



CHARAKTERISTIKEN DES THERMAL RUNAWAY Arbeitspaket 1.4

Projekt ALBERO

Zu AP 1.4: Darstellung des Verhaltens von Lithium-Ionen-Batterien in Havariesituationen

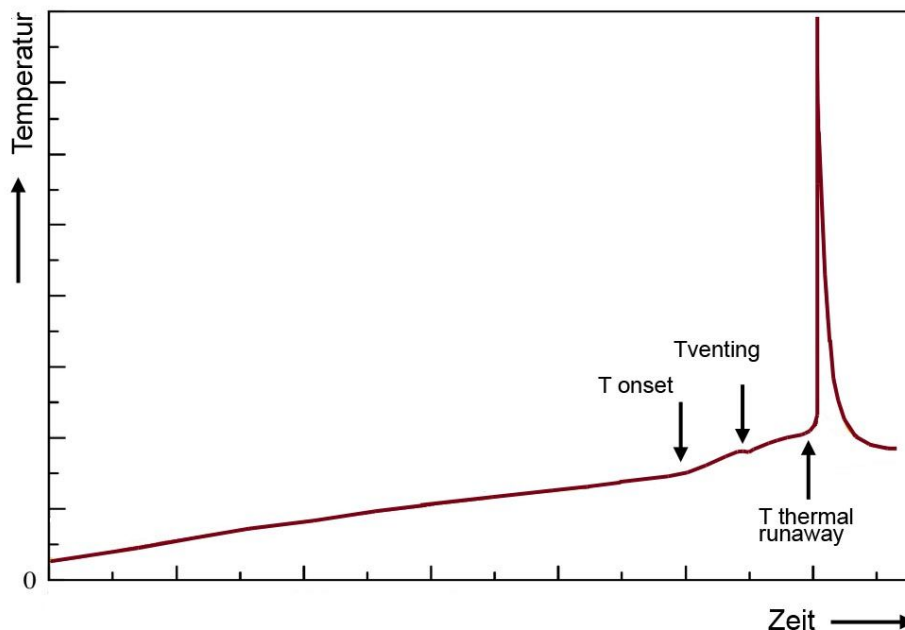
Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V.

Fahrzeugg Batterien können durch innere (elektrische Fehlfunktionen, Überladung, unkontrollierte chemische Reaktionen) und äußere (Sonneneinstrahlung, Brand in der Umgebung, heiße Oberflächen in der Nähe) Prozesse überhitzen. Dann kann es zum thermal runaway kommen.

Was versteht man unter thermal runaway?

Thermisches Durchgehen (engl. *runaway*) bezeichnet die Überhitzung einer exothermen chemischen Reaktion oder einer technischen Apparatur aufgrund eines sich selbst verstärkenden Wärme produzierenden Prozesses [1].

In den letzten Jahren wurden in vielen Arbeitsgruppen der Welt kalorimetrische Untersuchungen zum Verhalten von Li-Ionen -Batterien unter thermischer Belastung durchgeführt. Dabei wurden in der Regel 18650-Einzelzellen in einem aufheizbaren Kalorimeter analysiert. Mit den Jahren wurden die Untersuchungen immer detaillierter, man machte Unterscheidungen zur Zellchemie, zum Ladezustand bis hin zum Alterungszustand usw. Neuere Untersuchungen beschäftigen sich auch mit dem thermal runaway während des Aufladens/Entladens. Der klassische Kurvenverlauf eines solchen Experiments sieht wie folgt aus:



Dabei unterscheidet man die onset-Temperatur, also den Ansatz, bei dem die Wärmeentwicklung von der konstanten Aufheizrate abweicht und die thermal runaway-Temperatur, bei der die chemischen Reaktionen in der Zelle sich selbst immer weiter beschleunigen und daher ein sehr plötzlicher sehr starker Temperaturanstieg zu verzeichnen ist. Die Definition, ab welcher Temperatur vom thermal runaway gesprochen wird, ist unterschiedlich. Manche legen z.B. eine Temperaturänderung von mind. 4°C/s fest [2], andere 100°C/min [3].

[1] https://de.wikipedia.org/wiki/Thermisches_Durchgehen

[2] <https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/initializing-of-thermal-runaway-for-lithium-ion-cells.pdf>

[3] Melcher, A.; Ziebert, C.; Rohde, M.; Seifert, H.J. Modeling and Simulation of the Thermal Runaway Behavior of Cylindrical Li-Ion Cells—Computing of Critical Parameters. *Energies* **2016**, *9*, 292.

Gelegentlich wird auch die Temperatur explizit angegeben, bei der die Zelle aufplatzt und Gase freigesetzt werden (T venting). Diese befindet sich in der Regel zwischen der onset- und der runaway-Temperatur.

Bei welchen Temperaturen kommt es zum Thermal Runaway?

Es wurde eine umfassende Literaturrecherche zu wissenschaftlichen Arbeiten durchgeführt, die sich mit der Bestimmung der Thermal-Runaway -Temperatur beschäftigen. Die Tabelle listet die getesteten Zellen und grob die Versuchsbedingungen sowie die gefundenen Ergebnisse auf. Die Übersicht erfasst nur einen Ausschnitt der durchgeführten Forschungen, gibt aber einen repräsentativen Eindruck hinsichtlich der Ergebnisse.

| Angaben zur Batterie | Wie erhitzt? | Thermal runaway TR ab [°C] | Quelle |
|--|--|--|---|
| Sony (US18650) 4.06V open circuit voltage (OCV) | Erwärmt in Kalorimeter | 104 | Al Hallaj, S.; Maleki, H.; Hong, J.; Selman, J. Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries. <i>J. Power Sources</i> 1999 , 83, 1–8. |
| Sony (US18650) 3.0V, open circuit voltage (OCV) | | 109 | |
| Sony (US18650) 2.8 V open circuit voltage (OCV) | | 144 | |
| 18650 Li-NMC (Li(Ni _{0.45} Mn _{0.45} Co _{0.10})O ₂) | Beheizbarer Reaktor mit Thermoelementen | TR bei 220, Aufbruch der Zelle bei 160 | Andrey W. Golubkov et. al : Termal runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivon-type cathodes, <i>RSC Adv.</i> , 2014 (4), 3633 - 3642 |
| 18650 LCO/NMC LiCoO ₂ and Li(Ni _{0.50} Mn _{0.25} Co _{0.25})O ₂ . | | TR bei 208 | |
| Li(NiCoAl)O ₂ nominal capacity of 3350 mAh at a nominal voltage of 3.60 V | Beheizbarer Stahlreaktor mit Thermoelementen | TR bei 173, Aufbruch der Zelle bei 130 | Alexander Königseder: Investigation of the Thermal Runaway in Lithium Ion batteries, <i>Masterarbeit</i> , Technische Universität Graz, März 2017 |
| Li(NiMnCo)O ₂ , 3200 mAh at a nominal voltage of 3.75 V | | TR bei 166, venting 129 | |
| Li(NiMnCo)O ₂ , 3500 mAh and a nominal voltage of 3.64 V | | TR bei 150, venting 122 | |
| Li(Ni _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05})O ₂ 3500 mAh and a nominal voltage of 3.60 V | | TR bei 166, venting 129 | |
| Li(NiCoAl)O ₂ , 3300 mAh at a nominal voltage of 3.60 V | | TR bei 156 | |
| Li(NiMnCo)O ₂ , 2500 mAh and a nominal voltage of 3.60 V | | TR bei 196, venting 117 | |
| Li(NiMnCo)O ₂ , 2600 mAh at a nominal voltage of 3.7 V | | TR bei 153, venting 147 | |
| 18650-zylindrische bzw. prismatische LiCoO ₂ -batterien, Spiralwicklung, Unterschiede in der | Störung der Mittelzelle in einem 9-er Pack mit | TR der Triggerzelle bei verschie- | Carlos F. Lopez, Judith A. Jeevarajan, Partha P. Mukherjee: Experimental Analysis of Thermal Runaway and Propagation in Lithium-ion Battery Modules, <i>Journal of The</i> |

| | | | |
|---|--|---|---|
| Verknüpfung der Einzelzellen (S-Typ oder M-Typ) | Heizelement, Überwachung der Temp. direkt an der Triggerzelle und an umgebenden Zellen | denen Versuchen: 204, 186, 119, 200, 157, 151 | <i>Electrochemical Society</i> , 162(9) A1905-A1915, 2015 |
| 18650 LiFePO ₄ | Erhitzen im Kalorimeter | T onset bei 200 | Wen, C.Y., Jhu, C.Y., Wang, Y.W. et al.: Thermal runaway features of 18650 lithium-ion batteries for LiFePO ₄ cathode material by DSC and VSP2 J Therm Anal Calorim (2012) 109: 1297. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2573-2 |
| Li-ionen, 2200 mAh, 3,7 V | Keine Angaben | To bei 92 TR bei ca. 150 | https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/materialien-applikationen/batterien/lithium-ion-cells-thermal-runaway/ |
| LiFePO ₄ , 1200 mAh, 3,3 V | | To bei 80 TR bei ca. 170 | |
| LiFePO ₄ , 1100 mAh, 3,2 V | | To bei 116 TR bei ca. 165 | |
| 18650 LCO, 2600 mAh | Erhitzen im Kalorimeter | To bei 131 | Jhu, C.Y.; Wang, Y.W.; Wen, C.Y.; Shu, C.M. Thermal runaway potential of LiCoO ₂ and Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ batteries determined with adiabatic calorimetry methodology. Appl. Energy 2012 , 100, 127–131. |
| 18650 NMC, 2000 mAh | | To bei 175 | |
| 18650 LCO / Graphit, 2600 mAh, 30% geladen | Erhitzen im Kalorimeter | To bei 175 | Chen, W.C.; Wang, Y.W.; Shu, C.M. Adiabatic calorimetry test of the reaction kinetics and self-heating model for 18650 Li-ion cells in various states of charge. J. Power Sources 2016 , 318, 200–209. |
| 50% geladen | | To bei 174 | |
| 80% geladen | | To bei 140 | |
| 100 % geladen | | To bei 122 | |
| 18650 LCO / Graphit, 800mAh | Erhitzen im Kalorimeter bei verschiedenen Ladezuständen | To bei 165 | Mendoza-Hernandez, O.; Ishikawa, H.; Nishikawa, Y.; Maruyama, Y.; Umeda, M. Cathode material comparison of thermal runaway behavior of Li-ion cells at different state of charges including over charge. J. Power Sources 2015 , 280, 499–504. |
| 0% geladen | | To bei 160 | |
| 25% geladen | | To bei 155 | |
| 50% geladen | | To bei 140 | |
| 75% geladen | | To bei 140 | |
| 100% geladen | | To bei 125 | |
| 120 % geladen | To bei 116 | | |
| 18650 LiMn ₂ O ₄ / graphit, 720 mAh, 0% geladen | Erhitzen im Kalorimeter bei verschiedenen Ladezuständen | - | |
| 25% geladen | | To bei 110 | |
| 50% geladen | | To bei 105 | |
| 75% geladen | | To bei 105 | |
| 100% geladen | | To bei 105 | |
| 120 % geladen | | To bei 100 | |

| | | | |
|--|---|--------------------------|---|
| LiFePO ₄ zylindrisch, 2600 mAh | Erhitzen im Kalorimeter | To bei 175 | Orendorff, C.; Lamb, J.; Steele, L.A.; Spangler, S.W.; Langendorf, J.: Quantification of Lithium-Ion Cell Thermal Runaway Energetics; SAND2016-0486; Sandia National Laboratories: Albuquerque, NM, USA, 2016 |
| Li(NiCoAl)O ₂ zylindrisch 3400 mAh | | To bei 160 | |
| 18650 LiMn ₂ O ₄ , 1650 mAh, | Erhitzen im Kalorimeter | To bei 91 | B. Lei, W. Zhao *, C. Ziebert, N. Uhlmann, M. Rohde, H. J. Seifert: Experimental Analysis of Thermal Runaway in 18650 Cylindrical Li-Ion Cells Using an Accelerating Rate Calorimeter, <i>Batteries</i> 2017 , 3, 14; |
| 18650 LiFePO ₄ , 1100 mAh | | To bei 90 | |
| 18650 Li(NiMnCo)O ₂ 2200 mAh | | To bei 91 | |
| 18650 LiCoO ₂ / graphit, 20% | Erhitzen im Kalorimeter bei verschiedenen Ladezuständen | TR bei 231 | Liu, J.; Wang, Z.; Gong, J.; Liu, K.; Wang, H.; Guo, L. Experimental Study of Thermal Runaway Process of 18650 Lithium-Ion Battery. <i>Materials</i> 2017 , 10, 230. |
| 40% | | TR bei 226 | |
| 60 % | | TR bei 220 | |
| 80 % | | TR bei 204 | |
| 100% | | TR bei 198 | |
| 18650 LiCoO ₂ / graphit, Ladestrom 2,6 A | Messung während des Aufladens mit verschiedenen Stromstärken | TR bei 226 | |
| Ladestrom 5,2 A | | TR bei 217 | |
| Ladestrom 7,8 A | | TR bei 140 | |
| Ladestrom 10,4 A | | TR bei 133 | |
| Ladestrom 13 A | | TR bei 123 | |
| 3 er Pack aus Li-Ionen-Batterien, Ladestrom 5A, Entladestrom 15A | Messung in einem adiabatischen Kalorimeter, die Wärme entsteht durch fortgesetztes Laden und Entladen | To bei 118 TR bei 150 | https://www.hazards.co//articles/pdf/b64cb47866ba2a84/Application%20Note%20-%20Runaway%20Li-ion%20Battery%20Explosion%20latest%202012.pdf |
| 18650 Lix(Ni0.80Co0.15Al0.05)O ₂ , 0% geladen | Erhitzen im Kalorimeter bei verschiedenen (Über)-Ladezuständen | To bei 160 | A. W. Golubkov, S. Scheickl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wilttsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler, V. Hacker: Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge, <i>RSC Adv.</i> , 2015 , 5, 57171 |
| 25% geladen | | To bei 150 | |
| 50% geladen | | To bei 140 | |
| 75% geladen | | To bei 140 | |
| 100% geladen | | To bei 138 | |
| 112% geladen | | To bei 144 | |
| 120% geladen | | To bei 80 | |
| 127% geladen | | To bei 80 | |
| 132% geladen | | To bei 80 | |
| 143% geladen | | To bei 65 | |
| LixFePO ₄ , 25% geladen | Erhitzen im Kalorimeter bei verschiedenen | To bei 195 | |
| 50% geladen | | To bei 130 | |

| | | | |
|---|---|-----------------------------------|---|
| 75% geladen | (Über)- Ladezuständen | To bei 149 | |
| 100% geladen | | To bei 140 | |
| 115% geladen | | To bei 155 | |
| 130% geladen | | To bei 80 | |
| Fahrradakku, Hersteller Phylion, 100% geladen, aber typisch ca. 50% Kapazität aufgrund von Zellenalterung | Elektrisches Erhitzen, Einseitig, 150 W | | Versuchsergebnisse ALBERO Mai 2019, Trauen |
| Prismatische Zellen (Versuch A1) | | TR bei > 150°C 45min | Hinweis: Die Temperaturmessung erfolgt außerhalb der Zelle, der Heizquelle abgewandt. Daher ist die Zelltemperatur höher als die Temperatur der Messstelle. |
| Rundzellen (Versuch A2) | | TR bei > 60°C 17 min, Stichflamme | |
| Pouchzellen (Versuch A3) | | TR bei ca. >120°C, 22 min | |
| Pouchzellen (Versuch A4) | | TR bei ca. >120°C, 17 min | |

Tabelle 1: Literaturrecherche zu Untersuchungsergebnissen zum thermal runaway von Li-Ionen-Batterien

Je nach Aufheizbedingungen traten die gemessenen Ereignisse nach frühestens ca. 40 min nach Beginn des Aufheizens von Raumtemperatur beginnend auf, Ausnahme: Versuch A2 und die Pouchzellen bei den ALBERO-Versuchen

Zusammenfassung in Bezug auf ALBERO

Alle in der obigen Tabelle aufgeführten Messwerte wurden in eine Grafik zusammengefasst. Dabei wurde nicht nach Zellchemie, Ladezustand usw. unterschieden. Lediglich die Unterscheidung nach Thermal-runaway-temperatur, Onset-temperatur oder Venting-Temperatur oder Temperatur des runaways während des Ladens wurde durch verschiedene Farben illustriert. Wie bereits erwähnt, sind die Definitionen für die Ereignisse „onset“ und „thermal runaway“ nicht einheitlich. In den ersten Publikationen zu dem Thema um das Jahr 2000 herum wurde diese Unterscheidung noch gar nicht getroffen. Messungen des beginnenden (onset) thermal runaway bei überladenen Akkus sind grau dargestellt. Da davon ausgegangen wird, dass alle Fahrzeugbatterien über einen funktionierenden Überladeschutz verfügen, werden diese Werte jedoch mit einer geringeren Priorität betrachtet. In Bezug auf das Projekt ALBERO verdeutlicht die Grafik folgende Grundaussage:

Ab ca. 80 °C muss mit gefährlichen Prozessen (beginnender thermal runaway, Aufplatzen der Zelle, Freisetzen von Gasen, thermal runaway) gerechnet werden! Im Falle einer Gefahrendetektion durch Temperaturüberwachung müssen die Alarmschwellen entsprechend festgesetzt werden. Im Falle eines Brandes oder von heißen Oberflächen in der Umgebung ist abzuschätzen, ob über längere Zeit (mind. 30 min) Temperaturen von mehr als 80° an der Fahrzeugbatterie eintreten können.

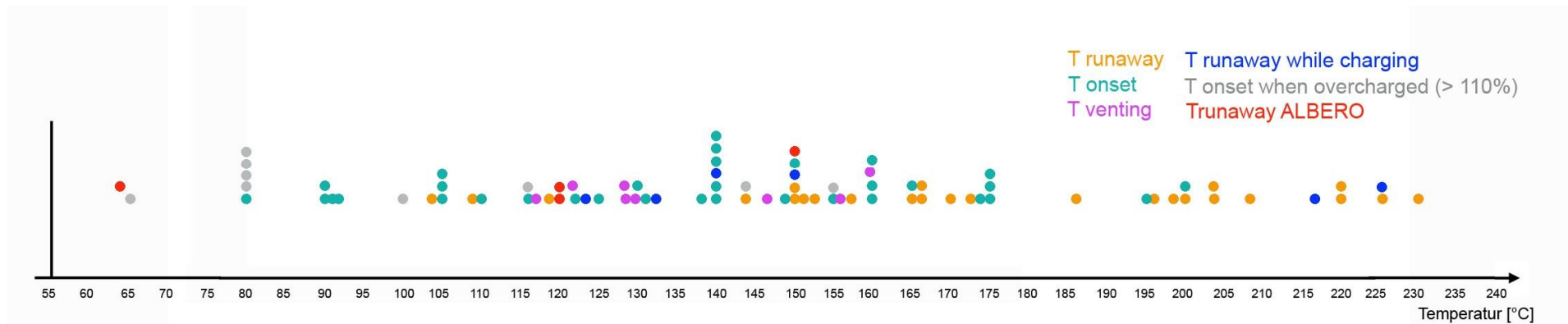


Abbildung: Zusammenfassung der Messergebnisse aus Tabelle 1- Ereignistemperaturen bei der Erwärmung von Li-Ionen-Batterien, Ereignisse: beginnender thermal runaway (T onset), Aufplatzen der Zelle und Freisetzen von Gasen (T venting), Thermal runaway (T runaway)