeaufnahme durch die Ausbildung des thermischen Widerstandes den Wärmetransport zur angrenzenden Zelle limitieren. Die Charakterisierung der Barriereparameter erfolgte im nachfolgenden Kapitel 5. Dabei wurden die Parameter Wärmeaufnahme, thermischer Widerstand und Kompressibilität durch teils etablierte und selbst entwickelte Charakterisierungsmethoden bestimmt und mit den am Markt erhältlichen Barrieren verglichen. Dabei zeigte sich, dass sich die am Markt erhältlichen Barrieren nur begrenzt zur Platzierung zwischen den Zellen eignen.

In Kapitel 6 erfolgte die Untersuchung des Propagationsverhaltens unter Verwendung realer Zellen in einem zuvor entwickelten Versuchsssetup mit zwei Zellen, welche durch eine Barriere separiert wurden. Während des Versuchs wurde eine Zelle gezielt durch Nagelpenetration zum thermischen Durchgehen gebracht und evaluiert, ob und nach welcher Zeit die thermische Propagation stattfindet. Die entwickelte Zweizellmodul-Testprozedur zur Evaluation der Barrierekonzepte erwies sich als robust und zuverlässig, was sich einerseits durch die Abbildung einer Art Worst Case Szenario für die Barriere und andererseits durch die Aussagefähigkeit der Tests zeigen ließ. Zur Analyse wurden Temperatur- und Zellspannungsverläufe an zuvor definierten Messpositionen aufgenommen. Dabei konnte das Verhalten von vier eigens entwickelten und fünf kommerziell erhältlichen Barrieren bewertet werden. Im Ergebnis zeigte sich, dass durch einen der eigens entwickelten Lösungsansätze die thermische Propagation vollständig unterdrückt werden konnte.

Mit dieser Erkenntnis und einer Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse wurden in Kapitel 7 weitere Einflussfaktoren auf das Propagationsverhalten bestimmt und experimentell abgebildet. Zuerst wurde ein Optimierungsexperiment durchgeführt, um die Mindestdicke der Barriere zu identifizieren.

Im Anschluss daran konnten mit der zuvor modifizierten Barrieregeometrie die Einflussfaktoren Ladezustand, Alterung, Temperatur, Zell- und Moduldesign experimentell abgebildet werden, um die Effektivität des Lösungskonzepts darzustellen. Im Falle einer auftretenden Propagation besteht durch diese Vorgehensweise die Möglichkeit, Barriereparameter anzupassen und das Experiment zu wiederholen.

Im letzten Kapitel 8 erfolgte die Erarbeitung eines Modellansatzes zur Simulation des thermischen Durchgehens einer Zelle und des Wärmeübertragungsverhaltens durch die Barriere. Dabei lag der Fokus im ersten Teil des Kapitels auf der Fragestellung, welche Parameter zur Abbildung der Barriereigenschaften geeignet sind. Durch die Erstellung einer Ersatzschaubilddarstellung konnten diese durch konzentrierten Elemente abgebildet und anhand der in Kapitel 5 erfolgten Charakterisierungsmessungen parametrisiert werden. Der zweite Teil des Kapitels beschäftigte sich mit der modellbasierten Darstellung des experimentellen Versuchsaufbaus aus Kapitel 6. Nach der Erstellung des thermischen Ersatzschaltbildmodells der Zelle wurde dieses durch die durchgeführte Parameteridentifikation mittels thermischer Impedanzspektroskopie parametrisiert. Dadurch konnte die Ersatzschaltbilddarstellung des experimentellen Versuchsaufbaus nachgebildet werden. Die Simulation des Verhaltens der einzelnen Zelltemperaturen zeigt näherungsweise den Verlauf der realen Messwerte.

Schlussendlich konnten im Rahmen der Arbeit die in Kapitel 1.2 gestellten Forschungsfragen beantwortet werden. Das Ziel der Entwicklung eines Lösungskonzepts zur Vermeidung der thermischen Propagation konnte durch den eigens entwickelten Ansatz mittels der Barriere aus Nomex in Kombination mit hydratisiertem SAP erfolgreich umgesetzt werden. Zusätzlich dazu zeigt die vorgestellte Vorgehensweise und Methodik zur Charakterisierung von relevanten Zell- und Barriereparameter einen Lösungsweg zur Auswahl von geeigneten Barriermaterialien auf.

Die auf Basis wissenschaftlicher Methoden erfolgte Entwicklung der Barrieren soll in einem nächsten Schritt auf eine Vorserienreife weiterentwickelt werden. Dabei liegt der Fokus auf der Entwicklung und Adaption der in den einzelnen Kapiteln angesprochenen Parametern, beispielsweise die Implementierung einer kompressiblen Schichtstruktur.

Das Ergebnis der Arbeit zeigt, dass mit dem Lösungsansatz die Problematik der thermischen Propagation vollständig verstanden und mit einem in der Arbeit entwickelten Lösungsansatz unterdrückt werden konnte. Der erreichte und vorgestellte Entwicklungsstand ist bereit zum Übertrag in aktuelle Batterieprojekte. Folglich ist das Ergebnis der Arbeit für die Erhöhung der Sicherheit von Lithium-Ionen-Batteriesystemen relevant. Dadurch kann die Unterbindung von negativen Ereignissen in Verbindung mit Lithium-Ionen-Batteriesystemen verringert und das Vertrauen der Bevölkerung in die zukunftssträchtige Technologie gesteigert werden.

10 Literaturverzeichnis

- [1] T. Gersdorf, P. Hertzke, P. Schaufuss und S. Schenk, „McKinsey Electric Vehicle Index: Europe cushions a global plunge in EV sales,” *Mc Kinsey & Company*, <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/mckinsey-electric-vehicle-index-europe-cushions-a-global-plunge-in-ev-sales#>; Zugriff am 04.02.2021.
- [2] L. Bay, „Tesla ganz vorne VW ID.3 verliert an Boden die zehn beliebtesten Elektroautos in Deutschland,” *Handelsblatt*, <https://www.handelsblatt.com/mobilitaet/elektromobilitaet/top-ten-rangliste-tesla-ganz-vorne-vw-id-3-verliert-an-boden-die-zehn-beliebtesten-elektroautos-in-deutschland-2021/26946548.html?ticket=ST-18174178-eVRkoUsEmTbWJixpNxP3-ap5>; Zugriff am 03.02.2022.
- [3] D. Moser-Delarami, „Prüfungen von Traktionsbatterien nach neuem chinesischem Sicherheitsstandard GB 38031-2020,” *TÜV SÜD Battery Testing GmbH*, <https://www.tuvsud.com/de-de/presse-und-medien/2020/oktober/pruefungen-von-traktionsbatterien-nach-neuem-chinesischem-sicherheitsstandard-gb-38031-2020>; Zugriff am 07.10.2021.
- [4] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, John Wiley and Sons; ISBN 9783527310685, (2005).
- [5] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Berlin: Springer Vieweg; ISBN: 9783642306532, 3642306535, (2013).
- [6] J. M. Tarascon und M. Armand, „Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,” *Nature*, *414*, 359–367 (2001), DOI: 10.1038/35104644.
- [7] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra und D. Aurbach, „Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review,” *Energy & Environmental Science*, *4*, 3243–3262, (2011), DOI: 10.1039/c1ee01598b.
- [8] X. Y. Song, K. Kinoshita und T. D. Tran, „Microstructural Characterization of Lithiated Graphite,” *J. of The Electrochemical Society*, *143*, 6, 120–123, (1996), DOI: 10.1149/1.1836896.
- [9] J. R. Dahn, „Phase diagram of $\text{Li}(x)\text{C}_6$,” *Phys. Rev.*, *44*, 9170–9177, (1991), DOI: 10.1103/physrevb.44.9170.

- [10] T. Ohzuku, M. N. und K. Sawai, „Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry,” *J. Power Sources*, 97-98, 73-77, (2001), DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00590-0.
- [11] V. Müller, R. G. Scurtu, K. Richter, T. Waldmann, M. Memm, M. A. Danzer und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Effects of Mechanical Compression on the Aging and the Expansion Behavior of Si/C-Composite|NMC811 in Different Lithium-Ion Battery Cell Formats,” *J. of The Electrochemical Society*, 166, 3796-3805, (2019), DOI: 10.1149/2.1121915jes.
- [12] M. Winter, J. O. Besenhard, S. M. E. und P. Novák, „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,” *Advanced Materials*, 10, 725-763, (1998), DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
- [13] L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer und J. R. Dahn, „Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by In Situ AFM,” *J. of The Electrochemical Society*, 150, 1457, (2003), DOI: 10.1149/1.1613668.
- [14] L. Peng, X. Kong, H. Li, X. Wang, C. Shi, T. Hu, Y. Liu, P. Zhang und Z. J., „A Rational Design for a High-Safety Lithium-Ion Battery Assembled with a Heatproof-Fireproof Bifunctional Separator,” *Advanced Functional Materials*, 31, 10, (2020), DOI: 10.1002/adfm.202008537.
- [15] W. Li, X. Li, Y. A., X. Xie und B. Xia, „Al₂O₃/poly(ethylene terephthalate) composite separator for high-safety lithium-ion batteries,” *Springer Nature Ionics*, 22, 2143-2149, (2016), DOI: 10.1007/s11581-016-1752-8.
- [16] J. Liu, J. Qin, Y. Mo, S. Wang, D. Han, X. M. und M. Y., „Polyphenylene Sulfide Separator for High Safety Lithium-Ion Batteries,” *J. of The Electrochemical Society*, 166, 8, 1644-1652, (2019), DOI: 10.1149/2.1041908jes.
- [17] R. Korthauer, *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, Frankfurt am Main: Springer; ISBN: 978-3-662-53069-6, 978-3-662-53071-9, (2017).
- [18] J. Tübke und K. C. Möller, *Entwicklungsperspektiven für Zellformate von Lithium-Ionen-Batterien in der Elektromobilität*, Pfnztal: Fraunhofer-Allianz Batterien, (2017).
- [19] T. Waldmann, R. G. Scurtu, K. Richter und M. Wohlfahrt-Mehrens, „18650 vs. 21700 Li-ion cells – A direct comparison of electrochemical, thermal, and geometrical properties,” *J. of Power Sources*, 472, 228614, (2020), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228614.

- [20] T. J. Park, „Samsung SDI, the next-generation 'cylindrical battery' challenge. Targeting the finished car market," *Korea IT NEWS*, p. <https://english.etnews.com/20220118200002>; Zugriff am 01.08.2022.
- [21] A. Lamm, „Cell Technology and HV-Battery: Energy Densities Cells, Module and System," *Homepage, e-Technologies*, pp. <https://e-technologies.net/>; Zugriff am 05.03.2022.
- [22] General-Power, „Jaguar I-Pace / Tesla Model 3 Benchmark," *General Power*, pp. <http://www.general-power.com/>; Zugriff am 03.03.2022.
- [23] R. Bisschop, O. Willstrand und F. Amon, „Fire Safety of Lithium-Ion Batteries in Road Vehicles," *RISE Research Institutes of Sweden Report*, (2019).
- [24] H. Döring und M. Wörz, „Initializing of thermal runaway for lithium-ion cells," *Workshop Joint Research Centre (KRC), Petten (2018)*, <https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/initializing-of-thermal-runaway-for-lithium-ion-cells.pdf>; Zugriff am 04.02.2021.
- [25] D. H. Doughty und A. A. Pesaran, „Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance," *National Renewable Energy Laboratory Denver*, (2012).
- [26] X. Feng, X. He, O. M., C. Jin und F. Wang, „Evaluating the thermal runaway propagation within a battery pack The unsolved problems that hinders the consensus on the test profile in Electric-Vehicle-Safety Global-Technical-Regulation," *ECS 235th Meeting Dallas (2019)*.
- [27] S. Scharner, „Quantitative Safety Characterization Of Li-Ion Cells," *Munich Battery Discussions*, (2018).
- [28] J. Roessner, „Achieving Global Market Access for xEV Battery Systems. A closer look at key safety and performance requirements," *TÜV SÜD AG | MKG/EMOBILITY/13.2/en/DE*, (2021).
- [29] EVS-GTR, „Draft Global Technical Regulation on Electric Vehicle Safety 2017," *ECE/TRANS/WP.29/GRSP/2017/2*, <https://unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2017/wp29grsp/GRSP-61-07.pdf>; Zugriff am 04.02.2021.
- [30] R. Groiß und A. Jossen, „Sicherheitsaspekte beim Testen von Lithium-Ionen Batterien," *BaSyTec GmbH*, https://www.basytec.de/Literatur/2010_Sicherheit_Testen.pdf; Zugriff am 01.09.2022.

- [31] 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,” *Royal Society of Chemistry* 4, 3633, (2014), DOI: 10.1039/c3ra45748f.
- [32] D. Wang, L. Zheng, X. Li, G. Du, Y. Feng, L. Jia und Z. Dai, „Effect of high Ni on battery thermal safety,” *International Journal of Energy Research*, 1-11, (2020), DOI: 10.1002/er.5812.
- [33] X. Hou, X. Feng, W. L., L. Lu, A. Ohma, D. Ren, Y. Li, X. Liu, M. Yi, Y. Wang, I. Wang, Z. Meng, C. Z., H. X., Y. Nitta und O. M., „Insight into the intrinsic thermal runaway of LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}|graphite battery,” *Nano Energy*, (2021), DOI:10.1016/j.nanoen.2021.105878.
- [34] H. Maleki, G. Deng, A. Anani und J. Howard, „Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components,” *J. of The Electrochemical Society*, 146, 3224-3229, (1999), DOI: 10.1149/1.1392458.
- [35] K. Xu, „Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond,” *Chemical Reviews*, 114, 11503-11618, (2014), DOI: 10.1021/cr500003w.
- [36] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun und C. Chen, „Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery,” *J. Power Sources*, 208, 210-224, (2012), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
- [37] R. Franklin und J. Spotnitz, „Abuse behavior of high-power lithium-ion cells,” *J. Power Sources*, 113, 81-100, (2003), DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00488-3.
- [38] F. Larsson, „Lithium-ion Battery Safety: Assessment by Abuse Testing, Fluoride Gas Emissions and Fire Propagation,” *Chalmers University of Technology*, (2017).
- [39] S. Tobishima und J. Yamak, „A consideration of lithium cell safety,” *J. Power Sources*, 81, 882-886, (1999), DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00240-7.
- [40] H. Xiang, H. Wang, C. Chen, X. Ge, S. Guo und W. Hu, „Thermal Stability of LiPF₆-based Electrolytes and Effect of Contact with Various Delithiated Cathodes of Li-Ion Batteries,” *J. Power Sources*, 191, 575-581, (2009), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.045.
- [41] M. Brand, S. Gläser, J. Geder, S. Menacher, S. Obpacher, A. Jossen und D. Quinger, „Electrical Safety of Commercial Li-Ion Cells Based on NMC and NCA Technology Compared to LFP Technology,” *World Electric Vehicle Journal*, 6, 1-9, (2016), DOI: 10.1109/EVS.2013.6914893.

- [42] G. G. Eshetu, S. Grugeon, S. Laruelle, B. S., A. Lecocq, J.-P. Bertrand und G. Marlair, „In-Depth Safety-Focused Analysis of Solvents Used in Electrolytes for Large Lithium Ion Batteries,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 9145-9155, (2013), DOI: 10.1109/EVS.2013.6914893.
- [43] P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, B. Simeon, L. S. und G. Marlair, „Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry,” *Energy and Environmental Science*, 5, 5271-5280, (2012), DOI: 10.1039/C1EE02218K.
- [44] 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,” *J. Power Sources*, 255, 294-301, (2014), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.005.
- [45] X. Liu, D. Ren, H. Hsu, X. Feng, G. L. Xu, M. Zhuang, H. Gao, L. Lu, X. Han, Z. Chu, J. Li, X. He, K. Amine und M. Ouyang, „Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries without Internal Short Circuit,” *Joule*, 2, 10, 2047-2064, (2018), DOI: 10.1016/j.joule.2018.06.015.
- [46] S. Koch, A. Fill und K. Birke, „Comprehensive gas analysis on large scale automotive lithium-ion cells in thermal runaway,” *J. of Power Sources*, 398, 106-112, (2018), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.051.
- [47] Bibliographisches-Institut, DUDEN, (2022).
- [48] A. Abd-El-Latif, P. Sichler, M. Kasper, T. Waldmann und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Insights Into Thermal Runaway of Li-Ion Cells by Accelerating Rate Calorimetry Coupled with External Sensors and Online Gas Analysis,” *Batteries & Supercaps*, 4, 1135-1144, (2021), DOI: 10.1002/batt.202100023.
- [49] K. Weber, „Wärmemessung bei zerstörerischen Tests von Batterien bei verschiedenen Ladezuständen, Zerstörungsverfahren und Batterietypen mit Hilfe eines Pseudokalorimeters,” *Fakultät Technologie und Management Hochschule Ravensburg-Weingarten*, (2017).
- [50] X. Cheng, T. Li, X. Ruan und Z. Wang, „Thermal Runaway Characteristics of a Large Format Lithium-Ion Battery Module,” *Energies*, 12, 3099, (2019), DOI: 10.3390/en12163099.
- [51] S. Koch, K. P. Birke und R. Kuhn, „Fast Thermal Runaway Detection for Lithium-Ion Cells in Large Scale Traction Batteries,” *Batteries*, 4, 16, (2018), DOI: 10.3390/batteries4020016.
- [52] M. Pohlig, „Drei Chancen für die Entropie,” *Praxis der Naturwissenschaften*, 59, 46-49, (2010).

- [53] F. P. Incropera, T. L. Bergman, A. S. Lavine und D. P. DeWitt, Fundamentals of Heat and Mass transfer - Seventh Edition Binder Ready Version, Chichester: John Wiley and Sons, 7. Auflage; ISBN: 047131272X, (2011).
- [54] A. Arzberger, „Thermografische Methoden zur zerstörungsfreien Messung der anisotropen Wärmeleitfähigkeit von Lithium-Ionen Zellen,“ *Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe (ISEA), RWTH Aachen*, (2020).
- [55] H. Baehr und K. Stephan, Wärme- und Stoffübertragung, Heidelberg: Springer; ISBN: 978-3-642-36557-7, 978-3-642-36558-4, (2010).
- [56] P. v. Böckh und T. Wetzel, Wärmeübertragung, Grundlagen und Praxis, Berlin: Springer; ISBN 978-3-662-44476-4; 978-3-662-44477-1, (2014).
- [57] D. H. Doughty und C. C. Crafts, „Sandia Report, Freedom Car Electrical Energy Storage System Abuse Test Manual for Electric and Hybrid Electric Vehicle Applications,“ *Sandia National Laboratories Albuquerque, 2006*, <https://prod-ng.sandia.gov/techlib-noauth/access-control.cgi/2005/053123.pdf>; Zugriff am 04.02.2021.
- [58] V. Ruiz, A. Pfrang, A. Kriston, N. Omar, P. V. d. Bossche und L. B.-B. , „A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *81*, 1427-1452, (2018), DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.195.
- [59] T. Unkelhaeuser und D. Smallwood, „Electrochemical Storage System Abuse Test Procedure Manual,“ *United States Advanced Battery Consortium, SAND99-0497*, (1999).
- [60] 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*, *14*, (2017), DOI: 10.3390/batteries3020014.
- [61] W. Walker, J. J. Darst, D. P. Finegan, G. A. Bayles, K. L. Johnson, E. C. Dary und S. L. Rickman, „Decoupling of heat generated from ejected and non-ejected contents of 18650-format lithium-ion cells using statistical methods,“ *J. Power Sources*, *415*, 207–218, (2019), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.099.
- [62] X. Liu, „Thermal modeling and simulation of heat transfer during charging and discharging of lithium-ion cells,“ Universität, Ulm, (2018).

- [63] J. P. Schmidt, D. Manka, D. Klotz und E. Ivers-Tiffée, „Investigation of the thermal properties of a Li-ion pouch-cell by electrothermal impedance spectroscopy,” *J. of Power Sources*, 196, 8140–8146, (2011), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.047.
- [64] EUCAR, „Battery requirements for future automotive applications,” *EUCAR Document* (2019), <https://eucar.be/wp-content/uploads/2019/08/20190710-EG-BEV-FCEV-Battery-requirements-FINAL.pdf>; Zugriff am 04.02.2021.
- [65] S. Wilke, B. Schweitzer, S. Khateeb und S. Al-Hallaj, „Preventing thermal runaway propagation in lithium ion battery packs using a phase change composite material: An experimental study,” *J. Power Sources*, 340, 51-59, (2017), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.018.
- [66] E. Darcy, „Passively Thermal Runaway Propagation Resistant Battery Module that Achieves >190 Wh/kg,” *Sustainable Aircraft Symposium* (2016), <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20160003490/downloads/20160003490.pdf>; Zugriff am 04.02.2021.
- [67] W. A. Hermann, S. I. Kohn, M. Berdichevsky und P. Zhou, „Increased Resistance To Thermal Runaway Throug Differential Heat Transfer”. US Patent US 2010/0151308, 17 06 2010.
- [68] P. Kreisel, J. Kreisel und M. Kreisel, „Temperature-Control Device for a Battery System”. US Patent US10483606B2, 19 11 2019.
- [69] X. Yang, Y. Duan und Z. Zhang, „An Experimental Study on Preventing Thermal Runaway Propagation in Lithium-Ion Battery Module Using Aerogel an Liquid Colling Plate together,” *Fire Technology*, 56, 2579-2602, (2020), DOI: 10.1007/s10694-020-00995-x.
- [70] J. Xu, C. Lan, Y. Qiao und Y. Maa, „Prevent thermal runaway of lithium-ion batteries with minichannel cooling,” *Applied Thermal Engineering*, 110, 883-890, (2017), DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.08.151.
- [71] A. Hümpel, T. Kroker, S. Flennert und T. Kittel, „Apparatus and method for fire prevention and / or control of a battery module”. DE Patent DE102015213777A1, 22 07 2015.
- [72] P. Kritzer, H. Döring und B. Emermacher, „Improved Safety for Automotive Lithium Batteries: An Innovative Approach to include an Emergency Cooling Element,” *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4, 197-207, (2014), DOI:10.4236/aces.2014.42023.

- [73] T. Liu, C. Tao und X. Wang, „Cooling control effect of water mist on thermal runaway propagation in lithium ion battery modules,” *Applied Energy*, 267,115087, (2020), DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115087.
- [74] T. Oehl und W. Renninger, „Extinguishing concept for hv batteries in hybrid and electric vehicles”. DE Patent DE102012214262A1, 10 08 2012.
- [75] S. Staudenmaier, „Extinguishing method and extinguishing device for introducing at least one extinguishing agent into a battery”. DE Patent DE102016206851B3, 22 04 2016.
- [76] LHS, „LHS® XTS™ PROPAGATION PREVENTION,” *Latent Heat Solutions LLC*, <https://www.lhsmaterials.com/product-data/xts/>; Zugriff am 04.02.2021.
- [77] Wacker, „ELASTOSIL® M 4635 A/B,” *Wacker Chemie*, <https://www.wacker.com/h/de-de/medias/ELASTOSIL-M-4635-AB-de-2022.01.11.pdf>; Zugriff am 04.03.2021.
- [78] V. Müller, „Investigation of the influence of mechanical pressure on the aging and the expansion of silicon-containing lithium-ion batteries,” Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme, Bayreuth, (2020).
- [79] BASF, „HySorb®,” *HySorb® Präsentation*, <https://personal-care-hygiene.basf.com/global/de/hygiene/products/hysorb.html>; Zugriff am 04.03.2021.
- [80] BASF, „SAVIVA®,” *Broschüre zu SAVIVA®*, <https://personal-care-hygiene.basf.com/global/de/hygiene/products/saviva.html>; Zugriff am 04.03.2021.
- [81] EVONIK, „STOCKOSORB® 660 Series,” *EVONIK*, <https://www.break-thru.com/en/footer-en/privacy-policy>; Zugriff am 04.03.2021.
- [82] H. Paulsen, „Synthesis and Characterization of Hydrogels prepared by Free Radical Polymerization,” *ediss.sub.hamburg*, <https://ediss.sub.uni-hamburg.de/handle/ediss/7813>; Zugriff am 04.02.2021.
- [83] EURO-COMPOSITES®, „Nomex® Honeycomb,” *EURO-COMPOSITES®*, <https://www.euro-composites.com/en/nomex-wabe/>; Zugriff am 04.02.2021.
- [84] Netzsch, „Funktionsprinzip einer Wärmestrom-DSC,” <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/landing-pages/funktionsprinzip-einer-waermestrom-dsc/>; Zugriff am 05.01.2022.

- [85] A. Stern und C. Frick, Einführung in die Kunststoffprüfung: Prüfmethoden und Anwendungen, München: Carl Hanser; ISBN: 978-3-446-44351-8, 978-3-446-44988-6, (2017).
- [86] W. F. Hemminger und H. K. Cammenga, Methoden der thermischen Analyse, Berlin: Springer; ISBN: 3642701760, (1989).
- [87] K. Weise, Die Reaktivität von Hüttensand als Betonzusatzstoff, Werkstoffe im Bauwesen, Wiesbaden: Springer; ISBN: 978-3-658-20491-4, 978-3-658-20492-1, (2018).
- [88] H. Baumgartl, „Optimierung dynamischer Waagen nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation mittels numerischer Modelle zur Systemsimulation,“ *Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Ilmenau*, (2015).
- [89] M. H. Gey, Intrumentelle Analytik und Bioanalytik, Berlin: Springer; ISBN 978-3-662-46254-6, 978-3-662-46255-3, (2021).
- [90] Aprentas, Laborpraxis Band 4; Analytische Methoden, Muttenz, Schweiz: Springer; ISBN: 9783034809726, 3034809727, (2017).
- [91] F. Menz, D. Becher, H. Döring und M. Bauer, „Thermal characterization of barrier materials with enhanced endothermal reactivity for the prevention of thermal propagation in lithium-ion battery packs,“ ABAA, Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications, Ulm, (2019).
- [92] F. Menz, „Modellierung des Temperaturverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien zur Vorhersage thermischer Propagation in Batteriesystemen,“ Universität / Technische Hochschule, Ulm, (2019).
- [93] DIN-Deutsches-Institut-für-Normung, „Kunststoffe-Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturleitfähigkeit-Teil 2: Transientes Flächenquellenverfahren (Hot-Disk-Verfahren) ISO 22007-2:2015,“ DIN Deutsches Institut für Normung , Berlin, (2015).
- [94] DIN-Deutsches-Institut-für-Normung, „Elastomere oder thermoplastische Elastomere, Bestimmung des Druckverformungs Verhaltens, ISO 7743:2011,“ DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, (2016).
- [95] Polymer-Service-GmbH-Merseburg, „Druckversuch,“ <https://www.polymerservice-merseburg.de/>; Zugriff am 01.08.2022.
- [96] Rex, „Hochtemperaturdämmung mit Fasern und Filzen,“ *Technische Isolier- und Dämmstoffe für Wärme, Kälte und Schall*, <https://www.rex-industrie->

produkte.de/hochtemperaturdaemmungen/wp-content/uploads/sites/3/2022/06/Isosfilz_Broschu%CC%88re_Fasermatten_und_Filze_03.pdf; Zugriff am 01.09.2022.

- [97] G. Höhne, W. F. Hemminger und H. -J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin; ISBN: 978-3-642-05593-5, 978-3-662-06710-9, (2003).
- [98] A. Fahrig, E. Paternoga und F. Stein, „Kleine Ursache mit großer Wirkung-Untersuchung zur Struktur-Eigenschaften-Beziehung von Gips,“ Albert Schweizer Gymnasium, Eisenach, (2012).
- [99] M. Song und C. Song-Yul, „Fast and safe charging method suppressing side reaction and lithium deposition reaction in lithium ion battery,“ *J. Power Sources*, 436, 226835, (2019), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226835.
- [100] P. Sun, X. Huang, R. Bisschop und H. Niu, „A Review of Battery Fires in Electric Vehicles,“ *Fire Technology*, 56, 1361-1410, (2020), DOI: 10.1007/s10694-019-00944-3.
- [101] D. Pichler, „Elektroauto löst Feuer in Marienplatzgarage Ravensburg aus,“ *Wochenblatt Ravensburg*, pp. <https://www.wochenblatt-news.de/elektroauto-loest-feuer-in-marienplatzgarage-ravensburg-aus/>; Zugriff am 02.12.2021.
- [102] D. Ouyang, M. Chen, Q. Huang, J. Weng, Z. Wang und J. Wang, „A Review on the Thermal Hazards of the Lithium-Ion Battery and the Corresponding Countermeasures,“ *Applied Science*, 9, 2483, (2019), DOI: 10.3390/app9122483.
- [103] N. Däubler, „Praxissemesterbericht-Evaluation von Kühlsystemen bei Pouchzellen,“ Technische Hochschule, Ulm, (2020).
- [104] J. Löser, M. Klemm und A. Hiller, *Technische Thermodynamik in ausführlichen Beispielen*, München: Carl Hanser Verlag; ISBN: 978-3-446-44279-5, (2018).
- [105] 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), DOI: 10.1016/j.energy.2016.08.094.
- [106] J. P. Schmidt, „Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen,“ *Karlsruher Institut für Technologie Band 25; Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik*, (2013).

- [107] J. P. Schmidt, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, „A novel and precise measuring method for the entropy of lithium-ion cells: ΔS via electrothermal impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, 137, 311-319, (2014), DOI: 10.1016/j.electacta.2014.05.153.
- [108] C. Forgez, D. V. Do, G. Friedrich, M. Morcrette und C. Delacourt, „Thermal modeling of a cylindrical LiFePO₄/graphite lithium-ion battery," *J. Power Sources*, 195, 2961-2968, (2010), DOI:10.1016/j.jpowsour.2009.10.105.
- [109] T. Schäfer, „Battery of a plurality of electrochemical energy storage". DE Patent DE102011008792A1, 18 01 2011.
- [110] M. J. Zohuriaan-Mehr und K. Kabiri, „Superabsorbent Polymer Materials: A Review," *Iranian Polymer Journal*, 17, 6, 451-477, (2008).

Anhang

Tabelle 25: Initialgewichte, Kapazität und Energiedichte der in den Experimenten verwendeten Zellen.

Experiment Nummer bzw. Kapitel	Zelle	Gewicht [g]	Kapazität [Ah]	Grav. Energiedichte [Wh kg⁻¹]	Vol. Energiedichte [Wh l⁻¹]
3.2.3	1	830,9	40,4	176,8	411,5
3.2.4	1	837,9	40,1	173,7	407,7
3.2.5	1	829,3	40,3	175,7	408,3
M1	1	831,9	40,7	178,4	419,1
M1	2	833,2	40,7	177,9	414,5
M2	1	836,5	40,9	178,5	418,4
M2	2	831,2	40,6	179,0	416,9
M3	1	828,5	40,4	176,6	412,3
M3	2	831,9	40,1	175,0	408,0
M4	1	835,2	40,9	174,3	407,8
M4	2	829,9	40,5	177,8	413,5
M5	1	835,2	40,9	174,3	407,8
M5	2	833,7	40,7	178,4	412,8
M6	1	832,5	39,9	173,7	407,7
M6	2	834,5	40,0	175,5	408,3
M7	1	831,9	40,7	178,4	419,1
M7	2	831,5	40,2	176,6	409,0
M8	1	833,9	40,1	175,6	409,7
M8	2	833,3	40,5	177,2	411,3
M9	1	833,5	40,3	176,2	407,9
M9	2	831,1	40,2	176,3	411,3
M10	1	832,0	40,2	176,5	412,0
M10	2	834,8	40,2	175,6	406,3
M11	1	835,0	40,0	174,3	406,9
M11	2	835,4	40,6	177,2	410,8
M12	1	832,6	40,5	177,2	407,3
M12	2	835,7	40,5	176,7	409,3
M13	1	832,6	40,3	176,5	411,0
M13	2	835,1	41,0	179,1	418,6
M14	1	833,0	40,9	179,3	420,7
M14	2	832,1	40,7	178,5	417,4

M15	1	832,2	40,8	179,5	419,1
M15	2	831,9	40,7	178,4	414,5
M16	1	833,2	40,7	177,9	413,8
M16	2	833,7	40,7	178,4	412,8
M16	3	832,5	40,6	177,7	414,7
M17	1	890,0	61,9	253,4	621,0
M17	2	891,0	61,6	253,1	622,0
M17	3	892,0	61,7	253,2	622,2
M17	4	892,2	61,7	253,6	622,3
M17	5	890,0	61,8	253,9	622,4
M18	1	890,1	61,9	253,1	622,0
M18	2	890,3	61,9	253,4	622,4
M18	3	890,1	61,7	253,6	622,3
M18	4	890,2	61,7	253,8	622,5
M18	5	890,1	61,6	253,4	622,7

Publikationsliste

Publikationen in Journals:

- [1] D. Becher, M. Bauer, H. Döring, O. Bose, B. Friess, M. A. Danzer, „Preventing thermal propagation in battery packs using enthalpy supported thermal barriers“, *J. of Energy Storage* 42 (2021) 103057, DOI: 10.1016/j.est.2021.103057.

Patentanmeldungen:

- [1] D. Becher, M. Bauer, O. Böse, „Propagationsbarriere mit variabler Kompressibilität durch Strukturierung“, DE 10 2021 131 307.4.
- [2] D. Becher, B. Bausch, O. Böse, „Propagationsbarriere mit verstärkendem Füllmaterial und Verfahren zu deren Herstellung“, DE 10 2021 131 311.2.
- [3] D. Becher, M. Bauer, F. Menz, H. Döring, O. Böse, „Propagationsbarriere für Batterien“, WO 2021/239378 A1.
- [4] D. Becher, M. Bauer, H. Döring, O. Böse, B. Friess, „Kombinierte Lösung für Zelldickenwachstum, Zellisolation und thermische Propagation“, DE 2020P03259.

Vorträge:

- [1] D. Becher, B. Friess, H. Döring, M. Bauer, „Silicone als Sicherheits- und Elastomerelemente in Lithium-Ionen-Batterien“, *EXPERTEN-Forum technische Silikone Wacker Chemie*, DOI: 10.13140/RG.2.2.14136.19209.
- [2] D. Becher, X. Liu, B. Friess, H. Döring, M. Bauer, „Mechanical and thermal behavior of lithium-ion cells and resulting requirements on pack design“, *3M Faszination eMobilität 2018*.
- [3] D. Becher, O. Böse, S. Trischler, H. Döring, B. Friess, „Initialization of thermal runaway in lithium-ion batteries and measures to prevent thermal propagation“, *AABC Strasbourg*.
- [4] D. Becher, M. Bauer, B. Friess, H. Döring, „Experimental investigation of reaction and temperature behavior of large lithium-ion cells during thermal propagation“, *Kraftwerk Batterie*, DOI: 10.13140/RG.2.2.12185.06247.
- [5] D. Becher, O. Böse, F. Menz, N. Däubler, M. Bauer, H. Döring, „Possibilities to suppress the thermal propagation in lithium cell modules“, *AABC Wiesbaden*, DOI: 10.13140/RG.2.2.23789.95201/1.
- [6] D. Becher, O. Böse, F. Menz, H. Döring, M. A. Danzer, B. Friess, M. Bauer, „Experimental investigation to prevent thermal runaway propagation in lithium-ion cell modules“, *Batteries EVENT Lyon*, DOI: 10.13140/RG.2.2.24721.25445.

- [7] D. Becher, F. Menz, C. Langenwalder, O. Böse, M. Bauer, „Novel barriers for preventing thermal propagation - From research to market“, *Kraftwerk Batterie*, DOI: 10.13140/RG.2.2.33072.48649.

Poster:

- [1] D. Becher, M. Bauer, H. Döring, B. Friess, M. A. Danzer, „Limiting thermal runaway propagation in lithium-ion battery packs using phase change materials“, *ELECTROCHEMISTRY ULM*, DOI: 10.13140/RG.2.2.36366.00327.
- [2] D. Becher, X. Liu, M. Bauer, H. Döring, B. Friess, M. A. Danzer, „Experimental determination of total heat and reaction energy of large lithium-ion cells during thermal runaway“, *16th Ulm Electrochemical Talks*, DOI: 10.13140/RG.2.2.20515.71203.
- [3] D. Becher, O. Böse, S. Trischler, H. Döring, B. Friess, „Initialization of thermal runaway in lithium-ion batteries and measures to prevent thermal propagation“, *AABC Strasbourg*, DOI: 10.13140/RG.2.2.24771.45600.
- [4] D. Becher, A. Groß, F. Menz, M. Hoffmann, H. Döring, M. Bauer, „Experimental analysis of different heat paths during thermal propagation in lithium-ion battery packs“, *AABA Ulm*, DOI: 10.13140/RG.2.2.13256.06409.
- [5] D. Becher, F. Menz, C. Langenwalder, O. Böse, M. Bauer, „esco: Novel barriers for preventing thermal propagation - From research to market“, *UECT ULM*, DOI: 10.13140/RG.2.2.14275.89127.