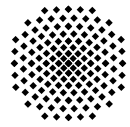




Deutsches Zentrum  
für Luft- und Raumfahrt e.V.  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Universität Stuttgart



# ***In-situ*-Messungen an Lithium-Ionen-Batterien mit dem adiabatischen Reaktionskalorimeter**

## **BACHELORARBEIT**

innerhalb des Studiengangs Chemie Bachelor  
an der Universität Stuttgart

vorgelegt von

**Benjamin P. A. Greiner**

geboren in Esslingen am Neckar

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Stuttgart

Institut für Technische Thermodynamik

Abteilung Elektrochemische Energietechnik, Fachgruppe Batterietechnik

Betreuer am DLR:

Dr. rer. nat. Norbert Wagner, Leiter Fachgruppe Batterietechnik

Erster Gutachter: Professor Dr.-Ing. Elias Klemm

Universität Stuttgart, Institut für Technische Chemie

**2012**

***»Natürlicher Verstand kann fast jeden Grad von Bildung ersetzen,  
aber keine Bildung den natürlichen Verstand.«***

Arthur Schopenhauer, 1788 – 1860  
Deutscher Philosoph, Autor und Hochschullehrer

---

## Inhaltsverzeichnis

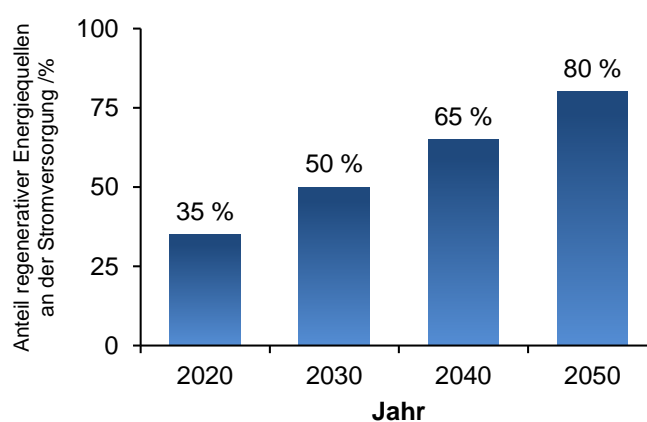
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
1.1	Allgemeines	5
1.2	Motivation und Zielsetzung	6
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>8</b>
2.1	Lithium-Ionen-Batterien	8
2.1.1	Allgemeines	8
2.1.2	Komponenten und thermische Stabilität	11
2.2	Adiabatische Reaktionskalorimetrie	15
2.2.1	Verfahrensbeschreibung	15
2.2.2	ARC-Untersuchungen an Batterien und Batteriekomponenten	18
2.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	19
<b>3</b>	<b>Das adiabatische Reaktionskalorimeter Netzsch ARC 254</b>	<b>22</b>
3.1	Apparativer Aufbau	22
3.1.1	Druckkapsel und Batteriehalter	25
3.1.2	VariPhi-Heater	27
3.2	Betriebsarten	27
3.2.1	Heat-Wait-Search (HWS)	27
3.2.2	Heat ramp by rate (HRR)	31
3.2.3	Heat ramp by temperature difference (HRTD)	32
3.2.4	Isothermal	33
3.2.5	Iso-tracked und Iso-fixed	33
3.3	Kalibrierung	33
3.3.1	Relative Kalibrierung	33
3.3.2	Absolute Kalibrierung	35
3.4	Geräteinbetriebnahme und Versuchsstart	38
3.5	Datenexport und Datennachverarbeitung	38
<b>4</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen und Auswertung</b>	<b>40</b>
4.1	Auswahl der Batterien	40
4.2	Konditionierung	42
4.3	Versuchsaufbau	44
4.4	ARC-Prüfablauf	45
4.5	EIS-Prüfablauf und Spektrenauswertung	46
4.6	Ergebnisse und Diskussion	47

4.6.1	Zeitlicher Verlauf der Batterietemperaturen	47
4.6.2	Verlauf der Batterietemperaturgradienten über der Temperatur	50
4.6.3	Verlauf des Druckes über der Temperatur	52
4.6.4	Verlauf der Innenwiderstände über der Temperatur	54
4.7	Fotos <i>prae</i> und <i>post mortem</i>	56
4.8	Zusammenfassung	57
<b>5</b>	<b>Resümee und Ausblick</b>	<b>59</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>61</b>
6.1	Zeichnungen Druckkapseln und offener Batteriehalter	61
6.2	Bezugsquellen der verwendeten Materialien	66
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>68</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>72</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>73</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeines

Mit der 2011 beschlossenen Novelle des Gesetzes über den Vorrang erneuerbarer Energien hat die Legislative der Bundesrepublik Deutschland den Rahmen vorgegeben, um im Laufe des 21. Jahrhunderts tiefgreifende Änderungen innerhalb der elektrischen Energiewirtschaft zu vollziehen. In einer schrittweisen Erhöhung entsprechend **Abbildung 1** soll der Anteil der aus regenerativen Quellen bestrittenen Stromversorgung bis in das Jahr 2050 auf mindestens 80 % anwachsen [1].



**Abbildung 1.** Mindestanteil regenerativer Energiequellen an der Stromversorgung in Deutschland nach dem Gesetz über den Vorrang erneuerbarer Energien (»Erneuerbare-Energien-Gesetz«, Novelle 2011)

Bereits im Jahre 2009 wurde außerdem von der Bundesregierung der Nationale Entwicklungsplan Elektromobilität erlassen. Dieser sieht vor, nach der über 100-jährigen Geschichte des Verbrennungsmotors durch Vorantreiben von Forschung und Entwicklung an batterieelektrischen Fahrzeugen eine Technologie im Markt zu platzieren, welche unabhängig von der Verfügbarkeit fossiler Brennstoffe aus regenerativen Energiequellen betrieben werden kann. Bis zum Jahr 2020 soll die Anzahl der auf deutschen Straßen fahrenden Elektrofahrzeuge von wenigen Tausend im Jahr 2012 auf eine Million anwachsen [2, 3].

Eine Schlüsselrolle bei der Realisierung beider Vorhaben kommt der Weiterentwicklung elektrischer Energiespeicher zu. Die nur diskontinuierliche Verfügbarkeit von Sonnen- und Windenergie wirft die Frage nach leistungsfähigen Speichertechnologien ebenso auf wie der Anspruch an die Reichweite eines Kraftfahrzeugs, welche heute für rein batterieelektrische Fahrzeuge bei vertretbarem Gewicht und akzeptablen Kosten noch erheblich hinter den Möglichkeiten traditioneller Antriebstechnologien zurückbleibt.

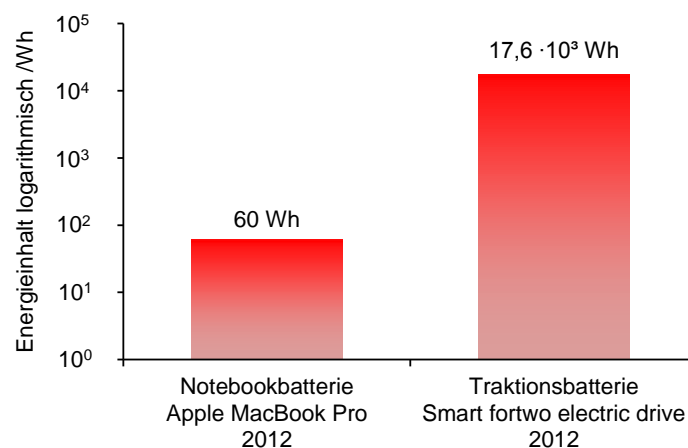
Sofern es gelingt, signifikante Verbesserungen bei Leistungsdichte, Zyklenstabilität und insbesondere den für die Marktdurchdringung hochenergetischer Batteriesysteme entscheidenden Herstellungskosten zu erzielen, sind außerdem interessante Synergien in den

beiden eingangs genannten Handlungssträngen denkbar: Die Traktionsbatterien einer ausreichend großen Flotte von Elektrofahrzeugen könnten als dezentraler Puffer zur Stabilisierung des elektrischen Energienetzes genutzt werden [4].

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) stellen unter den elektrischen Energiespeichern die derzeit für mobile Anwendungen am weitesten verbreitete Variante dar. Da sich die Forschung an potenziell leistungsfähigeren Batterietechnologien noch im Anfangsstadium befindet [5, 6], werden LIB aus heutiger Sicht noch über viele Jahre das dominierende Speicherkonzept für kommerzielle Anwendungen sein, welches im Hinblick auf die genannten zu lösenden Probleme noch deutliche Potenziale in sich birgt [7].

## 1.2 Motivation und Zielsetzung

Zur Bewältigung der beschriebenen Herausforderungen hat in den vergangenen Jahren eine erhebliche, mit öffentlichen Mitteln unterstützte Intensivierung der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Elektrochemie stattgefunden [8]. Parallel zur Kostenoptimierung und Verbesserung der Lebensdauer und Energiedichte von LIB rücken vermehrt sicherheitstechnische Fragestellungen ins Zentrum des Interesses [9, 22]. Die Bedeutung dieses Aspekts wird besonders deutlich, wenn man sich die Leistungs- und Energiedifferenz und das damit verbundene Gefährdungspotenzial zwischen den Batterien der heute üblichen mobilen Anwendungen innerhalb der Consumer-Elektronik im Vergleich zu den für den Betrieb eines Elektrofahrzeugs erforderlichen Dimensionen vor Augen führt. Ein entsprechender Größenordnungsvergleich ist in **Abbildung 2** dargestellt.



**Abbildung 2.** Vergleich der Größenordnungen des Energieinhalts einer jeweils typischen Notebook- und Traktionsbatterie (Werte entnommen aus [10] und [11], Auftragung logarithmisch)

Vor diesem Hintergrund hat die Society of Automotive Engineers (SAE) für Batterien im Fahrzeugeinsatz eine Prüfrichtlinie empfohlen, welche unter der Bezeichnung SAND 99-0497 vom US-amerikanischen Forschungsinstitut Sandia National Laboratories erarbeitet wurde [12]. Diese sieht unter anderem einen thermischen Missbrauchstest mit einem adiabatischen

Reaktionskalorimeter (ARC, *accelerating rate calorimeter*) vor. Mit einem ARC ist es möglich, die Auswirkungen eines thermischen Batteriemissbrauchs hinsichtlich Wärme-freisetzung und Druckanstieg zu untersuchen. Durch die adiabatischen, also eine Wärmeabfuhr an die Umgebung ausschließenden Reaktionsbedingungen ergibt sich ein *worst-case*-Szenario für die Belastung der einzelnen Batteriekomponenten und die damit verbundenen Folgereaktionen, welche zu einem thermischen Durchgehen (*»thermal runaway«*) der Batterie führen können.

Diese Arbeit befasst sich mit der Inbetriebnahme und der apparatetechnischen Modifikation eines adiabatischen Reaktionskalorimeters, um es für die thermische *in-situ*-Charakterisierung von Batterien vorzubereiten. Die Bedeutung der Betriebsarten des Kalorimeters und ihre Parametrierung werden umfassend beschrieben. Um eine Vergleichsdatenbasis zu erhalten, werden kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien mit Hilfe des Reaktionskalorimeters hinsichtlich ihres Verhaltens bei thermischer Überlastung charakterisiert. Dabei werden Zelltypen mit drei unterschiedlichen Kathodenmaterialien gegenübergestellt. Simultan zu den thermischen Untersuchungen werden elektrochemische Impedanzspektren aufgenommen, wodurch diagnostische Aussagen über den Zustand der Batterie zerstörungsfrei durch rein elektrisch messbare Größen möglich sind.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Lithium-Ionen-Batterien

#### 2.1.1 Allgemeines

Chemische Reaktionen sind stets von einem Energieumsatz begleitet, welcher üblicherweise als zu- oder abgeführte Wärme in Erscheinung tritt. Im Falle von Redoxreaktionen liegt der Energieumsatz in der Bildung von stabileren oder weniger stabilen Oxidationsstufen der beteiligten Reaktanden begründet. Neben dem Wärme- oder Enthalpieumsatz  $\Delta H$  liefert nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auch die Entropiebilanz  $\Delta S$  einen Beitrag zur Triebkraft einer chemischen Reaktion. Beide Aspekte sind in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung zur freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  zusammengefasst.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

mit  $T$ : absolute Temperatur

Oxidation und Reduktion können durch eine geeignete Versuchsanordnung örtlich getrennt in zwei Kompartimenten, sogenannten elektrochemischen Halbzellen ablaufen. Kombiniert man zwei Halbzellen zu einem galvanischen Element, bei dem die Elektronenübertragung über einen äußeren Stromkreis geführt wird, so kann im Falle einer exergonischen Reaktion die freie Enthalpie derselben an einer elektrischen Last als Arbeit nutzbar gemacht werden. Der Zusammenhang zwischen freier Enthalpie  $\Delta G$  der Redox-Reaktion und der mit jedem Coulomb geflossener Ladungsmenge übertragenen Energie  $\Delta E$  – gleichbedeutend mit der elektrischen Spannung des galvanischen Elements<sup>1</sup> – ist gegeben durch

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (2)$$

mit  $F$ : Faraday-Konstante,  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ;  $z$ : Anzahl der übertragenen Elementarladungen

Sofern die Reaktion reversibel ist, d. h. durch Anlegen einer äußeren Spannung an das galvanische Element umgekehrt werden kann, ist das betrachtete Redox-System geeignet, um es innerhalb eines zyklisch betreibbaren elektrochemischen Energiespeichers zur Anwendung zu bringen. Derartige wiederaufladbare Speichersysteme werden auch Akkumulatoren oder

---

<sup>1</sup> Dieser Zusammenhang gilt nur für die am unbelasteten galvanischen Element gemessene Spannung (*»open circuit voltage«, OCV*). Beim Anschluss einer elektrischen Last treten durch Reaktionskinetik und Stofftransport bedingte Verluste auf, wodurch jeder Ladungsportion ein gewisser Energiebetrag abhanden kommt: Diese Differenz der Arbeitsspannung zur OCV wird auch als Überspannung bezeichnet. Der Begriff der Überspannung wird anschaulich, wenn man ihn aus Sicht der Elektrolyse betrachtet. Dort muss die Überspannung zusätzlich zur thermodynamisch festgelegten Zersetzungsspannung aufgebracht werden. Beim galvanischen Element wird der gleiche Begriff verwendet, allerdings mit negativem Vorzeichen.

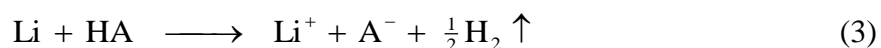


Sekundärzellen<sup>2</sup> genannt. Als Batterien bezeichnet man im strengen Sinne serielle oder parallele Verschaltungen solcher Zellen, welche auf diese Weise eine Vervielfachung der elektrochemisch vorgegebenen Spannungslage oder die Bereitstellung höherer Ströme ermöglichen. Da diese begriffliche Abgrenzung im Alltagsgebrauch weithin unbekannt ist, hat sich auch innerhalb der Fachsprache der Begriff Batterie als Synonym für eine einzelne Zelle durchgesetzt.

Unter allen in Frage kommenden redoxaktiven Spezies sticht Lithium als Metall mit zwei superlativen Eigenschaften heraus, die es für die Verwendung als Anodenmaterial<sup>3</sup> in Batterien prädestinieren:

- Lithium hat in der elektrochemischen Spannungsreihe das niedrigste Standardelektrodenpotential von  $-3,04\text{ V}$  gegen die Standard-Wasserstoffelektrode [33]. Damit setzt es beim Übergang vom Element in die stabilste Oxidationsstufe unter allen Metallen am meisten Energie pro abgegebenem Elektron frei.
- Lithium ist sowohl seiner mittleren Atommasse ( $6,94\text{ u}$ ) als auch der Massendichte ( $0,53\text{ g cm}^{-3}$ ) nach das leichteste aller festen Elemente [33]. Die gravimetrisch erreichbare Energiedichte ist somit hoch und damit besonders für mobile Anwendungen günstig.

Den Vorteilen gegenüber steht die hohe Reaktivität von metallischem Lithium, speziell die Reaktion mit Wasser oder anderen protischen Lösemitteln HA, welche unter Wasserstoff-freisetzung erfolgt:

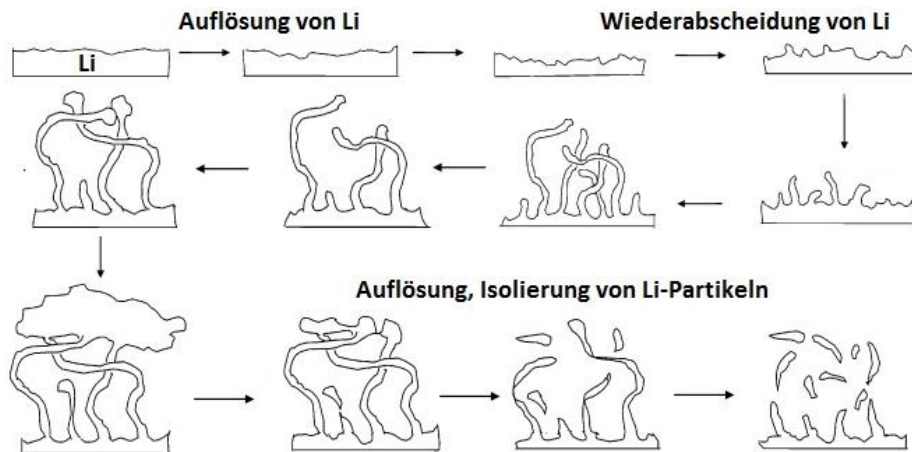


Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Forderung nach einer vielfach möglichen Zyklisierung des galvanischen Elements. Die Wiederabscheidung (Reduktion) von Metallen geht mit Änderungen der makroskopischen Gestalt des Metallkristalls einher. Charakteristisch ist das Wachstum von nadelförmigen Dendriten auf der Metalloberfläche, wodurch nicht nur die Kapazität der Batterie verringert wird, sondern auch ein interner Kurzschluss im Falle eines Durchstoßens des polymeren Separators zwischen den Elektroden auftreten kann [34, 52].

---

<sup>2</sup> Unter Primärzellen versteht man Batterien, die nicht wiederaufladbar sind (Einweg- oder Wegwerfbatterien). Brennstoff- oder Tertiärzellen sind elektrochemische Energiewandler, bei denen das sich verbrauchende Aktivmaterial kontinuierlich zugeführt, also im Gegensatz zu Sekundärzellen nicht zyklisch regeneriert wird («Gasbatterie«).

<sup>3</sup> Die Begriffe Anode und Kathode entsprechend den Orten von Oxidation und Reduktion beziehen sich bei Batterien nach einer allgemeinen Konvention stets auf die exergonische Reaktion, also den Entladevorgang ungeachtet der Tatsache, dass die Elektroden beim Laden der Batterie vertauschte Rollen einnehmen. In diesem Sinne wird die Anode auch »negative Elektrode« genannt, da sie beim Entladen die Elektronenquelle darstellt, die Kathode entsprechend »positive Elektrode«.



**Abbildung 3.** Dendritenbildung und Herauslösung von Partikeln bei mehrfacher Auflösung und Wiederabscheiden von metallischem Lithium [52]

Beide Nachteile können umgangen werden, indem anstelle von metallischem Lithium eine Interkalationsverbindung<sup>4</sup> aus Kohlenstoff und Lithium verwendet wird. Hierbei dient eine graphitische Kohlenstoffmatrix als Strukturbildner, die eine vielfach reversible, d. h. zyklenstabile Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen zwischen den planaren Graphenschichten des Graphits ermöglicht. Zum Erhalt der Ladungsneutralität nimmt das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem der Graphenschichten pro eingelagertem Lithium-Ion ein zusätzliches Elektron auf. Mithin gilt aus diesem Grund der graphitische Kohlenstoff als das eigentlich redoxaktive Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien [37]. Auffällig ist in diesem Zusammenhang jedoch das mit der  $\text{Li}/\text{Li}^+$ -Halbzelle nahezu identische Standardelektrodenpotential einer Lithium-Graphit-Elektrode gegen Standardwasserstoffelektrode [29]. Dies spricht für einen Valenzzustand der interkalierten Lithium-Teilchen, welcher jenem von metallischem Lithium ähnlich ist.

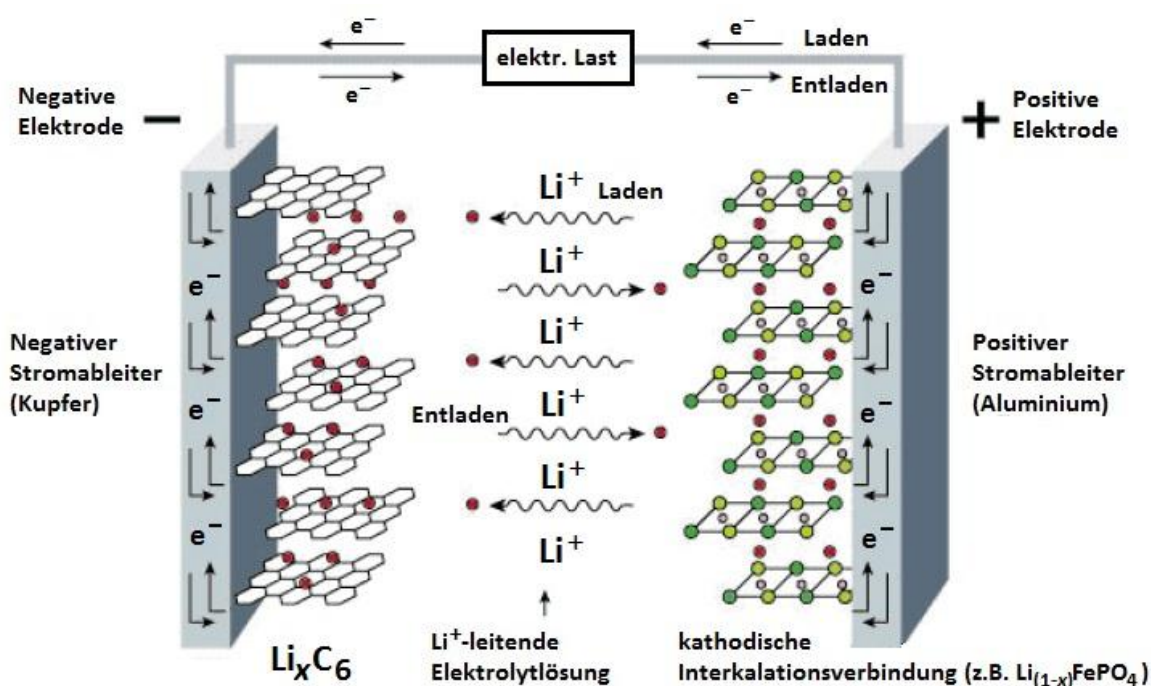
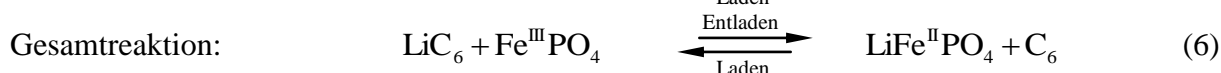
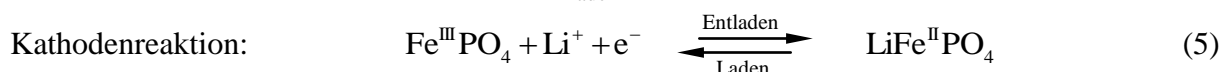
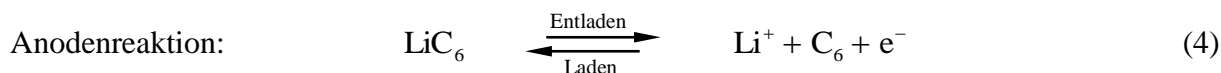
Interkalationsverbindungen des Kohlenstoffs waren bereits im späten 19. Jahrhundert bekannt. Seit der Kommerzialisierung von Lithium-Ionen-Batterien durch Sony Anfang der 1990er Jahre ist dieser Verbindungstyp das bis heute fast ausschließlich verwendete anodische Aktivmaterial [35, 36].

Ebenfalls aus Gründen der Morphologiestabilität werden in Lithium-Ionen-Batterien auch als Kathodenmaterial Interkalationsverbindungen eingesetzt. Auch hier dominiert bis heute das von Sony erstmals eingesetzte Lithium-Cobaltoxid den Markt. Aufgrund von Nachteilen hinsichtlich Kosten, Rohstoffverfügbarkeit, Umweltfreundlichkeit und intrinsischer Sicherheit wird auf dem Gebiet neuer Kathodenwerkstoffe stark geforscht. Bereits kommerziell

<sup>4</sup> Unter Interkalationsverbindungen versteht man kristalline Spezies, bei denen in die Lücken einer Matrix mit festgelegter Kristallstruktur und Stöchiometrie Fremdatome oder Ionen in variabler Anzahl ein- und auch wieder eingelagert werden können. Der Begriff leitet sich vom lateinischen Verb *intercalare* (dazwischenschieben) ab.

erhältlich sind Batterien mit Eisenphosphat-Kathode, welche in den genannten Punkten wesentliche Vorteile bieten [30].

Die beim Laden und Entladen in einer Lithium-Ionen-Batterie ablaufenden Vorgänge sind in **Abbildung 4** schematisch dargestellt. Die Elektrodenreaktionen für eine Batterie mit Lithium-Eisenphosphat-Kathode lauten



**Abbildung 4.** Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle, modifiziert aus [38].

### 2.1.2 Komponenten und thermische Stabilität

Lithium-Ionen-Batterien bestehen stets aus den Komponenten Kathode, Anode, Separator, Elektrolytlösung aus Lösemittel und Leitsalz sowie den Stromableitern. Innerhalb der Elektroden kommt neben den elektrochemisch aktiven Materialien eine Matrix als Leitfähigkeitsvermittler sowie ein Binder zum Einsatz. Als Auslöser für Reaktionen, die potentiell zu einem thermischen Durchgehen der Batterie führen, gehören [41]:


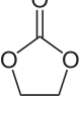
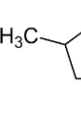
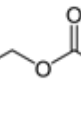
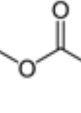
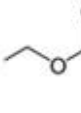






- Thermische Zersetzung von Elektrolyt, Anode und Kathode.
- Reaktionen des Elektrolyten mit der geladenen Anode und Kathode.
- Schmelzen des Separators und der daraus folgende innere Kurzschluss.

Für die Freisetzung von Wärme sind vor allem die Reaktionen zwischen Elektrolyt und Kathodenmaterial von Relevanz [41]. Die Eigenschaften und möglichen Wechselwirkungen dieser beiden Komponenten werden im Folgenden näher betrachtet.

### **Elektrolytlösung**

Da die Spannungen von Lithium-Ionen-Batterien mit 3,3 bis 4,2 V deutlich oberhalb der Zersetzungsspannung von Wasser mit 1,23 V liegen [50], ist ein Einsatz von wässrigen Elektrolytlösungen nicht möglich. Aus diesem Grund werden stets Elektrolyte in nichtwässrigen, aprotischen Lösemitteln verwendet. Neben der hohen elektrochemischen Beständigkeit bestehen weitere Anforderungen an die Elektrolytlösung in einem breiten nutzbaren Temperaturbereich und einer geeigneten Reaktivität mit den Elektrodenoberflächen, die zu einer hinreichenden Passivierung bei gleichzeitigem Erhalt einer geringen Impedanz führen [31]. Gebräuchliche Elektrolytlösungen bestehen häufig aus Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) als Leitsalz, welches in organischen Carbonaten gelöst ist. Für die in dieser Arbeit charakterisierten Lithium-Eisenphosphat-Batterien der Firma A123 Systems, Massachusetts, gibt der Hersteller im Sicherheitsdatenblatt eine Auswahl an möglichen Bestandteilen an, die mit einigen stoffspezifischen Größen in **Tabelle 1** zusammengefasst sind.

**Tabelle 1.** Eigenschaftsübersicht der Elektrolytbestandteile innerhalb der Lithium-Eisenphosphat-Batterien des Herstellers A123 Systems. Bestandteile und Mengenangaben aus [32], sonstige Daten aus [43-48].

	Leitsalz	Lösemittel				
	LiPF <sub>6</sub>	Ethylen-carbonat	Propylen-carbonat	Diethyl-carbonat	Dimethyl-carbonat	Ethylmethyl-carbonat
Struktur						
IUPAC-Name	Lithium-hexafluorophosphat	1,3-Dioxolan-2-on	4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on	Diethylcarbonat (Kohlensäure-diethylester)	Dimethylcarbonat (Kohlensäure-dimethylester)	Ethylmethylcarbonat
molare Masse /g mol <sup>-1</sup>	151,91	88,06	102,09	118,13	90,08	104,11
Schmelzpunkt /°C	200 (Zers.)	36	-49	-43	0,5-4,7	-53
Siedepunkt /°C		248 (Zers.)	242	126	90	109
Dichte /g cm <sup>-3</sup>		1,32 (40 °C)	1,21	0,98	1,07	1,01
Dampfdruck /Pa	k. A.	21 (20 °C)	4 (20 °C)	1100 (20 °C)	5300 (20 °C)	k. A.
H-Sätze	314	315-319-335	319	226	225	226-315-319-335
P-Sätze	280-310-305+351+338	261-305+351+338	305+351+338	210-262	210-233-240-243-403+235	261-305+351+338
GHS-Piktogramm						
GHS-Signalwort	Gefahr	Achtung	Achtung	Achtung	Gefahr	Achtung
Massenanteil in der Elektrolytlösung	10 ... 20			80 ... 90		
Massenanteil in der Batterie	1 ... 5			10 ... 20		

## Kathodenmaterial

Für kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien werden bis heute überwiegend Kathodenmaterialien auf Basis von Lithium-Cobaltoxid eingesetzt. Da Cobalt in der Oxidationsstufe +IV unbeständig ist, kann keine vollständige Deinterkalation von Li<sup>+</sup> aus LiCoO<sub>2</sub> erfolgen. Es muss stets ein gewisser Anteil von Li<sup>+</sup> im Kristallgitter verbleiben (»Li<sub>0,5</sub>Co<sup>III,IV</sup>O<sub>2</sub>«), weshalb

beim Laden über die vorgesehene Ladeschlussspannung hinaus die Gefahr einer Zersetzung des Aktivmaterials besteht. Durch eine partielle Substitution von Co durch andere Metallionen wie Al, Ni oder Mn verringert sich dieser notwendig residuale Anteil an  $\text{Li}^+$  mit entsprechend positiven Auswirkungen auf die Stabilität und die spezifische Kapazität des Kathodenmaterials.

Im Falle von thermischem Missbrauch sind u. a. folgende Zersetzungsreaktionen bei Batterien mit  $\text{LiCoO}_2$ -basierendem Kathodenmaterial bekannt [41]:

Ab 130 °C: Reduktion von  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  durch organische Lösemittel:



Ab 190 °C: Zersetzung von Ethylencarbonat ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ):



Über 200 °C: Freisetzung von Sauerstoff aus  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ :



Durch die Sauerstofffreisetzung kann als Folgereaktion eine Oxidation des organischen Elektrolyten erfolgen.

Die beschriebenen Reaktionen weisen auf deutliche Sicherheitsrisiken für Kathodenmaterialien auf  $\text{LiCoO}_2$ -Basis hin. Hinzu kommen die physiologische Unverträglichkeit von Cobalt und seinen Verbindungen sowie der vergleichsweise hohe Preis.

Aus diesen Gründen gewinnt Lithium-Eisenphosphat als alternatives Kathodenmaterial seit einigen Jahren an Bedeutung [30]. Die geladene Kathode besteht aus reinem, d. h. vollständig von Lithium deinterkaliertem  $\text{FePO}_4$ . Während des Entladens wird  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert unter gleichzeitiger Interkalation von  $\text{Li}^+$  in das Kristallgitter.



$\text{FePO}_4$  gehört zu den Phospho-Olivinen. Bei diesem Strukturtyp bilden die  $\text{O}^{2-}$ -Anionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung, wobei ein Achtel der Tetraederlücken durch  $\text{P}^{5+}$ -Kationen derart besetzt sind, dass isolierte  $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Tetraeder entstehen [42].  $\text{Fe}^{3+}$  besetzt ein Viertel der Oktaederlücken. Bei der Interkalation von  $\text{Li}^+$  während des Entladens werden weitere Oktaederlücken besetzt [29].

Da Eisen in den Oxidationsstufen +II und +III jeweils beständig ist, kann Lithium beim Laden der Batterie vollständig deinterkaliert werden, ohne dass Stabilitätsprobleme auftreten. Im Falle von thermischem Missbrauch der Batterie wird die Freisetzung von Sauerstoff aufgrund der vergleichsweise starken P–O-Bindung im komplexen Orthophosphat-Polyanion gegenüber  $\text{LiCoO}_2$  bei deutlich höheren Temperaturen erwartet.

## Separator

Als drittes kritisches Ereignis wird in [41] das Schmelzen des Separators beschrieben. Dabei wird die für elektrochemische Reaktionen erforderliche örtliche Trennung von Oxidation und Reduktion aufgehoben, so dass der Elektronenübergang unmittelbar und daher unter Freisetzung von Wärme erfolgt. Separatorfolien bestehen häufig aus Polyethylen oder Polypropylen mit Schmelztemperaturen im Bereich von 130 bis 155 °C [16].

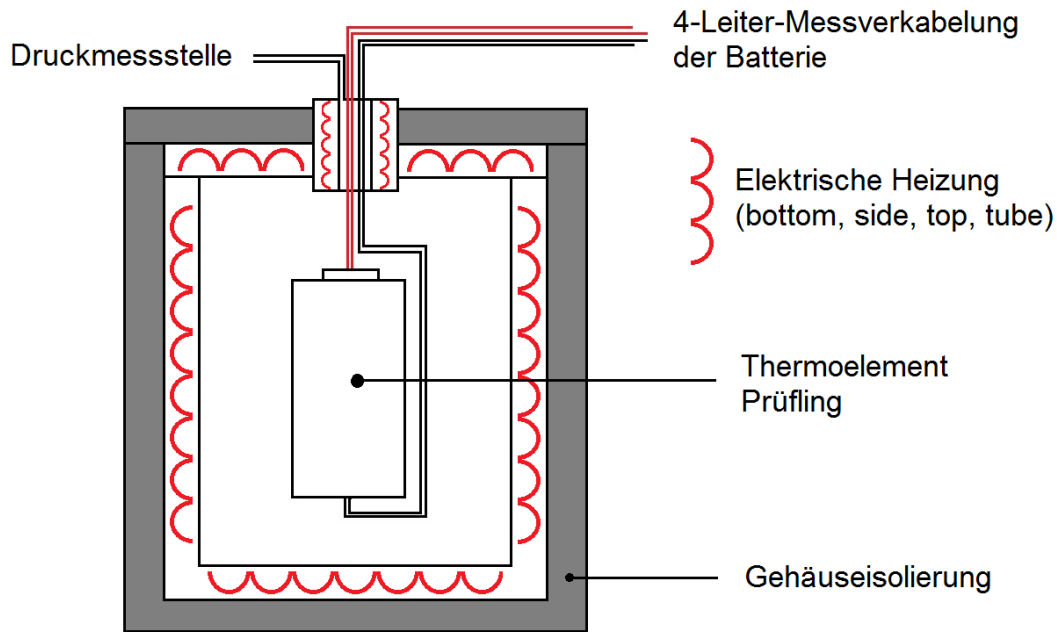
## 2.2 Adiabatische Reaktionskalorimetrie

### 2.2.1 Verfahrensbeschreibung

Kalorimetrische Untersuchungsmethoden werden in der chemischen Analytik mit unterschiedlichen Zielrichtungen eingesetzt. Entsprechend vielfältig sind die eingesetzten Apparate und ihr Aufbau [25, 26, 27, 28]. Für die Charakterisierung von Werkstoffen oder einzelnen Komponenten ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, *differential scanning calorimetry*) gebräuchlich. Dieses Verfahren ermöglicht eine Charakterisierung allerdings nur *ex situ*, da sich die einsetzbaren Probenmassen im Bereich von Milligramm bewegen. Im Gegensatz dazu sind mit dem in dieser Arbeit eingesetzten adiabatischen Reaktionskalorimeter *in-situ*-Untersuchungen möglich, also Messungen an vollständig aufgebauten, funktionsfähigen Batterien.

Die adiabatische Reaktionskalorimetrie ermöglicht das Messen von Temperaturänderungen und bei entsprechender Geräteausstattung auch Wärmemengen während chemischer Reaktionen unter näherungsweise adiabatischen, d. h. einen Wärmeaustausch mit der Umgebung ausschließenden Bedingungen. Auch isotherme Bedingungen sind einstellbar. Neben der Überwachung der Temperatur des Prüflings ist auch die Messung eines Druckanstiegs durch Freisetzung gasförmiger Stoffe möglich.

Der schematische Aufbau eines adiabatischen Reaktionskalorimeters ist in **Abbildung 5** gezeigt.



**Abbildung 5.** Schematischer Aufbau der Prüfwelle eines adiabatischen Reaktionskalorimeters mit einer Batterie als Prüfling. Die Temperatur der elektrischen Heizer wird bei Erkennung einer Wärmetönung der Prüflingstemperatur nachgeführt.

Für einen Wärmeaustausch zwischen zwei Medien kommen die Mechanismen Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung in Frage. Für die Übertragung eines Wärmestroms  $\dot{Q}$  zwischen zwei Medien, die sich auf den Temperaturniveaus  $T_1$  und  $T_2$  befinden sowie eine durch den Flächeninhalt  $A$  und den Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  charakterisierte Grenzfläche miteinander verbunden sind, gilt folgende Gleichung:

$$\dot{Q} = A \cdot \alpha \cdot (T_1 - T_2) = A \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (11)$$

Dieser grundsätzliche Zusammenhang gilt sowohl bei Wärmeleitung als auch bei Konvektion. Adiabatische Reaktionsbedingungen lassen sich also einstellen, indem einer der Faktoren in Gleichung (11) zu Null wird. Im Falle der adiabatischen Reaktionskalorimetrie wird das Temperaturgefälle  $\Delta T$  zu Null gesetzt, indem die Temperatur des Kalorimeters jener des Prüflings nachgeführt wird, sobald dort ein Temperaturanstieg erkannt wird.

Der von einem Körper der Temperatur  $T$  und Oberfläche  $A$  durch Strahlung übertragene Wärmestrom wird beschrieben durch das Gesetz von Stefan-Boltzmann:

$$\dot{Q} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (12)$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstante  $\sigma = 5,6710^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$  und dem Emissionsgrad  $\varepsilon$ , welcher sich zwischen 0 (idealer Spiegel) und 1 (idealer schwarzer Körper) bewegt.

Aus Gleichung (12) ist ersichtlich, dass zusätzlich zur Temperatur die Größen  $\varepsilon$  und  $A$  für den übertragenen Wärmestrom maßgebend sind. Der Prüfling im Kalorimeter hat jedoch für gewöhnlich eine deutlich kleinere und anders beschaffene Oberfläche als die ihn umgebende

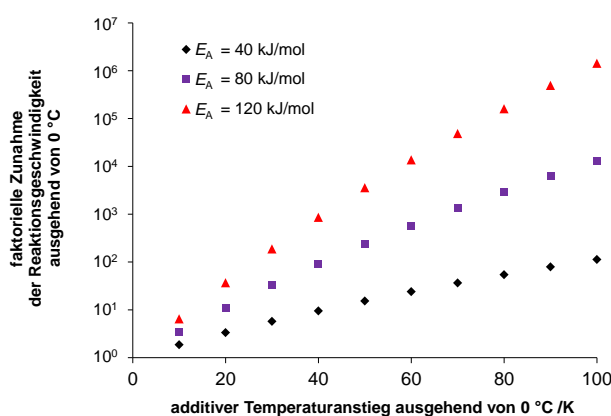


geheizte Wandung der Kalorimeterprüfzelle. An dieser Stelle wird deutlich, dass im Kalorimeter ein Wärmeaustausch zwischen Prüfling und seiner Umgebung nicht gänzlich verhindert werden kann, so dass der Begriff adiabatisch im strengen Sinne nicht zutrifft. Allerdings wird in der makroskopischen Zeitskala eine ausgeglichene Bilanz der übertragenen Wärme durch das permanente Neueinstellen des thermischen Gleichgewichts sichergestellt, so dass treffender von quasi-adiabatischen Reaktionsbedingungen gesprochen werden muss. Dies gilt auch im Hinblick auf den Wärmeaustausch durch Wärmeleitung und Konvektion, da eine ideale Einstellung des thermischen Gleichgewichts aus mess- und regelungstechnischen Gründen stets nur näherungsweise gelingen wird.

Kalorimetrie befasst sich dem Begriff nach mit der Bestimmung von Wärmemengen. Dies ist mit der serienmäßigen Ausstattung des in dieser Arbeit beschriebenen und eingesetzten Kalorimeters jedoch nicht möglich<sup>5</sup>. Insoweit beschränken sich die möglichen Untersuchungen auf den Einfluss einer Wärmeakkumulation und der damit verbundenen Temperaturerhöhung auf die Thermodynamik und Kinetik einer Reaktion, wobei die Temperaturbeeinflussung der Kinetik den für die Charakteristik elektrochemischer Prozesse maßgeblichen Anteil ausmacht [29]. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  einer chemischen Reaktion wird üblicherweise quantifiziert durch den Ansatz von Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (13)$$

Darin sind  $k_0$  der Frequenzfaktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $T$  die Temperatur und  $R$  die universelle Gaskonstante mit  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Der sich daraus ergebende faktorielle Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ist in **Abbildung 6** für verschiedene Aktivierungsenergien veranschaulicht.



**Abbildung 6.** Faktorieller Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Arrhenius-Gleichung für verschiedene Aktivierungsenergien ausgehend von Normalbedingungen ( $0 \text{ °C}$ ), halblogarithmische Auftragung

<sup>5</sup> Hinweise zu einer entsprechenden Zusatzausstattung des Kalorimeters zur Messung von Wärmemengen an Rundzellen vom Typ 18650 finden sich unter Abschnitt 3.1.2.

### 2.2.2 ARC-Untersuchungen an Batterien und Batteriekomponenten

Um einen Überblick über bereits durchgeführte thermische Untersuchungen an Batterien oder Batteriekomponenten und mögliche Anforderungen an Versuchsaufbauten zu erhalten, wurde eine entsprechende Literaturrecherche durchgeführt. Eine Auswahl der existierenden Veröffentlichungen wird nachfolgend zitiert:

- Abraham *et al.* berichten über die Anzahl der Ereignisse, die während des Hochheizens einer 18650-Zelle<sup>6</sup> zum *thermal runaway* führen. Neben einer Analyse der freigesetzten Gase wurden eine mikroskopische und spektroskopische *post-mortem*-Untersuchung der Elektroden und des Separators durchgeführt. [15]
- Von Maleki *et al.* stammen vergleichende Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Vollzellen sowie von aus den Zellen separierten Proben des Kathoden- und Anodenmaterials. Die Untersuchung der Vollzellen wurde per ARC durchgeführt, jene der Materialproben per DSC [17].
- Richard *et al.* berichten über eine ARC-Untersuchung zur thermischen Stabilität von  $\text{Li}_x\text{C}$ -Mikrokügelchen in verschiedenen Elektrolytlösungen. Dabei wurden zusätzlich der Lithium-Gehalt und die spezifische Oberfläche variiert [18].
- Ähnlich hierzu ist die Untersuchung von MacNeil *et al.*, bei welcher die Reaktion von lithiumhaltigem Kohlenstoff und nichtwässrigen Elektrolytlösungen unter Variation der Morphologie, der vorausgegangenen Wärmebehandlung und der spezifischen Oberfläche der Kohlenstoffmatrix analysiert wurde [19].
- Von Wang *et al.* wurde ebenfalls eine Untersuchung über die Reaktivität von Elektrodenmaterialien und Elektrolytlösungen durchgeführt. Dabei wurden sowohl die verbreiteten Lösemittel auf Carbonatbasis mit Lithiumhexafluorophosphat als Elektrolyt als auch ionische Flüssigkeiten untersucht [23].
- Ein Vergleich der thermischen Stabilität von  $\text{Li}_x\text{C}_6$ -Anoden mit metallischem Lithium wurde durch von Sacken *et al.* veröffentlicht [20].
- Von Zhou *et al.* stammt eine Studie über die partielle Substitution von Cobalt innerhalb  $\text{LiCoO}_2$  durch Aluminium oder Magnesium und deren Einfluss auf die thermische Stabilität des Kathodenmaterials [21].
- Sun *et al.* beschreiben die apparatetechnische Modifikation eines adiabatischen Reaktionskalorimeters, um mit gasförmigen Proben zu experimentieren oder

---

<sup>6</sup> Die Bezeichnung 18650 wird für zylindrische Zelle mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Länge von 65 mm verwendet. Dabei handelt es sich um eine kommerziell verbreitete Standardgröße.

---

Experimente mit festen oder flüssigen Proben unter einer definierten Gasatmosphäre durchzuführen [24].

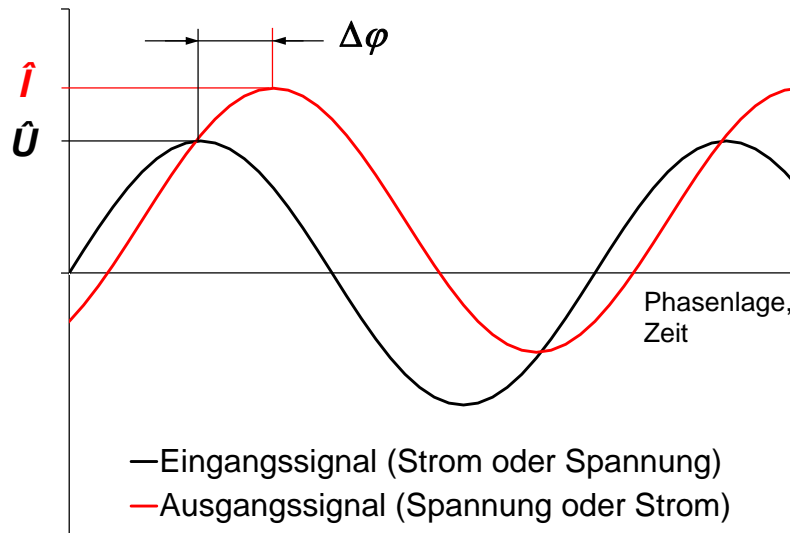
- Die Prüfrichtlinie SAND 99-0497, entwickelt von Sandia National Laboratories, USA, sieht einen thermischen Missbrauchstest für Batterien mit folgendem Ablauf für eine Einzelzelle vor [12]:
  - Batterie bei 100 % SOC (*state of charge*, Ladezustand bezogen auf Nennkapazität)
  - HWS-Experiment (*heat-wait-search*, siehe Kapitel 3.2) ausgehend von der Nennbetriebstemperatur der Batterie in Intervallen von 5 K bis zu einer Maximaltemperatur, die 200 K über der Nennbetriebstemperatur liegt. Die Beharrungszeit bei den einzelnen Temperaturen soll mindestens 30 Minuten betragen.
  - Zur genaueren Bestimmung der Grenztemperatur, ab der eine Selbsterwärmung der Batterie stattfindet, ist in einem Wiederholungsversuch die im ersten Versuch festgestellte kritische Temperatur erneut bis auf 10 K Differenz mit einer Rampe anzufahren. Anschließend wird die Temperatur in Intervallen von 2 K mit einer Beharrungszeit von mindestens einer Stunde erhöht, um die Grenztemperatur für das thermische Durchgehen genauer zu bestimmen.
  - Wiederholung des Ablaufs mit auf 150 % ihrer Nennkapazität überladenen Batterien sowie mit gealterten Batterien, welche 50 bzw. 100 % ihrer nominellen Lebensdauer erreicht haben.
- Ishikawa *et al.* charakterisieren das thermische Durchgehen einer 18650-Zelle mit einer LiCoO<sub>2</sub>-basierten Kathode bei verschiedenen Ladezuständen [14]. Hierbei wurde parallel zum HWS-Zyklus des Kalorimeters eine Überwachung der Ruhespannung und des Innenwiderstandes der Zelle vorgenommen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angefertigten Modifikationen des Kalorimeters orientieren sich an den Anforderungen, welche für Untersuchungen an Vollzellen analog zu den beiden letztgenannten Veröffentlichungen erforderlich sind.

### 2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein Verfahren zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes variabler Frequenz. Da ein elektrochemisches System modellhaft als eine Verschaltung von Bauelementen aus der Wechselstromtechnik wie Kondensatoren, Spulen und Widerständen

aufgefasst werden kann, erhält man als Systemantwort ein Signal, das entsprechend der Charakteristik dieser Bauelemente und ihrer jeweiligen Verschaltung frequenzabhängig eine spezifische Phasenverschiebung und spezifische Amplitude aufweist.



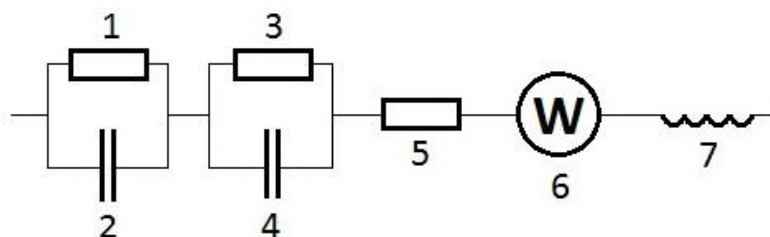
**Abbildung 7.** Veranschaulichung des Phasen- bzw. zeitlichen Versatzes von Ein- und Ausgangssignal bei der Impedanzspektroskopie. Frequenzabhängig ergibt sich bei gegebenem Eingangssignal (Strom oder Spannung) neben der Phasendifferenz  $\Delta\varphi$  eine variable Amplitude des Ausgangssignals (Spannung oder Strom).

Bildet man den Quotienten der frequenzabhängigen Scheitel- oder Effektivwerte von Strom ( $\hat{I}(\omega)$  oder  $I_{\text{eff}}(\omega)$ ) und Spannung ( $\hat{U}(\omega)$  oder  $U_{\text{eff}}(\omega)$ ), so erhält man analog zum Ohmschen Gesetz den Wechselstromwiderstand  $Z(\omega)$  des untersuchten Systems. Dieser Wert wird auch als Betrag der Impedanz bezeichnet.

$$Z(\omega) = \frac{\hat{U}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} = \sqrt{R^2 + X^2(\omega)} \quad (14)$$

Darin ist  $R$  der ohmsche Anteil und  $X(\omega)$  der frequenzabhängige, durch Kapazitäten und Induktivitäten verursachte Blindwiderstand des Wechselstromwiderstands.

Um vom erhaltenen Impedanzspektrum, also der frequenzabhängigen Auftragung der Beträge von Impedanz und Phasenwinkel zur Interpretation der elektrochemischen Vorgänge im untersuchten System zu gelangen, wird letzteres durch ein Ersatzschaltbild beschrieben. Ein solches ist in **Abbildung 8** für eine Batterie dargestellt [51].



**Abbildung 8.** Elektrotechnisches Ersatzschaltbild einer Batterie bestehend aus nichtlinearen Polarisationswiderständen (1 und 3), Verlustkondensatoren (2, 4 und 6), Ohmschem Widerstand (5) sowie einer Spule (7).

Die beiden Elektrodenreaktionen werden durch die Parallelschaltungen je eines nichtlinearen Polarisationswiderstandes (1 und 3) sowie eines Verlustkondensators (2 und 4) dargestellt. Diese stehen modellhaft für den Durchtrittswiderstand und die elektrochemische Doppelschicht an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt. Der Ohmsche Widerstand (5) repräsentiert die Gesamtheit aus Elektrolyt-, Leitungs- und Übergangswiderständen innerhalb der Batterie. Die Warburg-Impedanz (6) hat die Bedeutung eines Verlustkondensators mit einem Phasenversatz von  $45^\circ$  und dient der Beschreibung der Diffusionsvorgänge in der Batterie. Die Spule (7) berücksichtigt die induktiven Eigenschaften aller in der Messkette verbauten Kabel.

Durch numerische Approximationsverfahren ist es möglich, aus dem gemessenen Impedanzspektrum die charakteristischen Größen der einzelnen Impedanzelemente zu bestimmen. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich bei der Interpretation der erhaltenen Daten auf den Ohmschen Widerstand (5).

### 3 Das adiabatische Reaktionskalorimeter Netzsch ARC 254

#### 3.1 Apparativer Aufbau

Das adiabatische Reaktionskalorimeter ARC 254 der Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, – nachfolgend kurz als ARC bezeichnet – besteht aus einem zweiteiligen Apparategestell. In der in **Abbildung 9 (a)** gezeigten Aufstellung befindet sich links der Schaltschrank und rechts das Gehäuse mit Prü fzelle und Messtechnik.



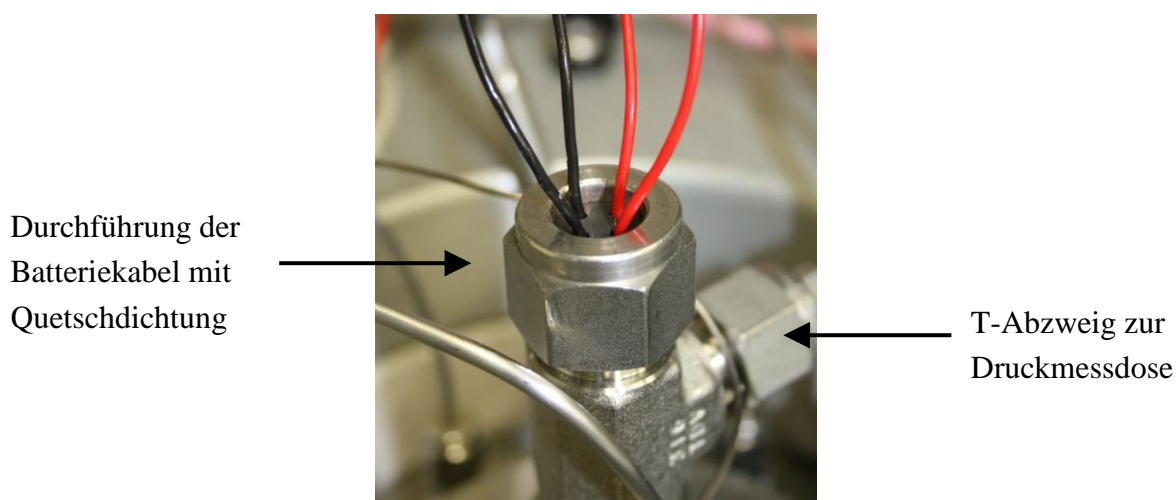
**Abbildung 9.** Adiabatisches Reaktionskalorimeter Netzsch ARC 254. (a) Übersichtsdarstellung; (b) Prü fzelle bei angehobenem Deckel

Im linken Schaltschrank befinden sich als Bedienelemente die elektrische Hauptsicherung, vier zusätzliche Sicherungen für die Heizer des Kalorimeters, ein Windows-Rechner sowie außen an der Tür zwei Knöpfe zum Ein- und Ausschalten der ARC-Steuerung.

Rückwärtig befinden sich Anschlüsse zur Druckluftversorgung sowie Abluftanschlüsse. Die Druckluftversorgung ist erforderlich zur Abkühlung der Prü fzelle am Ende eines Tests sowie für die Betätigung eines elektropneumatischen Ventils, welches zwischen offener und geschlossener Prü fzelle umschaltet. Ein großer Abluftanschluss mit einem permanent

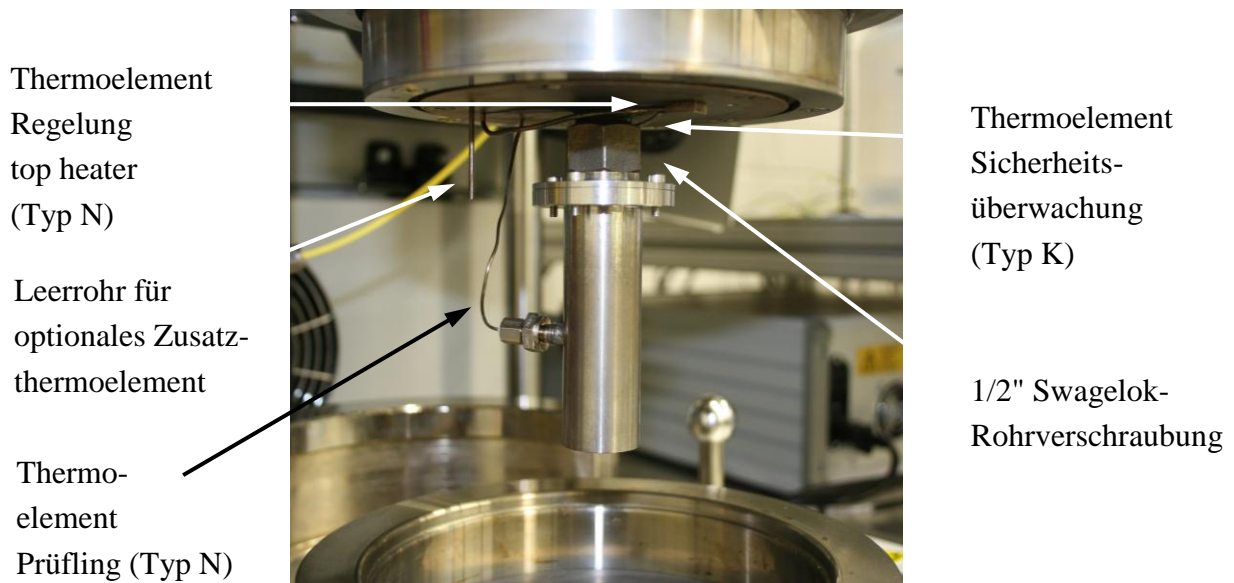
laufenden Lüfter dient aus Sicherheitsgründen zur Belüftung des Raumes unterhalb der geschlossenen Abdeckhaube. Ein Swagelok-Anschluss (»Vent«) ist für die Luftabfuhr aus der Prü fzelle bei laufender Drucklufteinblasung vorgesehen.

Die eigentliche Prü fzelle ist für Temperaturen bis 500 °C ausgelegt und wird von vier elektrischen Heizern beheizt. Zwei dieser Heizer befinden sich im stationären, unteren Teil der Prü fzelle (*bottom heater, side heater*), zwei in der beweglichen oberen Abdeckung, davon einer innerhalb des für die Herausführung elektrischer Anschlüsse vorgesehenen Rohres (*top heater, tube heater*). An dieser Rohrdurchführung ist außerdem über einen T-Abzweig die Druckmessdose des Kalorimeters angeschlossen (**Abbildung 10**). Das Anheben und Absenken der beweglichen Abdeckung erfolgt durch einen elektrischen Antrieb, der über einen Edelstahlknopf rechts neben der Prü fzelle betätigt wird.



**Abbildung 10.** Rohrdurchführung für elektrische Anschlüsse mit T-Abzweig zur Druckmessung

An der prü fzellenseitigen Mündung der Rohrdurchführung befindet sich eine Swagelok-Rohrverschraubung (1/2"). Sie dient der Aufnahme von Halterungen für die Prü flinge. **Abbildung 11** zeigt einen fertig montierten Versuchsaufbau mit verschraubter Druckkapsel.



**Abbildung 11.** Geöffnete Kalorimeterprüfzelle mit montierter Druckkapsel für eine Batterie der Bauart 18650.

Für die Temperaturmessung und -regelung der vier Heizer ist die Prüfzelle mit vier Mantelthermoelementen vom Typ N<sup>7</sup> (NiCrSi-NiSi) ausgestattet. Weitere zwei Thermoelemente vom Typ K (NiCr-Ni), von denen eines im Bereich des *top heater* (**Abbildung 11**) und eines im unteren Teil der Prüfzelle angebracht ist, sind für die Auslösung einer Sicherheitsabschaltung des Kalorimeters im Falle eines unplausiblen Temperaturanstiegs vorgesehen. Diese Abschaltung erfolgt hardwaremäßig und unabhängig von der zusätzlich vorhandenen Überwachung der übrigen Thermoelemente, welche durch die Software des Windows-Rechners erfolgt. Die Anzeigen dieser beiden Thermoelemente befinden sich an der Innenseite der Tür des rechten Gehäuseteils. Bei geöffneter Tür ist außerdem der Rührmotor eines Magnetrührers zu sehen. Letzterer kommt bei Batterieversuchen typischerweise nicht zum Einsatz, da sich hierbei keine flüssigen Medien in der Prüfzelle befinden.

Für den 4-Leiter-Anschluss der Batterieverkabelung ist das Kalorimeter mit einer Lüsterklemmenleiste ausgestattet, sichtbar im linken Bereich von **Abbildung 9 (b)**. Von dieser führen Leitungen zu zwei Multimetern vom Typ 34401A der Firma Agilent Technologies, durch welche die Messung von Strom und Spannung an der Batterie erfolgt. Dabei wird der Strom nicht direkt ermittelt, sondern als Spannungsabfall an einem Messwiderstand, welcher an einem der beiden Universalmessgeräte rückseitig eingesteckt ist. Dieser Spannungsabfall wird von der Messsoftware des Kalorimeters in einen Strom umgerechnet und softwareseitig gemeinsam mit der Batteriespannung angezeigt. Vier weitere Leitungen dienen dem Anschluss der Batterie an einen Batteriezyklisierer oder eine andere elektrische Prüfeinrichtung, wie z. B. ein Impedanzspektrometer.

<sup>7</sup> Thermoelemente vom Typ N besitzen gegenüber dem gängigeren Typ K bessere Eigenschaften hinsichtlich Messstabilität und Hystereseverhalten [49].



---

Die Messung der Temperatur des Prüflings erfolgt über ein weiteres Mantelthermoelement vom Typ N.

### 3.1.1 Druckkapsel und Batteriehalter

Die serienmäßige Ausrüstung des ARC umfasst innerhalb der Prüfwelle keine speziell auf die Durchführung von *in-situ*-Batterieversuchen ausgelegten Umfänge. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechende hardwaremäßige Ergänzungen konzipiert und angefertigt. Folgende Anforderungen wurden hierbei berücksichtigt:

- Möglichkeit von *in-situ*-Messungen an Rundzellen der Bauarten 18650 und 26650 mit Drucküberwachung
- Möglichkeit einer Belastung des Prüflings mit hohen Stromstärken (> 20 A)
- Einfacher Wechsel des Prüflings
- Temperaturbeständigkeit bis 200 °C, kurzzeitig auch darüber
- Sichere und reproduzierbare Befestigung der Batterie sowie des Thermoelements an der Batterie
- Berücksichtigung des eingeschränkten Bauraums innerhalb der Kalorimeterprüfwelle
- Möglichst geringe thermische Massen, um sowohl die Heizzeiten als auch etwaige Wärmeverluste vom Prüfling an die mit ihm in Kontakt stehenden Bauteile gering zu halten.

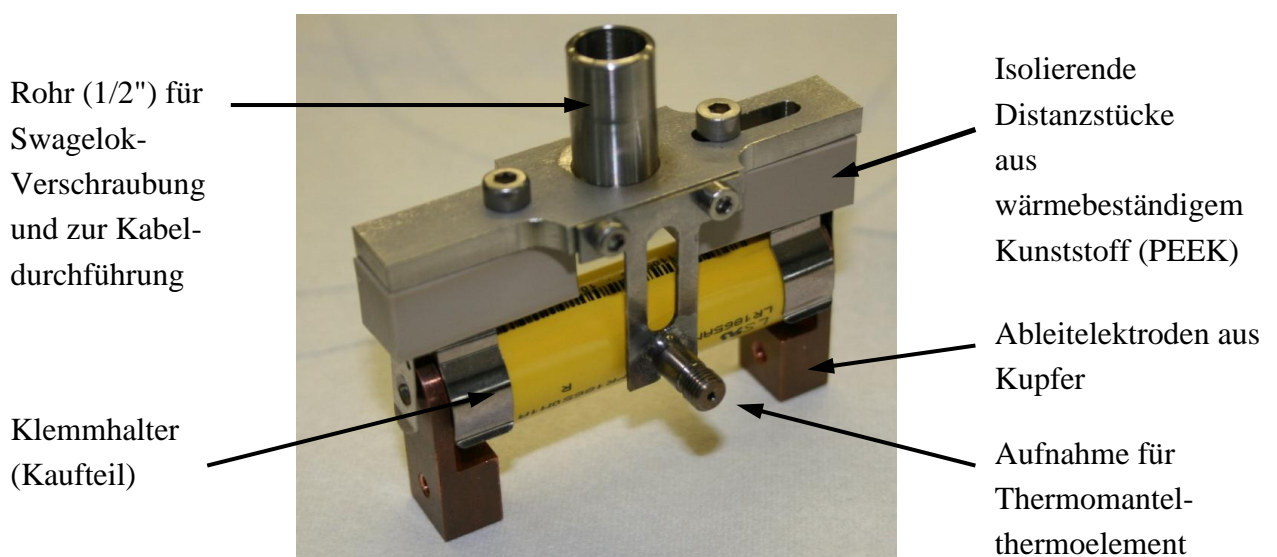
Als Ergebnis wurden zwei Aufnahmen für Batterien entworfen:

- a) Eine zylindrische Druckkapsel (**Abbildung 12**) aus Edelstahl mit verschraubbarem Deckel und einer angeschweißten Klemmverschraubung für das Prüflingsthermoelement. Mit diesem Hilfsmittel ist eine Drucküberwachung bei zerstörender Prüfung der Batterie möglich.



**Abbildung 12.** Druckkapsel für Batterie der Bauart 18650. Die Abdichtung zwischen Gehäuse und Deckel erfolgt durch einen O-Ring (Fluorkautschuk FPM 80, bis 200 °C), die Abdichtung an der Thermoelementverschraubung durch eine radial quetschbare PTFE-Dichtung (nicht sichtbar).

Ein offener Batteriehalter (**Abbildung 13**), welcher zwar keine Drucküberwachung, jedoch die Verwendung von größeren Kabelquerschnitten und damit höheren Stromstärken erlaubt. Auch der Wärmeübergang zwischen der geheizten Prüfwelle und dem Prüfling kann mit diesem Halter unmittelbarer erfolgen. Die Fixierung der Batterie am Halter erfolgt durch käufliche Klemmen, welche auch als Stromableiter dienen können. Es sind sowohl Klemmen für die Batteriebauart 18650 als auch 26650 verwendbar. Um die Stromableitung auch über stärkere Kabelquerschnitte realisieren zu können, wurden zusätzlich kupferne Ableitelektroden mit einer Anschraubmöglichkeit für Kabelschuhe angefertigt. Dieser Halter bietet sich vor allem für nicht zerstörende Prüfungen an, beispielsweise das Zyklieren einer Batterie bei verschiedenen Temperaturen.



**Abbildung 13.** Offener Batteriehalter, hier mit montierter Batterie der Bauart 18650.

Beide Bauteile können mit Hilfe der 1/2"-Swagelok-Verschraubung innerhalb der Kalorimeterprüfzelle montiert werden. Technische Zeichnungen der zugehörigen Einzelteile befinden sich im Anhang.

### 3.1.2 VariPhi-Heater

Die serienmäßige Ausrüstung des ARC erlaubt eine Aufnahme von Temperaturverläufen unter näherungsweise adiabatischen Bedingungen, nicht allerdings das Messen von Wärmemengen. Hierzu ist ein Zusatzheizer («VariPhi-Heater») erforderlich, der im Rahmen dieser Arbeit zwar angeschafft wurde, jedoch nicht mehr zum Einsatz kommen konnte. Aufgrund ihrer Bauart ist diese Zusatzeinrichtung nur für Batterien der Größe 18650 oder kleiner geeignet. Für die Durchführung von Messungen unter Verwendung des VariPhi-Heaters wird auf [13] verwiesen.

## 3.2 Betriebsarten

Im Folgenden werden die mit dem ARC möglichen Betriebsarten und ihre jeweilige Parametrierung in der Steuerungssoftware detailliert beschrieben. Der besseren Lesbarkeit halber sind dabei nicht alle einstellbaren Parameter innerhalb des Fließtextes erwähnt. Statt dessen befindet sich am Ende jedes Unterkapitels eine tabellarische Übersicht, in der sämtliche für die jeweils beschriebene Betriebsart relevanten Parameter gelistet und erläutert sind.

### 3.2.1 Heat-Wait-Search (HWS)

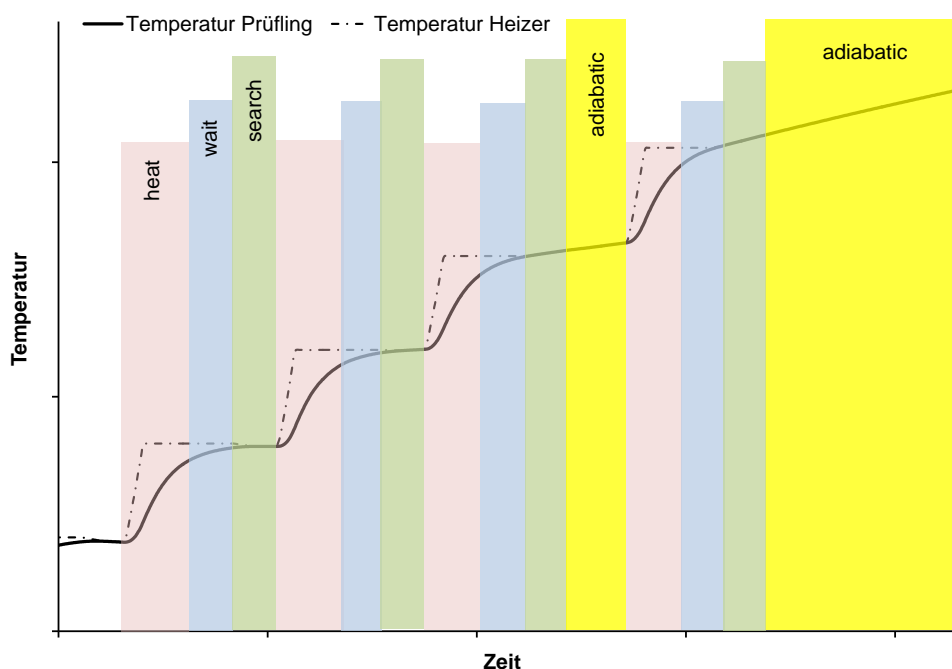
Die für ARC-Versuche gebräuchlichste Betriebsart HWS besteht aus Sequenzen von jeweils einem Heiz- (*heat*), Beharrungs- (*wait*) und Beobachtungsschritt (*search*), die den Prüfling auf diskrete, sich nach und nach erhöhende Temperaturniveaus bringen. Ziel ist es dabei, jene Temperaturen zu identifizieren, bei welchen eine exotherme Reaktion am Prüfling einsetzt. Jeder HWS-Zyklus läuft chronologisch nach dem folgenden Schema ab:

- **Phase *heat*:** Der Prüfling wird auf eine Solltemperatur geheizt. Dies kann dadurch geschehen, dass die Heizer auf die Prüflingssolltemperatur gebracht werden und die Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit dem Prüfling abgewartet wird. Als zweite Möglichkeit kann zur Beschleunigung dieses Vorgangs ein »Überheizen« erfolgen, d. h. die Heizer werden zur Erhöhung des übertragenen Wärmestroms auf eine über der Prüflingssolltemperatur liegende Temperatur gebracht. Dieser Temperaturoffset wird anschließend abgebaut, je mehr sich die Prüflingstemperatur ihrem Sollwert annähert. Die Phase *heat* endet, wenn sich die Temperatur des Prüflings bis auf eine einstellbare Differenz der Heizertemperatur angenähert hat.

- **Phase *wait*:** Um die aus der Phase *heat* noch verbliebene Temperaturdifferenz abzubauen und somit das thermische Gleichgewicht zwischen Prüfwelle und Prüfling vollständig herzustellen, schließt sich die Phase *wait* an. Die Heizertemperatur wird dabei für eine definierte Zeitdauer unabhängig von Veränderungen an der Prüflingstemperatur konstant gehalten.
- **Phase *search*:** In der sich anschließenden Phase *search* beobachtet die ARC-Steuerung die Prüflingstemperatur und führt die Heizertemperatur derselben nach. Sollte der Prüfling die Heizertemperatur zu Beginn der *search*-Phase noch nicht erreicht haben oder sie im Laufe derselben unterschreiten, tritt eine entsprechende Absenkung der Heizertemperatur ein. Eine *search*-Phase besitzt wie der Modus *wait* eine definierte, einstellbare Zeitdauer. Ist zum Ende des Modus *search* ein einstellbarer Temperaturgradient (*exotherm threshold*) überschritten, wechselt das ARC in den adiabatischen Modus (*adiabatic*). Andernfalls beginnt der nächste HWS-Zyklus, und das Gerät springt in den Modus *heat*.
- **Phase *adiabatic*:** Sofern am Ende der *search*-Phase der gewählte Temperaturgradient erreicht oder überschritten wurde, wechselt das ARC in den Modus *adiabatic*. Hierbei bilden die Heizer den Temperaturanstieg des Prüflings nach, so dass ein Wärmeverlust des Prüflings an die Umgebung weitgehend verhindert wird. Wird der kritische Temperaturgradient am Prüfling wieder unterschritten, so wird der Modus *adiabatic* noch für die Zeitdauer *EXO exit time* (siehe **Tabelle 2** und **Tabelle 3**) beibehalten, bevor das ARC schließlich in die nächste *heat*-Phase springt und damit einen neuen HWS-Zyklus einleitet.

Die Phasen bzw. Heizermodi werden im Prüfprotokoll unter der Variable *heater mode* mit den Ziffern 1 (*heat*), 2 (*wait*), 3 (*search*) und 4 (*adiabatic*) vermerkt. Der Prüfablauf endet mit Erreichen eines einstellbaren Grenzwerts für die Prüflingstemperatur. Die Heizer werden abgeschaltet (*heater mode* = 0) und es wird zur Abkühlung Druckluft in die Prüfwelle eingeblasen.

**Abbildung 14** veranschaulicht den Prüfablauf innerhalb der Betriebsart HWS.



**Abbildung 14.** Veranschaulichung eines Prüfablaufs in der Betriebsart HWS

Für die Dauern der *wait*-, *search*- und *EXO-exit-time* gelten voreingestellte Werte, die wie in **Tabelle 2** dargestellt vom Parameter *exotherm threshold* abhängig sind.

**Tabelle 2.** Innerhalb der ARC-Software voreingestellte Zeitdauern für die Phasen *wait*, *search* und *EXO exit* in Abhängigkeit des *exotherm threshold*

Schwellwert Prüflingstemperaturgradient zur Exothermenerkennung ( <i>exotherm threshold</i> ) /K min <sup>-1</sup>	< 0,01	≥ 0,01	≥ 0,02	≥ 0,1
<b>Voreingestellte Dauern für <i>wait time</i>, <i>search time</i> und <i>EXO exit time</i></b>	<b>25 min</b>	<b>20 min</b>	<b>15 min</b>	<b>10 min</b>

Eine multiplikative Manipulation dieser Zeiten ist durch die Parameter *wait time factor*, *search time factor* und *EXO exit time factor* möglich.

In **Tabelle 3** ist eine Übersicht über die innerhalb des HWS-Prüfablaufs einstellbaren Parameter gegeben. Diese werden teilweise während des Dialogs zur Parametrierung eines konkreten Tests abgefragt (Menüleiste → Experiment → ...). Ein anderer Teil wird über das Dialogfenster *Default Parameters Setup* (Menüleiste → Display → Default Parameters) permanent voreingestellt.

**Tabelle 3.** Übersicht und Erläuterung der innerhalb eines HWS-Prüfablaufs einstellbaren Parameter

Unter Menüleiste → Display → Default Parameters → HWS-1 einzustellende Parameter	
Parameterbezeichnung	Beschreibung
Overheat Factor	Muss größer 0 sein, damit die Überheizfunktion während der <i>heat</i> -Phase genutzt wird. Die Differenz von Prüflingstemperatur und Zieltemperatur in der <i>heat</i> -Phase multipliziert mit dem Overheat Factor ergibt den Offset der Heizertemperatur gegenüber der Prüflingstemperatur nach oben. Dieser faktorielle Zusammenhang gilt zu jedem Zeitpunkt der <i>heat</i> -Phase. Somit wird die Heizertemperatur in dem Maße nach unten nachgeführt wird, wie sich die Prüflingstemperatur der Zieltemperatur annähert. <b>Beispiel:</b> Die Zieltemperatur beträgt 100 °C, die Probenstemperatur beträgt 90 °C. Bei einem Overheat Factor von 2 regeln die Heizer auf 120 °C.
Overheat Limit	Gibt unabhängig vom Overheatfaktor den maximal zulässigen positiven Offset der Heizertemperatur von der Zieltemperatur in der <i>heat</i> -Phase an. <b>Beispiel:</b> Bei einem Overheat Limit von 10 kann die Heizertemperatur nicht höher liegen als 10 K oberhalb der aktuellen Zieltemperatur.
Storage Intervall	Gibt die Samplingrate der Messdaten in Minuten an. <b>Beispiel:</b> Storage Intervall 0,2 bedeutet, dass alle 12 Sekunden ein Messwert abgespeichert wird. Außerdem speichert die Software unabhängig von der Einstellung des Parameters zusätzliche Daten, sofern der Gradient von Temperatur oder Druck es erfordern sollten. Zu beachten ist, dass in jedem Fall maximal 5000 Messdatensätze pro Prüflauf aufgezeichnet werden können.
Wait Time Factor	Gibt den Faktor an, mit dem die intern voreingestellte, von der gewählten Selbsterwärmungsrate abhängige Zeitdauer der <i>wait</i> -Phase multipliziert werden soll. Die Selbsterwärmungsrate wird im Dialog (Menüleiste → Experiment → Heat Mode → Next → ...) während der Prüfablaufparametrierung eingestellt. Die Übersicht der voreingestellten Zeitdauern ist in <b>Tabelle 2</b> dargestellt
Search Time Factor	analog zu Wait Time Factor, jedoch gültig für den <i>search</i> -Modus
EXO Exit Time Factor	Bestimmt die Zeit, die das Kalorimeter noch im Modus <i>adiabatic</i> verweilt, nachdem der <i>Exotherm Threshold</i> unterschritten wurde.
Temp Stabil Band	Gibt die Abweichung der Prüflingstemperatur von der Zieltemperatur an, bei deren Unterschreitung von <i>heat</i> nach <i>wait</i> gewechselt wird.
Max Htr Temp Drop	Gibt die maximale Unterschreitung der Heizertemperatur durch die Prüflingstemperatur an, bis zu der die Heizertemperatur der Prüflingstemperatur im <i>search</i> -Modus nachgeführt wird (durch Erniedrigung der Heizleistung). Beispiel: Steht der Wert auf 5 und die Prüflingstemperatur fällt bei einer Heizersolltemperatur im <i>search</i> -Modus auf 90 °C ab, so wird die Heizertemperatur nur bis auf 95 °C nachgeführt und dort konstant gehalten.
Bei der Parametrierung des Prüfablaufs unter Menüleiste → Experiment → Heat Mode → Next → ... einzustellende Parameter	
Start Temperature	Ziel-Temperatur des ersten Heizschrittes
Limit Temperature	Ziel-Temperatur des letzten Heizschrittes
Temperature Increment	Temperaturhub, der für ein neue <i>heat</i> -Phase ausgehend von der zuletzt herrschenden Prüflingstemperatur angestrebt wird.
Exotherm Threshold	Grenze des Temperaturanstiegs in K/min, die am Ende der <i>search</i> -Phase erreicht sein muss, damit das Kalorimeter in den adiabatischen Modus wechselt.
Exotherm Limit	Grenze der Prüflingstemperatur, nach deren Erreichen die Heizer abgeschaltet werden. Gleichzeitig wird Druckluft zur Kühlung in die Prüfwelle eingeblasen.
Heating Rate	Temperaturgradient in K/min, mit dem die Heizertemperatur im <i>heat</i> -Modus erhöht wird.
Cooldown Temperature	Temperatur, nach deren Erreichen das Einblasen von Druckluft in die Prüfwelle abgebrochen wird. Gleichzeitig wird die Datenaufzeichnung gestoppt.

### 3.2.2 Heat ramp by rate (HRR)

In der Betriebsart HRR wird eine Temperaturerhöhung der Heizer mit einem konstanten Gradienten durchgeführt. Die Einstellung des Gradienten erfolgt ohne Rücksicht auf den Verlauf der Prüflingstemperatur. Allerdings beziehen sich die Grenztemperaturen zum Abbruch des Tests auf die Prüflingstemperatur. Sollte diese nicht erreicht werden, wird die Temperatur der Heizer nur durch die im Fenster Menüleiste → Experiment → Shutdown Criteria definierten Grenzwerte limitiert. Sobald diese erreicht sind, wird der Prüflauf in jedem Fall abgebrochen.

Die Auslösung des adiabatischen Modus während dieser Betriebsart erfolgt, sofern die Option bei der Testparametrierung angewählt wurde, unter zwei Bedingungen:

- Die Prüflingstemperatur muss die Heizertemperatur überschreiten.
- Der Temperaturanstieg des Prüflings muss oberhalb des *Exotherm Threshold* liegen.

Sofern eine Wärmetönung erkannt wurde, aber die genannten Bedingungen zu einem späteren Zeitpunkt nicht mehr erfüllt sind, wird der adiabatische Modus abgeworfen und die Temperaturrampe bis zur eingestellten Endtemperatur mit der gewählten Heizrate weitergefahren.

Beim Einsatz dieser Betriebsart empfiehlt es sich, den Temperaturgradienten derart niedrig zu wählen, dass die Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit dem Anstieg der Heizertemperatur schritthalten kann und auf diese Weise ein quasistationärer Temperaturverlauf erreicht wird.

In **Tabelle 4** sind die innerhalb eines HRR-Prüfablaufs einstellbaren Parameter zusammengefasst.

**Tabelle 4.** Übersicht und Erläuterung der innerhalb eines HRR-Prüfablaufs einstellbaren Parameter

Unter Experiment → Heat Mode → Heat ramp by rate → Next → ... einzustellende Parameter	
Parameterbezeichnung	Beschreibung
Start Temperature	Parameter ist ohne Bedeutung, da die Temperaturrampe in jedem Fall ausgehend von der aktuellen Heizertemperatur gestartet wird.
Limit Temperature	Grenztemperatur des Prüflings, nach deren Erreichen der Prüflauf abgebrochen wird.
Exotherm Threshold	Grenze des Prüflingstemperaturanstiegs in K/min, die erreicht sein muss, damit das Gerät in den adiabatischen Modus wechselt. Zusätzlich muss die Prüflingstemperatur über der Heizertemperatur liegen, damit der adiabatische Modus aktiv wird. Nur wirksam bei Anwahl der Checkbox »Adiabatic Mode on Exotherm«
Exotherm Limit	Grenze der Prüflingstemperatur, nach deren Erreichen der Prüflauf abgebrochen wird, sofern sich das ARC zu diesem Zeitpunkt im adiabatischen Modus befindet.
Heating Rate	Temperaturgradient in K/min, mit dem die Heizertemperatur erhöht wird, solange der adiabatische Modus inaktiv ist.
Cooldown Temperature	Temperatur, nach deren Erreichen das Einblasen von Druckluft in die Prüfzelle zum Zweck der Kühlung am Ende des Tests abgebrochen wird.
Checkbox Adiabatic Mode on Exotherm	Bei Anwahl dieser Option wechselt das Kalorimeter in den adiabatischen Modus, sofern die Prüflingstemperatur im Verlauf des Tests die Heizertemperatur überschreitet und mindestens mit dem Wert Exotherm Threshold weiter ansteigt.

### 3.2.3 Heat ramp by temperature difference (HRTD)

In der Betriebsart HRTD wird die Temperatur der Heizer mit einem einstellbaren Offset oberhalb der Temperatur des Prüflings geführt. Diese Bedingung gilt unabhängig davon, ob währenddessen eine Wärmetönung am Prüfling auftritt. Der Prüflauf endet, nachdem der Prüfling eine eingestellte Temperaturobergrenze erreicht hat.

Die Betriebsart dient dazu, um eine Exposition des Prüflings gegenüber Feuer zu simulieren. Nach [13] ist dabei mit einer Selbsterwärmungsrate zu rechnen, die gegenüber einer adiabatischen Prozessführung um mindestens eine Größenordnung erhöht ist.

Die einstellbaren Parameter sind in **Tabelle 5** aufgelistet.



**Tabelle 5.** Übersicht und Erläuterung der innerhalb eines HRTD-Prüfablaufs einstellbaren Parameter

Unter Experiment → Heat Mode → Heat ramp by temperature difference → Next ... einzustellende Parameter	
Parameterbezeichnung	Beschreibung
Start Temperature	Parameter ist ohne Bedeutung. Die Heizer starten bei einem Wert, der um den Wert von Temperatur Difference (siehe unten) oberhalb der Prüflingstemperatur liegt.
Limit Temperature	Prüflingstemperatur, bei deren Erreichen der Test abgebrochen wird. Ab diesem Zeitpunkt wird Druckluft in die Prü fzelle eingeblasen, bis die Temperatur auf den Wert Cooldown Temperature abgesunken ist.
Exotherm Threshold	Parameter ist ohne Bedeutung, da die Heizertemperatur unabhängig vom Gradient der Prüflingstemperatur derselben nachgeführt wird (mit dem Offset <i>Temperature Difference</i> ).
Exotherm Limit	Parameter ist redundant zur <i>Limit Temperature</i> aus demselben Grund, weshalb <i>Exotherm Threshold</i> ohne Bedeutung ist.
Temperature Difference	Temperaturdifferenz, um welche die Heizertemperatur oberhalb der Prüflingstemperatur geführt wird.

### 3.2.4 Isothermal

In der isothermen Betriebsart werden die Heizer auf einer bestimmten Temperatur gehalten. Dies geschieht unabhängig von einer Wärmetönung am Prüfling.

Diese Betriebsart wird verwendet, falls isotherme anstelle adiabatischer Versuchsbedingungen gewünscht sind. Sie kann dazu dienen, einen Prüfling für eine beliebige Zeitdauer auf eine konstante Temperatur zu konditionieren.

Die Parametrierung ist selbsterklärend und wird daher an dieser Stelle nicht näher erläutert.

### 3.2.5 Iso-tracked und Iso-fixed

Für die Betriebsarten Iso-tracked und iso-fixed wurde im Rahmen der während dieser Arbeit durchgeführten Literaturrecherche keine Anwendung im Zusammenhang mit Batterieversuchen gefunden, ebenso sind dem Kalorimeterhersteller keine entsprechenden Kundennachfragen bekannt. Daher wird auf eine Erläuterung an dieser Stelle verzichtet.

## 3.3 Kalibrierung

### 3.3.1 Relative Kalibrierung

Die zentrale Eigenschaft des ARC besteht darin, eine adiabatische Reaktionsumgebung zu schaffen, d. h. einen Wärmeaustausch zwischen Prüfling und Umgebung zu verhindern. Dies wird in den entsprechenden Betriebsarten dadurch erreicht, indem die Heizertemperatur der Prüflingstemperatur nachgeführt und auf diese Weise ein für den Wärmeübergang notwendiges Temperaturgefälle vermieden wird.

Zur Einhaltung dieser Bedingung ist es erforderlich, dass die physikalisch wahre Temperatur bei gleichen Anzeigen von Prüflings- und Heizertemperatur tatsächlich dieselbe ist. Andernfalls wäre bei gleichen Temperaturanzeigen ein reales Temperaturgefälle vorhanden und damit ein Wärmeübergang möglich, der durch das Nachregeln der Heizer auf die Prüflingstemperatur permanent aufrechterhalten würde.

Um dies zu vermeiden, muss eine Kalibrierung des Prüflingsthermoelements auf die mittlere, an den Heizern angezeigte Temperatur erfolgen. Hierfür sieht das ARC eine Kalibrierroutine vor, die in den nachfolgend beschriebenen drei Schritten abläuft:

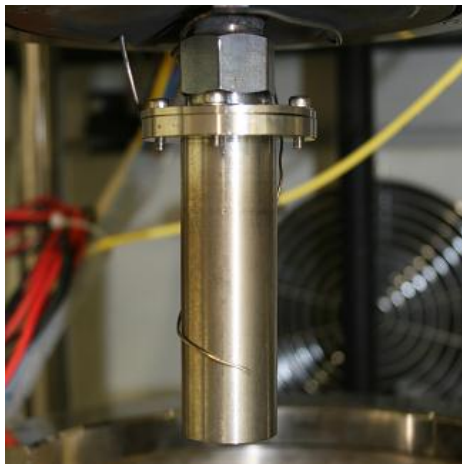
- Warmauslagerung des Prüflingsthermoelements (*anneal*): Um Materialspannungen bzw. Gitterfehler innerhalb des Thermoelements abzubauen, welche im Betrieb des Kalorimeters zu unerwünschten Wärmetönungen führen könnten, wird die Prüfzelle für eine gewisse Zeit auf eine konstante Temperatur geheizt. Empfohlene Werte sind 400 °C für 10 h. Dabei werden gleichzeitig flüchtige Stoffe aus der Prüfzelle ausgetrieben, welche durch Phasenumwandlung die Einstellung des thermischen Gleichgewichts während des nachfolgenden Kalibriervorgangs stören könnten. Dieser Vorgang ist nur vor der erstmaligen Kalibrierung eines neuen Prüflingsthermoelements erforderlich.
- Kalibriervorgang (*calibration*): Innerhalb des für den ARC-Betrieb gewünschten Temperaturbereichs werden konstante Heizertemperaturen angefahren. Nach Eintritt einer Stabilitätsbedingung wird die Abweichung der Prüflingstemperatur von der mittleren Heizertemperatur in der Datei *Calibration.txt*<sup>8</sup> abgespeichert. Mit den ermittelten Abweichungen wird die thermoelektrisch gemessene Prüflingstemperatur additiv korrigiert.
- Verifizierung des Kalibriervorgangs (*drift check*): Unter Verwendung der nun korrigierten Anzeige des Prüflingsthermoelements werden nochmals konstante Temperaturen an den Heizern eingestellt. Nach einer Beharrungszeit wird ähnlich wie in der Betriebsart HWS auf die Prüflingstemperatur als Führungsgröße für die Heizerregelung umgeschaltet: Die Heizer folgen der angezeigten Prüflingstemperatur. Falls dabei die angezeigten Temperaturen nicht physikalisch gleich sein sollten, tritt real ein Wärmeübergang zwischen Heizern und Prüflingsthermoelement auf, der wiederum zu einem Temperaturgradienten am Prüflingsthermoelement führt. Die Werte dieses Gradienten werden für die verschiedenen angefahrenen Temperaturen in der Datei *Drift\_Check.txt* abgespeichert.

---

<sup>8</sup> Die Datei *Calibration.txt* wird bei neuen Kalibriervorgängen automatisch aktualisiert. Sollen alte Kalibrierwerte zu Dokumentationszwecken aufbewahrt werden, muss die Datei vor dem Start einer neuen Kalibrierung unter einem anderen Namen gespeichert werden. Für die Datei *Drift\_Check.txt* gilt entsprechendes.

Die beim *drift check* ermittelten Werte dienen lediglich der Information des Anwenders und finden in der ARC-Regelung keine Verwendung. Nach Auskunft des ARC-Herstellers sollen die drift-Werte weniger als die Hälfte des Wertes betragen, der im ARC-Betrieb für die Erkennung einer Wärmetönung verwendet wird (*exotherm threshold*).

Es wird empfohlen, die Kalibrierung in einem zweiwöchigen Turnus durchzuführen, zwingend jedoch nach Austausch des Prüflingsthermoelements. Während des Kalibriervorgangs muss das Thermoelement Kontakt mit einer thermischen Masse haben, da andernfalls zu große Temperaturschwankungen gemessen werden. Es hat sich bewährt, während des Kalibriervorgangs die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Druckkapsel (ohne O-Ring) zu montieren und das Mantelthermoelement an deren äußerer Kontur entlang zu führen (**Abbildung 15**).



**Abbildung 15.** Kalibrier Aufbau: Das Prüflingsthermoelement wird an der leeren Druckkapsel entlang geführt, die als thermische Masse dient.

Neben dem bei Netzsch erhältlichen Ersatzteil des serienmäßigen Mantelthermoelements mit 0,8 mm Durchmesser hat sich im Rahmen dieser Arbeit auch der in Deutschland gängigere Manteldurchmesser von 1,0 mm bewährt (siehe Anhang). Bei 0,5 mm Thermoelementen wird das Signal zu unruhig.

### 3.3.2 Absolute Kalibrierung

Die im vorigen Abschnitt beschriebene Kalibrierprozedur dient einer relativen Kalibrierung der Thermoelemente zueinander, ohne die das ARC keine adiabatischen Reaktionsbedingungen einstellen kann. Sofern für den vorgesehenen Einsatzbereich des ARC auch eine absolute Genauigkeit der angezeigten Temperaturen erforderlich sein sollte, kann zusätzlich eine Absolutkalibrierung erfolgen. Hierzu taucht man das Prüflingsthermoelement nach Abschluss der relativen Kalibrierung in eine Flüssigkeit bekannter Temperatur, z. B. Eiswasser. Der dabei ermittelte Fehler muss anschließend von Hand als Parameter in die Software eingetragen werden. Damit werden sowohl die Prüflings- wie auch alle Heizertemperaturen korrigiert.

Nach den im Rahmen dieser Rahmen gesammelten praktischen Erfahrungen ist die Absolutkalibrierung ein problematischer Vorgang, da er konsequenterweise die Absolutkalibrierung jedes einzelnen Heizerthermoelements mit einbeziehen müsste. Dabei treten folgende Schwierigkeiten auf:

- Befüllt man die Prü fzelle mit Eiswasser als Kalibrierstandard, so nimmt nicht jedes Thermoelement die Temperatur des Eiswassers an, da es gleichzeitig in Kontakt mit der Wandung der Prü fzelle steht. Das Eiswasser vermag diese nicht bis auf 0 °C abzukühlen, da stets auch ein Wärmeeintrag aus der Umgebung erfolgt. Daher müssten die Thermoelemente für eine Absolutkalibrierung ausgebaut werden.
- Das Thermoelement des *tube heater* muss wegen der fehlenden bauraumtechnischen Zugänglichkeit für die Kontaktierung mit einem Kalibrierstandard in jedem Fall ausgebaut werden.
- Die Absolutkalibrierung kann nur bei einer einzigen Temperatur erfolgen. Nichtlinearitäten innerhalb des Messbereichs bleiben erhalten oder können allenfalls durch eine Referenzierung auf mehrere, sich über einen weiten Temperaturbereich erstreckende Standards ausgemittelt werden.

Aus den genannten Gründen sollte in Anwendungsfällen, bei denen eine absolute Messtoleranz von  $\pm 2$  K akzeptiert werden kann, auf die Absolutkalibrierung verzichtet werden.

In **Tabelle 6** sind sämtliche Parameter aufgelistet, die für die relative und absolute Kalibrierung relevant sind.

**Tabelle 6.** Übersicht der für die Relativ- und Absolutkalibrierung relevanten Parameter

Unter Menüleiste → Setup → Calibration einzustellende Parameter	
Parameterbezeichnung	Beschreibung
Cooldown Temperature	Temperatur, nach deren Erreichen das Einblasen von Druckluft in die Prüfwelle abgebrochen wird. Die Abkühlung erfolgt jeweils am Ende der drei Phasen des Kalibriervorgangs.
Heating Rate	Temperaturgradient in K/min, mit dem die Heizertemperatur während des Kalibriervorgangs erhöht wird
Thermocouple Anneal: betrifft Phase 1 des Kalibriervorgangs (anneal)	
Anneal Temp	Temperatur für die Warmauslagerung des Thermoelements
Anneal Time	Zeitdauer, wie lange die Anneal Temperatur gehalten wird
Control and Procedure: betrifft Phase 2 des Kalibriervorgangs (Calibration)	
Start Temperature	Temperatur, bei der die erste Kalibrierung durchgeführt wird
Step	Intervall zwischen den Temperaturen, bei denen kalibriert wird
End Temp	obere Temperaturgrenze, bis zu der kalibriert wird.
Group 1	Falls in bestimmten Temperaturbereichen unterschiedliche Genauigkeiten der Kalibrierung gewünscht sind, können drei Bereiche mit verschiedenen engen Temperaturintervallen vorgesehen werden. Die Endtemperaturen in den drei Gruppen müssen für eine plausible Parametrierung kontinuierlich ansteigen, ansonsten werden die Werte nicht übernommen. Falls nur ein Intervall gewünscht ist, müssen die Häkchen von Group 2 und 3 entfernt werden.
Group 2	
Group 3	
Drift Check: betrifft Phase 3 des Kalibriervorgangs	
Start Temperature	Temperatur, bei der die erste Driftrate ermittelt wird
Step	Intervall zwischen den Temperaturen, bei denen die Driftrate ermittelt wird
End Temp	obere Temperaturgrenze, bis zu der die Driftrate ermittelt wird
Heater Control	Muss auf Main stehen wie bei allen Versuchen
Menüleiste → Display → Default Parameters → HWS-1 → Calibration Parameters	
Time Factor	Gibt an, wie lange die Stabilisierung der Prüflingstemperatur andauern muss, bevor, die Abweichung von der mittleren Heizertemperatur als Kalibrierwert abgespeichert wird. Basiseinheit sind 15 min.
Rate	Gibt den Temperaturgradienten an, der für die durch den Time Factor festgelegte Zeit unterschritten sein muss, damit ein Kalibrierwert abgespeichert wird.
Error	ohne Bedeutung (Softwarefehler)
Tube heater shutdown	ohne Bedeutung (Softwarefehler)
Abs Temp Correction	bezieht den Wert unter Calibration-6 → Thermocouple Offset in den Kalibriervorgang ein
Menüleiste → Display → Default Parameters → Calibration-6	
Thermocouple Offset	Hier ist der bei der Absolutkalibrierung ermittelte Temperaturoffset einzutragen. Die Korrekturwerte Tube Heater, Top Heater, Side Heater und Btm Heater sind ab Werk voreingestellt und sollten im Regelfall nicht verändert werden. Siehe Abschnitt 3.3.2.

### 3.4 Geräteinbetriebnahme und Versuchsstart

#### Schritt 1: Einschalten des Kalorimeters

Im Schaltschrank (**Abbildung 9 (a)** links) müssen zuerst die Hauptsicherung und danach die Heizersicherungen eingeschaltet werden. Anschließend kann der PC gestartet werden. Nach Hochfahren des PCs und dem Start der Kalorimetersoftware »ARC« ist im ersten Dialog der Button »Machine Mode« anzuklicken.

Anschließend muss **zuerst** die Heizersteuerung über den weißen Knopf an der Vorderseite des Schaltschranks aktiviert und **anschließend** das aktuelle Dialogfenster »APTAC« quittiert werden. Sofern die rote Fault-Lampe am Schaltschrank leuchtet, muss die Heizersteuerung durch Betätigung des schwarzen Knopfes nochmals abgeschaltet und die Kalorimetersoftware neu gestartet werden.

#### Schritt 2: Parametrierung eines Prüfablaufs

Für eine Schritt-für-Schritt-Anleitung zur Parametrierung eines Prüfablaufs wird auf die ausführliche Beschreibung in [13], Kapitel 3.5, verwiesen.

### 3.5 Datenexport und Datennachverarbeitung

Die während eines Prüfablaufs generierten Daten werden in einer Binärdatei vom Typ \*.rpt abgespeichert. Durch Aufruf des Programms »ReportWriter« können die Daten in verschiedenen Auftragnungen angezeigt werden. Ein Export der Daten als \*.csv-File ist über Menüleiste → File → Export File → *Customizable .csv-Format* möglich.

Über Menüleiste → Tools → File Inspector können die Daten als tabellarische Übersicht angezeigt werden, wie sie auch beim \*.csv-Export erscheinen.

Zum einfachen Einlesen des \*.csv-Files in Excel wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Matlab-Routine erstellt, welche die Daten an eine Excel-Vorlage übergibt. Die Matlab-Routine übernimmt zusätzlich folgende Aufgaben, sofern es sich um Daten aus einem HWS-Test handelt:

- Innerhalb einer Ergebnisabspeicherung befinden sich häufig Messdatensätze, die denselben Zeitstempel tragen, sich aber ansonsten nur in den Stellgrößen der Regleranteile (*heater control bottom/side/top/tube*) unterscheiden. Diese für die Versuchsinterpretation fast immer redundanten Daten werden gelöscht.
- Für eine einfachere Plausibilisierung der Messdaten wird eine Zerlegung des Prüfablaufs in seine einzelnen Phasen durchgeführt. Diese werden mit einer zweistelligen Zahl gekennzeichnet. Die Zehnerstelle der Zahl gibt die laufende

Nummer des HWS-Zyklus an, die Einerstelle die Phase innerhalb des HWS-Zyklus (1 = *heat*, 2 = *wait*, 3 = *search*, 4 = *adiabatic*). 32 steht beispielsweise für die *wait*-Phase während des dritten HWS-Zyklus. Für alle Phasen werden ihre Zeitdauer sowie die Anfangs-, End-, Minimal- und Maximalwerte der folgenden Größen bestimmt:

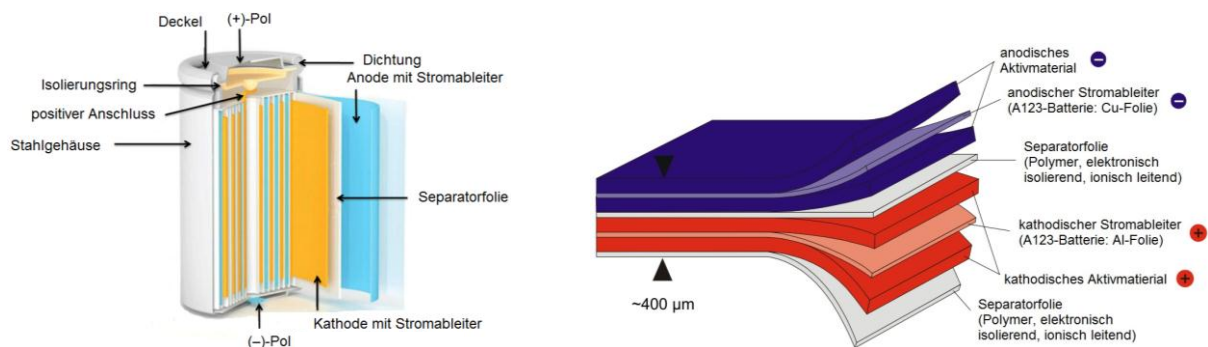
- Mittlere Temperatur der vier Heizer und Temperatur des Prüflings
- Druck
- Zeitlicher Gradient der Temperatur des Prüflings und des Drucks
- Strom und Spannung an der Batterie (sofern angeschlossen)

Diese Daten werden an das Tabellenblatt »Uebersicht« der Excel-Vorlage übergeben. In das Tabellenblatt »Daten« werden die nicht redundanten Messdatensätze in chronologischer Abfolge geschrieben. Verschiedene, an dieser Stelle nicht näher erläuterte grafische Auftragungen sind ebenfalls in der Excel-Vorlage integriert.

## 4 Experimentelle Untersuchungen und Auswertung

### 4.1 Auswahl der Batterien

Für die experimentellen Untersuchungen wurden drei Batterien der Bauart 18650 mit verschiedener Zellchemie ausgewählt. Hierbei handelt es sich jeweils um Rundzellen einer kommerziell verbreiteten Standardgröße mit 18 mm Durchmesser und 65 mm Länge. Die porösen Aktivmaterialien sind bei derartigen Batterien beidseitig auf metallischen Folien aufgebracht, welche durch eine polymere Separatorfolie voneinander getrennt sind (**Abbildung 16**). Diese Schichtung ist mit Elektrolytlösung getränkt und befindet sich spiralförmig gewickelt in einem Stahlgehäuse. Je nach Auslegung der Batterie als Hochenergie- oder Hochleistungszelle variiert das Verhältnis von Elektrodenmaterial, Elektrolytmenge und metallischen Stromableitern [4]. Für Hochleistungsbatterien werden dünne Schichten des Aktivmaterials auf verhältnismäßig dicken Stromableitern bei großer Elektrolytmenge verwendet. Dadurch wird die Übertragung großer Stromstärken bei gleichzeitig geringen Diffusionsverlusten ermöglicht. Für Hochenergiezellen kehrt sich das Verhältnis entsprechend um.



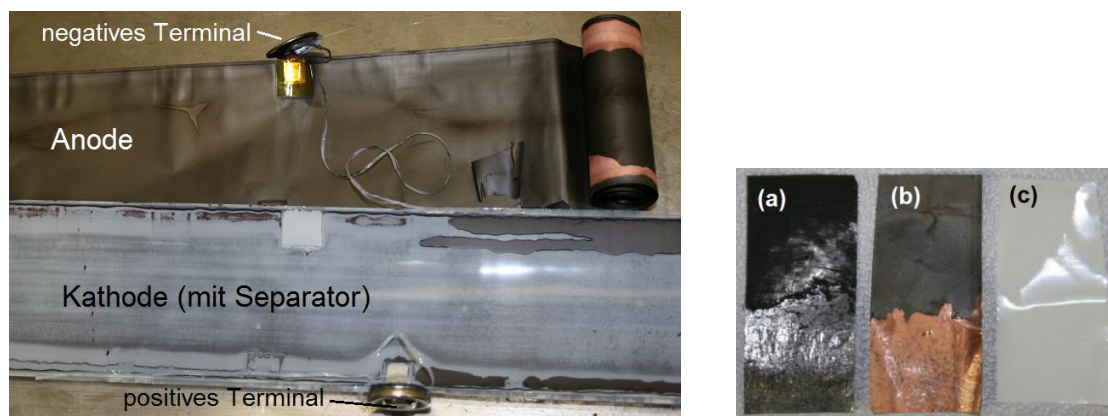
**Abbildung 16.** Aufbau einer Rundzelle. Links: Übersicht der Konstruktionsmerkmale (modifiziert aus [29]). Rechts: Aufbau der Wicklung (modifiziert aus [37])

Nachfolgend sind die drei ausgewählten Batterietypen näher spezifiziert.

#### LiFePO<sub>4</sub>-Zelle, 1,10 Ah, A123 Systems, Typ APR18650M1A

Wegen des bereits beschriebenen großen Zukunftspotentials von Lithium-Eisenphosphat als Kathodenmaterial wurde eine Zelle des auf diesen Batterietyp spezialisierten Herstellers A123 Systems, Massachusetts, ausgewählt. Diese Zelle ist als Leistungszelle ausgelegt und mit bis zu 30 A belastbar. Ihre Kapazität ist mit 1,1 Ah vergleichsweise gering. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine entladene Batterie dieses Typs zerlegt und die einzelnen Bauteile separiert. **Abbildung 17** zeigt die Wicklungen der Batterie im Originalzustand sowie präparierte Ausschnitte von Kathode und Anode sowie des Separators.





**Abbildung 17.** Fotos aus Zerlegung einer  $\text{LiFePO}_4$ -Batterie. Links: Batteriewicklungen mit angeschlossenen Terminals. Rechts: Präparierte Komponenten. (a) Kathodische Al-Folie (ca.  $20\ \mu\text{m}$ ) mit aufgebrachtener  $\text{LiFePO}_4$ -Schicht einschließlich Ruß als Leitfähigkeitsverbesserer (beidseitig jeweils ca.  $80\ \mu\text{m}$ ). (b) Anodische Cu-Folie (ca.  $12\ \mu\text{m}$ ) mit aufgebrachtener Graphitschicht (beidseitig jeweils ca.  $35\ \mu\text{m}$ ). (c) Separatorfolie (ca.  $16\ \mu\text{m}$ )

### **$\text{LiCoO}_2$ -Zelle, 2,25 Ah, Panasonic, Typ CGR18650CG**

Dieser Zelltyp besitzt eine Kathode auf  $\text{LiCoO}_2$ -Basis. Ishikawa *et al.* [14] berichten über umfassende Prüfungen an dieser Batterie<sup>9</sup>, die in der vorliegenden Arbeit in Teilen nachvollzogen werden sollen. Als Dotierungsmetalle der Kathode kommen Nickel und Mangan zum Einsatz. Als Sicherheitseinrichtung verfügt die Zelle über einen Kaltleiter (PTC, *positive temperature coefficient resistance*), der mit der Temperatur seinen elektrischen Widerstand erhöht und die Zelle vor zu hoher Strombelastung schützt [39].

### **$\text{LiCoO}_2$ -Zelle, 2,90 Ah, Panasonic, Typ NCR18650TD**




Diese Zelle ist eine Weiterentwicklung der CGR-Zelle, deren höhere Kapazität maßgeblich durch einen erhöhten Nickelanteil in der Kathode sowie eine engere Wicklung erreicht wird. Neben Nickel wird auch Aluminium als Dotierungsmetall verwendet. Aus Sicherheitsgründen sind Anode und Kathode zusätzlich zum Separator durch eine hitzebeständige Schicht getrennt [39]. Eine Panasonic-Zelle mit gleicher Zellchemie wird auch im Tesla Roadster eingesetzt [40].

Beide  $\text{LiCoO}_2$ -Zellen sind als Hochenergiezellen ausgelegt. Sie besitzen eine hohe Kapazität, können aber nur mit vergleichsweise geringen Stromstärken belastet werden.

Die aus den Datenblättern der Batterien entnommenen Kennzahlen sind in **Tabelle 7** zusammengefasst.

<sup>9</sup> Ishikawa *et al.* [14] verwendeten den Typ CGR18650E. Nach [39] bezeichnet Panasonic mit dem Buchstabencode am Ende der Typenbezeichnung die konstruktive Weiterentwicklung einer Zelle bei gleicher Zellchemie.

**Tabelle 7.** Kennzahlen der untersuchten Batterien. Die mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Werte sind nicht explizit im Datenblatt angegeben, sondern entsprechen einem gängigen Standard (Nennladestrom = Kapazität / 1h, Ladeschlussstrom = Kapazität / 20 h). Zur Bedeutung CV-Phase siehe **Abbildung 18**.

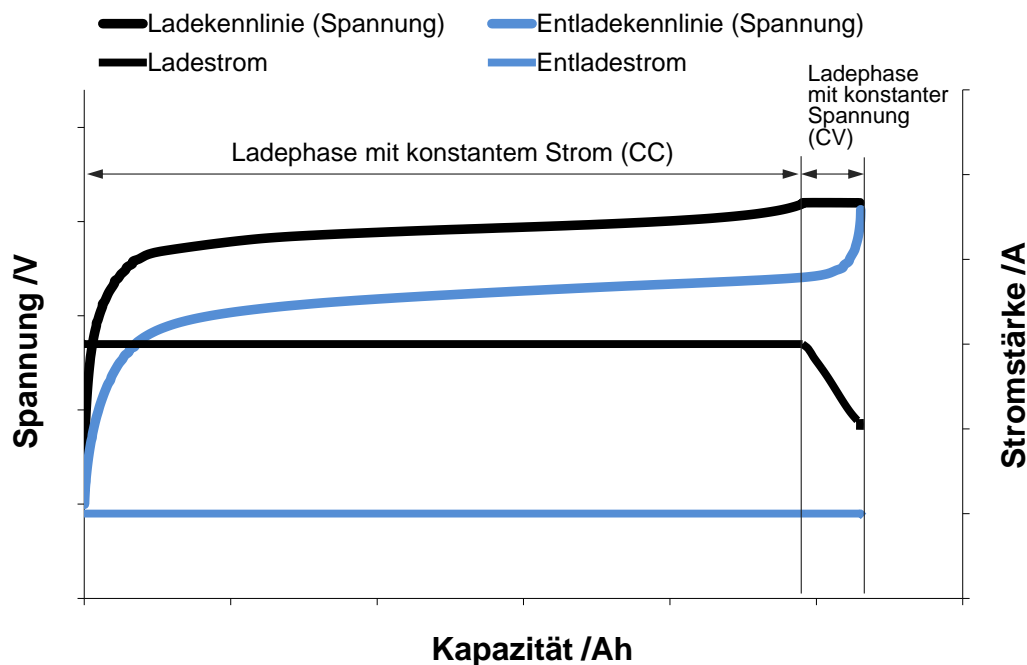
Hersteller	A123 Systems	Panasonic	Panasonic
Typenbezeichnung	APR18650M1	CGR18650CG	NCR18650TD
Kathodenmaterial	LiFePO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub> (Ni, Mn)	LiCoO <sub>2</sub> (Ni, Al)
			
Nennkapazität /Ah	1,10	2,25	2,90
typische Kapazität /Ah	k. A.	2,15	2,75
Nennspannung /V	3,3	3,6	3,6
Masse ca. /g	39	44	45
Nennladestrom /A	1,1*	0,43	0,55
max. Dauerentladestrom /A	30	4,3	5,5
Entladeschlussspannung /V	2,0	3,0	2,5
Nennladestrom /A	1,5	1,5	0,825
Ladeschlussspannung /V	3,6	4,2	4,2
Ladeschlussstrom /A	0,055*	0,11	0,05
max. Dauer CV-Phase	45 min	k. A.	k. A.
Betriebstemperatur /°C	-30 ... +60	< 60	< 60

## 4.2 Konditionierung

Um die Batterien auf definierte Ladezustände zu bringen, wurden sie ausgehend von ihrem Auslieferungszustand jeweils sechs Entlade-/Ladezyklen bei Nennbedingungen gemäß **Tabelle 7** unterworfen. Ein solcher Zyklus läuft nach folgendem Schema ab:

- Galvanostatisches Entladen bis zur Entladeschlussspannung
- Sofortige Stromumkehr und galvanostatisches Laden bis zur Ladeschlussspannung
- Potentiostatisches Laden bei der Ladeschlussspannung bis zum Absinken des Stroms auf den vom Hersteller vorgegebenen Ladeschlussstrom oder bis zum Erreichen einer zeitlichen Höchstdauer von 15 Minuten.

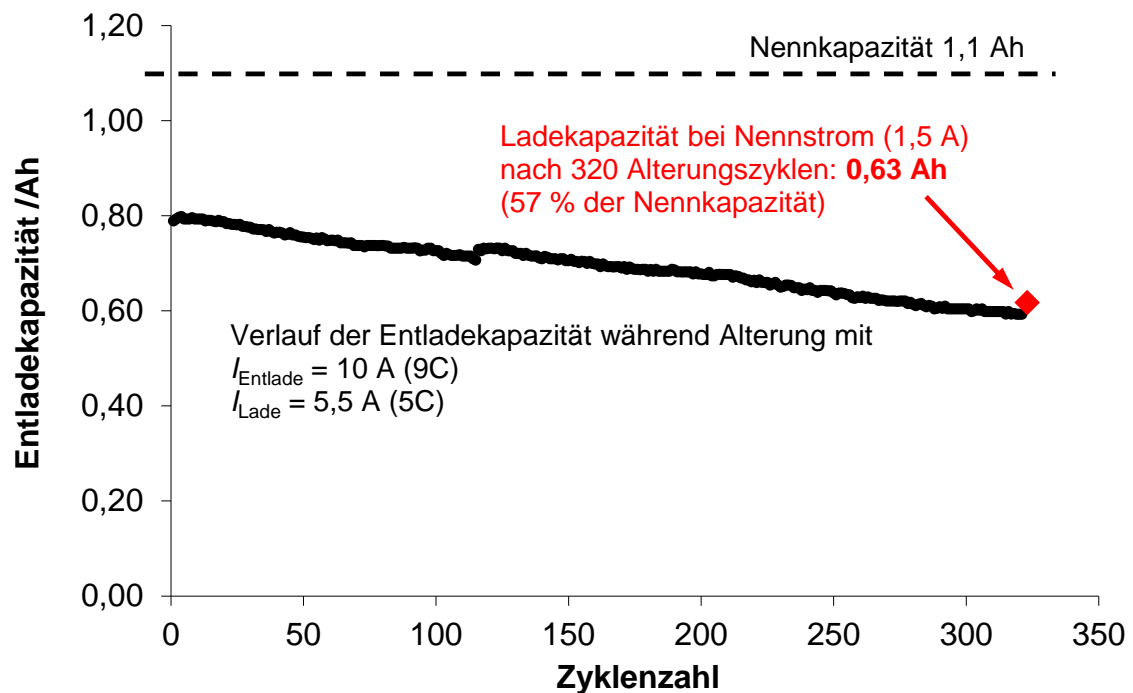
Das beschriebene Ladeverfahren mit je einer galvanostatischen und potentiostatischen Ladephase wird auch CCCV-Verfahren genannt (*constant current – constant voltage*). **Abbildung 18** zeigt schematisch den Strom- und Spannungsverlauf.



**Abbildung 18.** Ablauf eines Lade-/Entladezyklus einer Batterie. Das Entladen erfolgt mit konstantem Strom (galvanostatisch, *constant current*, CC), beim Laden schließt sich an die galvanostatische Phase eine Phase mit konstanter Spannung an (potentiostatisch, *constant voltage*, CV).

Für die Batteriekonditionierung wurde ein Batterieprüfgerät vom Typ BaSyTec CTS LAB verwendet. Nach Abschluss der sechs Zyklen wurden die  $\text{LiCoO}_2$ -Zellen auf einen Ladezustand (SOC) von etwa 80 % der Nennkapazität konditioniert, da die offene Zellspannung der vollständig geladenen Zelle mit über 4,0 V außerhalb des Messbereichs des Impedanzspektrometers gelegen hätte. Die  $\text{LiFePO}_4$ -Zelle konnte wegen ihrer niedrigeren Ladeschlussspannung von 3,6 V bei ihrem maximalen Ladezustand belassen werden.

Zusätzlich wurde eine Batterie mit  $\text{LiFePO}_4$ -Kathode vor dem ARC-Experiment einem Alterungszyklus unterworfen. Der Entladestrom betrug dabei 10 A, der Ladestrom 5,5 A. **Abbildung 19** zeigt den Verlauf der Kapazität während dieses Zyklisierens. Für die Alterungszyklisierung wurde die Batterieprüfanlage FuelCon Evaluator B 70391 verwendet.



**Abbildung 19.** Alterung einer  $\text{LiFePO}_4$ -Zelle über 320 Zyklen. Die Entladekapazität liegt bereits zu Beginn deutlich unter der Nennkapazität, da Lade- und Entladestrom weit oberhalb der Nennbedingungen liegen. 9C bzw. 5C gibt die Entladerate als Vielfaches des Stromes an, der zur vollständigen Entladung der Batterie binnen 1 h erforderlich ist. Eine 1C-Rate entspricht für diese Batterie einer Stromstärke von 1,1 A.

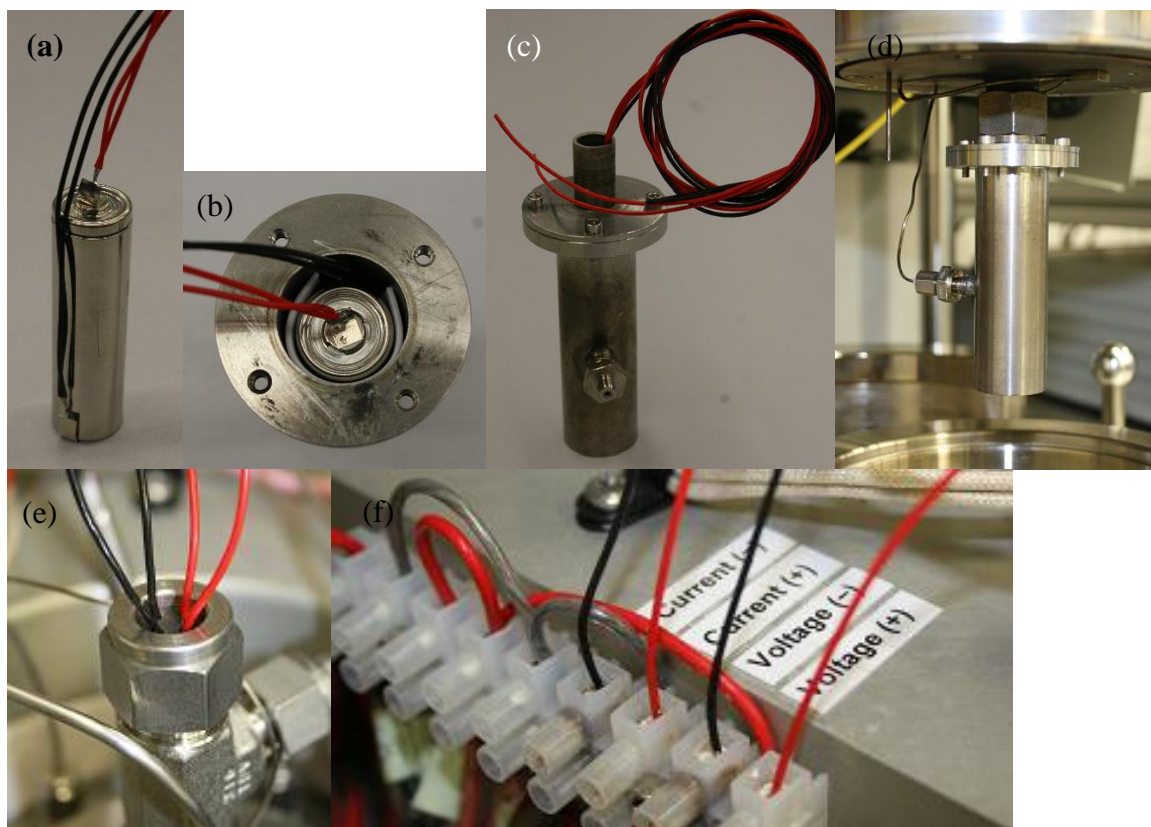
In **Tabelle 8** sind die charakteristischen Größen der Prüflinge nach der Konditionierung zusammengefasst.

**Tabelle 8.** Kapazitäten und Energieinhalte der Prüflinge vor den ARC-Versuchen

	LiFePO <sub>4</sub> 1,1 Ah neu	LiFePO <sub>4</sub> 1,1 Ah gealtert	LiCoO <sub>2</sub> 2,25 Ah neu	LiCoO <sub>2</sub> 2,90 Ah neu
Ladekapazität vor Test /Ah	1,08	0,63	1,76	2,37
Ladeenergie vor Test /Wh	3,64	2,13	6,81	8,95
Ladezustand (SOC) /% von Nennkapazität	98	57	78	82

### 4.3 Versuchsaufbau

An die konditionierte Batterie wurden temperaturfeste Litzenkabel angelötet (Lappkabel Ölflex, bis 205 °C) und der Prüfling mit zwei Teflonmanschetten in der Druckkapsel radial fixiert. Die elektrische Isolation gegen die metallische Druckkapsel in axialer Richtung wurde durch Beilage einer Teflon-Ronde sichergestellt. Die Konfektionierung und der Einbau in das Kalorimeter ist in **Abbildung 20** veranschaulicht.



**Abbildung 20.** Konfektionierung des Prüflings: (a) Batterie mit angelöteten Kabeln; (b) Batterie in der Druckkapsel, elektrisch isolierend mit Teflon-Manschetten fixiert; (c) Verschlossene Druckkapsel mit herausgeführten Kabeln; (d) Im Kalorimeter montierte Druckkapsel; (e) Durchführung der Kabel aus der Prüfzelle, abgedichtet mit Polyamid-Quetschhülse; (f) Elektrischer Anschluss innerhalb des Kalorimeters

Die aus dem Kalorimeter herausgeführten Leitungen wurden an das Impedanzspektrometer angeschlossen. Um eine Beeinflussung der Impedanzmessung durch den seriell verschalteten Messwiderstand an einem der Agilent-Multimeter zu vermeiden, wurde dieser samt Messgerät entfernt und das zugehörige Stromkabel kurzgeschlossen. Lediglich die parallele Spannungsmessung durch das zweite Multimeter wurde beibehalten.

#### 4.4 ARC-Prüfablauf

In Anlehnung an den innerhalb der Richtlinie SAND 99-0497 beschriebenen Prüfablauf wurden die Batterien jeweils einem HWS-Test unterworfen [19]. Die bei diesem Test möglichen Freiheitsgrade wurden bereits im Kapitel 3.2.1 detailliert beschrieben. Ihre Parametrierung ist mit den zugehörigen ARC-Softwarebezeichnungen in **Tabelle 9** zusammengefasst.

**Tabelle 9.** Parametrierung der HWS-Prüfabläufe für die Batterieversuche

Fenster	Parameter	Wert
Menüleiste ↑ Experiment ↑ Heat Mode ↑ Next ...	Start Temperature	30 °C
	Limit Temperature	230 °C
	Temperature Increment	5 K
	Cooldown Temperature	40
	Exotherm Threshold	0,02 K/min
	Exotherm Limit	230 °C
	Heating Rate	5 K/min
Menüleiste ↑ Display ↑ Default ↑ Parameters ↑ HWS-1	Wait Time Factor	2
	Search Time Factor	2
	EXO exit Time Factor	1
	Temp stabil Band	1 K
	Max Htr Temp drop	0,5 K
Menüleiste ↑ Experiment ↑ Shutdown ↑ Criteria	Temperature Level	230 °C (LiCoO <sub>2</sub> -Zellen) 250 °C (LiFePO <sub>4</sub> -Zellen)
	Temperature Rate	500 K/min
	Pressure Level	75 bar
	Pressure Rate	750 bar/min

#### 4.5 EIS-Prüfablauf und Spektrenauswertung

Simultan zu den ARC-Messungen wurde alle 10 Minuten ein galvanostatisches Impedanzspektrum (0 A) mit einer Stromamplitude von 100 mA im Frequenzbereich von 100 mHz bis 100 kHz aufgenommen. Die Messung erfolgte mit einem Impedanzspektrometer vom Typ IM 6 der Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG, Kronach. Die zeitliche Synchronisation zwischen den Messprotokollen von Kalorimeter und Impedanzspektrometer erfolgte durch vorherigen Abgleich der Systemzeiten der Messrechner und ein gemeinsames Starten der Prüfabläufe. Zur numerischen Parametrierung des in Abschnitt 2.3 beschriebenen Batterie-modells auf Basis der Impedanzspektren wurde die Software THALES der Firma Zahner verwendet.

## 4.6 Ergebnisse und Diskussion

Die Messergebnisse der HWS-Experimente sind nachfolgend in verschiedenen Auftragsungen dargestellt:

- zeitlicher Verlauf der Temperatur (ARC-Messung)
- Verlauf des Temperaturgradienten über der Temperatur (ARC-Messung)
- Verlauf des Druckes über der Temperatur (ARC-Messung)
- Verlauf des Innenwiderstandes (Ohmscher Widerstand, Element (5) in **Abbildung 8**) über der Temperatur (EIS-Messung, Temperaturzuordnung durch zeitliche Synchronisation mit ARC-Messung)

### 4.6.1 Zeitlicher Verlauf der Batterietemperaturen

In **Abbildung 21** sind die zeitlichen Verläufe der Batterietemperaturen für die neue und die gealterte Batterie mit  $\text{LiFePO}_4$ -Kathode zusammengefasst.

Betrachtet man die neue Batterie, so lässt sich der Temperaturverlauf in drei Bereiche untergliedern:

- Bereich ohne Selbsterwärmung bis  $100\text{ °C}$
- Bereich der ersten Wärmetönung,  $100$  bis  $128\text{ °C}$
- Bereich der zweiten Wärmetönung ab  $128\text{ °C}$

Diese Einteilung ist nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ im Temperaturverlauf der gealterten Batterie wiederzufinden. Die Gradienten und Auslösetemperaturen der beiden Wärmetönungen sind nahezu identisch. Allerdings tritt die 2. Wärmetönung bei der gealterten Batterie rund 2 h später auf und behält ihren Anfangsgradienten nur 1,5 h bei. Danach flacht der Temperaturanstieg ab, während die nicht gealterte Batterie den Gradienten für 5 h beibehält, bevor schließlich der Übergang in einen exponentiellen Anstieg erfolgt. Der Test wurde bei einer Temperatur von  $250\text{ °C}$  durch Einblasen von Druckluft abgebrochen. Aufgrund eines messtechnischen Problems liegen für die gealterte Zelle oberhalb  $155\text{ °C}$  keine Daten vor.

In **Abbildung 22** sind die zeitlichen Temperaturverläufe der Batterien mit  $\text{LiCoO}_2$ -basierter Kathode dargestellt. Ähnlich zu den  $\text{LiFePO}_4$ -Zellen tritt eine erstmalige Selbsterwärmung bei rund  $100\text{ °C}$  auf. Für die 2,90-Ah-Batterie ist die erste Erwärmung bei  $90\text{ °C}$  nicht selbstunterhaltend. Durch einen abermaligen Heizschritt wird hier bei  $105\text{ °C}$  eine zweite, selbstunterhaltende Wärmetönung induziert. Der Temperaturanstieg, welcher für die 2,90-Ah-Batterie einen etwas steileren Verlauf nimmt, wird für beide Batterien durch einen Abfall der

Temperatur bei 135 °C bzw. 143 °C unterbrochen. Der an dieser Stelle einsetzende endotherme Prozess wird von Ishikawa *et al.* [14] dem Verdampfen von Elektrolytlösung zugeordnet, welche als Folge eines Druckanstiegs innerhalb der Batterie aus derselben austritt. Im Anschluss an dieses Ereignis setzt bei beiden Prüflingen ein exponentieller Temperaturanstieg und damit die kritische Phase des thermischen Durchgehens der Batterie ein. Das Einblasen von Druckluft zum Abbruch der Experimente erfolgte jeweils bei 230 °C. Die anschließend erreichte Endtemperatur liegt für die Batterie mit der höheren Kapazität mit 425 °C um etwa 100 K über jener der 2,25-Ah-Zelle.

Von Maleki *et al.* [17] wird die bei rund 100 °C beginnende Selbsterwärmung mit dem Abbau der anodenseitigen Passivierungsschicht (SEI)<sup>10</sup> in Verbindung gebracht. Dieser Interpretation liegen ARC- und DSC-Untersuchungen an einer prismatischen Batterie mit Graphit-Anode und Sn-dotierter LiCoO<sub>2</sub>-Kathode zugrunde. Da alle in dieser Arbeit untersuchten Batterien ebenfalls eine Graphit-Anode nutzen und die erstmaligen Wärmetönungen jeweils bei rund 100 °C auslösen, ist eine analoge Deutung plausibel. Im Hinblick auf die nachfolgenden Vorgänge wurde von Abraham *et al.* [15] der Nachweis von gasförmigen Zersetzungsprodukten (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, Methan, Ethan, Ethylen, Propylen und weitere) in einer bis 150 °C erwärmten Batterie erbracht, welche offensichtlich durch Kontakt der organischen Carbonate mit der nach dem SEI-Zusammenbruch ungeschützten, reduzierend wirkenden Anode gebildet werden. Damit kann eine Erklärung für den Druckanstieg und das Bersten der Batterie gegeben werden.

---

<sup>10</sup> Diese Passivierungsschicht wird auch als SEI (*solid electrolyte interface*) bezeichnet. Sie bildet sich während der ersten Batteriezyklisierung an der Anodenoberfläche durch Zersetzung des Elektrolytlösemittels und schützt das graphitische Anodenmaterial vor weiterem chemischem Angriff durch den Elektrolyten. Mithin dient die SEI gewissermaßen als »Solvathüllenabstreifer«, so dass die Lithium-Ionen bei ihrer Interkalation nur unsolvatisiert in die Zwischenräume der Graphenschichten gelangen [29].



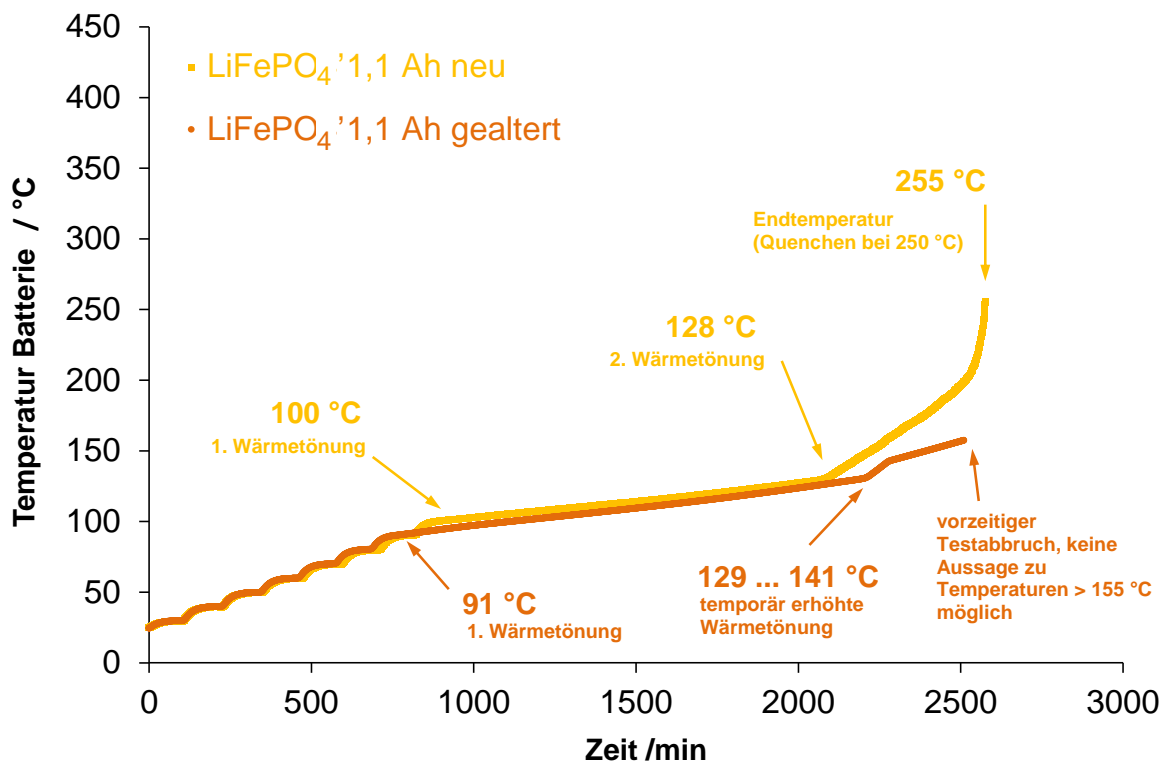


Abbildung 21. Zeitlicher Temperaturverlauf im HWS-Versuch für neue und gealterte Batterien mit  $\text{LiFePO}_4$ -Kathode

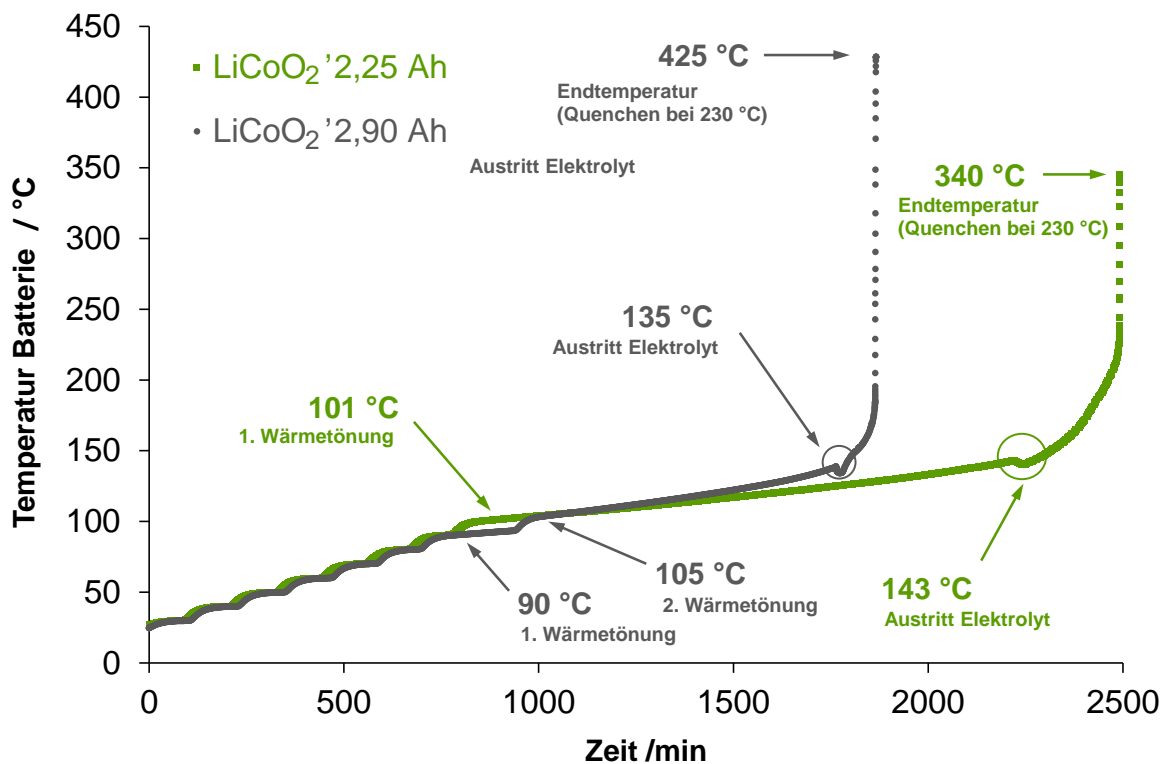


Abbildung 22. Zeitlicher Temperaturverlauf im HWS-Versuch für die Batterien mit  $\text{LiCoO}_2$ -basierter Kathode

#### 4.6.2 Verlauf der Batterietemperaturgradienten über der Temperatur

In **Abbildung 23** ist der Verlauf der Temperaturgradienten für die neue und gealterte  $\text{LiFePO}_4$ -Batterie gegenübergestellt. Deutlich zu erkennen ist die bis zu einer Temperatur von  $140\text{ °C}$  nahezu identische Charakteristik beider Zellen. Die ab etwa  $130\text{ °C}$  einsetzende Reaktion nimmt für die gealterte Zelle jedoch einen deutlich kürzeren Verlauf. Dies deutet darauf hin, dass die zweite Reaktion im Zusammenhang mit der Batteriealterung steht und somit unter Beteiligung des Anoden- oder Kathodenmaterials erfolgt, welches seine elektrochemische Reaktionsfähigkeit durch die Alterung teilweise verloren hat. Dabei könnte es sich um die bereits im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Reduktion des Elektrolyten nach vollständigem Abbau der SEI handeln.

**Abbildung 24** zeigt die Verläufe der Temperaturgradienten für die Batterien mit  $\text{LiCoO}_2$ -basierter Kathode. Dabei fällt vor allem der deutlich schwankende Temperaturgradient ab  $140\text{ °C}$  für die 2,25-Ah-Batterie auf. Dieser steht offensichtlich im Zusammenhang mit der Wechselwirkung eines portionsweisen Austritts des Elektrolyten und seiner Verdampfung sowie einem parallel ablaufenden exothermen Prozess. Auch die thermische Trägheit des Kalorimeters beim Ausregeln negativer Temperaturgradienten könnte dabei eine Rolle spielen.

Insgesamt liegen die Temperaturgradienten für die 2,90-Ah-Batterie über jenen der 2,25-Ah-Batterie, und zwar umso mehr, je höher die Temperatur ansteigt. Das thermische Durchgehen nimmt für die Batterie mit der höheren Kapazität einen steileren und damit kritischeren Verlauf.

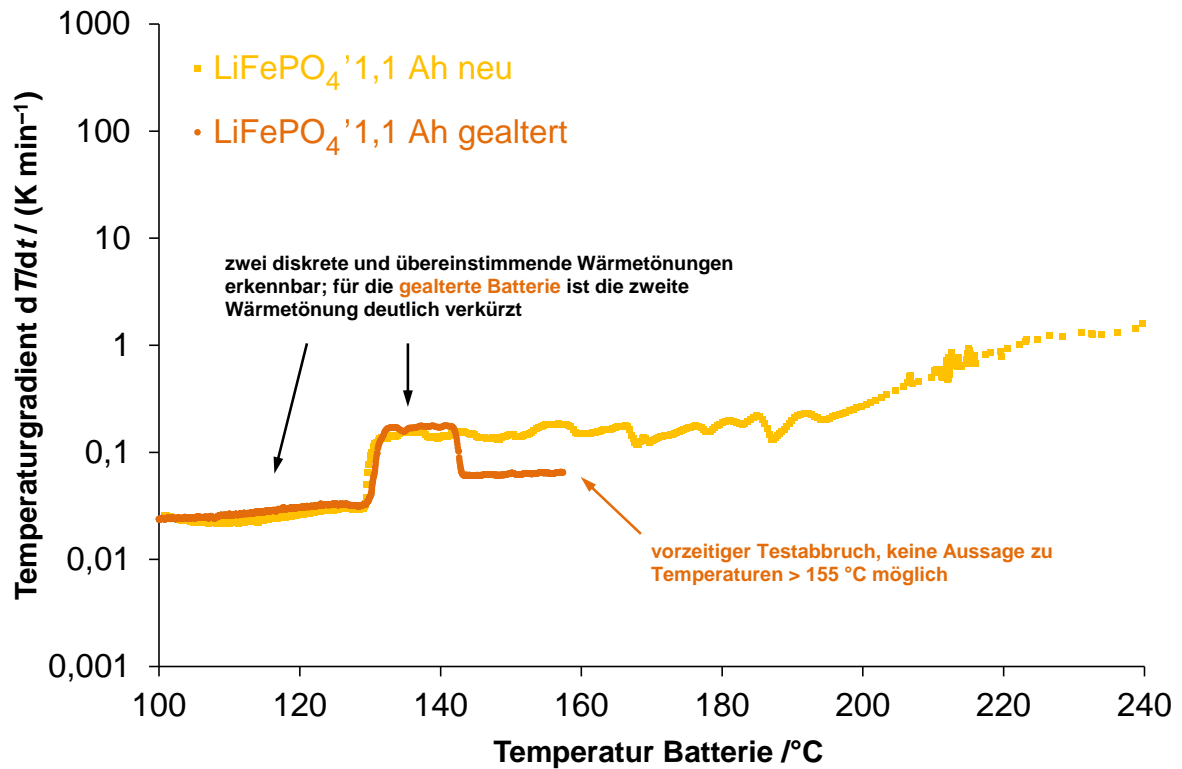


Abbildung 23. Verlauf des Temperaturgradienten über der Temperatur im HWS-Versuch für neue und gealterte Batterie mit LiFePO<sub>4</sub>-Kathode (halblogarithmische Auftragung)

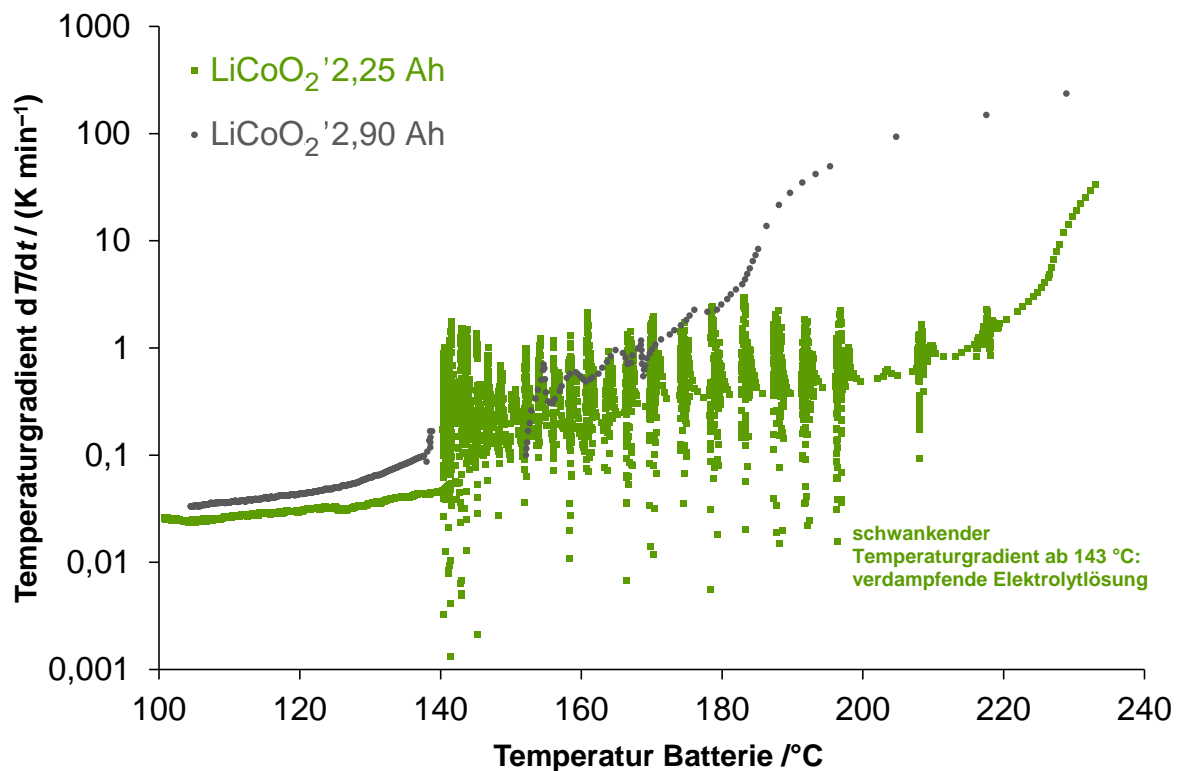


Abbildung 24. Verlauf des Temperaturgradienten über der Temperatur im HWS-Versuch für die Batterien mit LiCoO<sub>2</sub>-basierter Kathode verschiedener Kapazität (halblogarithmische Auftragung)

### 4.6.3 Verlauf des Druckes über der Temperatur

**Abbildung 25** zeigt den Verlauf des Druckes für die beiden  $\text{LiFePO}_4$ -Zellen. Für die neue Zelle ist ein erstmaliger Druckanstieg bei  $165\text{ °C}$  erkennbar, verursacht durch die austretende Elektrolytlösung. Das am Ende des Versuchs erreichte Druckmaximum liegt bei rund 13 bar.

In **Abbildung 26** ist der Verlauf des Druckes für die beiden Batterien mit  $\text{LiCoO}_2$ -basierter Kathode dargestellt. Charakteristisch sind auch hier jeweils die Temperaturen, bei denen ein erstmaliger Druckanstieg erfolgt. Diese stimmen mit den Punkten aus **Abbildung 22** überein, an denen der vorübergehend abfallende Temperaturverlauf einsetzt. Somit lässt sich der bereits beschriebene Elektrolytaustritt durch den Druckverlauf an einem zweiten, unabhängigen Kriterium festmachen. Gleichzeitig kann anhand **Abbildung 25** die Aussage getroffen werden, dass bei der gealterten  $\text{LiFePO}_4$ -Zelle bis zu einer Temperatur von wenigstens  $155\text{ °C}$  kein Elektrolytaustritt erfolgt.

Für die  $\text{LiCoO}_2$ -Zelle mit 2,90 Ah erfolgt etwas über  $180\text{ °C}$  ein sehr steiler Druckanstieg. Rund 90 % des Druckmaximums werden für diese Zelle bei einer um etwa 40 K niedrigeren Temperatur im Vergleich zur 2,25-Ah-Batterie erreicht.

Auffällig ist weiterhin, dass der Druckanstieg für die neue  $\text{LiFePO}_4$ -Zelle zwar einen insgesamt moderateren Verlauf zeigt, aber mit 13 bar ein höheres Maximum erreicht im Vergleich zu den beiden  $\text{LiCoO}_2$ -Zellen (5,5 und 7 bar). Ursache hierfür könnte eine höhere Elektrolytmenge bei der  $\text{LiFePO}_4$ -Batterie sein, wie man sie typischerweise bei Leistungszellen findet [4]. Als Ursache für die steileren Gradienten kommt eine Freisetzung von  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf durch eine Oxidation des organischen Elektrolyten nach Reaktionsgleichung (8) in Betracht, welche durch die Sauerstofffreisetzung nach Reaktionsgleichung (9) zusätzlich beschleunigt wird.

Bei der quantitativen Interpretation der Druckverläufe sind indes Einschränkungen zu berücksichtigen, die auf den Versuchsaufbau zurückzuführen sind. Es konnte beobachtet werden, dass zwischen der Isolierung und den Adern der an die Batterie angelöteten Litzenkabel ein Durchtritt von Elektrolytlösung stattgefunden hat, so dass von einem gewissen Gas- und damit Druckverlust des Systems ausgegangen werden muss. Zum anderen wurde bei den Versuchen mit  $\text{LiCoO}_2$ -Batterien der O-Ring der Druckkapsel durch die sehr hohen Temperaturen zerstört, wodurch ein Druckverlust unvermeidlich war. Das erstgenannte Problem könnte vermieden werden, indem Kabel mit massiven, im Bereich der Durchführung durch die Polyamidichtung abisolierten Adern verwendet werden (vgl. **Abbildung 20 (e)**).

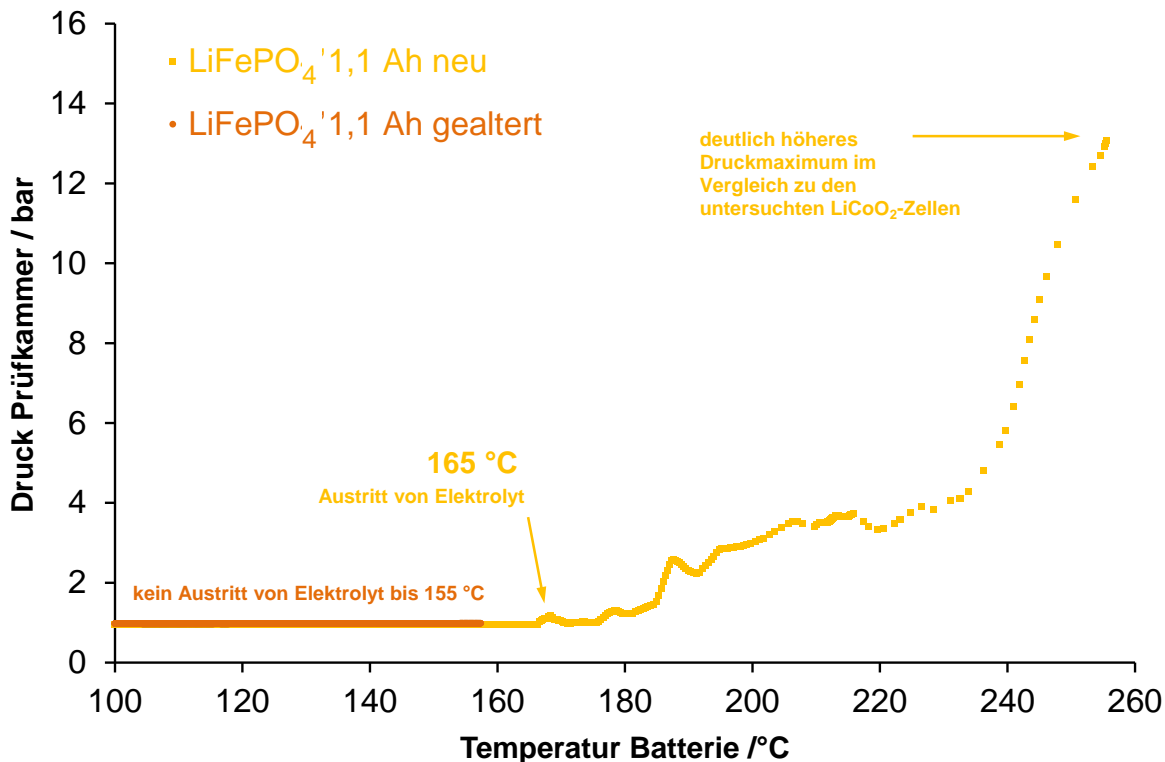


Abbildung 25. Verlauf des Druckes über der Temperatur im HWS-Versuch für neue und gealterte Batterie mit  $\text{LiFePO}_4$ -Kathode

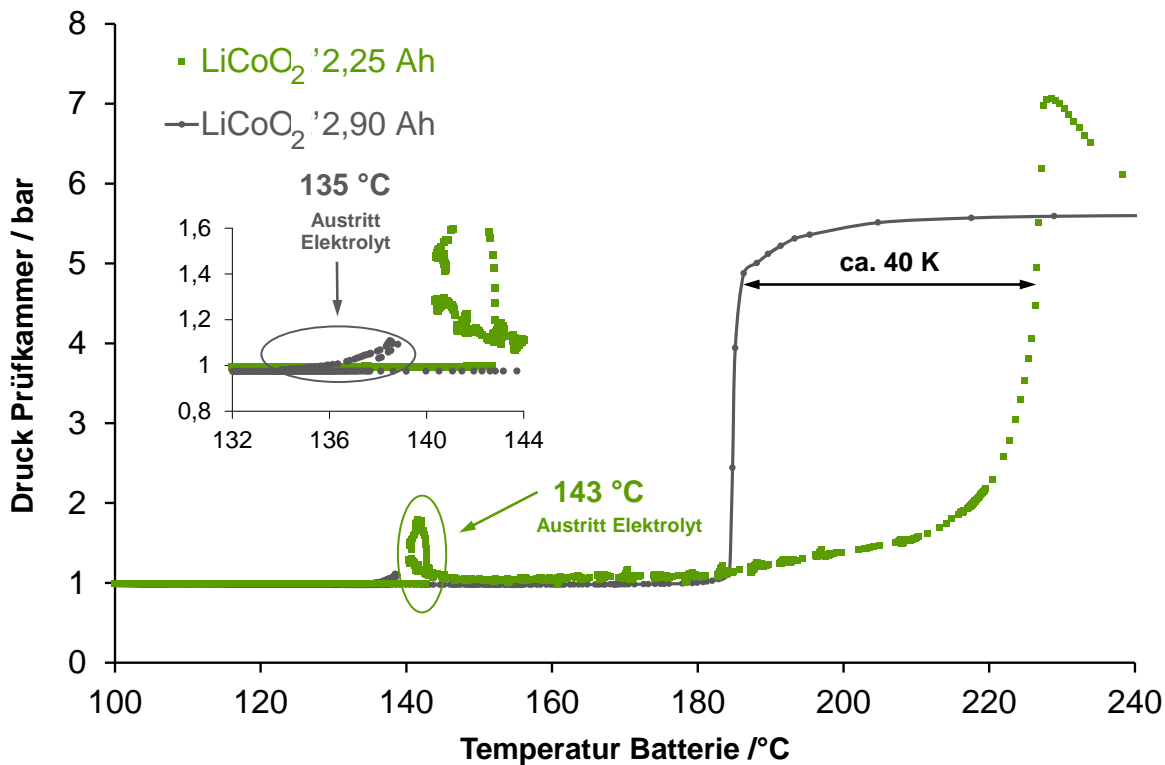
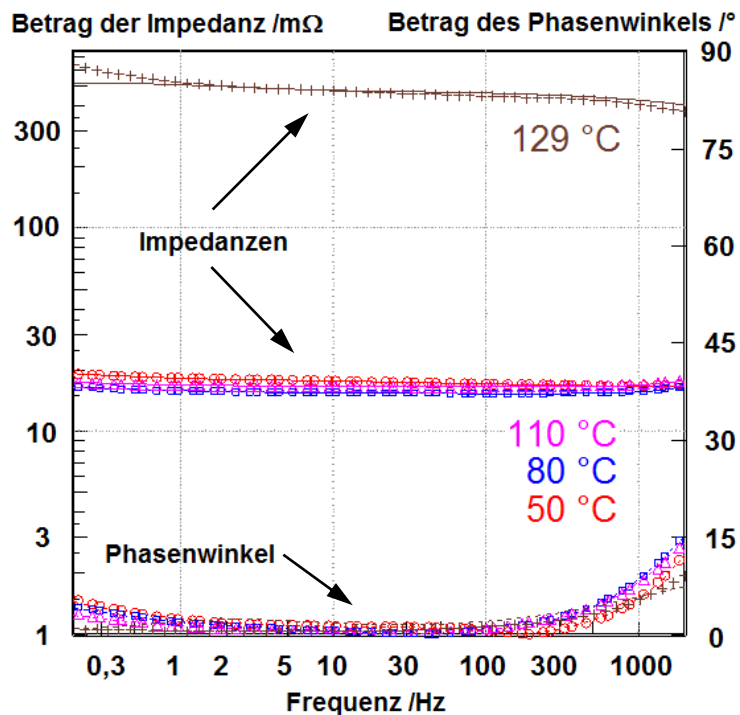


Abbildung 26. Verlauf des Druckes über der Temperatur im HWS-Versuch für Batterien mit  $\text{LiCoO}_2$ -basierter Kathode verschiedener Kapazität

#### 4.6.4 Verlauf der Innenwiderstände über der Temperatur

Für die Bestimmung des Innenwiderstands einer Batterie, welcher die Summe aus Elektrolyt-, Leitungs- und Übergangswiderständen repräsentiert, wurde anhand der gemessenen Impedanzspektren eine Parametrierung der charakteristischen Größen der Impedanzelemente innerhalb des in **Abbildung 8** dargestellten Batterie-Ersatzschaltbildes durchgeführt. **Abbildung 27** zeigt exemplarisch die Impedanzspektren für die ungealterte LiFePO<sub>4</sub>-Batterie bei vier verschiedenen Temperaturen in der frequenzabhängigen Bode-Darstellung.



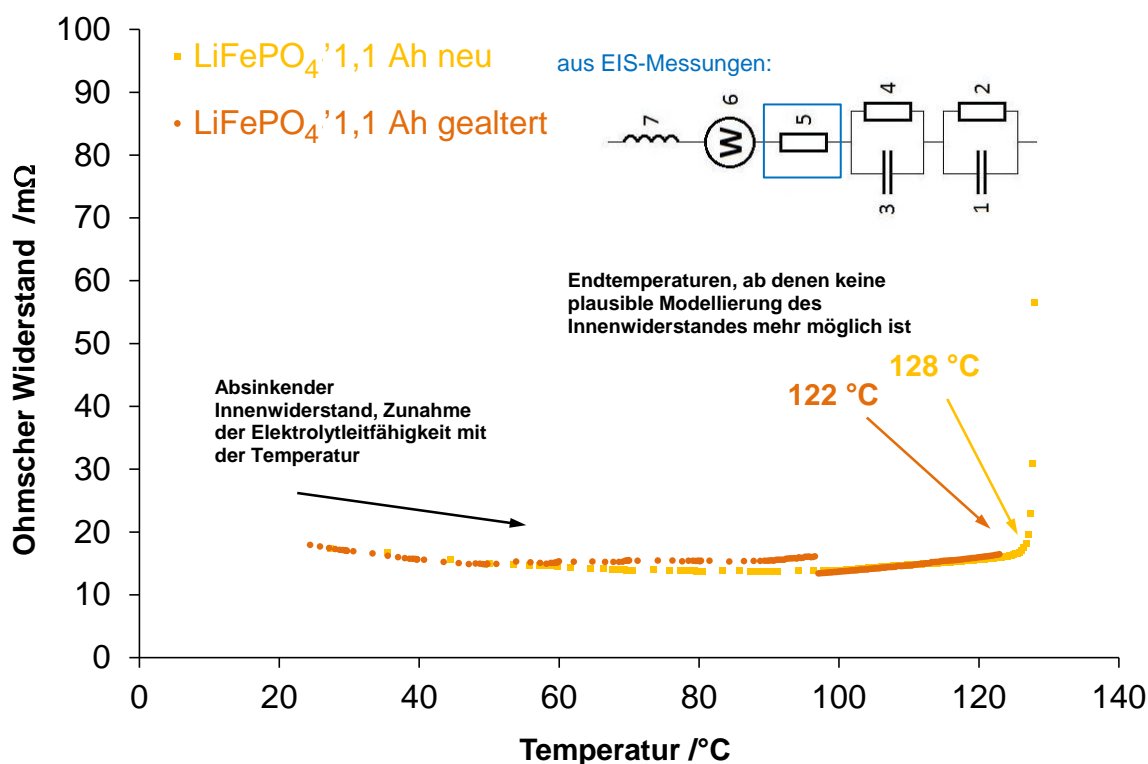
**Abbildung 27.** Bode-Darstellung der Impedanzspektren der ungealterten LiFePO<sub>4</sub>-Batterie bei verschiedenen Temperaturen während eines HWS-Experiments

Die Parametrierung des Modells erfolgte mit Hilfe eines numerischen Verfahrens innerhalb der Software THALES der Firma Zahner. Der Innenwiderstand wird im Modell gemäß **Abbildung 8** durch den Ohmschen Widerstand (5) dargestellt, dessen temperaturabhängiger Verlauf nachfolgend diskutiert wird.

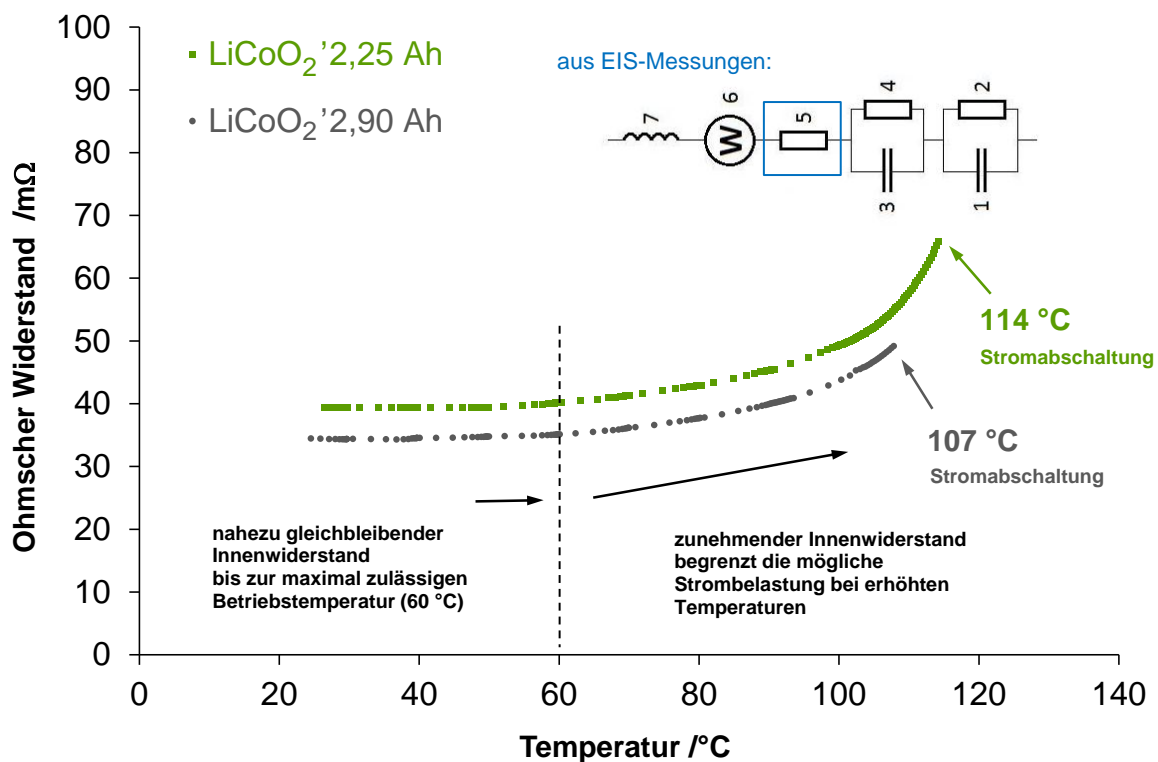
**Abbildung 28** zeigt den Verlauf für die neue und die gealterte LiFePO<sub>4</sub>-Batterie. Im Bereich bis 50 °C fällt der Innenwiderstand ab, begründbar durch den generellen Anstieg der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen mit der Temperatur. Ab ca. 90 °C wird eine Überlagerung durch andere Effekte deutlich, die den Innenwiderstand ansteigen lassen. Hierfür kommt aufgrund des bereits beschriebenen SEI-Zusammenbruchs eine beginnende Zersetzung der Elektrolytlösung in Betracht, welche schließlich nach einem vollständigen Abbau der SEI rasch fortschreitet, was den sehr steilen Anstieg des Innenwiderstands bei 122 bzw. 128 °C erklären könnte.

**Abbildung 29** zeigt den Verlauf des Innenwiderstands über der Temperatur für die beiden Zellen mit  $\text{LiCoO}_2$ -basierter Kathode. Dieser bleibt jeweils bis zu einer Temperatur von  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , welche gleichzeitig das Maximum der vom Hersteller spezifizierten Betriebstemperatur repräsentiert, nahezu konstant. Der danach folgende Anstieg ist auf die Charakteristik des als Sicherheitseinrichtung verbauten PTC-Widerstands zurückzuführen, welcher zunehmend hochohmig wird und eine Strombelastung der Zelle bei einem Maximum von  $107$  bzw.  $114\text{ }^\circ\text{C}$  schließlich gänzlich unterbindet.

Es fällt auf, dass der Innenwiderstand der  $\text{LiFePO}_4$ -Batterien nur etwa halb so groß ist im Vergleich zu den Zellen mit  $\text{LiCoO}_2$ -basierter Kathode. Auch hier spiegelt sich die unterschiedliche Auslegungsphilosophie von Hochleistungs- und Hochenergiezellen wider. Hochleistungszellen benötigen stärkere Stromableiter, deren Platzbedarf auf Kosten der Aktivmaterialien und damit der Kapazität geht.



**Abbildung 28.** Verlauf des modellierten Innenwiderstandes über der Temperatur im HWS-Versuch für neue und gealterte Batterie mit  $\text{LiFePO}_4$ -Kathode



**Abbildung 29.** Verlauf des modellierten Innenwiderstandes über der Temperatur im HWS-Versuch für Batterien mit  $\text{LiCoO}_2$ -basierter Kathode verschiedener Kapazität

#### 4.7 Fotos *prae* und *post mortem*

**Abbildung 30** zeigt Fotos der nicht gealterten  $\text{LiFePO}_4$ -Zelle sowie der beiden Batterien mit  $\text{LiCoO}_2$ -basierter Kathode jeweils vor und nach Abschluss der HWS-Experimente.



**Abbildung 30.** Fotos der Batterien im Neuzustand sowie nach Abschluss der ARC-Versuche. (a)  $\text{LiFePO}_4$ -Batterie 1,1 Ah, ungealtert; (b)  $\text{LiCoO}_2$ -Batterie 2,25 Ah; (c)  $\text{LiCoO}_2$ -Batterie 2,90 Ah

Für die beiden Zellen mit  $\text{LiCoO}_2$ -Batterien fällt der erhebliche Austritt von schwarzem Material, vermutlich eine Mischung aus Kohlenstoff und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , auf. Als Kohlenstoffquellen kommen die Graphit-Anode, der als Leitfähigkeitsverbesserer dienende Ruß aus der Kathode sowie Zersetzungsprodukte des organischen Elektrolyten in Frage.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist ein Zersetzungsprodukt von  $\text{LiCoO}_2$  (Reaktionsgleichungen (7) und (9)) und steht im Verdacht, Krebs zu erzeugen [53]. In **Abbildung 30** (c) sind auch metallisch glänzende Partikel



erkennbar. Möglicherweise handelt es um elementares Cobalt, welches durch den Elektrolyten gemäß Reaktionsgleichung (7) reduziert wurde.

Sehr auffällig ist, dass aus der  $\text{LiFePO}_4$ -Batterie nahezu keine festen Stoffe freigesetzt wurden. Auch war diese Batterie am Ende des Tests leicht aus der Druckkapsel herauszunehmen, während eine ungleich höherer Verschmutzung und eine gewisse Verbackung mit der Druckkapsel im Falle der  $\text{LiCoO}_2$ -Batterien gegeben war. Ursache hierfür könnte die geringere Menge an Aktivmaterial bei der  $\text{LiFePO}_4$ -Batterie sein, ebenso der insgesamt moderatere Verlauf der Zersetzungsreaktionen während des HWS-Experiments im Vergleich zu den  $\text{LiCoO}_2$ -Zellen, wobei die bessere chemische Stabilität von  $\text{LiFePO}_4$  möglicherweise die entscheidende Rolle spielt.

## 4.8 Zusammenfassung

Die wesentlichen, in den HWS-Experimenten ermittelten Größen sind in **Tabelle 10** zusammengefasst.

**Tabelle 10.** Übersicht charakteristischer Größen aus den HWS-Experimenten für alle untersuchten Batterietypen

	$\text{LiFePO}_4$ 1,1 Ah neu	$\text{LiFePO}_4$ 1,1 Ah gealtert	$\text{LiCoO}_2$ 2,25 Ah	$\text{LiCoO}_2$ 2,90 Ah
Temperatur bei Beginn der ersten selbstunterhaltenden Wärmetönung	100 °C	91 °C	101 °C	105 °C
Temperatur beim Anstieg des Innenwiderstands	128 °C	122 °C	114 °C	107 °C
Temperatur beim Austritt von Elektrolyt	165 °C	k. A.	143 °C	135 °C
Temperaturmaximum (nach Quenchen bei 250 °C ( $\text{LiFePO}_4$ ) bzw. 230 °C ( $\text{LiCoO}_2$ ))	255 °C	k. A.	340 °C	425 °C
Druckmaximum	13 bar	k. A.	7 bar	5,5 bar
Zeitdauer vom Beginn der ersten selbstunterhaltenden Wärmetönung bis zum Erreichen des Temperaturmaximums	1660 min	k. A.	1610 min	825 min
Zeitdauer vom Elektrolytaustritt bis zum Erreichen des Temperaturmaximums	250 min	k. A.	240 min	100 min
mittlerer Innenwiderstand 30 ... 60 °C	15 m $\Omega$	17 m $\Omega$	39 m $\Omega$	34 m $\Omega$

Die erste Wärmetönung tritt bei allen untersuchten Zellen im Bereich von 100 °C auf und wird gemäß den Untersuchungen von Maleki *et al.* [17] dem Zersetzen der anodenseitigen Passivierungsschicht (SEI) zugeordnet. Mit dem Zusammenbruch der SEI ist die Benetzung der geladenen, stark reduzierend wirkenden Anode durch die Elektrolytlösung möglich,

wodurch eine Spaltung der organischen Carbonate in gasförmige Reaktionsprodukte ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Methan, Ethan, Ethylen, Propylen und weitere) beginnt [15]. Der daraus folgende Druckanstieg in der Zelle führt zu einer Freisetzung dieser Stoffe sowie dem Austritt von Elektrolytlösung. Dies geschieht für die  $\text{LiCoO}_2$ -Zellen im Bereich von 135 bis 143 °C, für die neue  $\text{LiFePO}_4$ -Zelle bei 165 °C. Der weitere Verlauf des Temperaturanstiegs zeigt für die  $\text{LiCoO}_2$ -Zellen im Bereich ab 180 °C (2,90 Ah) bzw. 220 °C (2,25 Ah) steilere Gradienten im Vergleich zur  $\text{LiFePO}_4$ -Zelle. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann durch die bei diesen Temperaturen mögliche Sauerstofffreisetzung aus  $\text{LiCoO}_2$  und eine daraus folgende Oxidation des Elektrolyten gegeben werden.

Ishikawa *et al.* [14] beschreiben anhand eines vergleichbaren ARC-Experiment für die in der vorliegenden Arbeit untersuchte 2,25-Ah- $\text{LiCoO}_2$ -Zelle bei 88 % SOC die erste Wärmetönung, den Anstieg des Innenwiderstandes sowie den Austritt von Elektrolytlösung bei Temperaturen, welche mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten für die Zelle bei 78 % SOC mit einer Toleranz von 10 K übereinstimmen. Die mit dem beschriebenen Messaufbau erhaltenen Daten können somit als plausibel gelten.

Im Hinblick auf Anwendungen, die eine hohe Temperaturbelastung der Batterien durch die Umgebung einerseits und ihre Strombelastung andererseits erwarten lassen, ergibt sich die Notwendigkeit einer aktiven Kühlung des Energiespeichersystems, welches einen Anstieg der Batterietemperaturen auf über 100 °C verhindert. Zu bedenken ist gleichzeitig, dass in den hier vorgestellten HWS-Experimenten jeweils nur vergleichsweise kurze Beharrungszeiten von 30 min auf den einzelnen Temperaturniveaus betrachtet wurden. Es ist davon auszugehen, dass für eine Dauerbetriebssicherheit bei deutlich längerer Exposition der Batterien gegenüber hohen Temperaturen die von den Herstellern durchgängig vorgegebene Grenze von 60 °C eingehalten werden muss.

## 5 Resümee und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Inbetriebnahme und apparatetechnischen Modifikation eines adiabatischen Reaktionskalorimeters vom Typ Netzsch ARC 254, um es für *in-situ*-Untersuchungen von Batterien nutzbar zu machen. Hierfür wurden Druckkapseln zur Aufnahme von Rundzellen der Bauart 18650 und 26650 konstruiert sowie ein Halter, der das Zyklieren dieser Batterien mit höheren Strömen ermöglicht, jedoch ohne einen Druckanstieg während des Experiments zu überwachen.

Die für Batterieversuche relevanten Betriebsarten des Kalorimeters wurden funktional überprüft und ein Abgleich mit der vorhergehenden Softwareparametrierung durchgeführt. Die Bedeutung der Parameter in den einzelnen Betriebsarten wurde detailliert beschrieben, so dass die vorliegende Arbeit als Leitfaden für nachfolgende Anwender des Kalorimeters dienen kann. Dies betrifft auch die in regelmäßigem Turnus auszuführende Thermoelementkalibrierung, ohne welche keine zuverlässige Einstellung adiabatischer Versuchsbedingungen möglich ist. Für die Betriebsart HWS (*heat-wait-search*), welche das für Batterieversuche gebräuchlichste Verfahren darstellt, wurde für das Postprocessing der Messdaten ein Matlab-Skript erstellt.

In Anlehnung an die Richtlinie SAND-990497 [12] wurde die thermische Stabilität von drei Batterien der Bauart 18650 mit jeweils verschiedener Zellchemie überprüft. Untersucht wurden eine neue und eine gealterte Batterie mit LiFePO<sub>4</sub>-Kathode des Herstellers A123 Systems sowie zwei Batterien von Panasonic mit einem Kathodenmaterial auf LiCoO<sub>2</sub>-Basis, welche jeweils einer schrittweisen Erwärmung in einem HWS-Zyklus unterworfen wurden.

Mit den beschriebenen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass im Falle einer Erwärmung der Zellen auf Temperaturen um 100 °C Zersetzungsreaktionen induziert werden, die unter adiabatischen Reaktionsbedingungen binnen einer Zeitspanne von 0,6 bis 1,1 Tagen zum thermischen Durchgehen der Batterien führen. Begleitet wird dieser Prozess von einem Druckanstieg, der zum Bersten der Zellen und damit zum Austritt der gasförmigen Reaktionsprodukte sowie von Elektrolytlösung führt. Für die Batterien mit LiCoO<sub>2</sub>-Kathode treten bei Temperaturen um 200 °C Temperaturgradienten von 10 bis 100 K/min auf, was ein bis zwei Größenordnungen oberhalb des für die LiFePO<sub>4</sub>-Batterie gemessenen Wertes liegt.

Für präzisere Aussagen im Hinblick auf die Langzeitstabilität von gegenüber hohen Umgebungstemperaturen exponierten Batterien müssten Versuche mit längeren Beharrungszeiten bei den potentiell kritischen Temperaturen folgen. Für belastbare Aussagen über die chemischen Vorgänge während der in dieser Arbeit festgestellten, thermisch induzierten Reaktionen ist eine Ergänzung um *ex-situ*-Versuche erforderlich, bei der die Wechselwirkungen verschiedener, aus der Batterie separierter Komponenten im kleinen Maßstab beispielsweise mit Hilfe von Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht werden. Auf diese Weise könnte auch eine

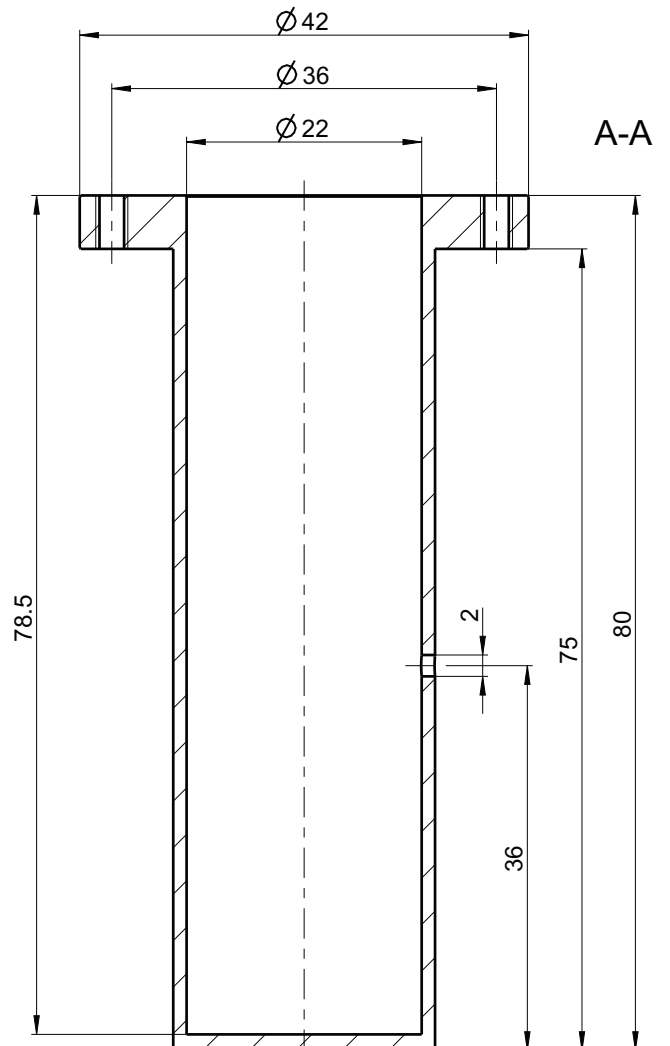
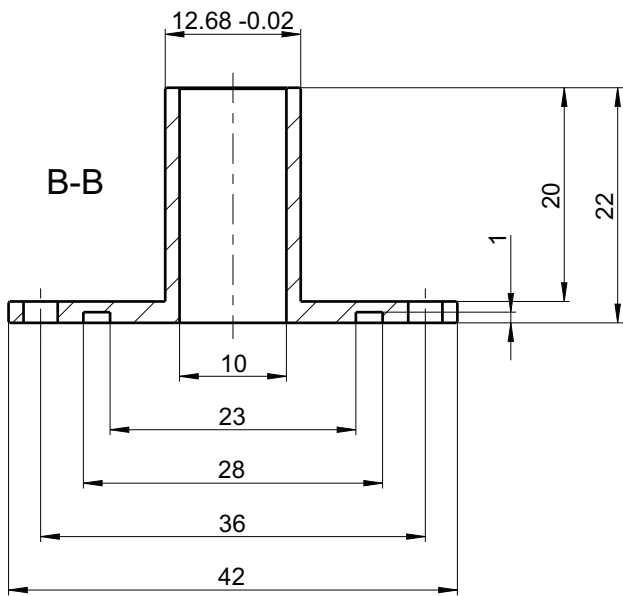
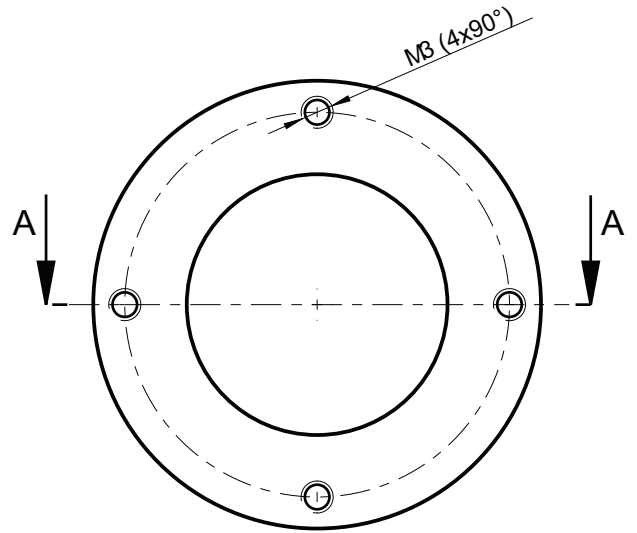
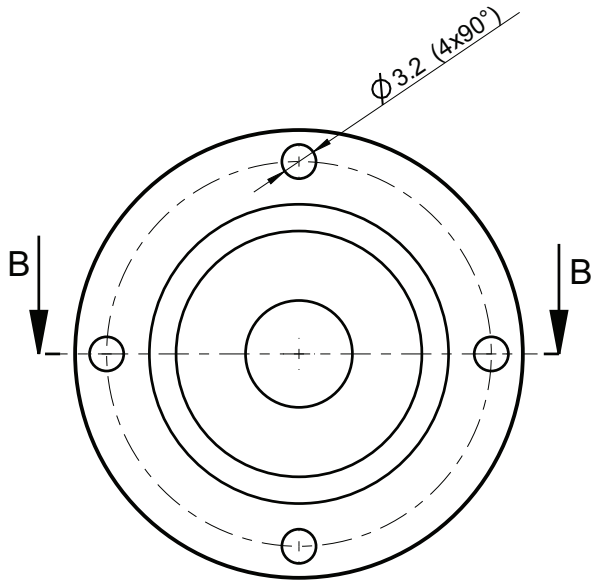
bessere Abgrenzung der materialbedingten Einflüsse gegen Effekte erfolgen, die in der jeweils gespeicherte Energiemenge (Batteriekapazität) begründet liegen und sich bei den für diese Arbeit ausgewählten Batterien zwangsläufig überlagern. Ebenso ist eine statistische Verifikation der beschriebenen Versuche mit mehreren Prüflingen anzuraten.

## **6 Anhang**

### **6.1 Zeichnungen Druckkapseln und offener Batteriehälter**

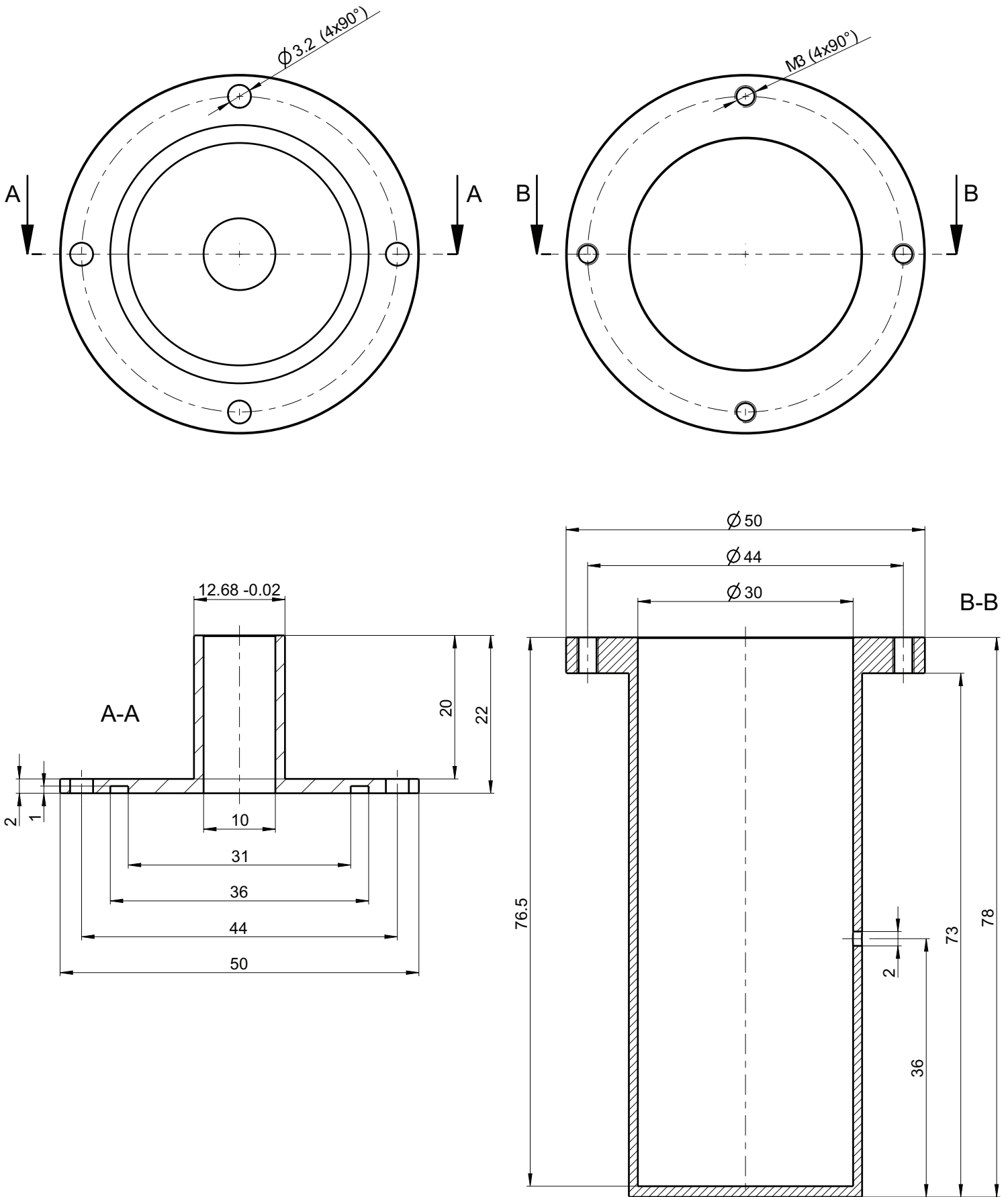
Druckkapsel mit Deckel für Batterie 18650  
Werkstoff: Edelstahl, z. B. 1.4305

nicht eingezeichnet: angeschweißte Klemmverschraubung für Mantelthermoelemente, druckdicht,  
z. B. Newport Electronics GmbH, Deckenpfronn, Artikel Nr. SO 51194-0.5-M8x1-D-PTFE  
sowie O-Ring, Fluorkautschuk FPM 80, Innendurchmesser 24 mm, Schnurdurchmesser 1,5 mm,  
z. B. Herzer GmbH, Aindling, Artikel Nr. 24-1,5 FPM 80  
sowie vier Zylinderkopfschrauben M3 mit Beilagscheiben

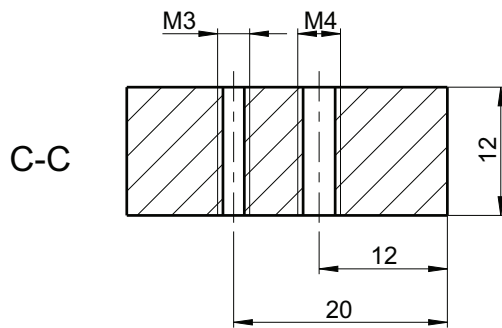
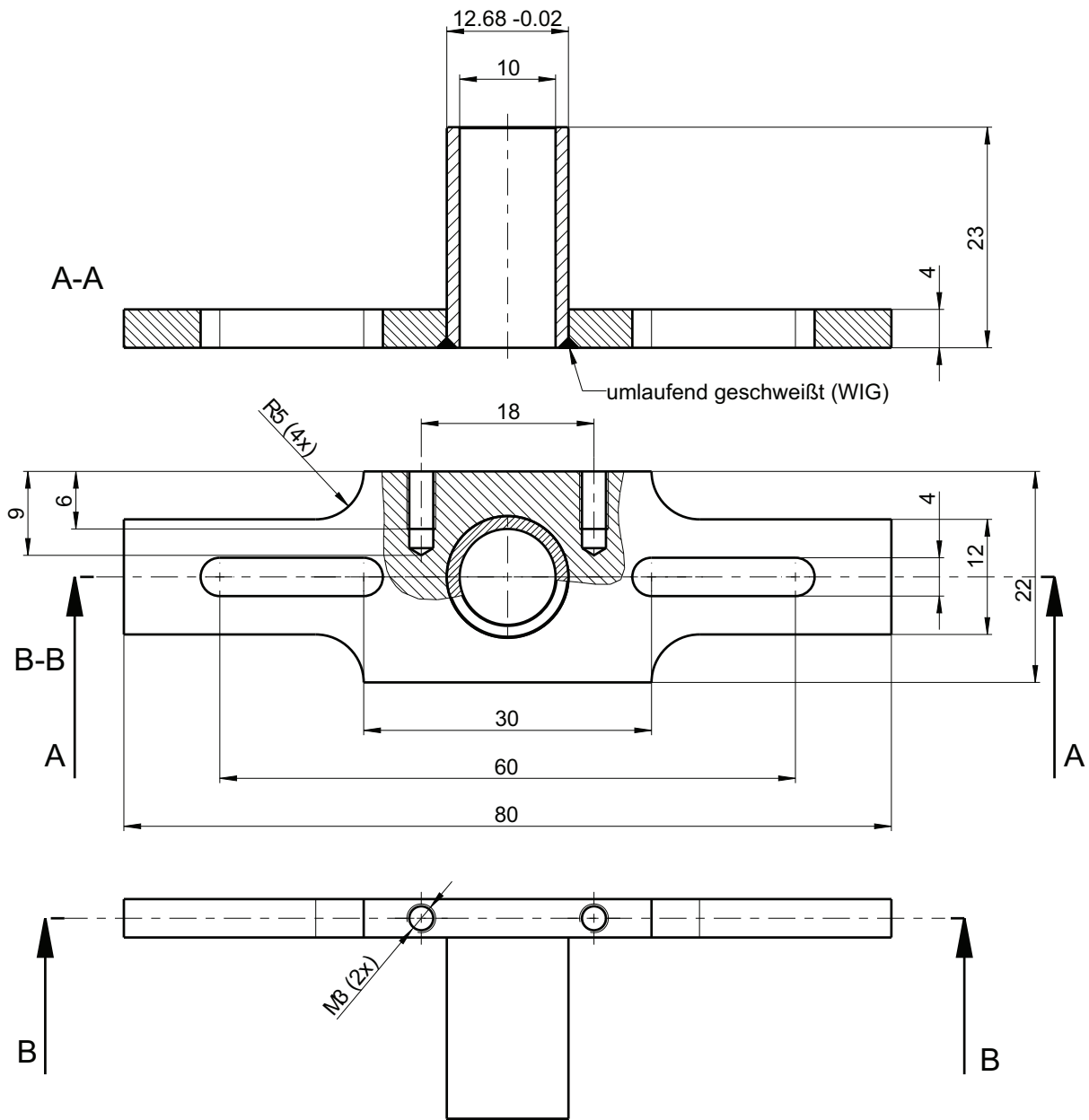


Druckkapsel mit Deckel für Batterie 26650  
Werkstoff: Edelstahl, z. B. 1.4305

nicht eingezeichnet: angeschweißte Klemmverschraubung für Mantelthermoelemente, druckdicht,  
z. B. Newport Electronics GmbH, Deckenfronn, Artikel Nr. SO 51194-0.5-M8x1-D-PTFE  
sowie O-Ring, Fluorkautschuk FPM 80, Innendurchmesser 32 mm, Schnurdurchmesser 1,5 mm  
z. B. Herzer GmbH, Aindling, Artikel Nr. 32-1,5 FPM 80  
sowie vier Zylinderkopfschrauben M3 mit Beilagscheiben

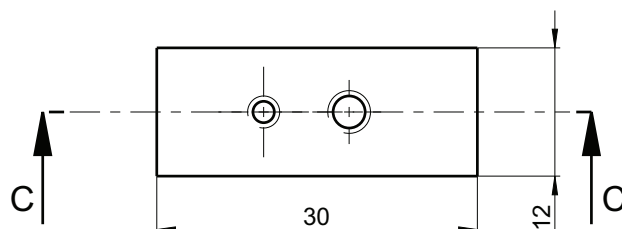


Offener Batteriehalter für Batterien 18650 oder 26650; Werkstoff Edelstahl  
nicht eingezeichnet: Schrauben zur Montage



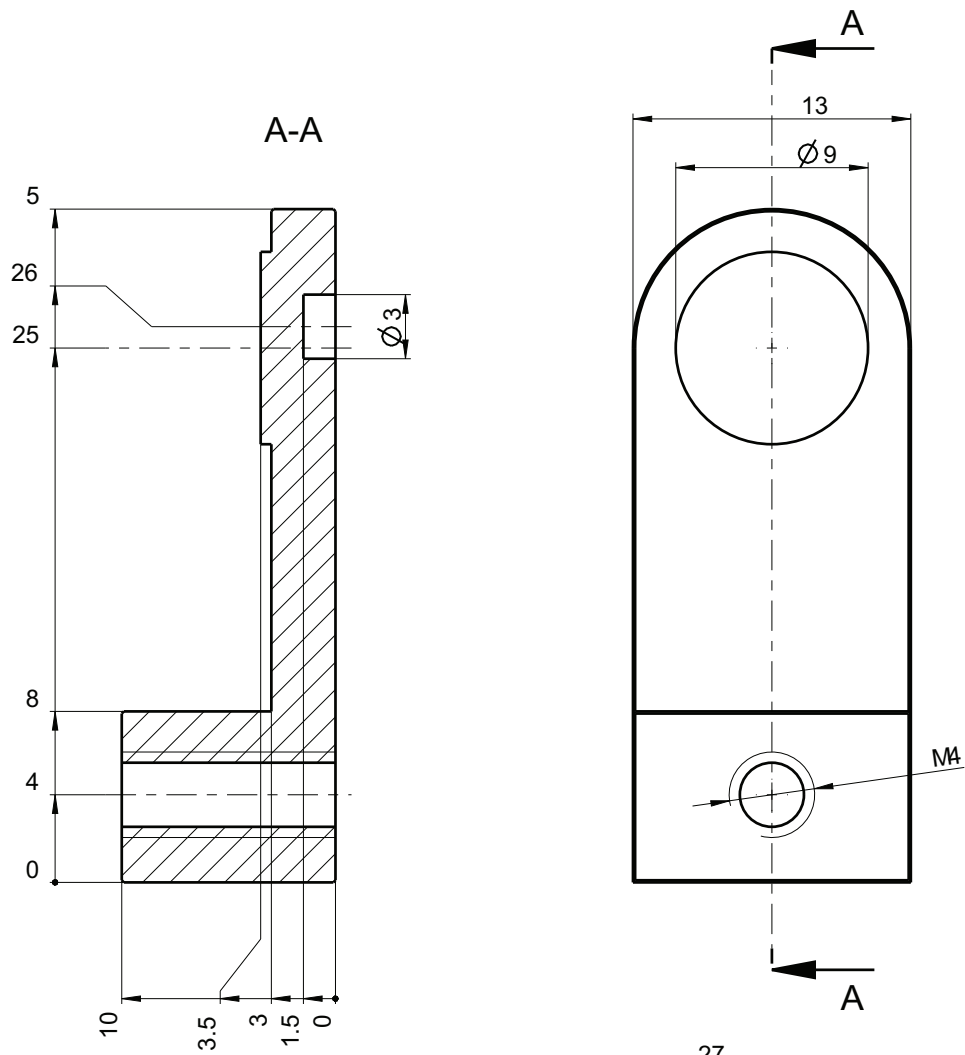
Distanzstücke  
Werkstoff PEEK  
2 Stück

nicht eingezeichnet:  
Klemmhalter für Batterien 18650 oder 26650  
Für 18650:  
Kaufteil Conrad Electronic, Artikel Nr. 651027  
Für 26650:  
Bezugsquelle unbekannt, Lagerteil am DLR



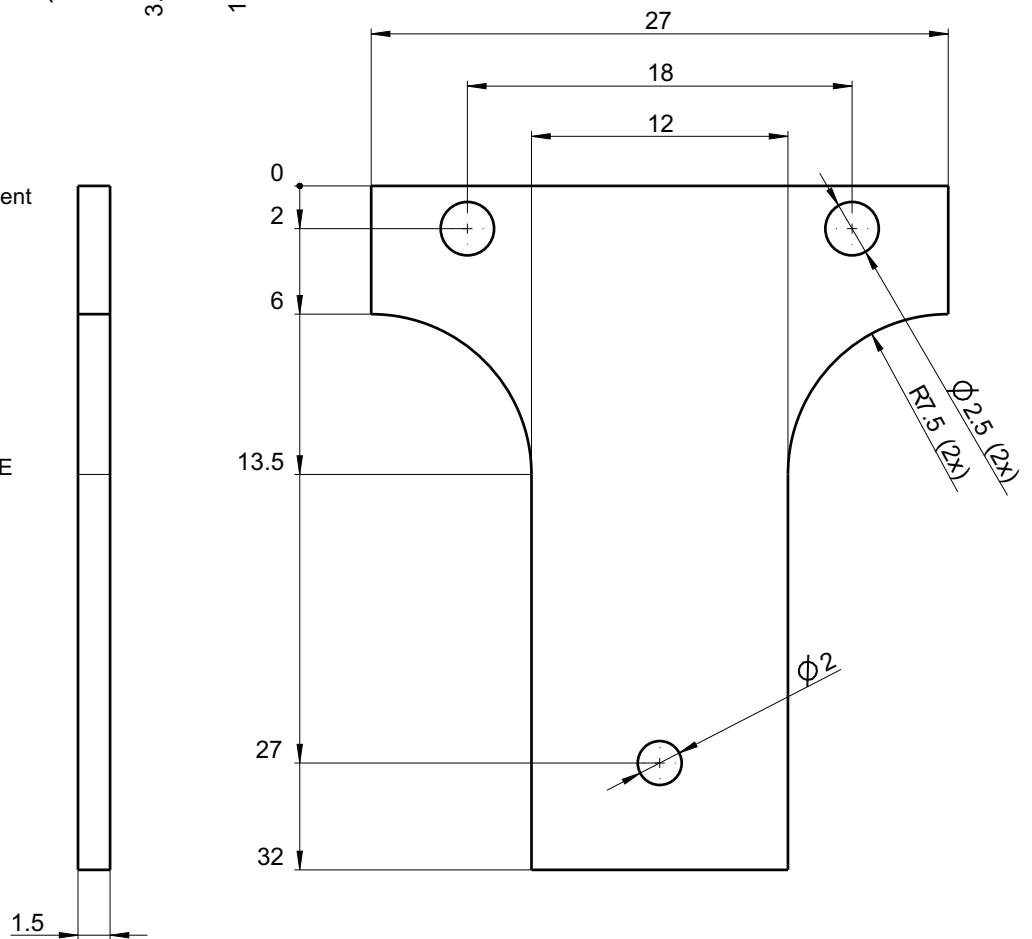


Offener Batteriehalter:  
 Ableitelektroden  
 Werkstoff Kupfer  
 2 Stück



Offener Batteriehalter:  
 Halterblech für Thermoelement  
 Werkstoff Edelstahl

nicht eingezeichnet:  
 angeschweißte  
 Klemmverschraubung für  
 Mantelthermoelemente,  
 z. B. Newport Electronics  
 GmbH, Deckenpfronn,  
 Artikel Nr.  
 SO 51194-0.5-M8x1-D-PTFE



## **6.2 Bezugsquellen der verwendeten Materialien**

Die Lieferscheine zu den in dieser Arbeit angeschafften Materialien befinden sich im ARC-Arbeitsordner im Batterielabor.

### **Thermoelemente Typ N (Prüflings-/Batteriethermoelement)**

Das Original-Mantelthermoelement mit 0,8 mm Durchmesser kann beim Kalorimeterhersteller Netzsch bezogen werden (Artikel Nr. NIB010462, 120 Euro netto). Dieses Thermoelement wird über eine Stahlkapillare (1,5 mm Außendurchmesser) in die Prüfwelle eingeführt. Im Rahmen dieser Arbeit haben sich auch Thermoelemente mit 1,0 mm Durchmesser an der Spitze bewährt. Da diese zu dick sind, um über die Stahlkapillare eingeführt zu werden, wurden maßgefertigte, sich von 1,5 auf 1,0 mm verjüngende Thermoelemente beschafft. Diese können ohne die Stahlkapillare direkt verbaut werden und sind deutlich preiswerter. Bezugsquelle: ES Electronic Sensor GmbH, D-Heilbronn, [www.electronic-sensor.de](http://www.electronic-sensor.de); Artikel Nr. 687 15 155, Spezifikation INT 15/V10/235-85/2NTST33/1m. Siehe auch Lieferschein Nr. 323948 vom 28.06.2012.

### **Edelstahl-Halbzeuge**

Bezugsquelle: Maschinenbau Feld GmbH, D-Eitorf; [www.feld-eitorf.de](http://www.feld-eitorf.de)

### **Rohre und Rohrverschraubungen**

Bezugsquelle: Swagelok Company, Vertriebs- und Servicezentrum D-Reutlingen; [www.swagelok.de](http://www.swagelok.de)

### **Polyamidichtung zur Kabeldurchführung aus der Kalorimeterprüfwelle**

Artikel Nr. NIB011481, 63 Euro netto:

Bezugsquelle: Netzsch Gerätebau GmbH, D-Selb

### **O-Ringe und Thermoelementverschraubungen mit Dichtungen**

Siehe Zeichnungen

**Kabel**

Ölflex Heat 205 SC Hochtemperaturader, diverse Querschnitte

Bezugsquelle: Conrad Electronic, Niederlassung D-Stuttgart, [www.conrad-electronic.de](http://www.conrad-electronic.de)

**Hochleistungskunststoff Ketron PEEK**

Bezugsquelle: Quadrant EPP Deutschland GmbH, D-Sinsheim

**Batterien**

Batterien A123: BattEnergy e.K., Inh. Bruno Sedlic, D-München; [www.batt-energy.de](http://www.batt-energy.de)

Batterien Panasonic: JK-electronic GmbH, D-Zeesen; [www.jkelectronic.de](http://www.jkelectronic.de)

## 7 Literatur

- [1] N. N.: *Gesetz über den Vorrang erneuerbarer Energien*. Ausfertigungsdatum: 25.10.2008, letztes Änderungsdatum: 22.12.2011. Weblink: [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/eeg\\_2009/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/eeg_2009/gesamt.pdf)
- [2] Kröger, M.: *Bloomberg prophezeit Preisverfall bei Auto-Akkus*. Spiegel online, 20.04.2012. <http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/experten-beobachten-starken-preisverfall-bei-batterien-a-828839.html>
- [3] N. N.: *Nationaler Entwicklungsplan Elektromobilität der Bundesregierung*, Stand August 2009. <http://www.bmu.de/verkehr/elektromobilitaet/doc/44798.php>
- [4] Bessler, W.: *Elektrochemische Energiespeicherung in Batterien*. Vorlesungsskript Universität Stuttgart, Stand Wintersemester 2010/2011.
- [5] Pascucci, B.: *Zyklenstabilität von Lithium-Schwefel-Hochenergie-Batterien für die Elektromobilität*. Masterarbeit, Hochschulen Esslingen und Aalen, durchgeführt am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Stuttgart, 2012.
- [6] Seibt, P.: *Traum von der Superbatterie könnte wahr werden*. Welt online, 13.09.2011, <http://www.welt.de/wissenschaft/article13601451/Traum-von-der-Superbatterie-koennte-wahr-werden.html>
- [7] Kallfaß, C.: *Herstellung und Charakterisierung von Lithiumeisenphosphat für Batteriekathodenwerkstoffe*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2009.
- [8] N. N.: *Elektromobilität: Das Auto neu denken*. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), 04.06.2012. <http://www.bmbf.de/de/14706.php>
- [9] N. N.: *Innovationsallianz »Lithium-Ionen-Batterie LIB 2015«*. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), 13.05.2011. <http://www.bmbf.de/de/11828.php>
- [10] <http://store.apple.com/de/product/MA348G/A?fnode=MTY1NDEwMQ> (18.06.2012).
- [11] <http://www.smart.de> (20.07.2012). Technische Daten smart fortwo electric drive coupe.
- [12] Smallwood, D.; Unkelhaeuser, T.: *Electrochemical Storage System Abuse Test Procedure Manual*. Sandia Report SAND99-0497, Sandia National Laboratories, USA, Juli 1999.
- [13] N. N.: *Operation Manual ARC 254 with VariPhi*. Netzsch Gerätebau GmbH, 2009.
- [14] Ishikawa, H.; Mendoza, O.; Sone, Y.; Umeda, M.: *Study of thermal deterioration of lithium-ion secondary cell using an accelerated rate calorimeter (ARC) and AC impedance method*. J. Power Sources 198, 236 – 242, 2012.

- 
- [15] Abraham, D. P.; Roth, E. P.; Kostecki, R.; McCarthy, K.; MacLaren, S.; Doughty, D. H.: *Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells*. J. Power Sources 161, 648 – 657, **2006**.
- [16] Roth, E. P.; Doughty, D. H.; Pile, D. L.: *Effects of separator breakdown on abuse response of 18650 Li-ion cells*. J. Power Sources 174, 579 – 583, **2007**.
- [17] Maleki, H.; Deng, G.; Anani, A.; Howard, J.: *Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components*. J. Electrochem. Soc. 146 (9), 3224 – 3229, **1999**.
- [18] Richard, M. N.; Dahn, J. R.: *Accelerating Rate Calorimetry Study on the Thermal Stability of Lithium Intercalated Graphite in Electrolyte*. J. Electrochem. Soc. 146 (6), 2068 – 2077, **1999**.
- [19] MacNeil, D. D.; Larcher, D.; Dahn, J. R.: *Comparison of the Reactivity of Various Carbon Electrode Materials with Electrolyte at Elevated Temperature*. J. Electrochem. Soc. 146 (10), 3596 – 3602, **1999**.
- [20] Von Sacken, U.; Nodwell, E.; Sundher, A.; Dahn, J. R.: *Comparative thermal stability of carbon intercalation anodes and lithium metal anodes for rechargeable lithium batteries*. Solid State Ionics 69, 284 – 290, **1994**.
- [21] Zhou, F.; Luo, W.; Zhao, X.; Dahn, J. R.: *Relative Impact of Al or Mg Substitution on the Thermal Stability of  $\text{LiCo}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  ( $M = \text{Al}$  or  $\text{Mg}$ ) by Accelerating Rate Calorimetry*. J. Electrochem. Society 156 (11), A917 – A920, **2009**.
- [22] Kern, R.; Bindel, R.; Uhlenbrock, R.: *Durchgängiges Sicherheitskonzept für die Prüfung von Lithium-Ionen-Batteriesystemen*. ATZelektronik 05/2009.
- [23] Wang, Y.; Zaglib, K.; Guerfi, A.; Bazito, F. F. C.; Torresi, R. M.; Dahn, J. R.: *Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials*. Electrochimica Acta 52, 6346 – 6352, **2007**.
- [24] Sun, L.; Waterfeld, A.; Thrasher, J. S.: *A modified accelerating rate calorimeter (ARC<sup>®</sup>) with capabilities for handling gaseous samples under vacuum or an inter atmosphere*. J. Fluorine Chem. 127, 1436 – 1439, **2006**.
- [25] Gallagher, P. K.; Brown, M. E. (Hrsg.): *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 1: Principles and practice*. Elsevier Science B. V., Amsterdam, **1998**.
- [26] Gabbot, P. (Hrsg.): *Principles and applications of thermal analysis*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, **2008**.
- [27] Brown, M. E. (Hrsg.): *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/NL, **2001**.

- 
- [28] Haines, P. J. (Hrsg.): *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2002**.
- [29] Hedwig, C.: *Skalenübergreifende Modellierung und Simulation des thermischen Verhaltens einer Lithium-Ionen-Batterie*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, angefertigt am Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Stuttgart, **2012**.
- [30] Prosini, P. P.: *Iron Phosphate Materials as Cathode for Lithium Batteries. The Use of Environmentally Friendly Iron in Lithium Batteries*. Springer Verlag London Ltd., **2011**.
- [31] Aurbach, D.; Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Markevich, E.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gnanaraj, J. S.; Kim, H.-J.: *Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review*. *Electrochimica Acta* 50, 247 – 254, **2004**.
- [32] N. N.: *Sicherheitsdatenblatt nach EG-Verordnung Nr. 1907/2006 für Hochleistungs-Lithium-Ionenzellen auf Phosphatbasis*. A123 Systems Inc., Watertown, USA, 23. September **2010**.
- [33] Wiberg, N., Holleman, A. F.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [34] Seong, I. W.; Hong, C. H.; Kim, B. K.; Yoon, W. Y.: *The effects of current density and amount of discharge on dendrite formation in the lithium powder anode electrode*. *J. Power Sources*, 178, 769 – 773, **2008**.
- [35] Yoshio, M.; Brodd, R. J.; Kozawa, A. (eds.): *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*. Springer Science + Business Media, New York, **2009**.
- [36] Aifantis, K. E.; Hackney, S. A.; Kumar, R. V. (eds.): *High Energy Density Lithium Batteries. Materials, Engineering, Applications*. Verlag Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [37] Möller, K.-C.; Winter, M.: *Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien. Skript zum Praktikum Anorganisch-Chemische Technologie*. TU Graz, Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe, **2005**.
- [38] Engelskirchen, S.: *Foliensatz zum Vorlesungsteil Elektrochemie innerhalb des Moduls »Atome, Moleküle und ihre Spektroskopie (PC II)«*. Universität Stuttgart, Institut für Physikalische Chemie, **2011**.
- [39] Telefonische Auskunft durch Panasonic Devices Sales Europe GmbH, Hamburg, 20.07.2012.
- [40] <http://www.zuglet.com/batteries/charts.html> (14.08.2012).
- [41] Dahlin, G. R.; Strom, K. E. (eds.): *Lithium Batteries: Research, Technology and Applications*. Nova Science Publishers, Inc., New York, **2010**.

- 
- [42] Metzger, S. J.: *Darstellung und Charakterisierung von Lithium-Übergangsmetall-Oxophosphaten für Lithiumionen-Batterien*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie, **2009**.
- [43] N. N.: *Sicherheitsdatenblatt Lithiumhexafluorophosphat*. Sigma-Aldrich Chemie, 01.10.**2011**.
- [44] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ethylencarbonat>;
- [45] <http://de.wikipedia.org/wiki/Propylencarbonat>;
- [46] <http://de.wikipedia.org/wiki/Diethylcarbonat>;
- [47] <http://de.wikipedia.org/wiki/Dimethylcarbonat>
- [48] N. N.: *Sicherheitsdatenblatt Ethylmethylcarbonat*. Sigma-Aldrich Chemie, 29.03.**2012**.
- [49] [http://www.mts.ch/xml\\_1/internet/de/application/d26/d999/f1000.cfm](http://www.mts.ch/xml_1/internet/de/application/d26/d999/f1000.cfm)
- [50] Hamann, C. H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie*. 4. Auflage, Verlag Wiley-VCH, **2005**.
- [51] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. (eds.): *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications*. Second Edition, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., **2005**.
- [52] Xu, Kang: *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*. Chem. Rev. 104, , 4303 – 4417, **2004**.
- [53] N. N.: *Cobalt(II,III)-oxid*. Datenblatt aus GESTIS-Stoffdatenbank, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. [www.dgvu.de/ifa/stoffdatenbank](http://www.dgvu.de/ifa/stoffdatenbank).

## Danksagung

Ich danke

- Herrn Dr. rer. nat. Norbert Wagner vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) für die Vergabe der Themenstellung, die freundliche Aufnahme in die Fachgruppe Batterietechnik, die angenehme Zusammenarbeit sowie die Hilfe bei der Auswertung der Impedanzspektren
- Herrn Professor Dr.-Ing. Elias Klemm für die freundliche Betreuung der Arbeit seitens der Fakultät Chemie an der Universität Stuttgart
- Herrn Werner Seybold für die vielfältige und pragmatische Unterstützung bei praktischen Arbeiten
- Herrn Dipl.-Ing. (FH) Tobias Meißner für seine Hilfe bei den Zeichnungsableitungen der konstruierten Bauteile
- Herrn Thomas Kupke und Herrn Manuel Moosmann für die mechanische Bearbeitung derselben
- Herrn Dipl.-Ing. Alexander Bauder für die wertvollen Diskussionen zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie sowie die Einweisung in die Mess- und Auswertesoftware
- Frau Dipl.-Ing. Natalia Cañas für die Einweisung in die Batterieprüftechnik sowie die spannenden Einblicke in die Batterieforschung
- Herrn Dipl.-Chem. Christian Hellwig sowie Herrn Dipl.-Chem. Sebastian Metzger für die vielen anregenden Diskussionen rund um Batterien, Elektrochemie und Materialien
- Frau Brigitta Pascucci MSc für ihre Unterstützung bei den ersten Schritten mit der Batterieprüftechnik
- Herrn Thomas Schilder und Herrn Dr.-Ing. Robert Ruckdäschel für den unverzichtbaren IT-Support
- meinen Kommilitonen Andre, Andreas, Tina und Xenia für das dreijährige gemeinsame Arbeiten und die unvergessliche gemeinsame Zeit an der Universität
- Ruben, Henrik, Miri, Miri und Erna: Für eure Freundschaft und eure treue Unterstützung während meiner zweiten Studentenzzeit.



## Erklärung

Hiermit erkläre ich,

- dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst habe
- dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe
- dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist
- dass ich die Arbeit weder vollständig noch in Teilen bereits veröffentlicht habe
- und dass das elektronische Exemplar der Arbeit mit den gedruckten Exemplaren übereinstimmt.

Stuttgart, 28. August 2012

Benjamin Greiner