

Technische Universität München

Institut für Maschinen- und Fahrzeugtechnik

Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik

**Maßnahmenanalyse zur Erhöhung der passiven
Sicherheit von Li-Ion Energiespeichermodulen mit
18650-Batteriezellen**

Dipl.-Ing. Martin R. Hammer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Prof. Dr. Julien Provost

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Markus Lienkamp

2. Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger

Die Dissertation wurde am 24.10.2017 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 23.05.2018 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik der Technischen Universität München.

Einen besonderen Dank möchte ich zu Beginn Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Lienkamp aussprechen. In unseren Gesprächen über die Thematik meiner Dissertation habe ich viele Anregungen und Ideen erhalten, welche Aspekte der aufstrebenden Batteriespeichertechnologie im Detail untersucht werden können. Seine Erfahrungen und sein tiefer Einblick in die Batterithematik haben mir bei der Erstellung dieser Arbeit sehr geholfen.

Weiterhin möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit mit der TÜV SÜD AG, insbesondere Herrn Dr. Pfoh, Herrn Dr. Wech und Herrn Steininger, bedanken. Die Gespräche zum Thema der funktionalen und Gebrauchssicherheit war eine große Hilfe für die Erstellung der Gefahren- und Risikoanalysen von elektrisch betriebenen Fahrzeugen.

Auch meinen ehemaligen Arbeitskollegen am Institut möchte ich meinen Dank aussprechen. Die fachlichen Gespräche, die Unterstützung im Sekretariat, Werkstatt und Laboren sowie die erinnerungswürdigen Doktorandenkolloquien auf der Zugspitze und anderen Orten haben mir die zielgerichtete Durchführung meiner Untersuchungen ermöglicht und die vier Jahre zu einer erinnerungswürdigen Zeit gemacht.

Nicht zuletzt trägt die offene, von hoher Eigenständigkeit geprägte Arbeitsatmosphäre und der Zusammenhalt unter den Doktoranden dazu bei, neue Ideen entstehen zu lassen. Auf dieser Basis konnten meine Kollegen Georg Walder, Moritz Steffan, Richard Eckl, Mathias Wipfler und ich unsere Gründungsidee zu einer neuartigen Batteriekontaktierungstechnologie verfolgen und mit der Gründung der INVENOX GmbH diese aus der Forschung in die Wirtschaft führen. Für diese Erfahrung bin ich allen Beteiligten sehr dankbar.

Einen herzlichen Dank möchte ich auch meinen fachlichen Korrektoren Matthias Kerler und Dr.-Ing. Florian Kohlhuber aussprechen, die sich trotz ihres ausgefüllten Alltags intensiv mit meiner Arbeit auseinandergesetzt haben.

Ebenso bedanke ich mich bei den Studenten, die ich während ihrer Studienarbeitszeit betreut habe. Ihre Forschungsergebnisse stellen einen wertvollen Beitrag zu meiner wissenschaftlichen Arbeit dar.

Abschließend möchte ich meiner Familie danken. Meiner Mutter und meinem Vater habe ich es zu verdanken, dass ich den Weg zu meinem technischen Studium und der Promotion gefunden habe. In unseren Gesprächen konnte ich meinen Weg und meine Ziele mit Ihnen diskutieren und fand stets offene, interessierte Gesprächspartner, deren Meinung ich noch immer in meine Entscheidungen einbeziehe. Ihre Unterstützung und Begeisterung für den Werdegang Ihrer Kinder sind mir ein großes Vorbild.

Auch meiner Schwester möchte ich einen großen Dank aussprechen. Unsere enge Beziehung zueinander und unsere Gespräche helfen mir, Wichtiges von Unwichtigem zu trennen und meine Ziele richtig zu setzen.

Einen besonderen Dank möchte ich auch meiner Frau aussprechen. Ihre Unterstützung in den intensiven Zeiten am Lehrstuhl sowie in der neuen Firma waren für die Erstellung dieser Arbeit unerlässlich. Ohne Ihren Rückhalt wäre mir die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Garching, im Juli 2017
Martin Rudolf Hammer

*Gewidmet
meinem Vater und meiner Mutter*

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	1
Verwendete Formelzeichen.....	2
1 Einleitung	3
1.1 Motivation.....	4
1.2 Zielsetzung.....	5
1.3 Aufbau der Arbeit	6
2 Stand der Wissenschaft und Technik	7
2.1 Grundlagen zur Sicherheit von Energiespeichersystemen	7
2.1.1 Definition Sicherheit.....	7
2.1.2 Methodische Ansätze	8
2.2 Grenzen und Schadensausmaß von 18650-Zellen	12
2.2.1 Belastungsgrenzen von Li-Ion Zellen.....	12
2.2.2 Versagensausmaß einer 18650 Zelle	15
2.3 Zellinterne Sicherheitsmechanismen.....	18
2.3.1 Aufbau und Funktionsweise.....	18
2.3.2 Grenzen und Versagensausmaß	20
2.4 Zellexterne Sicherheitsmechanismen	22
2.4.1 Konventionelle Schmelzsicherungen	22
2.4.2 Leiterbahnsicherung	23
2.5 Aufbau von Zellverbänden.....	26
2.5.1 Sicherheitsverhalten von Zellverbänden	27
Wärmeleitung	27
Wärmestrahlung	28
Konvektion.....	29
2.6 Kritische Betrachtung des Stands der Technik.....	34
2.7 Ableitung der Themenstellung	35
3 Vorgehen.....	36
4 Evaluation des Sicherheitsverhalten von Einzelzellen	38
4.1 Evaluation von 18650-Li-Ion-Zellen	38
4.1.1 Ziele	38
4.1.2 Versuchsaufbau.....	38
4.1.3 Ergebnisse	38
4.1.4 Zusammenfassung	41
4.2 Untersuchung des Verhaltens von Einzelzellen	42

4.2.1	Ziele	42
4.2.2	Verwendete Simulationsumgebung	42
4.2.3	Versuchsaufbau und Methodik	43
4.2.4	Ergebnisse	43
4.2.5	Aufbau und Vereinfachung des Simulationsmodells	44
4.2.6	Validierung des Simulationsmodells	48
4.3	Diskussion	50
5	Zellverbundverhalten bei individuellem Zellversagen	52
5.1	Einfluss einer Zelle auf umliegende Zellen	52
5.1.1	Ziele	52
5.1.2	Versuchsaufbau und Methodik	52
5.1.3	Ergebnisse	53
5.1.4	Aufbau Simulationsmodell	55
5.1.5	Validierung Simulationsmodell und Diskussion	56
5.2	Untersuchung des Zellabstandes in Zellverbänden.....	57
5.2.1	Ziele	57
5.2.2	Aufbau Modulsimulationsmodell	58
5.2.3	Ergebnisse Modulsimulation	59
5.2.4	Realversuchsaufbau und Methodik.....	61
5.2.5	Ergebnisse	62
5.3	Diskussion	68
6	Evaluation von zellindividuellen Sicherungsmechanismen	70
6.1	Untersuchung von zellinternen Sicherheitsmechanismen.....	70
6.1.1	Ziele	70
6.1.2	Versuchsaufbau und Durchführung	71
6.1.3	Ergebnisse	73
6.2	Auslöseverhalten von Bondingdraht-Einzelzellsicherungen	77
6.2.1	Ziele	77
6.2.2	Versuchsaufbau der Bondingdraht-Technologie	77
6.2.3	Ergebnisse der Bondingdraht Technologie	78
6.3	Verhalten und Tragfähigkeit von Leiterbahnsicherungen bis 60 A.....	79
6.3.1	Versuchsaufbau und Durchführung	79
6.3.2	Ergebnisse des thermischen Verhaltens von Leiterbahnsicherungen	80
6.3.3	Ergebnisse der LBS-Auslösezeit und -bild bis 60 A	81
6.4	Auslöseverhalten LBS in Zellverbänden.....	83
6.4.1	Ziele	83
6.4.2	Versuchsdurchführung.....	83

6.4.3	Ergebnisse	84
6.4.4	Modellbildung und Lösungsdefinition	88
6.4.5	Durchführung.....	89
6.4.6	Simulationsergebnisse.....	90
6.5	Diskussion	92
7	Zusammenfassende Beurteilung.....	96
7.1	Einfluss des individuellen Zellversagens auf den Verbund.....	96
7.2	Sicherheitsverhalten von zellinternen Mechanismen.....	97
7.3	Sicherheitsverhalten von externen Sicherheitsmechanismen	97
7.4	Ableiten von Sicherheitsrichtlinien für den Energiespeicherbau.....	99
7.5	Einschränkungen im Rahmen der Arbeit und Ausblick.....	101
8	Zusammenfassung	102
	Abbildungsverzeichnis.....	i
	Tabellenverzeichnis.....	iv
	Literaturverzeichnis.....	v
	Verzeichnis eigener Veröffentlichungen	xiii
	Verzeichnis studentischer Arbeiten	xiv

Abkürzungsverzeichnis

18650	Abmaß einer zylindrischen Zelle 18 mm Durchmesser, 65 mm Zylinderhöhe
3C Konsumgüterbereich	Konsumgütermarkt "Computer, Communication, Consuming Products"
APDL Skript	Ansys parametric design language Programmiersprache der Firma ANSYS
CID	Current Interrupt Device Stromunterbrechungselement in 18650-Zellen
DSC – Messung	Dynamische Differenzkalometrie
FEM	Finite Elemente Methode
FMEA	Fehlermöglichkeits und -einflussanalyse
FMECA	Fehlermöglichkeits- und einflussanalyse (kritisch)
FR4	schwer entflammbarer Verbundwerkstoff aus Epoxidharz und Glasfasergewebe
HRL	High resistance Layer Schutzschicht auf Aktivmaterial in Lithium-Ionen Zellen
ISO 26262	ISO-Norm für sicherheitsrelevante elektrische/ elektronische Systeme in Kraftfahrzeugen
LBS	Leiterbahnsicherung
LFP	Aktivmaterial Kathode Lithium-Eisen-Phosphat
Li-Ion	Lithium-Ionen
LIZ	Lithium-Ionen Zelle
NCA	Aktivmaterial Nickel - Cobalt - Aluminium
Ni-Cr-Ni	Nickel-Chrom-Nickel
NMC	Aktivmaterial Kathode Nickel - Mangan - Cobalt
PE/PP	Polyethylen/Polypropylen
PRA	Prozessrisikenanalyse
PTC	Positive Temperature Coefficient Material, welches bei hohen Temperaturen hochohmig wird
QRA	Quantitative Risikobewertung
ΔH	Freie Enthalpie
SMD	Surface Mounting Device Element zum Aufbringen auf einer Leiterplatte
SOC	Ladezustand, State of Charge
STAMP Methode	Systems Theory Accident Modeling and Process Methode
TD	Thermisches Durchgehen
TD-LIZ	thermisch durchgehende Lithium-Ionen Zelle
THT	Through Hole Technology Element zum Aufstecken auf eine Leiterplatte
TNT	Trinitrotoluol, Sprengstoff
xSyP 10s1p	Beschreibung der parallelen (p) und seriellen (s) LIZ-Anzahl 10s1p = 10 Zellen seriell bei einer Zelle parallel

Verwendete Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
A	mm ²	Fläche
$\alpha_{Cu,20}$	-	Linearer Temperaturbeiwert von Kupfer bei 20 °C
$\beta_{Cu,20}$	-	Quadratischer Temperaturbeiwert von Kupfer bei 20 °C
c_p	J/(kg*K)	Spezifische Wärmekapazität
d, l, b	mm	Dicke, Länge, Breite
ε	-	Emissionsgrad eines Gegenstands
F_{12}	-	Sichtfaktor
I	A	Strom
ΔK_m	-	Materialspezifische Konstante
m	g	Masse
P	W	Leistung
P_{Nenn}	W	Nennleistung
Q_{rad}	W	Strahlungswärme
Q_{cond}	W	Wärmeleitung
\dot{Q}_{zu}	J/s	Zugeführte Energie
\dot{Q}_{ab}	J/s	Abgeführte Energie
$R(T)$	mΩ	Widerstand bei Temperatur T
ρ	g/cm ³	Dichte
σ	J/K	Stefan-Boltzmann-Konstante
T	°C	T
ΔT	°C	Temperaturdifferenz
t_m	s	Schmelzzeit
U	V	Spannung
U_i	J	Energie

1 Einleitung

Die Attraktivität elektrisch betriebener Transportmittel nimmt in den letzten Jahren in allen Wirtschaftsbereichen stark zu. Beispielhaft hierfür ist das Segment der elektrifizierten Personenkraftwagen zu nennen. Seit mehreren Jahren wird von international agierenden Automobilherstellern die Elektrifizierung fokussiert und verschiedene Fahrzeugkonzepte mit unterschiedlichen Elektrifizierungsgraden umgesetzt [1, S. 15]. Die zunehmende Vielfalt von elektrischen Fahrzeugen sowie die steigenden Absatzzahlen weisen auf eine steigende Akzeptanz hin.

Darüber hinaus zeigen weitere Industriezweige, wie beispielsweise die industrielle und private Schifffahrt, die Flugzeugindustrie und Märkte mit bereits elektrifizierten Anwendungen (Flurförderzeugen, Reinigungsmaschinen oder fahrerlosen Transportsystemen) ein großes Interesse an einer weiterführenden Elektrifizierung. Insbesondere die vorteilhafte Gesamtkostenbetrachtung sowie der erweiterte Verwendungszweck erhöhen die Attraktivität voll-elektrischer Lösungen. Durch den robusten und langlebigen Antriebsstrang ergeben sich hier attraktive Einsatzmöglichkeiten und neue Geschäftsmodelle. Allerdings birgt die Elektrifizierung unter anderem Sicherheitsrisiken aufgrund hoher Spannungen, möglicher Funkenüberschläge, Feuer durch entzündliche Gase oder auch toxischen Rauch [2, S. 461-462].

Besonders vielversprechend ist die Verwendung von Energiespeichern auf Lithium-Ionen-Basis (Li-Ion-Basis), um große Reichweiten bzw. lange Laufzeiten im Gleichgewicht mit Gesamtgewicht und Leistungsfähigkeit zu erhalten [3, S. 9]. Die bisher verfügbaren Technologien auf Blei-Säure oder NiMH-Basis besitzen nur eine begrenzte Leistungsfähigkeit und durch die geringe Speicherkapazität kein Potential für den breiten Einsatz in elektrisch betriebenen Anwendungen [4, S. 22].

Die Li-Ion-Technologie ist bereits seit mehreren Jahren in vielen Marktsegmenten als Nischenlösung vertreten. Durch die fortschreitende Entwicklung der großen Zellhersteller wie beispielsweise Samsung, Panasonic oder LG Chem steigen die Leistungs- und Kapazitätsfähigkeiten der Lithium-Ionen-Zellen (LIZ) stetig an.

Sicherheit ist die wichtigste Basisanforderung. In allen Anwendungen gilt sie als Grundvoraussetzung für den Einsatz in professionellen oder privaten Anwendungen. Um die positive Entwicklung der steigenden Sicherheit unter anderem im Straßenverkehr nicht zu kompromittieren, ist es für die Etablierung der elektrischen Mobilität von oberster Priorität, den derzeitigen Sicherheitsstandard mindestens zu halten und dies auch auf die neuen Randbedingungen des elektrifizierten Antriebsstranges auszuweiten [5, S. 3,6, S. 8, 7, S. 4]. Erst dadurch können sich elektrisch betriebene Fahrzeuge in der Breite durchsetzen. In Li-Ion-Batteriesystemen werden Materialien mit hoher chemischer Energie mit entzündlichen Flüssigkeiten kombiniert, die durch verschiedene mechanische, elektrische oder thermische Einflüsse zu einem Sicherheitsrisiko werden können. Die sicherheitsbezogene Konstruktion sowie eine zielgerichtete Erforschung der Gesamtsicherheit auf Anwendungsebene ist somit von höchstem Interesse [3, S. 16]. Die Entwicklung von sicheren Systemen wird allerdings aufgrund der stetig steigenden Geschwindigkeit der Technologieweiterentwicklung und der steigenden Komplexität immer aufwendiger [2, S. 463].

1.1 Motivation

Für die Erhöhung der Sicherheit von elektrisch betriebenen Anwendungen ist die Betrachtung jeder involvierten Komponente und die Wechselwirkungen mit anderen Bauteilen und der Umwelt notwendig. Als große und funktional entscheidende Komponente steht der Energiespeicher in einem besonderen Fokus, insbesondere die einzelnen LIZ mit ihrem elektrochemischen Gefahrenpotential. Auch die Verschaltung und Integration des Energiespeichers gilt es hinsichtlich der Sicherheit im Detail zu überprüfen. Im Hinblick auf die Unversehrtheit von Mensch und Maschine sind Leistungs- und Effizienzcharakteristika sekundär, die es unter Beibehaltung der Sicherheitscharakteristik zu maximieren gilt.

Der steigende Einsatz von Li-Ion-Energiespeichern in Kombination mit der reaktiven Zellchemie erhöht die Gefahr und Wahrscheinlichkeit von schwerwiegenden Unfällen. Die LIZ können vereinzelt aufgrund von Produktionsfehlern zu exothermen Reaktionen führen. Bei der Produktion eingebrachte Partikel oder auch die Bildung von Dendriten über den Produktlebenszyklus, die ein direktes Berühren der Elektroden provozieren, bilden eine latente Gefahr [8, S. 2]. Dies kann sich in exothermen Reaktionen mit heftigem Feuer und häufig explosionsartiger Energiefreisetzung äußern und oft erst nach mehreren Monaten oder Jahren der Nutzung auftreten.

Selbst die niedrigen Ausfallraten von neuen LIZ von ca. 1 zu 1 Mrd. bieten keine vollständige Sicherheit [9, S. 78]. Zudem nimmt die Versagenswahrscheinlichkeit durch die Verwendung in großen Systemen auf 1 zu 1 Million deutlich zu, meist bedingt durch die höheren Ladezustände während des Produktlebenszyklus [9, S. 78]. In Fahrzeugen erhöht sich die Gefahr von brennenden Batterien auf 1 zu 10.000 [10, S. 1]. Eine exakte Benennung der Versagenswahrscheinlichkeit ist aufgrund proprietärer Untersuchungen von Firmen und Herstellern nicht möglich und nicht auf andere Systeme übertragbar. Die angegebenen Zahlen sowie bekannte Fehlfunktionen von Laptops oder Fahrzeugen zeigen das Gefahrenpotential jedoch deutlich auf.

Die Gefahr fehlerhafter LIZ kann nur minimiert, nicht aber ausgeschlossen werden. Daher ist die Verhinderung einer Propagation auf umliegende Zellen von entscheidender Bedeutung, um die Sicherheit zu gewährleisten. Das Einzelzellversagen kann spontan und ohne äußere Einwirkungen eintreten. Durch die hohen Temperaturen und möglichen Zellauswürfe werden die umliegenden Zellen an ihre Sicherheitsgrenzen gebracht, wodurch sich die latente Brand- oder Explosionspropagation im Modul erhöht. Um sichere Energiespeicher entwickeln zu können, ist es somit zielführend, ein solches Versagen bereits in der Entwicklungsphase zu berücksichtigen [11, S. 192].

Den größten Einfluss auf die Sicherheit hat das LIZ-Versagen aufgrund eines internen Kurzschlusses. Insbesondere die Betrachtung eines individuellen Zellversagens in größeren Zellverbänden, die zu einer Propagation und damit zu einer unaufhaltsamen Zerstörung führen, ist von großer Wichtigkeit und muss stets vermieden werden [12, S. 1]. Aus diesem Grunde verlangen Richtlinien und Prüfanforderungen teilweise die Untersuchung der Auswirkung einer explodierenden Zelle auf das Gesamtsystem [13, S. 8].

Für den Aufbau von Energiespeichersystemen stellt sich derzeit unter anderem die Zellbauform 18650 als zielführendes Format heraus. Ihre zylindrische Form in einem Metallgehäuse bietet eine hohe Steifigkeit, die zellinternen Sicherheitsmechanismen versprechen höchste Sicherheit und die eingesetzte Zellchemie bietet zudem höchste volumetrische und gravimetrische Energiedichten. Durch ihr kleines Volumen und den elektrischen Energiegehalt von weniger als 4 Ah ist zudem die potentiell exotherm freiwerdende Energie um mehrere Faktoren geringer als bei großen Zellen [14, S. 12]. Allerdings besitzt die 18650-LIZ ihren ursprünglichen Einsatzbereich in Anwendungen mit niedrigeren Spannungen unter 30 V und kleinen Energiespeichern im 3C-Konsumgüterbereich. Dies führt zwangsweise zu

einer offenen Fragestellung hinsichtlich der Einsetzbarkeit in Spannungsbereichen ab 60 V sowie großen Gesamtsystemen.

Die Reaktion einzelner LIZ unter Missbrauchsbedingungen ist von Herstellern sehr gut untersucht und zeigt auf Zellebene ein sicheres Verhalten bei mechanischen, elektrischen und thermischen Überlasten. Die Sicherheit auf Modul- und Systemebene wird in Anwendungen häufig nur situativ betrachtet und auf die Sicherheitsmerkmale der Einzelzelle verwiesen. Das Sicherheitsverhalten auf Modulebene allerdings ist bestimmt durch den ingenieurtechnischen Aufbau wie beispielsweise das thermische Management, den Systemaufbau und die elektrische Sicherheitskomponenten [13, S. 8].

Erst die Analyse des individuellen Zellversagens auf Modul- oder Systemebene kann die tatsächliche Sicherheit bewerten. Dies bedingt eine Untersuchung aller relevanten Maßnahmen zum Schutz vor einer Propagation. Maßgeblich umfasst dies die elektrische Verschaltung, konstruktive Maßnahmen wie der Zellabstand und der thermische Einfluss einer fehlerhaften Zelle auf umliegende Zellen. Die Analyse dieser Faktoren sowie deren Wechselwirkungen sind in der Literatur nicht auf breiter Basis verfügbar. Auch weitere Maßnahmen zur zusätzlichen Einbringung unabhängiger Sicherheitsebenen sind nicht im Detail veröffentlicht und zumeist mit aufwendigem, prototypischem Aufwand zu realisieren. Dies reduziert die Aussagekraft für allgemeine Energiespeichersysteme.

In dieser Arbeit wird das Sicherheitsverhalten von Zellen in Verbänden, die Betrachtung des Modulaufbaus inklusive der zellinternen Sicherheitsmechanismen und zusätzliche Absicherungsmethoden auf Verbundebene fokussiert. Dabei werden Maßnahmen untersucht, die die Sicherheit mit einfachen, kosten- und gewichtsneutralen Maßnahmen gewährleisten soll.

1.2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, zell- und modulinterne Absicherungsmöglichkeiten zur Erhöhung der intrinsischen Sicherheit von Li-Ion-Energiespeichersystemen zu untersuchen. Die Untersuchungen werden in die zwei Bereiche „Prävention des Zellversagens“ sowie „Prävention der Zellpropagation“ aufgeteilt.

Hierzu wird eine systematische Analyse von der Einzelzelle bis zu dem Zellverbund durchgeführt. Die Untersuchungen sollen die entscheidenden Einflussfaktoren und Ausprägung bestimmen, die für den Aufbau eines intrinsisch sicheren Energiespeichers mit 18650-Zellen von Bedeutung sind. Diese werden anschließend in Richtlinien für den Aufbau von sicheren Energiespeichersystemen zusammengefasst.

Die Basis der Zellpropagationsanalyse stellt eine thermisch durchgehende LIZ und ihr Einfluss auf umliegende Zellen dar. Die dabei entstehende Explosion mit Feuer und Rauch sind eine Gefahr für die umliegenden Zellen; wird eine weitere Zelle zu einem thermischen Durchgehen gebracht, so ist der Modulaufbau als unsicher zu definieren. Der Effekt einer durchgehenden Einzelzelle auf die umliegenden Zellen bei entsprechenden Randbedingungen wird mittels Versuchen und Simulationen untersucht. Es werden konstruktive Maßnahmen analysiert, welche die entstehende Gefährdung minimieren und den sicheren Zustand durch Verhinderung einer Propagation aufrechterhalten.

Darüber hinaus stehen präventive Maßnahmen im Fokus, die das Übergreifen eines propagierenden Schadens im Voraus verhindern können. Als präventive Schutzeinrichtung wird die Funktionalität von zellindividuellen Sicherungen analysiert. Insbesondere bei niederohmigem Zellversagen stellt der elektrische Stromfluss zwischen parallel geschalteter LIZ ein hohes Risiko für die defekte Zelle dar. Die vorliegende Arbeit untersucht sowohl die zellinternen Sicherheitselemente (Stromunterbrechungselement CID und Ausgasventil) als

auch die übergeordneten Sicherheitsebenen der Einzelzellsicherungen auf Modulebene auf ihre Eignung zur Erhöhung der Modulsicherheit.

1.3 Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in acht Kapitel unterteilt. In Kapitel 2 wird die grundlegende Sicherheitsthematik der Energiespeicher erörtert und die Themenstellung abgeleitet. Kapitel 3 benennt den Aufbau der Arbeit und stellt die zentralen Kapitel 4 bis 7 näher vor und verbindet diese miteinander.

Beginnend mit der Untersuchung ausgewählter Li-Ion-Einzelnzellen wird in Kapitel 4 die grundlegende Reaktivität aktueller Aktivmaterialkombinationen untersucht und ein thermisches LIZ-Modell für weiterführende Untersuchungen erstellt. In Kapitel 5 wird der Einfluss der thermischen Reaktion einer durchgehenden Zelle auf umliegende Zellen bei verschiedenen, radialen Abständen anhand verschiedener Versuchsreihen analysiert. Kapitel 6 analysiert die präventiven Maßnahmen zur Erhöhung der Modulsicherheit. Hierbei wird die Funktionsweise zellinterner Sicherheitsmechanismen unter Modulbedingungen sowie die Möglichkeit von externen Einzelzellsicherungen analysiert.

Kapitel 7 bewertet die einzelnen Ergebnisse und Diskussionen der Kapitel 4 bis 6 und leitet die notwendigen Sicherheitsrichtlinien für eine intrinsische Sicherheit her. Kapitel 8 fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf weiterführende Themen.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

In diesem Kapitel wird zunächst der allgemeine Stand der Wissenschaft des Bereiches der Energiespeichersicherheit dargestellt. Kapitel 2.1 fasst die Gefahren und Risiken von Li-Ion Energiespeichern zusammen, die in der Literatur durch methodische Ansätze definiert sind. Darauf aufbauend werden in Kapitel 2.2 die zellinternen Sicherheitsmechanismen, deren Funktionalität in Zellverbänden sowie die aktuellen Möglichkeiten und Untersuchungen zur Erhöhung der Sicherheit beschrieben. Kapitel 2.3 benennt die Besonderheiten der Sicherheit von Zellverbänden und Modulen. In Kapitel 2.4 wird die präventive Sicherheitsfunktion von Einzelzellsicherungen analysiert. Kapitel 2.5 setzt sich kritisch mit dem aktuellen Stand der Wissenschaft auseinander. In Kapitel 2.6 wird die Themenstellung der Arbeit abgeleitet.

2.1 Grundlagen zur Sicherheit von Energiespeichersystemen

Für die Entwicklung sicherer Energiespeichersysteme sind sowohl die Einzelkomponenten als auch deren Wechselwirkungen im Gesamtverbund hinsichtlich ihres Gefahrenpotentials zu betrachten. Hierzu ist zudem der Begriff Sicherheit zu definieren, weil dieser unterschiedlichen Ausprägungen besitzen kann.

2.1.1 Definition Sicherheit

Der sichere Zustand eines technischen Systems lässt sich nach DIN ISO EN 31000-2 folgendermaßen definieren [15, S. 2]:

„das Risiko des technischen Zustandes ist geringer ist als das tolerierbare Risiko“

Diese Definition schließt eine vollständige Sicherheit aus, weil ein Risiko als Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Fehlfunktion in Kombination mit dessen Schweregrad zu verstehen ist [16, S. 2]. Für die Entwicklung und den Aufbau eines sicheren Systems ist somit die Definition des akzeptablen Restrisikos notwendig. Durch geeignete Systemanalysen aller relevanten Bauteile eines Energiespeichers ist zu erkennen, dass beginnend von der Einzelzelle alle möglichen Gefahren bewertet und berücksichtigt werden müssen [17, S. 1-2]. McDowall [16, S. 2] fasst die zu ergreifenden Maßnahmen für eine hohe Sicherheit folgendermaßen zusammen:

- Reduzierung der Wahrscheinlichkeit einer sicherheitskritischen Situation
- Minimierung des Ausmaßes der auftretenden, sicherheitskritischen Situation
- Limitierung der Auswirkung der auftretenden, sicherheitskritischen Situation

Rosewater et al. [2, S. 464] beschreiben die Sicherheit als eine Systemeigenschaft, die durch geeignete, systemübergreifende Auslegungsrestriktionen erhalten werden kann, indem entsprechende Eingriffe vorgenommen werden. Insbesondere der holistische Ansatz, in dem die Einzelteilanalyse und das Zusammenspiel aller Komponenten betrachtet werden, ist hierbei entscheidend [7, S. 4].

Eine weitere Definition der Sicherheit kann über das Gefahrenpotential erfolgen. Dieses stellt die Kombination aus Schwere des Versagensausmaßes und der Auftretenswahrscheinlichkeit dar. Das Maß der Sicherheit verhält sich hierbei inversproportional zum Missbrauch. Diese Definition wird in häufig in methodischen Analysen wie beispielsweise FMEA verwendet [18, S. 510].

In Bezug auf Energiespeichersysteme ist es zielführend, alle präventiven Sicherheitsmaßnahmen beginnend von der LIZ über den Verbund bis zum Gesamtsystem auszuschöpfen und darauf aufbauend die Schwere des Bauteilversagens einzuschränken, damit keine kaskadierende Fortsetzung zu einem schweren Sicherheitsrisiko auf Energiespeicherebene entstehen kann. Hierbei kann die Sicherheit nicht anhand eines einzelnen Parameters festgemacht werden. Vielmehr müssen Herangehensweisen kombiniert werden und zusammenwirken [19, S. 37].

2.1.2 Methodische Ansätze

Bei der Betrachtung der Sicherheit von elektrisch betriebenen Anwendungen steht der Energiespeicher mit Li-Ion-Speichertechnologie im Fokus vieler Sicherheitsanalysen. Aufgrund der hohen Systemkomplexität ist es allerdings selbst mit methodischen Ansätzen kaum möglich, genau zu berechnen, wie hoch die Gesamtsicherheit ist. Die vielen Unwägbarkeiten der Umweltbedingungen, der Interaktion des Menschen mit dem System oder auch nicht betrachtete Systemzustände erschweren die exakte Bestimmung. Die Auslegung und Produktion von Batteriesystemen in Kombination mit schadhafte Umwelteinflüssen, den Betriebszuständen sowie den potentiellen Gefahren durch beispielsweise Strom, Spannung und Wärme bergen insbesondere in den Wechselwirkungen untereinander ein Risikopotential über den gesamten Produktlebenszyklus, das in den realen Anwendungen eintreten kann. [2, S. 462-463]

Um die Sicherheit solcher Batteriesysteme zu beurteilen, können nicht allein einzelne Komponenten hinsichtlich ihres Sicherheitsverhaltens untersucht werden, sondern es bedarf der ganzheitlichen Betrachtung des Systems. Um die Sicherheit komplexer Systeme zu erhalten, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die eine Aufteilung in einzelne Segmente mit definierten Schnittstellen vorsehen und eine strukturierte Analyse ermöglichen. Durch die Betrachtung der Interaktion der einzelnen Bauteile untereinander können sicherheitskritische Zustände aufgedeckt werden [20, S. 9]. Um die Gefahren und Risiken auf ein Minimum zu reduzieren, bieten sich verschiedene methodische Ansätze wie beispielsweise FMEA, Gefahren- und Risikoanalysen oder weitere Methoden wie beispielsweise die PRA- oder STAMP-Methode an. Auch eine FMECA mit der direkten Anwendung auf Fahrzeugbatterien mit hohen Spannungen kann für die ganzheitliche Betrachtung der Systemgefahren herangezogen werden [21].

Die prinzipielle Vorgehensweise methodischer Ansätze ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Nach Erstellung des Sicherheitsplans werden zunächst die Gefahren des betrachteten Systems benannt, bewertet und anschließend das potentielle Risiko durch geeignete Sicherheitsmaßnahmen reduziert und überprüft. [7, S. 6] Die Basis der Analysen beruht auf der Benennung der Einzelkomponenten oder sinnvollen Segmenten, der möglichen Gefahren sowie deren potentiellen Häufigkeiten, wie beispielsweise die Ausfallwahrscheinlichkeit. Mithilfe der strukturierten Vorgehensweise können die relevanten Risiken quantifiziert und benannt werden. Dieses Risikomanagement hat das Ziel, mit passenden Maßnahmen einen definierten Sicherheitsstandard für Mensch, Maschine und Umwelt zu erreichen und ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Systemeigenschaften (z.B. Komplexität, Kosten und Sicherheit) herzustellen [2, S. 463]. Als Resultat der Analysen können somit entsprechende Entwicklungsvorgaben für sichere Systeme ermittelt werden.

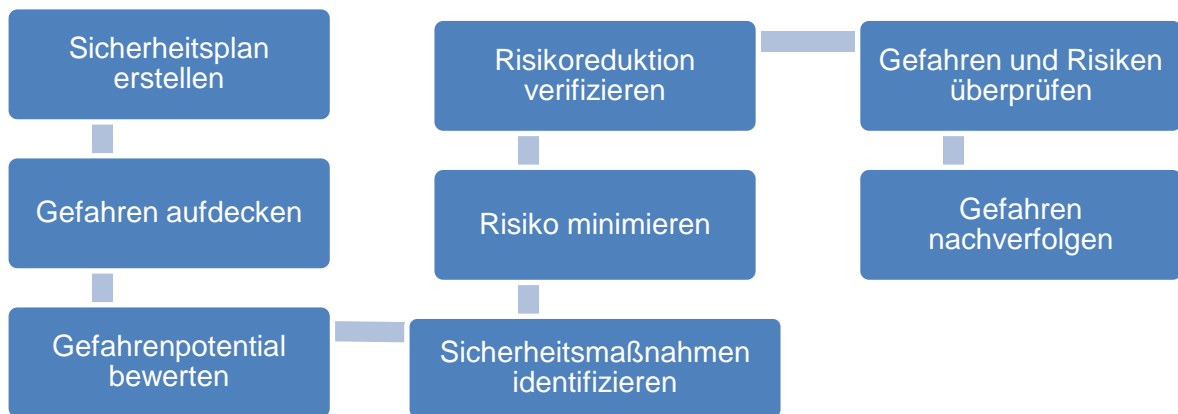


Abbildung 2.1: Sicherheitsprozess nach [7, S. 6]

Eine eingesetzte Methode für das Risikomanagement ist die Methode der probabilistischen Risikobewertung PRA, die auch als quantitative Risikobewertung QRA bezeichnet wird. Die PRA nimmt den bekannten Systemzustand mit allen Unklarheiten auf und beschreibt diesen mathematisch. Die Methode deckt die probabilistischen Faktoren durch die Analyse von Gefahrensituationen und der sachgemäßen Funktionalität aller Komponenten auf, die die Systemsicherheit beeinflussen. Somit werden Gefahren zusammen mit Gefahrenhergang und -konsequenz identifiziert und zeigen eine Vorgehensweise, Unwägbarkeiten zu beschreiben. Die mathematische Beschreibung hilft hierbei, die zu erwartenden Risiken zahlenmäßig zu bewerten und eine Vergleichbarkeit mit anderen Zuständen zu gewährleisten. [2, S. 463]

Die system-theoretische Unfallmodell- und Prozessanalyse STAMP wird in nahezu allen Industriebereichen eingesetzt. Die Methode beruht auf der Erhaltung des dynamischen Gleichgewichts eines Systems in Abhängigkeit von Interaktionen aller Komponenten. Dies geschieht durch das eigenständige Anpassen des Systems oder der Umgebungsbedingungen, um die Gesamtsicherheit zu erhalten. Im Vergleich zur PRA-Methode, die das Risiko einschätzt und bestimmt, identifiziert die STAMP die relevanten Stellgrößen und beeinflusst das System. [2, S. 464]. Die systemtheoretische Prozessanalyse STPA ist eine robuste, nicht-quantitative Gefahrenanalyse für die Entwicklung von sicheren Li-Ion Energiespeichersystemen. Sie basiert auf der systematischen STAMP-Methode und eliminiert die Wege der Gefahrenentstehung, damit die Sicherheit effizient realisiert werden kann [2, S. 461].

Die Anwendung der Gefahren- und Risikoanalyse, die als Methodik in der ISO 26262 des dritten Teils benannt ist, ermöglicht die Analyse und Bewertung der funktionalen Sicherheit im Hinblick auf elektronikbezogene Gefahren eines definierten Systems [22, S. 122-124]. Hierbei ist es irrelevant, welchen Ursprung der Fehler hat [23, S. 29]. Die Analyse eines Energiespeichers zeigt die Überwachung des Ladezustands als wichtiges, technische Sicherheitskriterium [24]. Die ISO 26262 limitiert die Betrachtungsweise allerdings auf elektrische Faktoren [24, S. 5]. Thermische und mechanische Gefahren bilden allerdings weitere, für die Sicherheit relevante Bereiche dar [17, S. 1], wodurch eine erweiterte Betrachtung sinnvoll ist.

In einer Analyse eines Li-Ion-Energiespeichersystems für ein Elektrofahrzeug wurden die relevanten elektrischen, mechanischen und thermischen Einflussfaktoren in Kooperation mit dem TÜV SÜD Automotive GmbH untersucht [17, S. 5-7]. Dabei wurden die wesentlichen Betriebszustände und -situationen gegenübergestellt und die resultierenden Szenarien mit insgesamt 136 Fehlfunktionen kombiniert. Dies ergab eine aggregierte Anzahl von 142 Gefahrensituationen. Die Analyse des Gesamtenergiespeichers zeigt, dass die Sicherheit im großen Umfang durch eine umfassende und ausfallsichere Überwachungselektronik

gewährleistet werden kann. Die Absicherung der Zellüberwachung, dem Verhindern des Überladens oder auch ein gewährleisteter Eingriff in die Hochvoltunterbrechung durch redundante Schütze sind mit ASIL D bewertet und müssen entsprechend sichergestellt werden [17, S. 7-8]. Allerdings zeigt die Analyse ebenfalls auf, dass auch nicht-funktionale Aspekte wie die mechanische, elektrische oder thermische Überlast von Zellen zu einem hohen Sicherheitsrisiko führt. Häufig können die genannten Überlasten nicht bzw. die messbaren Auswirkungen nur zu spät durch eine Elektronik erkannt und damit nicht zuverlässig verhindert werden. Auch der Abriss der Kontaktierung mit potentieller Funkenbildung, dem Abriss von Sensorkabeln und Sense-Leitungen stellen grundlegende Gefahren dar [17, S. 7-8].

Die Sicherheit von Energiespeichern beruht auf der sicheren, internen Funktionsweise aller Einzelkomponenten. Als große Gefahrenquelle fungiert die einzelne LIZ, die sowohl Oxidations- als auch Reduktionsmittel beinhaltet. Unter Normalbedingungen wird die chemisch gespeicherte Energie zu elektrischer Energie gewandelt. Allerdings besteht unter ungünstigen Bedingungen die Möglichkeit einer Umwandlung in Wärme und Gase, die eine Feuer- und Explosionsgefahr darstellt. Die thermodynamische Stabilität stets aufrecht zu erhalten, gilt als eines der wichtigsten Kriterien für die Erhaltung der Sicherheit [19, S. 37, 19, S. 37]. Da diese nicht nur aufgrund von äußeren, thermischen Faktoren abhängt, sondern auch durch eine überhöhte, dauerhafte elektrische Belastung kompromittiert wird, ist die elektrische Absicherung der LIZ ein wichtiger Sicherheitshebel.

Ein allgemeines, speziell für Energiespeicher definiertes Vorgehen zur Entwicklung von sicheren Gesamtenergiespeichersystemen ist in [12, S. 11-12] beschrieben. Nach Bewertung des thermischen Durchgehens einzelner LIZ wird die Auswirkung auf umliegende Zellen im Modul an verschiedenen Positionen untersucht. Durch Modul- oder Systemtests mit aktivem und passiven Schutzeinrichtungen wird anschließend die Sicherheit auf Energiespeicherebene untersucht und die physikalischen Kenngrößen (Einzel- und Gesamtspannung, Temperatur) zusammen mit optischen Aufzeichnungen überwacht [12, S. 11-12]. Die Vorgehensweise wird für fertige Energiespeicherkonstruktion angewendet. Sie überprüft somit die Sicherheit fertiger Systeme nach der Entwicklung und gibt somit nur Aufschluss über das absolute Sicherheitsverhalten des Systems, wodurch diese Methode der Absicherung zuzuordnen ist.

In einer Analyse eines Li-Ion-Energiespeichers stellen Rosewater et al. [2, S. 470] fünf Gefahrenquellen auf. Hierunter fallen Gefahren aufgrund von Spannung, Überschlag, Feuer, Ausgasverpuffung und die Schädlichkeit der toxischen Gase. Zudem benennt er eine undefinierbare Gefahr aufgrund der Kombination dieser Gefahrenquellen, die eine Vorhersage und Kontrolle durch konventionelle Techniken erschweren. Eine explizit genannte Gefahr ist die fehlende Überwachung der Spannungswerte durch die Trennung der Leiterbahn durch beispielsweise korrosive Medien [2, S. 468].

In Versuchsreihen mit 18650-Testmodulen benennt Darcy [25, S. 48] die Propagationsverhinderung des ersten thermischen Durchgehens als essentiell, weil sich sonst die Temperatur und damit die Gefahr einer Kaskadierung innerhalb des Modules unweigerlich erhöht. Darcy [25, S. 49] benennt in seiner Ausführung folgende zu berücksichtigende Aspekte:

1. Gewährleistung eines definierten Zellabstandes $\geq 1\text{mm}$ (LIZ Typ 18650)
 - a. Abstand ist effektiver als Wärmestrahlungsbarrieren bzw. thermisch isolierendes Material um die LIZ
 - b. Maximierung der Wärmeleitung zwischen den Zellen könnte auch helfen
2. Freihalten des Ausgasbereichs durch konstruktive Maßnahmen, zum Beispiel mit Glas- oder Keramikelementen
 - a. Umliegende LIZ dürfen nicht in Berührung mit Gas oder LIZ-Auswürfe kommen
 - b. Heftigkeit der Flammen muss abgeschwächt werden
 - c. Gewährleistung des Gasaustritts durch Entgasungsöffnungen im Gehäuse
3. Absicherung jeder Zelle auf Plus- und Minuspoleseite
 - a. Verhinderung des Kurzschlusses parallel geschalteter LIZ

Nach der Richtlinie der United Laboratories UL1973 [11, S. 193] sollen Energiespeicher so entwickelt werden, dass ein Einzelzellversagen nicht zu einer Kaskadierung im System mit Feuer und Explosion führt. Diese Minimierung des Schadensausmaßes auf der niedrigsten Ebene der LIZ gilt als zielführend, weil größere Schäden auf höheren Ebenen sicher verhindert werden können [19, S. 37]. Insbesondere in Fällen, in denen das Fehlverhalten auf Zellebene nicht bestimmt werden kann, ist es essentiell, die Schadenspropagation und eine Zerstörung des Moduls oder des Systems zu verhindern [13, S. 8].

Die Zellpropagationsrichtlinie nach SAE J2464 [11, S. 192-193] untersucht die Auswirkung einer thermisch durchgehenden Zelle auf umliegende LIZ. Hierzu wird das Prüflingsmodul auf mindestens 55 °C vorgewärmt und anschließend eine Zelle auf 400 °C aufgeheizt, wodurch ein thermisches Durchgehen provoziert wird. Danach wird der Modulprüfling über 1h beobachtet. Durch Versuchswiederholung mit verschiedenen LIZ-Positionen (innen, außen, Kante) soll das Moduldesign auf das Propagationsverhalten untersucht werden.

Anderson et al. [26, S. 12] sehen folgende fünf Konstruktionsrichtlinien als zielführend für die Entwicklung eines sicheren Energiespeichers:

1. Reduktion des Risikos von Zellwandbrüchen, maßgeblich durch konstruktive Gewährleistung des Ausgasens
2. Ausreichender Zellabstand und Wärmeschutz zur Vermeidung des direkten Zellkontakts
3. Einzelzellabsicherung von parallelen Zellen
4. Schutz der umliegenden Zellen von heißen Auswürfen (Material, Flüssigkeiten, Gas)
5. Verhindern von Flammen und Funkenaustritt aus dem Batteriegehäuse

Nach Anderson et al. [26, S. 12] führt der direkte Kontakt von Zellen unvermeidlich zu einer Propagation. Der Zellabstand wird als notwendig erachtet, weil der Abstand invers proportional zur Effektivität der Wärmedissipation steht. Auch bietet der Abstand die Möglichkeit, mögliche Leitpfade durch austretende Elektrolyte und damit unkontrollierte Kontakte zu erschweren. Auch wird durch die oben genannten Richtlinien die Verhinderung von Kurzschlüssen in Parallelschaltungen erwähnt, durch den sich umliegende Zellen thermisch aufheizen können. Für den Schutz von der Umwelt werden gewundene Gas- und Feuerführungen empfohlen, um ein Flammenaustritt zu verhindern.

Die in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen zeigen, dass eine Propagation vor allem durch den Abstand von Zellen, der Verhinderung von parallelen Kurzschlüssen und der

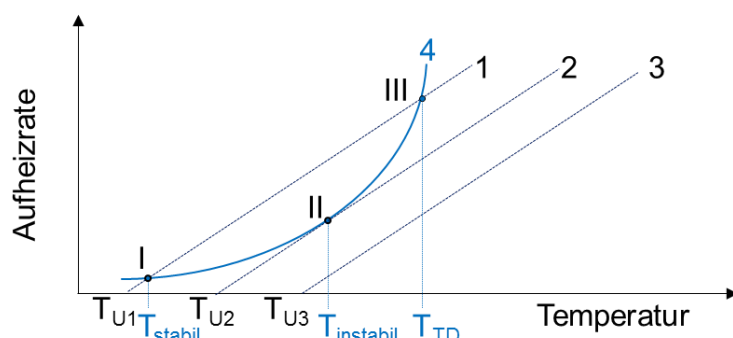
generelle Schutz umliegender Zellen vor heißen Material (Flammen / Auswürfe / Gase) verhindert werden kann. Als präventive Maßnahmen wird die Einzelzellabsicherung als aussichtsreiche Maßnahme benannt, um ein thermisches LIZ Durchgehen zu verhindern.

2.2 Grenzen und Schadensausmaß von 18650-Zellen

LIZ können durch mechanische, elektrische und thermische Einflüsse beschädigt werden. Durch die Einbindung in elektrische Stromkreise besteht die Gefahr von überhöhten Strömen oder Spannungen. Aufgrund der Reaktivität der Aktivmaterialien bei hohen Temperaturen oder Spannungen können 18650 LIZ verschiedene Versagensausmaße annehmen. Eine Differenzierung aufgrund der Aktivmaterialien wird in der vorliegenden Arbeit nicht vorgenommen. Eine Bewertung der Sicherheit kann Burda [27, S. 24] entnommen werden. Nachfolgend werden die thermischen und elektrischen Belastungsgrenzen benannt und das Verhalten im Fehlerfall beschrieben.

2.2.1 Belastungsgrenzen von Li-Ion Zellen

Die Stabilität der LIZ ist direkt abhängig von ihrem Ladezustand. Kritische Zustände verhalten sich umgekehrt proportional zu dem Lithiumanteil in der negativen Elektrode; Je höher der Lithiumanteil in der negativen Elektrode ist, je niedriger ist die maximale, stabile Temperatur der LIZ [28, S. 82]. Somit sind hohe Ladezustände generell als sicherheitskritischer einzustufen [29, S. 1083] und das thermische Durchgehen beginnt mit steigendem Ladezustand bei niedrigeren Temperaturen. Nach der Transportvorschrift UN38.3 [30, S. 48] müssen LIZ eine Temperatur von $72\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ über eine Zeitdauer von 6 Stunden aushalten können. LIZ des Typs Panasonic NCR18650PD und PF (Aktivmaterial NMC) können nach Zellaufdruck Temperaturen bis 100 °C aushalten. Grundsätzlich geht eine Gefahr von LIZ aus, sobald auf die Zelle ein größerer Wärmestrom einwirkt, als die LIZ abgeben kann. Der Prozess des Durchgehens beginnt, sofern die thermischen Stabilitätsgrenzen der Zellchemie überschritten werden und die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. -rate in der Zelle die Wärmeabgabe an die Umwelt übertrifft [31, S. 191]. Die exotherme Wärmeentstehung verläuft hierbei nach dem Gesetz von Arrhenius in exponentieller Form, die Wärmeabgabe hingegen linear nach Newton's Gesetz der Kühlung [32, S. 212-213]. Anhand des Semenov-Graph kann der Beginn des thermischen Durchgehens graphisch dargestellt werden.

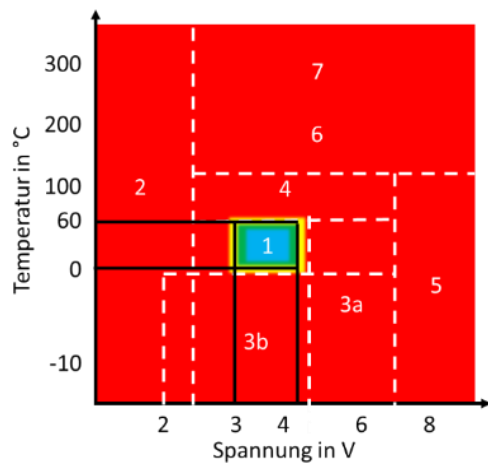


- 1, 2, 3: Temperaturkurven bei drei Umgebungstemperaturen T_{U1} , T_{U2} und T_{U3}
- 4: Aufheizkurve der LIZ
- I: Stabiler Punkt; 1 kann das Aufheizen der Zelle (4) runterkühlen
- II: Kritischer Punkt; 2 kann das Aufheizen der Zelle (4) instabil kühlen
- III: Thermisches Durchgehen; 1 kann das Aufheizen der Zelle (4) nicht kontrollieren

Abbildung 2.2: Semenov-Graph nach [33, S. 212-213]

Die exponentiell verlaufende Kurve 4 beschreibt die Wärmeerzeugung aufgrund aller exothermen Reaktionen einer LIZ. Die Linien 1, 2 und 3 repräsentieren die linearen Kühlverläufe (Konduktion) mit unterschiedlichen Temperaturen T_{U1} , T_{U2} und T_{U3} . Die niedrigste Temperaturlinie 1 hat zwei Schnittpunkte mit Kurve 4, mit denen ein stabiler, isothermer Zustand möglich ist. Punkt I ist als stabiler Punkt zu bezeichnen, weil bei zunehmender Temperatur der Zelle die Kühlleistung größer als die Wärmeproduktion ist und die Zelle sich wieder abkühlt. Punkt III stellt einen instabilen Zustand dar, bei dessen überschreiten ein TD nicht aufzuhalten ist. Linie 2 hat aufgrund der tangentialen Berührung mit Kurve 4 ein kritisches Gleichgewicht – wird die Temperatur des Punktes II überschritten, ist ein TD unvermeidbar. Linie 3 hat keine Möglichkeiten, die Wärme abzuführen [32, S. 212-213].

In den gängigen Datenblättern wird die Verwendung in einem thermischen Bereich zwischen -20 °C und 75 °C (Entladebetrieb) sowie 0 °C und 50 °C (Ladebetrieb) angegeben. Die Spannungsgrenzen werden zu $2,5\text{ V}$ und $4,2\text{ V}$ gesetzt [34, S. 8, 35, S. 3]. In Zertifizierungs- und Sicherheitstests werden die LIZ über diese Grenzen hinaus getestet. Abbildung 2.3 zeigt die typischen thermischen und spannungsmäßigen Grenzen für die Verwendung von LIZ auf und benennt das mögliche Schadensausmaß bei Verlassen des Bereiches „1“.



1. Sicherer Betriebsbereich
2. Auflösen des Kupfers (Anode)
3. a) Li-Plating während Überladen
b) Li-Plating während Tieftemperaturladen
4. Möglicher Defekt der SEI-Schicht in Graphitanoden, Gasdruckanstieg, langsames thermisches Durchgehen
5. Temperatursteigerung, Gasemission, Separatorschmelzen, Feuer
7. Thermisches Durchgehen, Feuer, O_2 aus Oxidmaterialien löst sich, Selbsterhitzung

Abbildung 2.3: Sicherheitsbereich einer NMC-LIZ mit Graphitanode nach [36, S. 13] [sic]

Bei NMC-LIZ können bei Temperaturen über 60 °C Schäden an der Anode auftreten und toxische Gase durch chemische Prozesse in den Elektrodenmaterialien entstehen [36, S. 13]. Bei Temperaturen über 100 °C ist von einem thermischen Durchgehen auszugehen [37, S. 3636-3637]. Ab einer Temperatur von 120 °C kann sich die Zelle aufgrund exothermer Reaktionen im Zellinneren selbst erwärmen [8, S. 2]. Bei ca. 130 °C zeigt der Temperaturverlauf eine fallende Tendenz, was auf das Schmelzen des Separators hindeutet. Die LIZ generiert bis ca. 170 °C keine eigene Wärme. Ab ca. 220 °C kann das Aktivmaterial stark exotherm reagieren [37, S. 3636-3637].

Auch tiefe Temperaturen haben einen negativen Einfluss auf die Sicherheit. Insbesondere bei Ladevorgängen unter 0 °C kann es zum Abscheiden von metallischem Lithium an der Anode kommen, was zu Dendritenbildung und internen Kurzschlüssen bei der späteren Verwendung führen kann. Wird die LIZ zu niedrigen Spannungen ausgesetzt, so löst sich das Kupfer des Anodenableiters auf und zerstört somit die innere Struktur der LIZ. Spannungen über $4,2\text{ V}$ führen ebenfalls zu Lithium-Plating oder zu höheren Temperaturen aufgrund von Gasemissionen [36, S. 13].

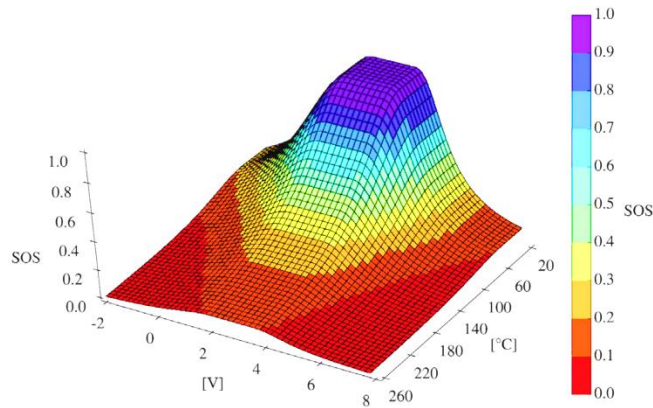


Abbildung 2.4: Graphische Darstellung des State of Safety (SOS) [18]

Cabrera-Castillo et al. [18] definieren den Begriff des Sicherheitszustandes (State of Safety SOS), in dem ein sicherer Betrieb möglich ist. Der Wertebereich des SOS gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Energiespeicher sich nicht in einem unsicheren Bereich befindet. Die theoretischen Überlegungen werden mit experimentellen Versuchen unterlegt. Dieser Wert orientiert sich an den Definitionen des Ladezustands (State of Charge SOC) bzw. Gesundheitszustands (State of Health SOH) und kann für den sicheren Betrieb von Energiespeichern verwendet werden. Wie der Vergleich der Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4 erkennen lässt, sind die sicheren Betriebsgrenzen beider Untersuchungen ähnlich. Neben der absoluten Temperatur ist auch die Einwirkungsdauer von Bedeutung. So können LIZ eine Temperatur von über 200 °C kurzzeitig über wenige Sekunden überstehen, ohne maßgeblichen Schaden zu nehmen. Übersteigt allerdings der Energieeintrag von Außen einen kritischen Wert, so kann dies zum thermischen Durchgehen führen.

Untersuchungen der NHTSA [11, S. 208] zeigen auf, dass bei einem Verhältnis des Energieeintrags von außen zur Zellenergie von 22 bis 36 % ein thermisches Durchgehen provoziert wird. In den Versuchen wurden die LIZ mittels Heizdrähten und -matten erwärmt. Auch der Ladezustand trägt zu einer veränderten Reaktion bei; ab einem SOC von ca. 25 % zeigen LIZ ein exothermes, thermisches Durchgehen, die im Vergleich zu hochgeladenen Zellen ($T_{TD} = 144 \text{ °C}$) erst bei $T_{TD} = 160 \text{ °C}$ beginnt [38, S. 57176].

Als ein etablierter Standard für die Sicherheitsbewertung gilt die Vorschrift UL 1642 der United Laboratories sowie die Transportvorschrift UN38.3 der Vereinten Nationen. Die Batterien müssen hierbei folgenden, deutlich höheren Belastungen standhalten:

- Erhitzung auf 130 °C, 10 min Haltezeit [39, S. 23]
- Zwangsentladung von Zellverbänden über 0,1 Ω externen Widerstand [39, S. 20] [30, S. 50]
- Standhalten gegenüber dreifachem, nominalen Ladestrom [39, S. 19]

Sofern die interne Wärmerzeugung die Wärmedissipation über das Zellgehäuse übersteigt, führt dies zu einer Selbsterwärmung mit einer bestimmten Selbsterwärmungsrate (I):

$$mC_p \frac{dT_{Bat}}{dt} = \underbrace{Q_{gen}}_{(I)} - \underbrace{hA(T_{Um,g} - T_{Bat})}_{(II)} - \underbrace{e\sigma A(T_{Bat}^4 - T_{Um,g}^4)}_{(IV)} - \underbrace{Q_{Extern,Cond}}_{(V)} \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet m die Masse des Aktivmaterials, c_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, h den Wärmeübergangskoeffizienten, A die Kontaktfläche bei Konvektion), T_{Umg} die Umgebungstemperatur, T_{Bat} die Batterietemperatur, ϵ den Emissionsgrad der Fläche A , σ die Stefan-Boltzmann-Konstante.

Die Generierung der Wärme innerhalb der Zelle (II) entsteht durch elektrochemische Reaktionen, Phasenübergänge sowie kombinierter Reaktionen und Joulescher Erwärmung. Die Wärmeabfuhr kann entweder über Konvektion (III), Radiation (IV) oder Wärmeleitung (V) erfolgen [40, S. 8]. Shah et al. [41, S. 169] erarbeiten in ihren Untersuchungen eine Möglichkeit, die Wahrscheinlichkeit eines thermischen Durchgehens im Vorfeld zu erkennen. Mit der Definition des TRN wird ein mathematisches Modell für die Beschreibung des thermischen Verhaltens erstellt und validiert.

2.2.2 Versagensausmaß einer 18650 Zelle

Aufgrund der hochreaktiven Aktivmaterialchemie besitzen LIZ ein entsprechendes Gefahrenpotential. Das Versagensausmaß beginnt bei leichtem bis schwerem Ausgasen von toxischen Gasen bis hin zum Brand oder Explosion. Abada et al. [42] haben in Ihren Untersuchungen eine umfassende Übersicht über die Analyse der Sicherheit sowie die verwendeten Methoden erstellt.

Die heftigste Reaktion wird als thermisches Durchgehen (TD) bezeichnet, in dem die chemisch gespeicherte Energie aller LIZ-Materialien in Wärme umgewandelt wird [11, S. 175]. Das thermische Durchgehen entsteht durch einen zellinternen Kurzschluss, der Gegenstand vieler Untersuchungen ist [43], [44, S. 6554] [45], [46] [26, S. 25, 47]. In dieser stark exothermen Reaktion reagiert der Elektrolyt mit dem Sauerstoff der Kathode, wodurch sich die Verbrennung selbst aufrechterhält und bis zur vollständigen Zerstörung führt [11, S. 191]. Dieser Prozess läuft in einer Zeitspanne zwischen 200 und 500 ms ab [48, S. 16]. Je nach Spannungslage der LIZ unterscheidet sich die Heftigkeit der Reaktion deutlich. Tabelle 2.1 stellt die freiwerdende Energie bei verschiedenen Spannungslagen in ein Verhältnis mit der Substanz TNT dar.

Tabelle 2.1: Energie einer durchgehenden LCO-Zelle [29, S. 1083]

Spannungslage	Äquivalent zur freiwerdenden Energie einer entsprechenden Masse an TNT
3,3 V	0,11 g
3,6 V	0,23 g
3,7 V	0,88 g
4,2 V	1,77 g

Der Prozess des thermischen Durchgehens kann in die drei Abschnitte *Frühphase*, *explosionsartige Umsetzung* und *Ausgleichsphase* eingeteilt werden (Abbildung 2.5). Die Abgrenzung der ersten und zweiten Phase ist hierbei nicht eindeutig und nur durch den Beginn des nahezu exponentiellen Temperaturanstiegs zu trennen [37, S. 3636-3637]. Je nach Ladezustand und Aktivmaterialien der LIZ beginnt die Reaktion zwischen 144 °C (geladene LIZ) und 160 °C (entladene Zelle) [38, S. 57176]. Die Menge an freiwerdender Energie ist ebenfalls direkt abhängig vom Ladezustand. Bei einer NCA-LIZ mit 2.6 Ah wird bei einem SOC von 100 % eine Energiemenge von 19.2 kJ frei, bei einem SOC von 50 % lediglich 7.9 kJ. Die Angaben beziehen sich auf die Messung der freien Enthalpie ΔH in den Messungen von Jhu et al. [49, S. 162-163]. Yayathi et al. [50, S. 204] benennt bei einer NMC-LIZ mit 2,6 Ah der Firma Samsung die freiwerdende Energie von 25 kJ bei SOC = 50 % bzw. 47 kJ bei SOC = 100 %. Groß et al. [14, S. 12] attestieren einer herkömmlichen 18650 Zelle 360

kJ an gesamtener Energie. Das entspricht mit 100 Wh etwa dem 11,5 fachen der elektrisch entnehmbaren Energie einer 2,2 Ah Zelle. In kurzer Zeit finden starke Oxidationsprozesse an der positiven sowie starke Reduktionsprozesse an der negativen Elektrode statt, die die gespeicherte Energie schlagartig freisetzen [31, S. 175]. Zudem kann die Erwärmung durch Joulesche Wärme weiter erhöht werden [32, S. 212-213].

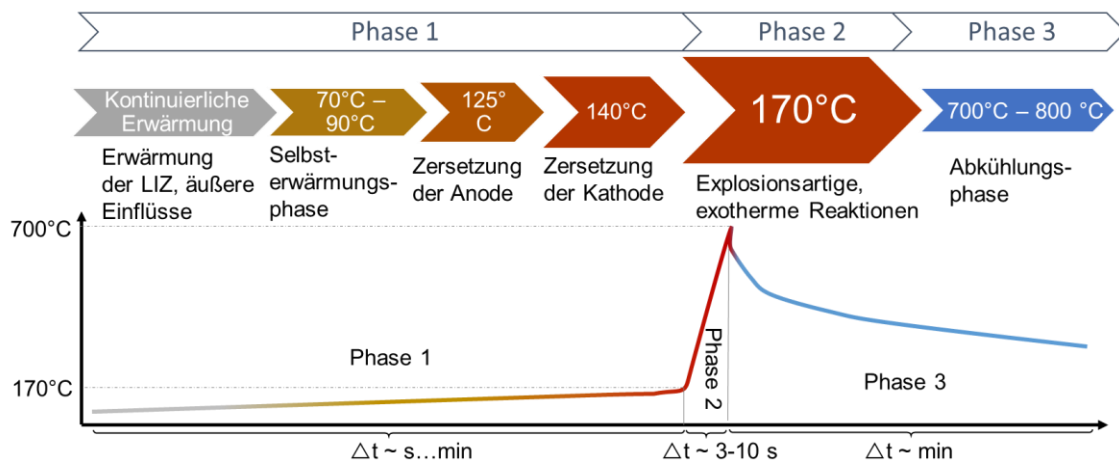


Abbildung 2.5: Ablauf einer thermisch durchgehenden LIZ

Prinzipiell lässt sich das thermische Durchgehen mittels Nageltests, Aufheizungen durch Heizdrähte, elektrische Überlast oder das elektrische Überladen provozieren [11, S. 196]. Bei Nageltests gibt es keine standardisierte Vorgehensweise, die die Parameter Eintrittsgeschwindigkeit, Material, Durchmesser, Spitzenart und weitere Parameter regelt [48, S. 1-2]. Lamb et al. [51] zeigt in seinen detaillierten Untersuchungen auf, dass die Ergebnisse stark von den Testbedingungen abhängen. Der Nageltest stellt keine sinnvolle Nachbildung eines internen Kurzschlusses dar, weil dieser durch das Bauteileindringen mehrere Schichten zerstört und einen Kontakt zwischen Zellinnerem und -äußeren erzeugt. Hierdurch ergeben sich trotz gleicher Testbedingungen teilweise sehr unterschiedliche Resultate. Eine verlässliche Aussage zu dem Verhalten bei einem gewachsenen, internen Kurzschluss ist nicht möglich [48, S. 16]. Zudem erzeugt die Nagelspitze einen lokalen, heißen Bereich, an dem Elektrolyt mit Luft reagieren und somit Nebenreaktionen provoziert werden können [28, S. 82]. Das entstehende Loch stellt zudem einen nichtrepräsentativen Ausgasweg dar [11, S. 195]. Andere Untersuchungen hingegen benennen den axialen Nagelversuch als eine verlässliche Methode, um einen harten, internen Kurzschluss ohne zusätzliche thermische oder elektrische Energieeinbringung zu erzeugen. [52, S. 518]. Der Nageltest ist Gegenstand aktueller Untersuchungen [52, S. 519 und 520]. Die Verwendung des elektrischen Überladen für ein reproduzierbares, erzwungenes TD ist aufgrund der zellinternen Sicherheitselemente, die die Überladung zu unterschiedlichen Zeitpunkten unterbrechen können, erschwert. Zudem führt das Überladen zu einer nichtcharakteristischen, höherenergetischen Reaktion herbei [11, S. 196]. Der überhöhte Ladezustand führt zu einer heftigeren Reaktion (Tabelle 2.1) [28, S. 82]. Die Verwendung von Heizfolien stellt eine schnelle, lokalisierte Vorgehensweise dar, die die LIZ ohne Beschädigung des Zellkopfes zerstört [25, S. 7-8]. Je nach eingesetzte Methode sowie Zell- oder Modulaufbau kann die Auswirkung des TD unterschiedlich ausfallen [53, S. 7]. Eine Methode zur Erzeugung eines aktiven Ableiterkurzschlusses kann durch die Präparierung des Separators mit einer Wachs-PCM-Schicht erfolgen, die bei einer definierten Temperatur schmilzt. Bei Erreichen einer Temperatur von ca. 57 °C kommen somit die Ableiter in Berührung und erzeugen einen niederohmigen, internen Kurzschluss (ISC). Die als ISC-

Element bezeichnete Methode wurde bereits 2010 erfunden und 2015 als US-Patent angemeldet [26, S. 25]. Weitere Untersuchungen analysieren das thermische Durchgehen durch externe Kurzschlüsse [8, S. 1], [54]. Nachfolgend werden die drei Phasen des thermischen Durchgehens im Detail beschrieben.

Phase 1: Frühphase

Die erste Phase des in Abbildung 2.5 dargestellten Prozesses ist geprägt von einer kontinuierlichen Aufheizung der LIZ. Dies geschieht entweder durch externe Einflüsse wie beispielsweise Wärmequellen oder exotherme chemische Reaktionen aufgrund des Stromflusses durch die Aktivmaterialien. Der hierfür benötigte Zeitraum variiert hierbei entsprechend der äußeren Belastungen stark. Erreicht die LIZ eine Temperatur von ca. 70 °C – 90 °C, kann sich die Erwärmung selbstständig aufgrund interner Wärmeerzeugung mit ähnlicher Aufheizrate erhalten [55, S. 46]. Hierbei löst sich die SEI-Schicht auf und gibt eine Wärmemenge von 186 bis 257 J/g frei. In dem Temperaturbereich zwischen 80 – 120 °C löst sich die Anode auf und reagiert mit dem Elektrolyten, wobei ca. 11 kJ bezogen auf eine 10 Wh-18650-Zelle freigesetzt werden [56, S. 289]. Ab einer Temperatur von ca. 120 ° - 130 °C fängt der Separator an zu schmelzen [49, S. 160]. Durch das Auflösen der Elektroden erhöht sich die Wärmeproduktion und damit die Erwärmung der LIZ deutlich schneller als im Temperaturbereich bis 120 °C [56, S. 303f]. Die freiwerdende Energie bei Auflösen der negativen Elektrode mit dem Elektrolyt setzt eine Wärmemenge von 250 bis 1714 J/g [57, S. 1906] ab einer Temperatur von 110 °C bis 130 °C frei.

Die Kathode beginnt sich bei höheren Temperaturen zwischen 140 °C und 167 °C aufzulösen, allerdings unter einer deutlich höheren Energieabgabe von 265 – 625 J/g [57, S. 1906]. Ab ca. 150 °C zersetzt sich die Kathode und reagiert mit dem Elektrolyten und gibt eine Energiemenge von ca. 23 kJ frei, bezogen auf eine 10Wh-18650 LIZ [56, S. 289]. Weitere Nebenreaktionen sind die Auflösung der Kathode ab ca. 180 °C sowie die Auflösung des Elektrolyten ab 155 °C und Freigabe von 146 J/g bzw. 155-285 J/g [57, S. 1906]. Dieser Verlauf wird mit ähnlichen Werten je nach verwendeter Zellchemie in den Untersuchungen von Spotnitz [58, S. 84], Lopez [57, S. 1906], Wang [33, S. 212] oder Kim [59, S. 630] bestätigt.

Orendorff [60, S. 13] unterteilt die Phase 1 in zwei explizite Bereiche; im ersten Bereich bis ca. 90 °C löst sich die SEI auf, der Separator verschließt sich und ab ca. 155 °C beginnt die Zelle auszugasen und der Elektrolyt sich aufzulösen. Der zweite Bereich beginnt ab einer Temperatur von ca. 180 °C, in dem die Anode sich auflöst, die Degradation des Elektrolyts voranschreitet und sich die Kathode auflöst.

Innerhalb der Frühphase ist es möglich, das thermische Durchgehen der Zelle bis zur Schmelztemperatur des Separators aufzuhalten. Hierzu ist ein entsprechendes Abkühlen der LIZ notwendig [56, S. 299f].

Phase 2: Explosionsartige Reaktion

Durch das Auflösen der positiven Metalloxidelektrode in Phase 1 löst sich aus dem Kathodenaktivmaterial vermehrt Sauerstoff. Dieser wirkt bei Temperaturen ab 170 °C als Beschleuniger für exotherme Reaktionen mit dem Elektrolyten. Die Aufheizung der LIZ verläuft mit einer Temperatursteigerung von über 60 °C/s und kann nicht mehr kontrolliert werden. Dieser Schritt allgemein der Beginn des thermischen Durchgehens bezeichnet.

Im Temperaturbereich zwischen 250 – 400 °C reagiert das im Elektrolyt gelösten Leitsalz mit dem Lösungsmittel und setzt weitere 4 kJ an Energie frei, bezogen auf eine 10 Wh-18650 Zelle [56, S. 289]. Während des Prozesses kommt es zum Ausgasen der Zelle, irreversiblen chemischen Reaktionen, Materialschmelzung sowie durch den Kontakt mit hei-

ßen Metallteilen bzw. Funken zu Feuer und Explosionen [31, S. 175]. Der Prozess der Materialverbrennung läuft innerhalb von wenigen Sekunden, meistens zwischen 6 - 9 s ab, bis alle Materialien vollständig reagiert haben.

In den Untersuchungen von Golubkov et al. [37, S. 3636-3637] hingegen zeigt sich, dass eine NMC-18650 LIZ bis 170 °C keine eigene Wärme generiert. Bei der Temperatur von 130 °C zeigt sich ein negativer Peak, der als endothermischer Prozess des Separator-schmelzens interpretiert werden kann. Ab 170 °C wirkt die Zelle als Wärmequelle, erwärmt sich eigenständig kontinuierlich weiter und geht anschließend bei ca. 220 °C thermisch durch.

Phase 3: Abkühlungsphase

Nach der vollständigen Reaktion kühlt sich die LIZ schrittweise ab. Die Wärme wird hierbei über die umliegenden Komponenten und Umgebungsluft mittels Wärmeleitung oder Wärmestrahlung abgegeben.

2.3 Zellinterne Sicherheitsmechanismen

Die LIZ der Bauform 18650 besteht aus einer stabilen Metallhülle, die die aufgewickelten Aktivmaterialien umschließt. Die Polkontakte befinden sich auf der Zylinderober- bzw. unterseite (Abbildung 2.6). Die LIZ kann in die beiden Bereiche Zellkörper und Zellkopf unterteilt werden.

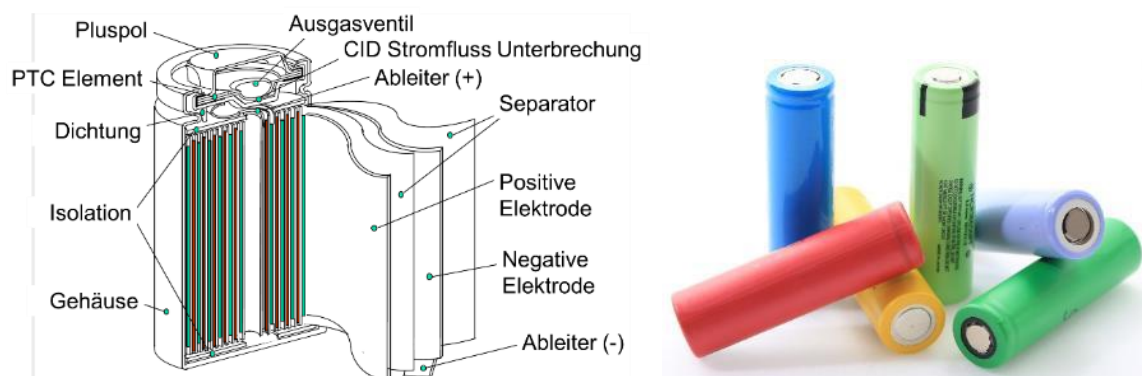


Abbildung 2.6: Aufbau einer LIZ (links) [61, S. 5] | 18650 Zellen (rechts, INVENOX GmbH)

Der Zellkörper umfasst den aufgerollten Wickel, der aus zwei Elektroden mit den Aktivmaterialien besteht, elektrisch getrennt durch Separatoren. Die Aktivmaterialien sind anodenseitig auf Kupferableitern und kathodenseitig auf Aluminiumableitern aufgetragen. Der Anodenableiter ist durch einen oder mehrere Schweißpunkte mit dem Zellbecher aus vernickeltem Stahl [61, S. 4] elektrisch verbunden. Je nach Zelltyp und Zellhersteller befindet sich im Zentrum der Wicklung ein Metallröhrchen, dass zur Stabilität des Wickels sowie zur möglichen Gasführung bei einem Überdruck in der Zelle zu den Ausgasventilen im Zellkopf beiträgt. Der Zellkopf beinhaltet einen komplexen Aufbau zur Kontaktierung der Kathode sowie zur Integration verschiedener Sicherheitsmechanismen wie beispielsweise PTC, CID oder Ausgasventilen, die im nachfolgenden Kapitel im Detail beschrieben werden.

2.3.1 Aufbau und Funktionsweise

18650-LIZ können mehrere Sicherheitselemente im Zellkopf und im Aktivmaterialwickel aufweisen. Eine detaillierte Untersuchung wird von Balakrishnan et al. [62] durchgeführt. Nachfolgend werden die Mechanismen im Detail beschrieben.

2.3.1.1 Sicherheitsmechanismen im Zellkopf

Im Zellkopf befinden sich bis zu drei Sicherheitselemente mit unterschiedlichen Reaktionsweisen. Diese besitzen unterschiedliche Auslösemechanismen, wodurch zeitlich versetzt der sichere Zustand der LIZ bei einer Überbelastung gewährleistet wird.

Das Sicherheitselement mit dem frühesten Eingriff bei einer elektrischen Überbelastung ist ein Ring aus einem elektrisch leitenden Polymer (PTC, Positive Temperature Coefficient), das unter dem Pluspolabnehmer positioniert ist (Abbildung 2.7). Das PTC besteht aus einer PE-Matrix mit elektrisch leitfähigen Partikeln. Entsteht ein unzulässig hoher Stromfluss durch die Zelle, so erwärmt sich das PTC durch den dortigen Spannungsabfall und wird in einem definierten Temperaturbereich zwischen 130 °C und 140 °C durch einen Phasenwechsel des Materials elektrisch isolierend [63, S. 3 und 10]. Dies unterbricht den Stromfluss durch die Zelle, wodurch eine weitere Erwärmung des Wickels verhindert wird. Bei einem externen Kurzschluss tritt die Unterbrechung innerhalb weniger Sekunden ein [63, S. 3 und 10]. Durch den unterbrochenen Stromfluss kühlt sich die LIZ und ebenfalls das PTC ab und wird wieder leitfähig. Dieser Prozess kann einige Male durchgeführt werden, allerdings mit nichtreversiblen Veränderungen in der Materialeitfähigkeit. Das PTC kann auch in die Kathode integriert werden, indem eine dünne Schicht dieses Materials zwischen dem Aktivmaterial und dem Ableiter aufgetragen wird [64, S. 4206].

Das PTC ist für den Gebrauch von Einzelzellen bis zu niedrigen Spannungen ausgelegt und zeigt dort eine zuverlässige Funktionalität. Neben der sicheren Reaktion beim Überladen ist auch das Verhalten des PTC beim Zellkurzschluss als sicher zu bewerten [65, S. 8].

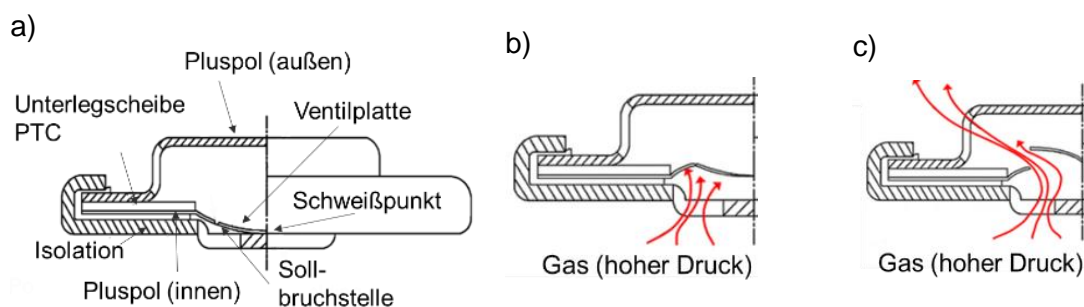


Abbildung 2.7: Funktionsweise der Mechanismen: a) Aufbau, b) Auslösen CID, c) Ausgasen [66, S. 2]

Das Sicherheitselement CID (Current Interrupt Device) wird durch einen zu hohen Zellinnendruck ausgelöst; steigt aufgrund von chemischen Reaktionen, motiviert durch einen hohen Stromfluss oder ein Überladen, die Temperatur und der Druck innerhalb der Zelle an, kann das CID ein thermisches Überhitzen der Zelle verhindern. Dies geschieht durch ein definiertes, mechanisches Abreißen der Schweißverbindung des Pluspols, die den Kontakt kontrolliert von der Kathode abtrennt (Abbildung 2.7). Bei einer Überladung löst das CID zwischen 5,05 und 5,37 V aus und kann die bei der Überladung entstehende Erwärmung auf 53 °C beschränken [67, S. 10]. Diese irreversible Reaktion erfolgt in einem Druckbereich zwischen 20 und 24 bar [68, S. 2-33]. Dieses Element ist in jeder 18650-LIZ vorhanden. In Versuchsreihen mit externen Kurzschlüssen kann das CID ebenfalls ein sicheres Auslösen bei einer maximalen Temperatur $T_{max} = 60$ °C sicherstellen [68, S. 2-33].

Wird der Druckanstieg nicht durch die oben genannten Sicherheitsmechanismen verhindert, kann die Zelle über ein sich am Zellkopf befindliches Überdruckventil ausgasen. Dies geschieht durch das Aufreißen einer Sollbruchstelle in der Ventilplatte (Abbildung 2.7). Dies verhindert eine unkontrollierte Explosion der Zelle. Der Druckbereich zum Öffnen des Ventils variiert bei den LIZ. Untersuchungen haben einen Wertebereich zwischen 33 und 37 bar [69, S. 20] bzw. den in DSC-Messungen experimentell bestimmten Wert von 6,4 bar [50, S. 202] definiert. Andere Veröffentlichungen nennen einen Wert um 10-10,7 [67, S. 27] bzw. 14 bar [67, S. 27, 70], wobei sich die Zelle an der Sollbruchstelle nicht vollständig öffnete.

In einigen Ausführungen kann ab einem Druck von 34,5 bar auch ein Dorn zum Durchstoßen einer separaten Kunststoffmembran verwendet werden [71, S. 403], um die heißen Gase nach außen zu führen.

Die Temperatur beim Ausgasen kann bis zu 190 °C betragen [72, S. 17]. Das Ausströmen der heißen Gase kann durch Entzündung an heißen Metallteilen bzw. Funkenstrecken, die sich durch den austretenden leitfähigen Elektrolyten verkürzen, zu einer Flammenbildung bzw. Explosion führen. Öffnet sich das Ventil allerdings nicht ausreichend, so kann der Moment des Aufreißens sehr spät eintreten, wodurch eine explosionsartige Zerstörung der gesamten Zelle möglich ist [73, S. 2].

2.3.1.2 Sicherheitsmechanismen im Zellkörper

Der Separator, der den Ionenaustausch zwischen Kathode und Anode bei gleichzeitiger elektrischer Isolation ermöglicht, kann ein thermisches Überhitzen durch die vollständige Isolierung der Elektroden verhindern. Durch den Anstieg der zellinternen Temperatur auf über 135 °C verschmelzen die für den Ionenaustausch notwendigen Poren des Kunststoffseparators irreversibel [74, S. 61]. Durch keramische Zusätze in der Matrix behält der Separator seine Form und verhindert einen direkten Kontakt der Elektroden. Durch den unterbrochenen Ionenaustausch wird auch der Stromfluss durch die Zelle gestoppt. Eine voranschreitende ohm'sche Erwärmung wird unterbunden und die LIZ wird hochohmig. Dies führt dazu, dass somit die gesamte Spannung der LIZ bzw. des seriellen Zellverbundes an dem dünnen Separator (zw. 15 und 35 µm) anliegt, was die Gefahr eines Stromdurchschlags an dieser Stelle erhöht. Für die Formstabilität wird der Shutdown-Separator aus mehreren Materialien hergestellt, die einen unterschiedlichen Schmelzpunkt haben [74, S. 61 / 65]. Der Shutdown-Separator kann allerdings den Stromfluss bei einem externen Kurzschluss nur reduzieren und nicht vollständig aufhalten [28, S. 83].

2.3.2 Grenzen und Versagensausmaß

Die Sicherheit von einzelnen LIZ wird durch die Hersteller in Zertifizierungs- und Sicherheitstests ständig überprüft und erfüllen hohe Standards [75, S. 12-17, 76, S. 7-8] der Transportzertifizierungsgremien und gesetzlichen Regelungen. In der Literatur gibt es intensive Analysen zum Einzelzellverhalten bei Überladen, externen Kurzschlüssen, mechanischen Belastungen und externen Aufheizungen, die ein sicheres Verhalten der LIZ bestätigen [28, S. 83, 68, S. 2-33, 77, S. 2-4]. Die oben erwähnten zellinternen Elemente stellen somit wirksame Sicherheitsmechanismen bei Einzelzellen dar.

Die Funktionssicherheit ist allerdings unter Modul- oder Systembedingungen aufgrund höherer Spannungen und hoher Parallelschaltung nicht bzw. nur teilweise gegeben. Eine sichere Auslösecharakteristik von zellinternen Sicherheitsmechanismen in Zellverbänden wird in der Literatur angezweifelt. [78, S. 16], [65, S. 6] [63, S. 2]. Doughty [13, S. 5] benennt hierbei alle drei Sicherheitsmechanismen PTC, CID und Shutdownseparatoren, die in realen Anwendungsfällen, in denen ein interner Kurzschluss als Gefahrenquelle dient, nicht effektiv werden können. Durch die serielle Verschaltung können einzelne LIZ mit den Vielfachen der Einzelzellspannung in Berührung kommen. Dies kann dazu führen, dass sich die oben genannten Bauteile aufgrund zu niedriger Spannungsfestigkeit oder zu kurzen Bruchstellen für die Spannungen nicht vollständig trennen. Da die 18650-LIZ ursprünglich für den Betrieb bei niedrigen Spannungen ausgelegt wurden, sind die zellinternen Sicherheitsmechanismen nicht direkt für größere Module und Systeme ausgelegt.

In 2004 wurde ein Batteriebrand einer 66p2s Verschaltung eines PTC-Versagens zugesprochen, wodurch dieser reversible Sicherheitsmechanismus als nicht effektiv in Batterien mit höheren Spannungen eingestuft wurde [63, S. 2]. Auch Jeevarajan [65, S. 15] weist auf eine begrenzte Wirksamkeit des PTC hin. Aufgrund der von Hersteller zu Hersteller unterschiedlichen Auslösecharakteristik und der Benennung einer Spannungsfestigkeit kann den Untersuchungen nach auf eine Spannungsobergrenze geschlossen werden. Wird das Element in einer seriellen Verschaltung aufgrund des Auslösens mit Spannungen über 30 V beaufschlagt, kann eine Entflammung provoziert werden. Dies wiederum kann in einer seriellen Verschaltung propagieren, Feuer erzeugen und zum thermischen Durchgehen führen. Als Richtwert für die Einschränkung des Sicherheitsmechanismus nennt Jeevarajan [65, S. 33] eine Anzahl von fünf seriellen Zellen. Untersuchungen von Keil et al. [79, S. 15] bestätigen die Aussage, dass bei dem Versagen eines PTC in einer hohen Serienschaltung die Gefahr besteht, dass es zu einem Entflammen des PTC sowie Funken und Hitzebildung kommt. Diese sich verändernden elektrischen Eigenschaften stellen darüber hinaus ein Risiko im Hinblick auf die dauerhafte Funktionalität dar. Durch die Erhöhung des ohmschen Widerstandes bei höheren Temperaturen kann es vorkommen, dass sich eine irreversible, ohmsche Widerstandserhöhung um bis zu 200 % einstellt [65, S. 15]. Dies kann wiederum zu hohen thermischen Verlusten ($P = R \cdot I^2$) innerhalb des PTC-Elements führen, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit eines Brands erhöht. Ein geschwächtes bzw. hochohmiges Element stellt zudem eine latente Gefahr für ein Versagen beim Überladen dar [65, S. 15]. Untersuchungen an PTC-Elementen von Burda [27, S. 24] bestätigen die Erhöhung der ohmschen Widerstandes um 50 bis 100 %.

Auch der zellinterne Sicherheitsmechanismus CID kann bei seriell oder parallel verbundenen Zellen den sicheren Zustand beim Versagen des PTC nicht zuverlässig sicherstellen. In Verschaltung von mehreren parallelen Zellen zeigt sich, dass ein TD nicht durch das CID verhindert lässt [68, S. 10]. Auch bei Untersuchungen von Serienschaltungen lösten die CID zeitverzögert und teilweise überhaupt nicht aus [67, S. 11], wodurch die Gesamtspannung somit an einigen Zellen vollumfänglich anliegen kann. In einem Versuch von Jeevarajan [65, S. 13] mit 4 parallel geschalteten Zellen, die mit einer Spannung von 48 V beaufschlagt wurden, lösten drei CID aus, das CID der vierten Zelle jedoch nicht, wodurch diese den gesamten Ladestrom aufnehmen musste und explodierte. Vorab reduzierte vermutlich das PTC den Stromfluss durch die vierte Zelle, wodurch die drei anderen CID auslösten. Weitere Untersuchungen an Zellverbänden zeigen eine Entflammung des PTC-Elements, bevor das CID die thermische Erhitzung unterbinden konnte [65, S. 15].

Shutdown-Separatoren, meistens bestehend aus PE/PE oder PP-PE-PP Schichten, schmelzen bei einer Temperatur von ca. 127 °C, um den Ionenaustausch zwischen den Elektroden und somit die Joulesche Erwärmung aufgrund des Stromflusses zu unterbrechen. Allerdings kann es aufgrund von zu schnellen Aufheizraten dazu kommen, dass die Poren sich nicht schnell genug schließen und somit die Erwärmung weiter ansteigt und ein thermisches Durchgehen resultiert [80, S. 451-452]. Für die Gewährleistung der Separatorstabilität soll die Temperatur unter 60 °C gehalten werden [29, S. 1088]. In seriellen Zellverbänden bei hohen Ladespannungen und Laderaten können die Separatoren ebenfalls versagen. Unterbricht ein Shutdown-Separator den Stromfluss aufgrund von Zelltemperaturen über 135 °C in einem seriellen Verbund mit $U = 20$ V, so kann es zu Fehlstellen im Separator kommen. Die direkt am Separator anliegende Spannung verantwortet somit das Überschreiten der Separatordurchbruchsspannung, wodurch der Stromfluss wieder stattfindet und sich die Zelle bis zu einem TD erhitzen kann [74, S. 62], [81, S. 582].

Die dargestellten Einschränkungen der zellinternen Sicherheitsmechanismen zeigen auf, dass die Funktionalität dieser Elemente hinsichtlich neuen Randbedingungen, darunter maßgeblich höhere Spannungen und großer Energiespeicher, untersucht werden müssen.

2.4 Zellexterne Sicherheitsmechanismen

Um die zellinternen Sicherheitsmechanismen zusätzlich abzusichern, können individuelle Sicherungen an den Zellen vorgesehen werden. Diese Absicherung kann die Beschädigung in Zellverbänden verringern, sofern die Sicherung nicht am Ausgasventil positioniert und somit ein blockiertes Ausgasen wahrscheinlich wird [82, S. 26], [83, S. 25].

Der Einfluss von hohen Kurzschlussströmen kann einen negativen Einfluss auf die Funktionalität von internen Sicherheitsmechanismen haben. Aus diesem Grund ist die Verwendung von externen Sicherheitselementen eine Möglichkeit, die Gefahr von externen Kurzschlüssen parallel geschalteter Zellen zu senken und die Gesamtsicherheit gegenüber der Kaskadierung von TD zu verbessern [84, S. 58f].

Die Sicherungen können sowohl für den Überlast- als auch den Kurzschlussfall dimensioniert werden. Nach der Fa. ESKA [85, S. 2] ist der Überlastfall als Bereich bis zum dreifachen Wert des Nennstroms definiert, in dem sich die Sicherung schrittweise bis zum Schmelzbereich erwärmt. Ein Auslösen kann häufig nicht garantiert werden, weil bereits kleinere Veränderungen in der Wärmeabfuhr zu einem stationären Zustand führen. Gerade im Spannungsfeld zwischen erlaubter Dauerlast und der unzulässigen Überlast ist es kaum möglich, mittels einer Sicherung auf den Überlastfall auszulegen [86, S. 20]. Eine Belastung über dem dreifachen Wert des Nennstromes wird als Kurzschlussfall bezeichnet. Dies tritt beispielsweise auf, wenn eine LIZ in einem Parallelverbund niederohmig versagt und der verbleibende Verbund kurzgeschlossen wird. Die Auslösegeschwindigkeit kann zwischen flink (DIN 41576) bis träge (DIN 41571) unterschieden werden. Die Reaktionszeit flinker Sicherungen bei einem Kurzschlussstrom von $I_{KS} = 10 \cdot I_{Nenn}$ liegt bei unter 10 ms.

Nachfolgend wird der Stand der Technik in die beiden Bereiche der konventionellen Schmelzsicherungen und Leiterbahnsicherungen unterteilt.

2.4.1 Konventionelle Schmelzsicherungen

Einzelzellabsicherungen können individuell ausgelegt und an geeigneten Orten positioniert werden. In Versuchsreihen untersucht Darcy [25, S. 12] verschiedene Breiten (Abbildung 2.8). Die Ergebnisse zeigen, dass sich eine Verbreitung zu einer verzögerten Auslösezeit führt. Weiterhin weisen Untersuchungen darauf hin, dass die Sicherungen am positiven und negativen Pol eine Propagation nicht zuverlässig verhindern können [25, S. 30].

Sicherungsbreite	Stromstärke	Auslösezeit
0,3 mm	8 A	1 s
0,4 mm	9 A	2-7 s
0,5 mm	11 A	2 s
0,6 mm	> 13 A	15 s

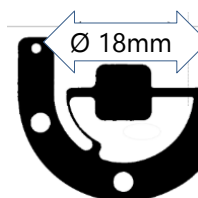


Abbildung 2.8: Schmelzsicherung, Graphik und Ergebnisse nach [25, S. 28]

Andere Untersuchungen zeigen allerdings, dass Einzelzellsicherungen am negativen Polkontakt, wo keine Blockierung der Ausgasventile möglich ist, die Propagation von Zelle zu Zelle verhindern können [82, S. 23-24, 82, S. 6-22]. In experimentellen Untersuchungen überprüft Jeevarajan [82, S. 26] die Eignung von Einzelzellabsicherungen bei 18650-LIZ. In Untersuchungen mit einem 9-Zellen Modul (LIZ parallel verschaltet) wurde festgestellt, dass die einzeln abgesicherten LIZ-Anbindungen (Abbildung 2.8, rechts) die Propagation durch die Unterbrechung der Kurzschlussströme entschärfen können. Insbesondere bei parallel geschalteten Zellen, die sich über die fehlerhafte Zelle mit hohen Kurzschlussströmen

entladen würden, kann einem Aufheizen der Zelle durch individuelle Zellabsicherungen effektiv vorgebeugt werden [25, S. 11]. Zu einer ähnlichen Folgerung kommt auch Lamp et al. [52, S. 519] in seinen Untersuchungen an einem 10-Zellen-Modul mit den Verschaltungen 10s1p und 1s10p.

Eine separate Form der Einzelzellabsicherung hat die Firma Tesla Motors Corp. entwickelt. Zur Kontaktierung der 18650 Zellen verwendet Tesla Motors Corp. einem Schweißverfahren, in dem die LIZ über einen Metalldraht mit einer Ableiterschiene verbunden werden. Die Kontaktierung erfolgt über einen Metall-zu-Metall Reibungsschweißprozess mit Ultraschall, der maßgeblich auf den drei Parametern vertikale Kraft, Ultraschallenergie und einer Zeit von ca. 100 ms basiert [87, S. 20]. Die elektrische Kontaktierung sowie die Automatisierbarkeit wurde auch von unabhängigen Instituten untersucht und bestätigt [88]. Durch die Eignung des Drahtbondings für die Kontaktierung wird von einem vermehrten Einsatz bei den Automobilbatteriesystemen ausgegangen [87, S. 26].

Das „Bonding Wire“ Verfahren, das ihren Ursprung in der Halbleiterindustrie bei der Kontaktierung von Prozessoren und Halbleiterelementen auf Leiterplatten hat, bietet die Möglichkeit, den Verbindungsdraht als definierte Schwachstelle im Falle eines unzulässig hohen Stromes auszulegen; der Draht ist auf die maximal dauerhaft erlaubte Strombelastung ausgelegt und unterbricht gegebenenfalls den Stromfluss durch die Zelle. Zusätzlich wird die dünne Drahtverbindung dafür verwendet, dass im Falle des CID-Aufbrechens die Ausgangsöffnung den Draht trennt. Diese Draht-Bonding-Technologie wird als deutlicher Zugewinn für die Gesamtsicherheit gesehen [87, S. 18, 89, S. 3].

Chen et al. [90, S. 199] validiert die theoretische Auslösecharakteristik mit Versuchsreihen und leitet hieraus Abhängigkeiten von Stromstärke, Auslösezeit und Aufbruchbreite des Bondingdrahtes her. Bei schneller Erwärmung des Sicherungsdrahtes dominiert maßgeblich die Joulesche Erwärmung innerhalb des Leitungsmaterials. Dies bedingt eine vernachlässigbare Auslösezeit im Mikrosekundenbereich sowie ein vollständiges Aufbrechen des gesamten Drahtes [90, S. 201].

2.4.2 Leiterbahnsicherung

Werden die LIZ über Leiterplatten parallel oder seriell verschaltet, kann die Absicherung mittels Leiterbahnsicherungen erfolgen. Dies geschieht entweder auf der Platine (SMD – Surface Mounted Device), als Durchkontaktierung (THT – Through Hole Technology) oder als integrierte Verjüngung auf der Leitplatte (Leiterbahnsicherungen).

Das Konzept der Leitbahnsicherung und die Funktionsweise ab einer Breite von 0,2 mm im Anwendungsbereich zwischen 0,8 A – 10 A bzw. bis ca. 24 V (DC) wurde durch Meisel et al. analysiert [91, S. 9]. Die Ergebnisse zeigen, dass Leiterbahnsicherungen sich als Überstromschutz auf standardisierten Leiterplatten realisieren lassen. Insbesondere kann eine individuelle Zellabsicherung realisiert werden, wodurch einzelne Komponenten bei Überlasten abgesichert werden können [91, S. 53]. Allerdings begünstigt die Integration der Sicherung in das Leiterplattenlayout potentielle Fehler durch Unterätzung, einer zu hohen Rautiefe oder einen durch unterschiedliche Kupferbahnstärken veränderten Querschnitt, wodurch das Auslöseverhalten variieren kann [91, S. 20]. Die Untersuchungen benennen das nachträgliche Verfahren des Lasertrimmens als sinnvolle Möglichkeit, ein gleichbleibendes Auslöseverhalten zu erhalten [91, S. 24].

Als problematisch wird in dem Bericht die exakte numerische Berechnung des Sicherungswiderstands und damit der Reaktionszeit bei einer bestimmten Stromstärke benannt [91, S. 23]. Die hohen Temperaturen stellen zudem ein Risiko aufgrund der langen thermischen Belastung der Isolationsschicht unterhalb der Sicherung dar [91, S. 36]. Eine detaillierte

Untersuchung für die Anwendung in Batteriesystemen mit verschiedenen parallelen Zellen wurde nicht durchgeführt.

2.4.2.1 Aufbau von Leiterbahnsicherungen

Nachfolgend werden die Grundlagen des Aufbaus, Auslöseverhaltens und der Einfluss auf die Sicherheit von Leiterbahnsicherungen, nachfolgend LBS genannt, beschrieben und analysiert.

Leiterbahnsicherungen stellen definierte Verjüngungen der Kupferleiterbahnen auf Leiterplatten dar, die durch einen Ätzprozess in das Layout integriert werden. Aufgrund ihrer ähnlichen Form zu konventionellen Sicherungen weisen sie ein ähnliches thermisches und mechanisches Verhalten auf. Durch den Stromfluss erwärmt sich die LBS aufgrund der am Materialwiderstand abfallenden Jouleschen Wärme $P=RI^2$, wobei sich der Widerstand $R = \rho \frac{l}{bh}$ aus dem Abmaß sowie dem spezifischen Materialwiderstandswert ρ der Leiterbahn berechnet. Dies wird als primärer Zerfall bezeichnet. Bei Erreichen der Materialschmelztemperatur löst sich die feste Struktur auf und geht in die flüssige Phase über. Durch die Oberflächenspannung wird die ursprüngliche Geometrie aufgespalten. Dieser Effekt wird zusätzlich verstärkt durch den „Pinch“-Effekt, der das Auflösen der Geometrie in der flüssigen Phase durch das strominduzierte Magnetfeld unterstützt [92, S. 9].

Um eine Zersetzung des Materials auch unterhalb der Schmelztemperatur zu erreichen, können sekundäre Zerfallmechanismen wie beispielsweise der M-Effekt, entdeckt durch A.W. Metcalf, verwendet werden [93, S. 34]. Der M-Effekt bedient sich der Funktion chemisch-induzierter Löslichkeitseffekte von zusammengeführten Materialien. Durch das Auftragen eines niedrigschmelzenden Materials auf die LBS löst sich das Material bereits bei einem hohen Stromfluss auf, bevor das LBS-Trägermaterial zu schmelzen beginnt (Schmelzpunkt Kupfer ~ 1085 °C). Die flüssige Phase des aufgetragenen Materials löst anschließend mit Hilfe von Diffusionsprozessen das LBS-Material auf, wodurch die lokale LBS-Dicke weiter abnimmt und der Widerstand weiter ansteigt, bis sich beide Materialien vollständig verbunden haben und die Oberflächenspannung die LBS zerstört. Häufig wird hierfür das Material Zinn (Schmelztemperatur ~ 232 °C) aufgetragen, weil dieses den M-Effekt verstärken kann. Somit kann die Auslösezeit der Sicherung deutlich verkürzt und die maximale Sicherungstemperatur deutlich reduziert werden. Dies bringt zusätzlich den Vorteil, dass somit die Sicherungen massiver ausgelegt werden können, um den elektrischen Widerstand zu verringern. Dies resultiert in einer geringeren Jouleschen Erwärmung der Platine und damit des gesamten Systems [91, S. 31].

Auch das Verhalten im Überlastbereich der Sicherung kann durch den M-Effekt verbessert werden, weil die Auslösecharakteristik von Sicherungen bei längeren Auslösezeiten verkürzt wird [1]. Die Einflussparameter hier sind die Umgebungstemperatur, die chemische Löslichkeit der beiden Metalle der Sicherung sowie deren prozentualen Anteilen [92, S. 9]. Weiterführende Informationen können Johann [92] und Wright [93] entnommen werden.

2.4.2.2 Auslöseverhalten

Bei der Sicherungsauslegung wird auf ein möglichst neutrales, thermisches Verhalten im Normalbetrieb und einem zuverlässigen Auslösen im Überlast- und Kurzschlussfall geachtet.

Für eine hinreichend genaue Lösung kann eine Näherung aufgrund der hohen Kurzschlussleistungen, bedingt durch den unterschiedlich hohen Strom ($I_{\text{Kurzschluss}} \gg I_{\text{Nennstrom}}$) mit entsprechend kurzer Zeitbasis, eine quasi-adiabate Erwärmung angenommen werden, wodurch die zeitliche Ableitung vernachlässigt werden kann. Weiterhin kann auch der ohmsche Widerstandsbeiwert, der eine thermische Abhängigkeit der Materialien beinhaltet, aufgrund des sehr hohen thermischen Gradienten als Folge der kurzen Zeitbasis als konstant angenommen werden, wodurch sich die oben genannte Gleichung vereinfacht.

Das Auslöseverhalten kann nach Johann [92, S. 6] folgendermaßen umgeschrieben werden.

$$t_m = \Delta K_m I^{-2} \quad (2.2)$$

Hierbei stellt t_m die Schmelzzeit in s, I den Strom in A und ΔK_m eine materialspezifische Konstante in $\text{s} \cdot \text{A}^2$ dar. Wird (2.2) betrachtet und nach der Schmelzleiterkonstante umgestellt, resultiert (2.3).

$$\Delta K_m = I^2 t_m \quad (2.3)$$

Die Schmelzkonstante ΔK_m stellt nach [92] mit $I^2 t_m$ den „Stromquadrat-Impuls für adiabatisches Schmelzen“ dar, das ein Maß für die Energiemenge ist, die zum Auslösen einer Sicherung notwendig ist.

Das Integral des quadratischen Stromwertes über die Zeit wird als Aktions- bzw. Aktivierungsenergie bezeichnet. Sie ist ein Maß für die aufzuwendende Energie für die Sicherungsauslösung und kann somit auch für die Bestimmung der Auslösezeit herangezogen werden [90, S. 200].

Zur Berechnung des Temperaturverlaufes sowie die dazugehörige Auslösezeit der Sicherung bei einer definierten Strombelastung kann die Energiebilanz in der LBS herangezogen werden (2.4):

$$\frac{dU_i}{dt} = \dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{ab} \quad (2.4)$$

Die Energiebilanz setzt die zeitliche Änderung der inneren Energie U_i der Subtraktion der zugeführten Energie \dot{Q}_{zu} und abgeführten Energie \dot{Q}_{ab} gleich.

Unter Betrachtung der detaillierten Beschreibung der inneren Energie hinsichtlich der spezifischen Wärmekapazität c_p in J/kg/K auf der einen Seite sowie der aufgrund des Stromflusses eingebrachten Joulesche Energie und der über die LBS-Fläche mittels Konvektion abgeführten Wärme kann (2.4) folgendermaßen beschrieben werden:

$$\rho(T)V(T)c_p(T) \frac{dT}{dt} = R(T)I(T)^2 - \alpha(T, t)A(T - T_\infty) \quad (2.5)$$

Die oben genannte Formel ist für den eindimensionalen Fall dargestellt. Für eine realistische Betrachtung wäre eine Erweiterung auf drei Dimensionen notwendig. Weitere, in der

Realität vorkommende Faktoren wie beispielsweise Effekte auf der Molekularebene der Materialien oder Phasenübergänge bei höheren Temperaturen werden mit (2.5) nicht abgebildet. Die Abhängigkeiten der einzelnen Parameter von Zeit und Temperatur lassen keine analytische Lösung zu.

Für die Berechnung der Nennverlustleistung kann folgende Näherungsformel herangezogen werden [92, S. 5]:

$$P_{Nenn} = I_{Nenn}^2 * 1,35 R_{20^\circ C} \quad (2.6)$$

Die Höhe des Stromwertes durch die LBS hat einen direkten Einfluss auf das Auslöseverhalten der Sicherung; bei Stromwerten unterhalb des zweifachen, maximal erlaubten Stromes beruht der LBS-Aufbruch auf der Instabilität der Kapillarkraft der Fluidsäule. Dies bewirkt, dass eine große Varianz bei der Auslösezeit und Trennstellenlänge auftreten kann. Erst durch ein Vielfaches der maximal erlaubten Stromstärke nimmt die Aufbruchlänge näherungsweise linear mit der Stromstärke zu und die Auslösezeit indirekt proportional ab [90, S. 201]. Durch dieses Phänomen ist die Auslegung von Sicherungen für den Kurzschlussfall, in denen über das 15fache des Nennstromes fließen, exakter als der Überlastfall zu dimensionieren.

2.5 Aufbau von Zellverbänden

Durch die breite Verwendung von 18650-LIZ gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Zellverbands- und Modulkonstruktionen. Je nach Anforderung an volumetrischer Energiedichte, Gewicht, Kosten oder Sicherheit werden die einzelnen LIZ mit Zellhalterungen an verschiedenen Stellen fixiert und positioniert, über Ableiterbleche mit verschiedenen Zellverbindungstechnologien elektrisch verbunden und teilweise durch Trennmaterialien in verschiedenen Abständen voneinander isoliert. Abbildung 2.9 stellt einige Auswahlmöglichkeiten für den Aufbau von Zellverbänden und Modulen dar.



Abbildung 2.9: Designmöglichkeiten für Zellverbände und Module

Je nach Komplexität und Größe des Energiespeichers werden die entsprechenden Kombinationen ausgewählt. So sind beispielsweise Energiespeicher für elektrische Fahrräder, die einen starken Fokus auf Kosten haben, häufig ohne separate Zellhalterung ausgeführt und die Zellen über ein vernickeltes Stahlblech mittels Widerstandsschweißen verbunden. Um

die gewünschte, hohe volumetrische Energiedichte zu realisieren, sind die Zellen ohne Abstand engst möglich positioniert.

Energiespeicher von elektrisch-betriebenen Fahrzeugen hingegen weisen einen komplexeren Aufbau auf. So wird bei Schweißkontaktierungen für eine höhere Systemeffizienz ein aufwendigeres Laser- oder Bondingverfahren in Kombination mit niederohmigen Kupfer- oder Aluminiumableiterblechen für niedrige elektrische Verluste verwendet. Zur Erhöhung der Sicherheit werden die Zellen in einem definierten Abstand positioniert, um ein eventuelles Ausgasen der mittleren Zellen zu ermöglichen. Um die Erwärmung der umliegenden Zellen aufgrund radialer Wärmeübertragung oder heißer Gase zu verhindern, kann die Modulkonstruktion eine Gasführung und entsprechende Isolationsmaterialien zwischen den Zellen vorsehen. Als hilfreich zeigen sich Quarz-Gewebematerialien mit Separatoren, die eine Reduktion des radialen Wärmetransports und auch der Flammenrückhaltung bieten [82, S. 21]. Solche Barrieren können auch bei Temperaturen über 600 °C effektiv sein, die bei thermischen Durchgängen üblich sind [57, S. 1905]. Insbesondere komplexe Modulaufbauten mit optimalen Wärmesenken und Einzelabsicherungen sollen die Sicherheit maßgeblich erhöhen [83, S. 6,7].

Die in der Literatur verfügbaren Ergebnisse bzgl. des Sicherheitsverhaltens von Einzelzellen lassen sich allerdings nicht auf das Verhalten in Modulen übertragen. Gefährdungen wie beispielsweise das Ablösen von Ableitern von den Zellkontakten, unerwartete Erschütterungen durch Unfälle oder die Auswirkung von internen Kurzschlüssen in verbauten Gesamtsystemen müssen in Verbänden separat überprüft werden [94, S. 75]. Zwar besitzen die Zellen integrierte, passive Sicherheitsmechanismen wie das CID, Ausgasventile und Shutdown-Separatoren, diese können allerdings versagen und nicht jede potentielle Gefahr verhindern [8, S. 2].

2.5.1 Sicherheitsverhalten von Zellverbänden

Die thermische Wärmeübertragung kann in die drei Bereiche Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung unterteilt werden. Übergreifend kann der Wärmetransport durch die Kombination aus allen Mechanismen folgendermaßen beschrieben werden

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{konv} + \dot{Q}_{rad} \quad (2.7)$$

Wärmeleitung

In Feststoffen wird die Ausbreitung der Wärme durch die Wärmeleitung beschrieben. Stellt sich innerhalb eines Körpers eine Temperaturdifferenz ΔT ein, so findet ein thermischer Ausgleichsprozess zwischen den Molekülen statt, um diese Differenz zu minimieren. Der Wärmestrom \dot{Q} ist hierbei proportional zu der Temperaturdifferenz der beiden Körper

$$\dot{Q}_{cond} = -\lambda A \frac{T_2 - T_1}{d} \quad (2.8)$$

A ist die Fläche, durch die der Wärmestrom geführt wird, d der Abstand und λ die Wärmeleitfähigkeit des Materials. Die Wärmeleitung von LIZ zu LIZ ist somit direkt abhängig vom Zellabstand. Ist der Abstand gering, so erhöht sich die Gefahr des Übergreifens des thermischen Durchgehens auf umliegende Zellen.

Wärmestrahlung

Räumlich getrennte Körper können mittels Strahlung Wärmeenergie übertragen. Gerade bei geringen Abständen ist diese Art des Wärmetransports nicht vernachlässigbar. Die Aufnahme oder Abgabe der Energie hängt von den jeweiligen Temperaturen, den Absorptionskoeffizienten und der gegenseitigen Sichtfläche der Körper ab. Diese Strahlungsleistung \dot{Q}_{rad} kann folgendermaßen beschrieben werden

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon \sigma A T^4 \quad (2.9)$$

Hierbei ist ε den Emissionsgrad des Körpers, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante, A die Oberfläche des Körpers und T die Temperatur des Körpers dar. Besitzt ein Körper die Temperatur T_1 , so setzt er die Strahlung $E_1 = \varepsilon \sigma T_1^4$ frei und nimmt die Strahlung $E_2 = \varepsilon \sigma T_2^4$ auf. Somit ergibt sich der Wärmefluss aufgrund der Strahlung von

$$p = \varepsilon \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (2.10)$$

Steht hingegen der Körper lediglich über einen Teil seiner Oberfläche im Austausch mit einem anderen Körper, so muss der Sichtfaktor F_{12} sowie die Oberflächen der Körper betrachtet werden. Der sich ergebende exponentielle Zusammenhang des Strahlungswärmeflusses Q_{rad} von der Temperatur nach der Formel

$$Q_{rad} = \frac{\sigma (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 A_1} + \frac{1}{F_{12}} + \frac{1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 A_2}} \quad (2.11)$$

zeigt, dass sich der Zellabstand unter Vernachlässigung der Konvektion signifikant auf den Wärmeeintrag auswirkt. σ bezeichnet die Stefan-Boltzmann-Konstante, ε der Emissionsgrad des Gegenstands, A die Oberfläche des abstrahlenden Körpers und F_{12} den Sichtfaktor der strahlungsaustauschenden Flächen, die sich folgendermaßen für den Anwendungsfall für Rundzellen definieren lässt:

$$F_{12} = \frac{1}{2\pi} \left\{ \pi + \sqrt{C^2 - 2^2 - C - 2 \cos^{-1} [2/C]} \right\} \text{ mit } C = 1 + \Delta x/r \quad (2.12)$$

Im Hinblick auf den Eintrag auf umliegende Zellen zeigt sich, dass die Wärmeleitung Q_{cond} ab einer Temperatur über 500 °C den Wärmeeintrag auf umliegende Zellen dominiert [95, S. 191]. Die Isolation der Zellen zur Verhinderung von Wärmeleitung stellt somit einen großen Hebel für die Sicherheit dar. Auch die Wärmeabstrahlung spielt bei hohen Temperaturen eine wichtige Rolle [96, S. 123] [33, S. 213].

Unter Annahme einer Temperaturdifferenz von 400 °C sowie einem Emissionsgrad von $\varepsilon = 0,9$ sinkt der Wärmeeintrag auf umliegende Zellen bei einer Abstandsverdopplung von 1 mm auf 2 mm von 23.76 W auf 14.37 W. Eine weitere Abstandserhöhung der Zellen auf 4 mm reduziert den Wärmeeintrag auf unter 9,3 Watt. Den führenden Anteil stellt dabei die konduktive Wärmeleitung über die Ableiter dar, die bei 1 mm Zellabstand über 75 % ausmacht und auf unter 50 % bei 4 mm abnimmt [82, S. 25].

Konvektion

Die Übertragung der Wärme durchströmende Medien wird als Konvektion bezeichnet. Bei freier Konvektion verursacht der Dichteunterschied, der sich aufgrund unterschiedlicher Temperaturen zweier Medien einstellt, den Wärmefluss. Eine erzwungene Konvektion erzeugt den Wärmefluss durch externe Einflüsse.

Die thermische Wechselwirkung zwischen einem festen Körper und einem Fluid kann durch folgende Formel beschrieben werden

$$\dot{Q}_{conv} = \alpha_F A (T_O - T_F) \quad (2.13)$$

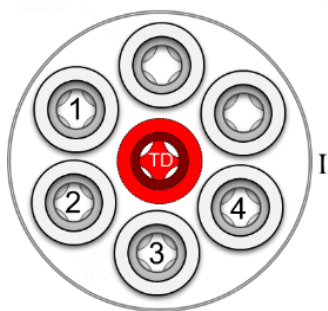
Hierbei ist Q der Wärmestrom, α_F der Wärmeübergangskoeffizient, T_O die Oberflächentemperatur des Körpers und T_F die Fluidtemperatur.

Moduluntersuchungen

Auf Zellverbund- oder Modulebene ist in der Literatur die gesamte Breite von kleinen Zellverbänden bis zu großen Modulen und Gesamtsystemen erforscht. Hierbei steht vor allem die Auswirkung einer thermisch durchgehenden Zelle auf den Verbund im Fokus. Unter Laborbedingungen wurden kleine Zellverbände in mehreren Konfigurationen untersucht [97], [63, S. 28], [65, S. 6],[25, 82, S. 6-22]. Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Sicherheitsverhalten des Zellverbands je nach Gestaltung des elektrischen und mechanischen Aufbaus stark unterscheidet [52, S. 518]. Andere Untersuchungen zu Einzelzellen im Verbund zeigen, dass zellinterne Sicherheitsmechanismen im seriellen Verbund nicht sicher auslösen [67, S. 11]. Eine Begründung liegt in der höheren Spannung über 30 V, für die die 18650 LIZ nicht ausgelegt sind [98, S. 7]. Je enger die Zellen zusammenstehen, desto höher ist der Schaden an den umliegenden Zellen [57, S. 1909]. Weitere Untersuchungen und Modellierungen zum Einfluss von internen und externen Kurzschlüssen zeigen, dass ein thermisches Durchgehen vom Kurzschlusswiderstand abhängt; Bei einem externen Widerstand zwischen 10 und 60 m Ω steigt die Wahrscheinlichkeit einer stark exothermen Reaktion an. In den Simulationsergebnissen werden durch einen 20 m Ω -Widerstand Temperaturen von über 500 °C an den umliegenden Zellen erwartet [99].

Die drei Richtlinien SAE J2464, UL 2580 und UL1973 formulieren Propagationswiderstandstests im Falle einzelner LIZ-TD. In der Testdurchführung wird nach Richtlinie SAE J2464 der Energiespeicher vollgeladen, auf mindestens 55 °C erwärmt und eine Zelle zum thermischen Durchgehen gebracht und die Auswirkungen mindestens eine Stunde beobachtet. Dieses Vorgehen soll mit unterschiedlichen TD-LIZ-Positionen wiederholt werden. Die UL 1973 Richtlinie sieht ähnliche Testbedingungen vor, betrachtet aber zusätzlich die Auswirkung des Prüflings auf das Fahrzeug bzw. die Umwelt [11, S. 192].

Untersuchungen aus der Literatur zeigen, dass ein thermisches Durchgehen bei engen Zellanordnungen nur teilweise erfolgt. Bei den Versuchen von NHTSA [11] wurden die umliegenden Zellen lediglich auf 30 % SOC aufgeladen, um die Erwärmung allein durch die thermisch durchgehende Zelle feststellen zu können. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2.10 dargestellt.



Verwendete LIZ	Unbekannt
Zentrale LIZ TD	100 % SOC
Umliegende LIZ 1 bis 4	30 % SOC
Position Temp-Sensoren	Unbekannt
Isolation (I)	Keramisch, nahezu adiabatisch
Zellabstand	Unbekannt, zw. 1..3 mm, Luft

Abbildung 2.10: Versuchsaufbau und -beschreibung [11]

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer hoher Heizleistung $P_{\text{Heizdraht}}=50 \text{ W}$ eine Propagation von der zentralen Zelle (Abbildung 2.11, Zeitpunkt 1) auf Zelle 1 (Zeitpunkt 2) erfolgen kann. Hieraus resultieren die hohen Temperaturen von über $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

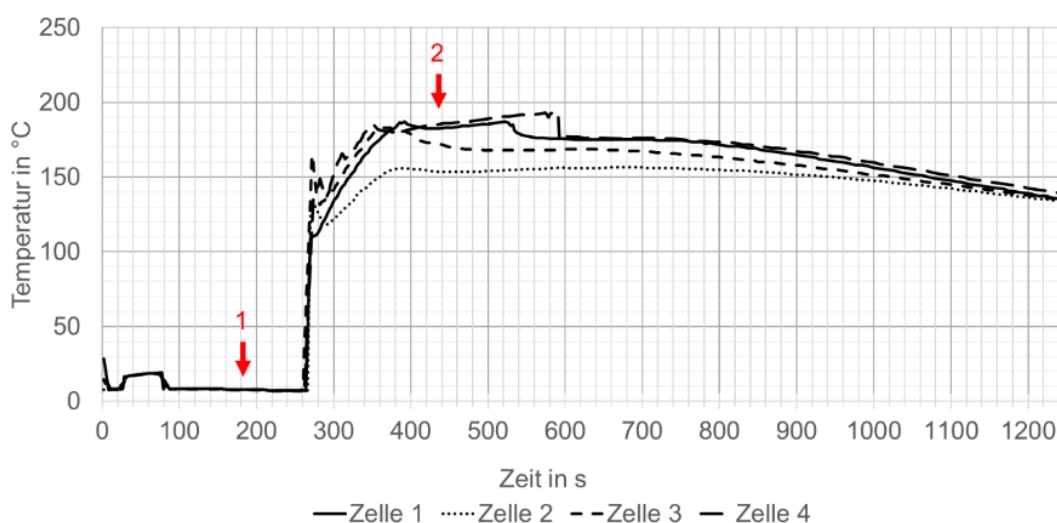


Abbildung 2.11: Thermisches Verhalten eines 7 Zell Moduls, TD durch Heizdraht 50 W. [11]

Wird die zentrale Zelle zum Zeitpunkt 1 mit geringerer Leistung ($P_{\text{Heizfolie}} \sim 30 \text{ W}$) zum TD gebracht, findet keine Propagation statt. Die umliegenden LIZ erfahren hierbei Temperaturen zwischen $77 \text{ }^\circ\text{C}$ und $168 \text{ }^\circ\text{C}$ über mehrere Minuten (Abbildung 2.12) [11, S. 234-236].

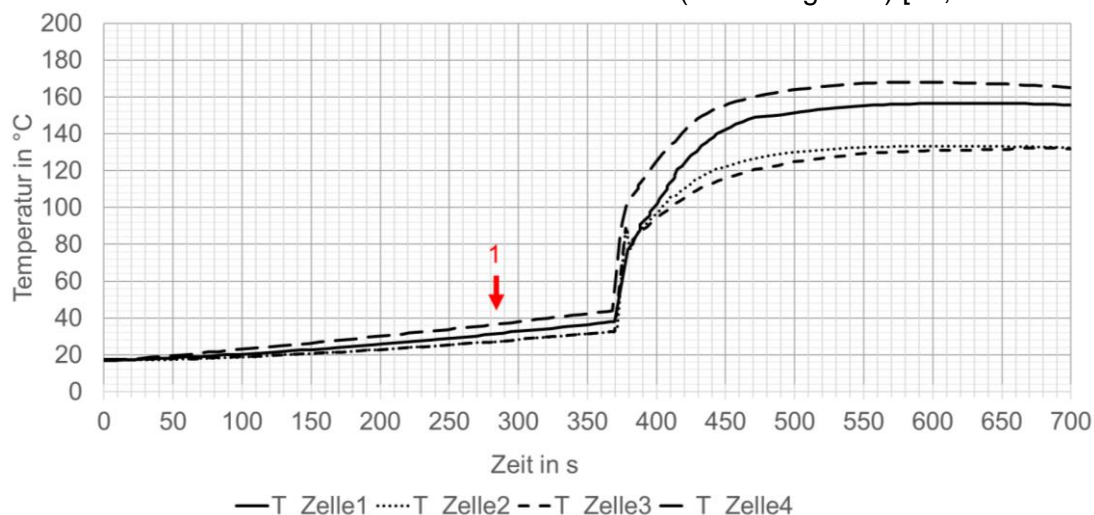
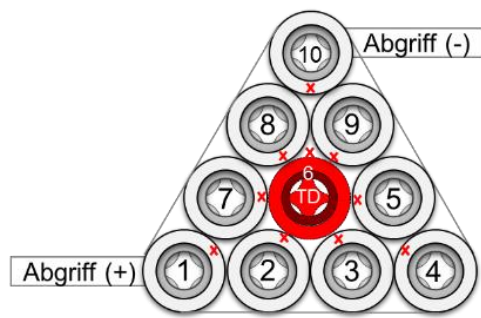


Abbildung 2.12: Thermisches Verhalten eines 7 Zell Moduls, TD durch Heizfolie 31 W. [11]

Lamb et al. [52] untersucht in einem 10-LIZ Aufbau die Auswirkung eines Nageltests auf umliegende Zellen bei unterschiedlichen elektrischen Verschaltungen. Der Aufbau ist in

Abbildung 2.13 abgebildet.



Verwendete LIZ	2200 mAh Panasonic CGR18650CG, LCO
Ladezustand	unbekannt, ~ 100 %
Verschaltung	10s1p / 1s10p
Position Sensoren	Siehe Graphik links
Isolation	Isolationsband
Zellabstand	~ 0 mm

Abbildung 2.13: Versuchsaufbau und -beschreibung [52, S. 519]

Bei der seriellen Verschaltung aller Zellen geht die zentrale Zelle 6 thermisch durch, wobei sich der Elektrolyt entzündet. Ein Übergriff auf umliegende Zellen findet trotz der hohen Temperaturen von über 350 °C und dem Ausgasen nicht statt [52, S. 519].

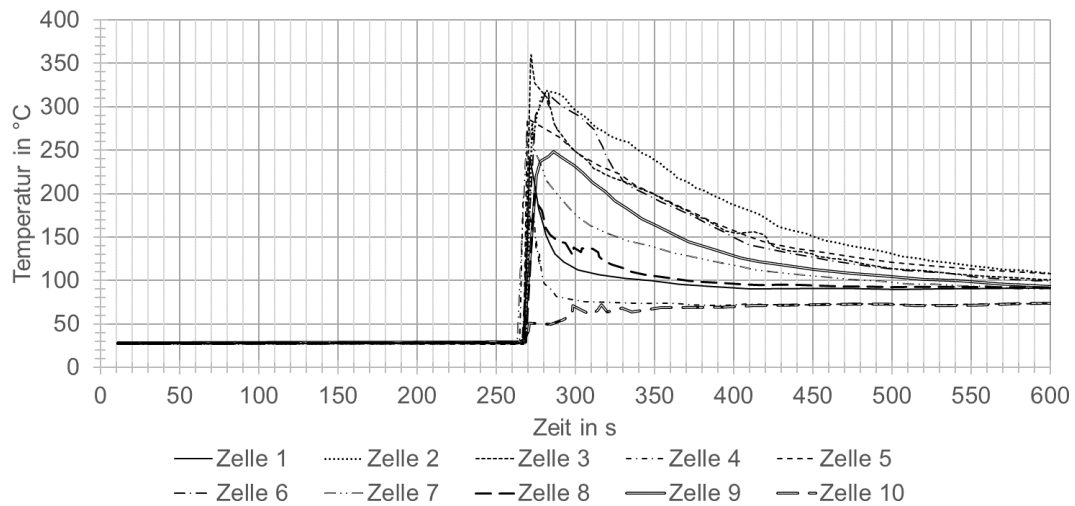


Abbildung 2.14: Thermisches Verhalten 10 LIZ Modul, 10s1p, TD durch axialen Nagel. [52]

Mit der die veränderte Verschaltung variiert sich das Verhalten. Eine LIZ geht in kurzer Zeitdistanz in ein thermisches Durchgehen (Abbildung 2.15, Zelle 2, Zeitpunkt 125 s), gefolgt von einer Kettenreaktion ab Zeitpunkt 400 s.

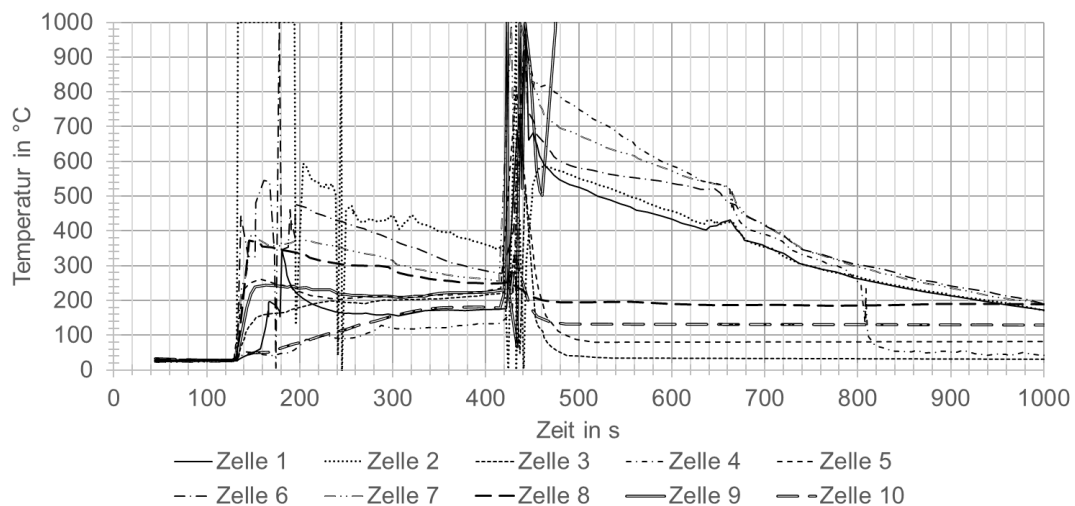


Abbildung 2.15: Thermisches Verhalten 10 Zellen Modul, 1s10p, TD durch axialen Nagel. [52]

Als möglicher Grund für die Propagation wird der thermische leitfähige Pfad zu allen Zellen benannt, wodurch sich ein weiterer Wärmepfad von der zentralen Zelle zu den umliegenden ergibt. Weiterhin erfahren die parallelen Zellen einen externen Kurzschluss, wodurch sie exzessiv entladen werden und sich erwärmen [52, S. 519].

Einen entscheidender Einflussfaktor auf die Sicherheit ist somit der thermische Kontakt der durchgehenden Zelle zu anderen Zellen; insbesondere die direkt umliegenden Zellen können durch die thermische Belastung zu einer Propagation im gesamten Energiespeicher provoziert werden [52, S. 518]. Testresultate zeigen, dass die thermische Leitfähigkeit zwischen benachbarten Zellgehäusen relativ niedrig und die Wärmeleitfähigkeit über die elektrischen Verbinder dominant ist [52, S. 520] [52, S. 523].

Mechanische Tests durch eindringende Nägel bei 18650-Modulen zeigen je nach elektrischer Verschaltung ein sicherheitskritisches Verhalten; besteht im Modul eine Parallelschaltung der LIZ, so kann der eindringende metallische Nagel zu einem Entladen der parallelen Zellen über die genagelte, kurzgeschlossene Zelle führen und eine Propagation hervorrufen [52, S. 519]. Dies wurde erklärt durch einen direkten Wärmepfad von der zentralen Zelle zu den umliegenden sowie des möglichen, elektrischen Kurzschlusses mit exzessiver Entladung. In Untersuchungen von Lamb et al. [52, S. 519] zeigt ein Testmodul mit 10 parallel geschalteten Zellen (Zellabstand 0 mm, Kontaktierung über Nickelblech, kein Gehäuse) bei einem axialen Nageltest der zentralen Zelle nach 420 s eine thermische Propagation von umliegenden Zellen. Ein identischer Aufbau mit 10 seriell verschalteten Zellen hingegen zeigte keine Propagation. Dies verdeutlicht die erhöhte Propagationswahrscheinlichkeit, sofern ein Stromfluss durch die kurzgeschlossene Zelle nicht verhindert wird.

Um den Einfluss des Luftspalts zu untersuchen, variierte Jeevarajan et al. [82] den Zellabstand in Testmodulen zwischen 1 und 4 mm. Die Ergebnisse zeigen keine thermische Propagation an den Versuchsmodulen, allerdings nimmt der Schaden an umliegenden Zellen mit sinkenden Zellabstand zu [82, S. 9-13]. In mehreren Testreihen wurde gezeigt, dass ein Zellabstand von 1 mm eines Parallelverbundes aus 9 Zellen (100 % SOC) eine Propagation verhindern kann. In den Versuchen erreicht die maximale Temperatur der Nachbarzelle 120 °C bzw. 150 °C [82, S. 6-22]. Durch die Wärmeleitung über die Ableiter bzw. die heißen Gase sind die direkten Zellnachbarn leicht beschädigt. Die Zellen sind hierbei ohne Gehäuse aufgebaut, wodurch heiße Gase ungehindert abgeführt werden können. Durch die Erhöhung des Zellabstandes auf 2 mm wird die maximale Temperatur an den umliegenden Zellen auf 100 °C reduziert, ein Spannungs- bzw. Kapazitätsverlust sowie ein leichter Schaden an den direkt angrenzenden Zellen ist dennoch zu erkennen. Erst ein Abstand von 4 mm zeigt keinen Eintrag auf die umliegenden Zellen [82, S. 6-22].

Die Erhöhung des Zellabstandes von 1 mm auf 2 mm führt nach Lopez et al. [57, S. 1909] lediglich zu einer Wärmeeintragsreduktion von 15 %. Dennoch wird ein Zellabstand von 2 mm empfohlen, weil die Temperatureinwirkung auf umliegende Zellen von 125 °C auf 104 °C reduziert werden kann. Ab diesem Abstand nimmt der Wärmeeintrag durch Radiation und Luftkonduktion aufgrund des antiproportionalen Verhältnisses deutlich ab, wodurch sich der gesamte Wärmeeintrag deutlich vermindert. Parallel dazu nimmt die Wärmeleitung über die Zellverbinder einen größeren Anteil an [57, S. 1907]

Die Verwendung einer vollständigen Ummantelung der Zellen mit einem brandhemmenden Kunststoff der Stärke 2 mm hingegen führt zu einem Ausgasen aller Zellen bei Temperaturen über 500 °C [82, S. 19-22]. Obwohl das Material eine Feuerbeständigkeit von mehreren Stunden besitzt, führt die Wärmeleitung von Zelle zu Zelle zu kritischen Temperaturen der Nachbarzellen. Der Einsatz des feuerfesten Trennmaterials führte bei einem Abstand von 2 mm zum Ausgasen aller Zellen [82, S. 19-22]. Dennoch wurde festgehalten, dass Zwischenmaterialien den radialen Wärmetransport von Zelle zu Zelle sowie die Rückhaltung

von Feuer und Flammen begünstigen und die umliegenden Zellen prinzipiell schützen können [82, S. 21].

Eine weitere Möglichkeit, um die Propagation auf umliegende Zellen zu verhindern, untersuchte Darcy [25] durch die Verwendung FR4-Haltestrukturen der Stärke von ca. 4 mm an der Ober- und Unterseite einer Zellbank (Zellabstand 1-2 mm). Diese dienten als Isolation der Zellen, die um einen thermischen Strahlungsschutz um die Zellen ergänzt und durch eine integrierte 15 A-Sicherung auf der Pluspolseite komplettiert wurde. Durch die Durchführung in Inertgas zeigte sich in vier Testreihen keine Propagation, wobei der Zellabstand als wirksamste Vorkehrung interpretiert wurde. Zudem wurde bemerkt, dass in Luft die Propagation durch brennende Teile wohl stattfinden würde [25, S. 11].

Bei Untersuchungen des thermischen Eintrags auf umliegende Zellen innerhalb von Zellverbänden zeigt sich eine Erwärmung der umliegenden Zellen von ca. 20 °C – 45 °C bis kurz vor dem thermischen Durchgehen der zentralen Zelle [11, S. 234-236]. Der Zellabstand wurde an den Aufbau des Tesla Model S angelehnt [11, S. 234-236] und beträgt somit zwischen 1 und 3 mm. Nach dem thermischen Durchgehen zeigen sich Temperaturen von 95 bis maximal 168 °C an den umliegenden Zellen, wobei dieser Wärmeeintrag nicht zu einem thermischen Durchgehen der Zellen führt.

In zerstörenden Versuchen mit vollständigen Modulen der Firma TESLA Motors Corp. zeigt sich, dass ein kaskadierendes Verhalten bei Modulen mit kleinen Rundzellen verhindert werden kann. Durch die gezielte Provokation mehrerer, sukzessiv durchgeführter TD an den Zellen B, C und D (SOC = 100 %) in Abbildung 2.16 erwärmen sich die umliegenden Zellen (B1-B4, C1-C2, D1-D2, alle mit einem SOC von 100 %) aufgrund der provozierten Zellerwärmung auf 50 bis 60 °C und nach dem thermischen Durchgehen auf bis zu 136 °C, ohne dabei selbst thermisch durchzugehen [11, S. 240-242].

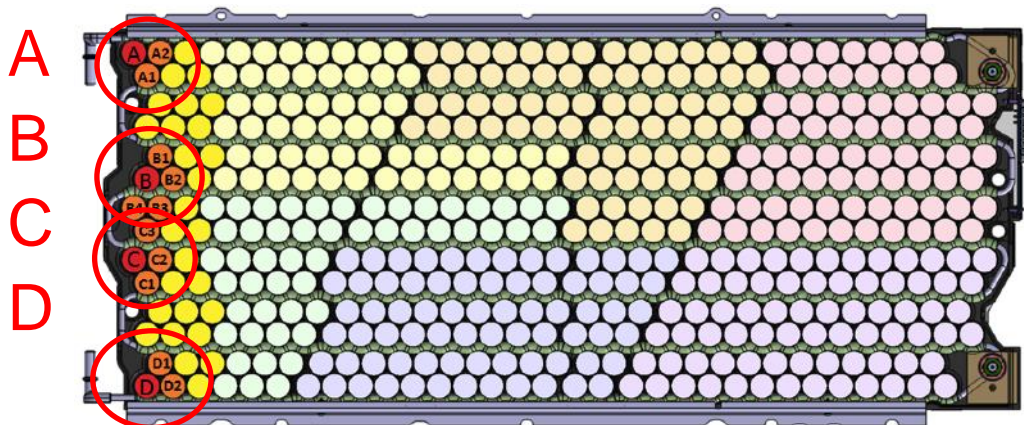


Abbildung 2.16: Moduldesign mit kleinen Rundzellen [11]

Für das thermische Durchgehen wurden Zellen am Modulrand ausgewählt. Laut Hersteller stellen diese Positionen die thermisch am meisten beanspruchten Stellen des Moduls dar [11, S. 240-242]. Als möglicher Grund kann die geringe Anzahl der umliegenden Zellen genannt werden, wodurch die Wärme schlechter von umliegenden Komponenten aufgenommen werden kann. Zudem sind die Zellen aufgrund des Moduldesigns durch den verbauten Kühlschlauch teilweise separiert und weiter umliegende LIZ (Abbildung 2.16, gelbe LIZ) entladen [11, S. 243]. Diese Einschätzung wird von Wilke et al. [84, S. 53f] bestätigt. Zwar ist der thermische Eintrag auf umliegende Zellen durch direktes Feuer oder heiße Gase hoch, allerdings führt dies nicht zwangsweise zu einer Propagation. Einen großen Einfluss auf die Propagation hat neben den thermischen Einflüssen auch die elektrische

Kontaktierung der Zellverbände. Untersuchungen zeigen, dass eine Propagation von parallel verschalteten Zellen im Vergleich zu einer Serienschaltung wahrscheinlicher ist. Obwohl in beiden Fällen hohe Temperaturen von über 350 °C auf die umliegenden Zellen einwirken und der thermische Eintrag durch die Ableiter hoch ist, führt der erzeugte Kurzschluss in der Parallelschaltung zu einer Selbsterhitzung der umliegenden Zellen aufgrund einer schnellen Selbstentladung [12, S. 12-21].

Den Einfluss der Zellkontaktierung in Verbänden wurde ebenfalls von Lamb et al. [52, S. 523] untersucht; in seinen Analysen wird bemerkt, dass sich die Propagation auf den zwei Mechanismen der thermischen Wärmeübertragung über die Verschaltung und den sich einstellenden Kurzschlussstrom in Parallelschaltungen ergibt. Die Verhinderung des Stromflusses durch die Verwendung von individuellen Zellsicherungen, bspw. Entladedioden, kann zumindest die strombedingte Erwärmung gemindert und das Schadensausmaß somit begrenzt werden. Ähnlich positive Erkenntnisse erhält auch Wilke [84, S. 53f] in seinen Untersuchungen an 10s4p-Modulen. Dieser Mechanismus wird im nachfolgenden Kapitel detailliert untersucht.

Andere Untersuchungen hingegen zeigen eine Propagation bei serieller, paralleler oder kombinierten Verschaltungen von gleichen LIZ-Anzahlen [25, S. 10]. Lopez et al. [57, S. 1905] benennt die parallele Verschaltung von Zellen als eine hohe Gefahr, weil sich im Fehlerfall einer Zelle die parallel geschalteten LIZ über diese Zelle entladen können. Somit würden die parallel geschalteten Zellen einen externen Kurzschluss auslösen und damit zu einer schnellen Erwärmung durch die hohe Entladerate führen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die zellinternen Sicherheitsmechanismen in größeren Verbänden kein wirksames Sicherheitselement darstellen. Für die Sicherheit dienlich kann der physische Abstand zur Minimierung der Wärmeübertragung auf umliegende Zellen benannt werden. Auch die elektrische Isolierung der kurzgeschlossenen Zelle ist ein hilfreiches Mittel, um die Joulesche Erwärmung durch einen erzwungenen Kurzschlussstrom zu verhindern.

2.6 Kritische Betrachtung des Stands der Technik

Bisherige Technologien bieten eine Vielzahl von widerstands-, ultraschall- oder laserver-schweißten Zellverbänden, die teilweise um Einzelsicherungen ergänzt werden. Die für die Sicherheit zuständigen Aspekte wie das Verhalten der internen Sicherungsmechanismen, der unterschiedliche Zellabstand oder individuelle LIZ-Sicherungen sind in dem Stand der Technik und Wissenschaft lediglich einzeln untersucht worden. Auch die produktgetriebene Batteriesystementwicklung betrachtet lediglich einzelne, für das Produkt relevante Aspekte, ohne die direkten oder indirekten Wechselwirkungen mit umliegenden Bauteilen zu untersuchen.

Insbesondere bei Untersuchungen von individuellen Sicherungen wird nicht aufgezeigt, welche Charakteristika diese besitzen; weder die äußeren Randbedingungen wie Strom- und Spannungsbelastung oder die Reaktionszeit werden auf Ihre Wirksamkeit hinsichtlich der Sicherheitserhöhung untersucht.

Lopez [57, S. 1905] führt auf, dass eine Separierung von Zellen aus Sicherheitsgründen sinnvoll ist. Der Wunsch nach größeren, volumetrischen Energiedichten resultiert in engen Abständen von 1 mm, was allerdings zu höheren Gefährdungspotentialen führt. Eine detaillierte Untersuchung des favorisierten Abstands wird allerdings nicht durchgeführt. Auch andere Untersuchungen benennen favorisierte Zellabstände ohne jedoch daraus Sicherheitsrichtlinien abzuleiten [25, S. 11, 26, S. 12, 26, S. 12].

Eine verbreitete Methode zur Überprüfung der Sicherheit von Batteriesystemen bei einem thermischen LIZ-Durchgehen ist der Nageltest. Vorfälle in realen Anwendungen zeigen allerdings, dass eine Propagation des Zellversagens auch stattfindet, obwohl ein Nageltest bestanden wurde [53, S. 2-4]. Dies kompromittiert die Verlässlichkeit dieser Methode in realen Fällen und verlangt nach einer Überprüfung aktueller Konstruktionen im Hinblick auf die Sicherheit.

Das Moduldesign von TESLA Motors Corp. zeigt in den Versuchen der NHTSA [11, S. 240-242] ein sicheres, nicht-kaskadierendes Verhalten. Dieses Ergebnis kann mit Berücksichtigung der Testbedingungen als wertvolle Grundlage für die Definition von Konstruktionsrichtlinien herangezogen werden. Die Versuche analysieren allerdings lediglich ein thermisches Durchgehen von äußeren Zellen mit einer kurzen Distanz zur Modulwand, wodurch ein Aufheizen umliegender Zellen ausgeschlossen werden kann. Auch ist unbekannt, welchen Einfluss der Kühlschlauch auf die Propagation hat. Zudem zeigen die Temperaturverläufe der thermisch durchgehenden Zellen lediglich Temperaturen von ca. 180 °C bzw. 140 °C. Diese relativ niedrigen Werte können auf nicht vollständig ablaufende Prozesse und damit eine eingeschränkte Gültigkeit der Aussage hinweisen.

Zudem existieren keine konkreten Hinweise oder Richtlinien, die für die Entwicklung von sicheren, propagationssicheren Energiespeichern herangezogen werden können [12]. Richtlinien wie beispielsweise die UN38.3 oder UL1642 überprüfen zwar in verschiedenen Prüfzenarien die Sicherheit, allerdings können im alltäglichen Betrieb weitere Gefahren wie das Lösen von Ableitern von den Zellen oder interne Kurzschlüsse auftreten. Diese Gefahren können von den Richtlinien nicht abgedeckt werden [94, S. 75].

2.7 Ableitung der Themenstellung

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, zellverbundene Sicherheitsmechanismen (intern und extern) sowie die Zellanordnung hinsichtlich der Gesamtmodulsicherheit zu untersuchen und zu bewerten.

Hierbei werden zunächst die thermischen Auswirkungen eines Zellversagens auf umliegende Zellen untersucht. Ein Simulationsmodell soll die Ergebnisse der Einzelzellen auf weiterführende Untersuchungen projizieren. Durch die Funktionsanalyse der zellinternen Sicherheitsmechanismen in einer Zellverbundumgebung wird die Wirksamkeit und Reaktionszeit auf Modulebene verifiziert. Da der physikalische Abstand der LIZ einen direkten Einfluss auf die thermische Belastung der Zellen hat, wird der Einfluss verschiedener Distanzen untersucht. Als weitere Sicherheitsebene werden verschiedene Einzelzellabsicherungsmöglichkeiten analysiert und anhand Ihrer Dienlichkeit für die Gesamtsicherheit untersucht. Durch die Analyse des thermischen und elektrischen Verhaltens von Zellen, Zellverbänden und passiven Sicherheitsmaßnahmen sowie deren Wirkprinzipien und Reaktionszeiten können anschließend Maßnahmen definiert werden, um ein umfassendes Sicherheitskonzept für sichere Energiespeichersystemen zu erstellen, die eine intrinsische Sicherheit der Anwendungen anvisieren.

3 Vorgehen

Die vorliegende Arbeit ist in drei Hauptkapitel gegliedert. Kapitel 4 behandelt die Untersuchung von einzelnen LIZ hinsichtlich ihres Aufbaus und Verhaltens bei einem thermischen Durchgehen. Kapitel 5 untersucht den Einfluss des Zellversagens auf umliegende LIZ. Hierbei werden sowohl die thermischen Auswirkungen in radialer Richtung sowie der Einfluss in Zellverbänden analysiert. Kapitel 6 beschreibt die Wirksamkeit zellindividueller Sicherheitsmechanismen. Sowohl zellinterne Elemente wie das CID, als auch externe Absicherungsmöglichkeiten werden experimentell untersucht. Die Ergebnisse dieser Kapitel führen zur Ableitung von Sicherheitsmaßnahmen für den Aufbau von Energiespeichermodulen in Kapitel 7. Kapitel 8 fasst die Ergebnisse zusammen und Kapitel 9 gibt einen Ausblick. Die Ergebnisse der einzelnen Kapitel dienen jeweils als Eingangsgrößen für die aufbauenden Simulationen, Versuchsaufbauten sowie als Basis für die Interpretation und Diskussion der Resultate.

Kapitel 1

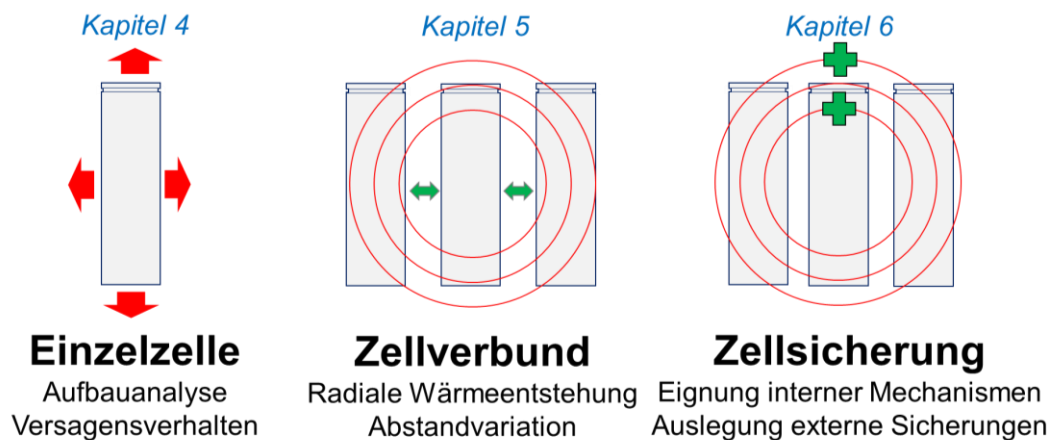
Einleitung

Kapitel 2

Stand der Wissenschaft und Technik

Kapitel 3

Vorgehen



Kapitel 7

Ableitung Sicherheitsmaßnahmen

Kapitel 8

Diskussion und Zusammenfassung

Kapitel 9

Ausblick

Für die Bestimmung des Sicherheitsverhaltens einzelner LIZ werden in einem ersten Schritt verschiedene 18650-Zellen mechanisch untersucht (Kapitel 4). Hierzu werden die Zellen verschiedener Hersteller geöffnet und die Zellkomponenten vermessen. Die Ergebnisse dienen als Grundlage für den Aufbau eines Zellmodells in der Simulationsumgebung ANSYS Workbench. Mit der Durchführung von zerstörerischen LIZ-Tests, bei denen die Zelle mittels elektrischer Überlast zu einem thermischen Durchgehen gezwungen wird, kann das zeitliche und thermische Verhalten analysiert werden. Die Ergebnisse dienen als Validation des Simulationsmodells und als Basis für Modulsimulationen.

Mit diesen Erkenntnissen wird in Kapitel 5 der Einfluss der thermisch durchgehenden Zelle auf umliegende Komponenten untersucht. Zur Überprüfung der entstehenden Temperaturen in verschiedenen Entfernungen wird die Temperaturentwicklung in Abhängigkeit des radialen Abstandes von der LIZ gemessen. Somit werden grundlegende Erkenntnisse über die Temperaturverteilung in verschiedenen Entfernungen gewonnen, die als konstruktive Hinweise für die Entwicklung von Testmodulen verwendet werden können. Das aufgebaute Simulationsmodell wird anschließend mit den Versuchsergebnissen validiert und für Modulsimulationen mit verschiedenen Haltestrukturmaterialien herangezogen. Mithilfe der Ergebnisse an einzelnen LIZ werden Zellverbände mit verschiedenen LIZ-Abständen aufgebaut. Hierbei wird darauf geachtet, dass die Zellverbände die Situation eines großen Batteriemoduls gut widerspiegeln, um eine Aussage auf Gesamtmodullevel zu erreichen.

In Kapitel 6 wird die Wirksamkeit von Einzelzellsicherungen analysiert. Mit der Betrachtung des zellinternen Sicherheitselementes CID bei der Verwendung einer Zelle in einem Mehrzellenverbund soll die Reaktionsgeschwindigkeit und die Funktionalität überprüft werden. Auf Modulebene werden darüber hinaus die Möglichkeiten der Leiterbahnsicherung sowie des von Tesla Motors entwickelten Bonding-Drahtverfahrens untersucht und miteinander verglichen.

Für die Ableitung von Sicherheitsrichtlinien auf Modulebene werden in Kapitel 7 die Ergebnisse zusammengefasst und eine Bewertung der Maßnahmen durchgeführt.

Die abschließende Diskussion der Resultate sowie die Formulierung des Ausblicks werden in Kapitel 8 vorgenommen.

4 Evaluation des Sicherheitsverhaltens von Einzelzellen

In diesem Kapitel wird der mechanische Aufbau einzelner LIZ analysiert. Die Ergebnisse der Aufbauanalyse durch Vereinzeln dienen als Eingangsgrößen für das Simulationsmodell. Anschließend zerstörerische Untersuchungen an LIZ sollen Aufschluss über das thermische Durchgehen der Zellen sowie über die Temperaturverteilung geben.

Tabelle 4.1: Versuchsübersicht Kapitel 4

	<i>Mechanische Analyse LIZ</i>	<i>Thermisches Verhalten LIZ</i>
<i>Detail</i>	12 Einzelzellen Realversuche	6 Einzelzellen Realversuche + Simulation 6 LIZ in 2 identischen Testreihen (2 x 3 Prüflinge)
<i>Quelle</i>	-	El. Überlast
<i>Bereich</i>	-	70 A 300 V und 100 A 100 V
<i>Fokus</i>	Mechanischer Aufbau	Thermisches Verhalten / lokale Verteilung Zeitlicher Verlauf TD Validierung
<i>Ref</i>	Kapitel 4.1	Kapitel 4.2

4.1 Evaluation von 18650-Li-Ion-Zellen

4.1.1 Ziele

Für die Analyse des mechanischen Aufbaus einer 18650 Zelle wurden insgesamt 12 LIZ verschiedener Hersteller mit unterschiedlichen chemischen Aktivmaterialkombinationen geöffnet und untersucht. Die Analyse erfolgte mit dem Ziel, den Aufbau der LIZ zu verstehen und Unterschiede oder Gemeinsamkeiten der einzelnen Zelltypen und Herstellern zu dokumentieren. Die Erkenntnisse dienen für den Aufbau eines allgemein gültigen Simulationsmodells sowie der detaillierten Einzelkomponentenanalyse.

4.1.2 Versuchsaufbau

Die zu untersuchenden LIZ wurden für die Einzelkomponentenanalyse separiert. Hierbei wurden die Zellen zunächst tiefentladen und anschließend mit Werkzeugen unterhalb des Zellkopfes aufgeschnitten und separiert. Anschließend wurden alle einzelnen Bauteile hinsichtlich ihres Gewichtes, des Abmaß und Besonderheiten detailliert untersucht.

Längen- und Schichtdickenmessungen wurden mit einer Genauigkeit von 1×10^{-2} mm durchgeführt, das Gewicht wurde mit einer Genauigkeit von 1×10^{-1} g bestimmt. Eine vollständige Trennung des Aktivmaterials von den Ableitern war nicht möglich. Somit wurde zur Bestimmung der einzelnen Komponenten das gemessene Volumen jeweils mit der spezifischen Dichte der Materialien (Aluminium: $2,7\text{g/cm}^3$, Kupfer; $8,92\text{g/cm}^3$) multipliziert und berechnet.

4.1.3 Ergebnisse

Die Analyse der 12 LIZ ergab ein differenziertes Bild in den Bereichen Abmessungen, Gewicht und Besonderheiten.

Abmessungen

Alle untersuchten LIZ zeigen in den äußeren Abmessungen (Radius und Länge) eine Abweichung von weniger als 2,25 % und damit ein einheitliches Format auf. Die Stärke des Bechers variiert zwischen 0,15 mm (Panasonic NCR18650B) und 0,3 mm (Tensai TN-L1016), alle anderen Zellen weisen eine Stärke von 0.20 mm bzw. 0.25 mm auf. Die untersuchten Hochenergiezellen weisen eine abgerollte Aktivmateriallänge (Anode) von 563 mm - 692 mm, die Hochleistungszellen von 625 mm - 938 mm auf. Die detaillierte Beschreibung kann dem Anhang A entnommen werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass die äußeren Abmessungen über alle Prüflinge sehr ähnlich sind. Der interne Aufbau der LIZ zeigt, dass Hochenergiezellen aufgrund dickerer Aktivmaterialschichten kürzere Aktivmateriallängen besitzen.

Massen

Die Gesamtmasse vor der Vereinzelung zeigt ein uneinheitliches Bild der Prüflinge. Abbildung 4.1 stellt die LIZ in aufsteigender Kapazität von links nach rechts dar. Es wird deutlich, dass bis auf die LIZ der Firma Tensai die Hochleistungszellen generell ein geringeres Gewicht als die Hochenergiezellen aufweisen. Die LIZ mit einer Kapazität über 2400 mAh weisen das größte Gesamtgewicht auf.

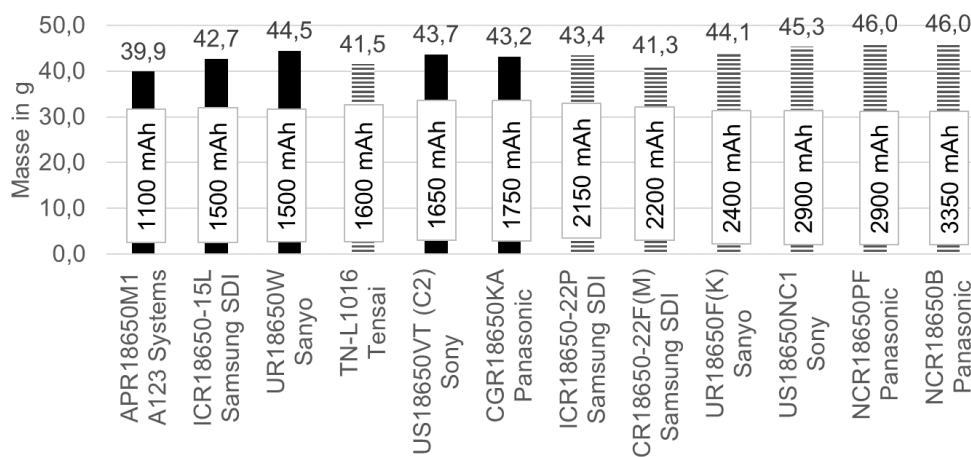


Abbildung 4.1: Gesamtgewicht LIZ | Schwarze Balken: Leistungs-LIZ | Gestreifte Balken: Energie-LIZ

Durch die Zerlegung der Zelle in ihre Einzelteile wurden die absoluten Masseanteile der Bauteile analysiert. Das Gesamtgewicht der Zelle konnte aus den einzelnen Bestandteilen nicht vollständig zurückgerechnet werden, weil der leicht-flüchtige Elektrolyt massenmäßig nicht bestimmt werden konnte. Darüber hinaus konnte das von den Ableitern abgeplatzte Aktivmaterial nicht berücksichtigt werden. Die Vereinzelung wurde mit einer Genauigkeit von über 90 % erfasst; kleinere Abplatzungen bzw. verklebte Aktivmaterialien an Separatoren konnten nicht separiert werden.

Abbildung 4.2 zeigt die Masseverteilung der einzelnen Bauteile. Die Bereiche der Anode und Kathode umfassen jeweils den Ableiter aus Kupfer bzw. Aluminium, beidseitig mit dem Aktivmaterial bestrichen ist.

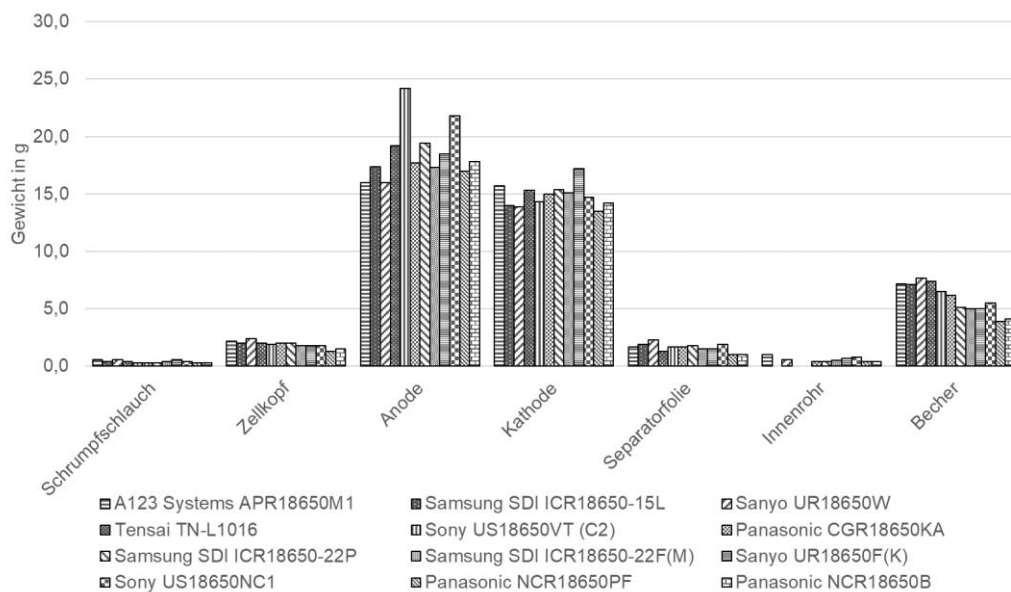


Abbildung 4.2: Masseverteilung LIZ

Die Massen der Aktivmaterialien inklusive der Ableiter machen mit 30 g den größten Gewichtsanteil aus, wobei die Anode mit dem Kupferableiterblech bei allen LIZ überwiegt. Das dritt schwerste Bauteil mit durchschnittlich 5 g ist der Becher. Das Innenrohr mit einer Masse von 0,4 bis 1,0 g erhöht das Gesamtgewicht um bis zu 2,5 %.

Besonderheiten

4 der 12 untersuchten LIZ besitzen kein Innenrohr. Es handelt es sich um zwei Hochleistungs- und zwei Hochenergiezellen. Weiterhin haben 9 Zellen eine zusätzliche Isolationsschicht zwischen der Becherinnenwand und dem Separator, die eine Stärke um 0,05 mm besitzt. Diese Kunststoffschicht stellt eine zusätzliche Wärmebarriere für die Kühlung der LIZ über die Mantelfläche dar.

Bis auf beide Sony-Prüflinge besitzen alle Hochenergie- und Hochleistungs-LIZ auf der Anodenseite lediglich ein Ableiterföhnchen, auf der Kathodenseite ist durchweg ein Ableitföhnchen vorhanden. Die Anbindung des Föhnchens an die Ableiterfolie ist bei den Hochenergiezellen mit 9 – 10 mm lediglich halb so breit wie bei den Hochleistungszellen von Sony. Die Verbindung variiert zwischen einzelnen und mehrfachen Schweißpunkten und gehefteten Verbindungen (Abbildung 4.3)



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

Abbildung 4.3: Anoden Ableiterfahne; Panasonic (a), Sanyo (b), Samsung (c), Sony (d), A123 (e), Tensai (f)

4.1.4 Zusammenfassung

Die durchgeführte Analyse zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten hinsichtlich der vermessenen Zellkomponenten. Die Wandstärke der LIZ NCR18650B wurde mit 0,15 mm bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert von 0,127 mm [26, S. 6] im Hinblick auf die Toleranz der durchgeführten Messung gut überein.

Die Analyse der 12 LIZ zeigt, dass der prinzipielle Zellaufbau der verschiedenen Hersteller und Typen ähnlich ist. Ausprägungen der Zellwandstärke oder Ausführung der Ableiter hingegen unterscheiden sich vereinzelt deutlich (Anhang A). Als Beispiel sei hier die Wandstärke des Zellbechers zu nennen, der zwischen 0,15 und 0,3 mm für HE-LIZ variiert.

Die in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 dargestellten Masseverhältnisse und die zellinternen Bauteile sind entweder baugleich oder in ihrem Abmaß und Anzahl ähnlich. So zeigen sich beispielsweise bei den LIZ ein Isolationsplättchen über dem Aktivmaterialwickel auf, (Abbildung 4.4). Auch weisen zehn von 12 LIZ ein Innenröhrchen auf. Eine klare Trennung zwischen Leistungs- oder Energiezellen ist nicht erkennbar.

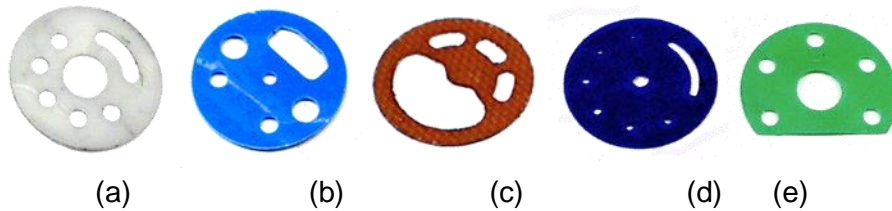


Abbildung 4.4: Isolatoren zum Pluspol; Tensai (a) Samsung (b), Panasonic (c), A123 (d), Sony (e)

Die Abbildung 4.4 dargestellten Ableiterföhnen sind bei den LIZ verschieden ausgeführt. Bis auf den mittig positionierten Ableiter der HL-LIZ von A123 (Abbildung 4.3 (e)) sind alle Ableiterföhnen am Anodenwickelende oder -anfang angebracht. Die Hochenergiezellen von Sanyo, Sony und Tensai (Abbildung 4.3 (b), (c), (d), (f)) zeigen einen längeren Abgriff über mindestens 50 % des Kupferableiters. Lediglich die Hochleistungszellen von Panasonic (Abbildung 4.3 (a)) und A123 (Abbildung 4.3 (e)) weisen einen kurzen Ableiterföhnen auf. Ein Vergleich der einzelnen Komponentenmassen von LFP bzw. NMC Zellen ist in Abbildung 4.5 dargestellt:

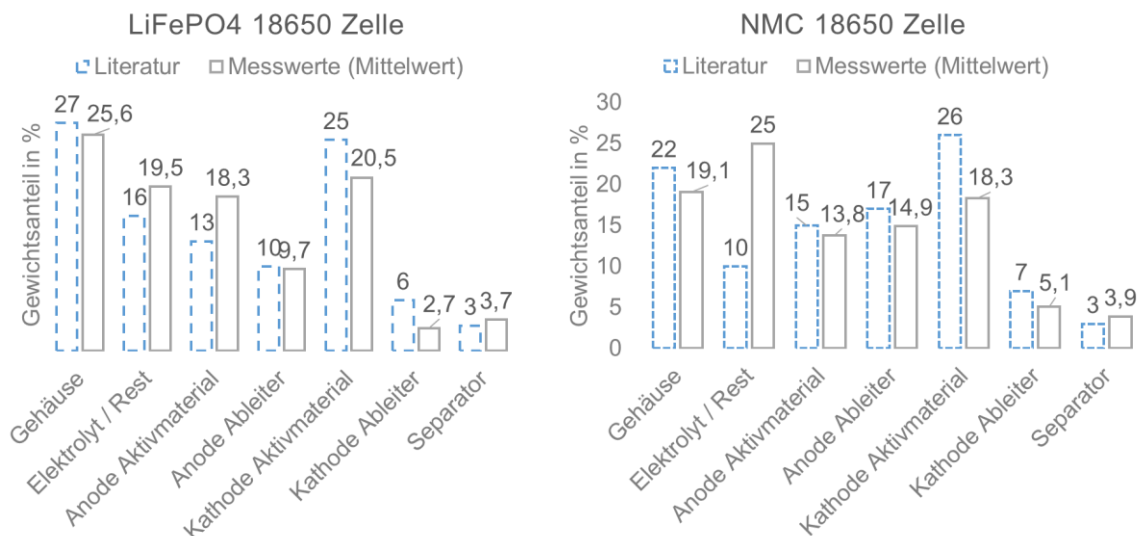


Abbildung 4.5: Massenverteilung von 18650 Zellen mit LFP- (links) und NMC-Aktivmaterial (rechts). Messwerte sind Mittelwerte aus drei (NMC) bzw. zwei (LFP) LIZ. Literaturwerte entnommen aus [37, S. 3635]

Es zeigen sich teilweise deutliche Abweichungen zwischen den eigenen Messwerte und der Literatur aus [37, S. 3635]. Vor allem die Abweichungen bei dem Elektrolyt / Rest, die eine 150 %ige Differenz aufweist, lässt sich auf die nicht-eindeutige Zuordnung zurückführen. In den Messungen bildet der Posten Elektrolyt / Rest die fehlende Differenz zwischen dem LIZ-Gesamtgewicht und den einzelnen, direkt zuzuordnenden Bauteilen. Die Literatur hingegen benennt hier einzig den Elektrolyten. Die Abweichungen bei den Aktivmaterialien sowie dem Ableitern betragen eine Differenz zwischen 3 und 30 %. Diese Ungleichheit kann auf die Massenbestimmungsmethode zurückgeführt werden, bei der das Volumen mit dem spezifischen Gewicht des jeweiligen Materials bestimmt wurde. Diese Unterschiede ergeben sich durch die fehlerhafte Volumenbestimmung bzw. den nicht exakten Materialkennwerten. Zusätzlich konnte das poröse Material teilweise nicht vollständig in die den Gewichtsmessungen einbezogen werden.

Die Erkenntnisse der Zellerlegung, insbesondere das Abmaß der einzelnen Komponenten, dienen für die Erstellung eines Zellmodells für die weiterführenden Untersuchungen. Das Modell soll anschließend schrittweise in der Komplexität so verringert und für Teilmodulsimulationen vereinfacht werden.

4.2 Untersuchung des Verhaltens von Einzelzellen

Nach der Analyse des mechanischen Aufbaues wird in Abschnitt 4.1 das individuelle thermische Verhalten von LIZ untersucht. Im Fokus steht die Temperaturverteilung und der zeitliche Verlauf des thermischen Durchgehens. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.1 dienen als Grundlage für die Erstellung eines Simulationsmodells von LIZ. Die Untersuchungen werden mit zwei Versuchsreihen validiert, um die Signifikanz der Ergebnisse zu erhöhen. Die Resultate dieser Versuche dienen als Basis für die weiterführenden Untersuchungen auf Zellverbundebene.

4.2.1 Ziele

In einem ersten Schritt soll das thermische Verhalten einzelner Zellen bei dem thermischen Durchgehen analysiert werden. Hierbei werden LIZ in zwei Versuchsreihen kontrolliert zum thermischen Durchgehen gebracht. Durch die Aufteilung der LIZ in einzelne Bereiche kann neben dem zeitlichen Temperaturverlauf auch die lokale Verteilung in axialer Richtung analysiert werden. Die Ergebnisse dienen als Eingangsparameter für die Erstellung eines validierten Simulationsmodells für LIZ.

4.2.2 Verwendete Simulationsumgebung

Für die Analyse komplexer, thermischer Prozesse in technischen Anwendungen können numerische Programme eingesetzt werden, die eine Lösung durch die Berechnung von partiellen oder gewöhnlichen Differentialgleichungen herbeiführen. Die Lösung linearer und nichtlinearer Probleme in den Bereichen der Strukturmechanik, Fluidmechanik oder Thermodynamik können unter vorab bestimmten Randbedingungen und Vereinfachungen für die gewünschte Analyse durchgeführt werden. Für die Untersuchungen der Einzelzellen sowie der weiteren Zellverbund- und Systemuntersuchungen wurde die Simulationsumgebung ANSYS Workbench 15.0 verwendet. Für Informationen zur Funktionsweise von FEM-Methoden wird auf Klein [100, S. 265] verwiesen.

4.2.3 Versuchsaufbau und Methodik

Der Versuchsaufbau folgt dem in Abbildung 4.6 dargestellten Aufbau. Der Prüfling wird in drei Sektionen *Minuspol*, *Mitte* und *Pluspol* unterteilt und mit drei Temperatursensoren versehen. Über die Ableiter wird bei einer definierten Spannung ein Stromfluss durch die Zelle erzwungen. Das thermische Verhalten sowie der Strom- und Spannungsverlauf des Prüfaufbaus wird mit einem elektronischen Messsystem der Firma BaSyTec GmbH aufgenommen.

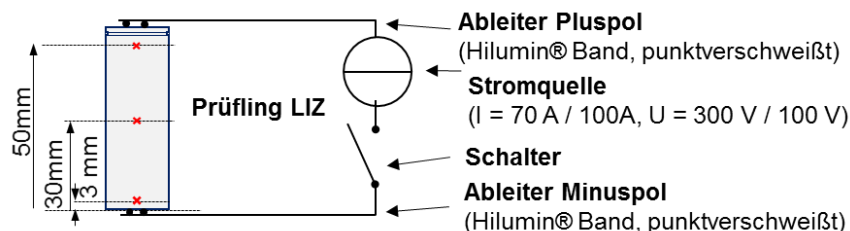


Abbildung 4.6: Versuchsaufbau LIZ-Untersuchung

Insgesamt werden sechs Prüflinge des Zelltyps Panasonic NCR18650PD in zwei unabhängigen, identischen Versuchsreihen untersucht. Alle Prüflinge wurden hierfür in den vollgeladenen Zustand von 4.18 V (SOC = 98 % \pm 2 %) versetzt. Hierdurch wird erreicht, dass die potentiell freiwerdende Energie bei dem TD ihren maximalen Wert erreicht [11, S. 198]; Jhu et al. [49, S. 162-163] beziffert die Reaktionsenthalpie ΔH einer Zelle mit SOC = 100 % mit dem 2,6 fachen Wert im Vergleich zu einem SOC von 50 %. Als Ursache des thermischen Durchgehens wurde die elektrische Überlast ausgewählt.

In Versuchsreihe 1 werden die Strom- und Spannungswerte auf 70 A bei 300 V, in Versuchsreihe 2 auf 100 A bei 100 V gewählt. Diese Belastungen wurden aufgrund der notwendigen elektrischen Überbrückung des CID in Vorversuchen bestimmt. Der Stromfluss wird bis zu dem klaren, optisch erkennbaren Durchgehen der Zelle angelegt und vor dem thermischen Durchgehen bei Temperaturen zw. 120 °C – 180 °C manuell abgeschaltet. Dies stellt sicher, dass die maximalen Temperaturen das thermische Verhalten maßgeblich aufgrund der Selbsterhitzung der LIZ entstehen und kein äußerer Einfluss gegeben ist.

4.2.4 Ergebnisse

In Abbildung 4.7 sind die Temperaturverläufe der Versuchsreihe 1 (Sensoren in der Zellmitte) dargestellt. Die Verläufe des Plus- und Minuspols sowie der Versuchsreihe 2 kann dem Anhang B entnommen werden:

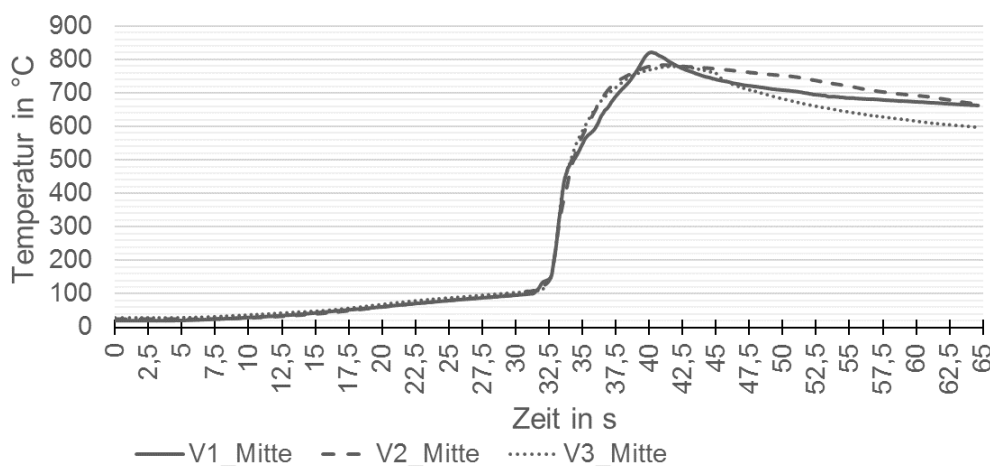


Abbildung 4.7: Temperaturentwicklung in Versuchsreihe 1

Nach Belastungsbeginn entsteht Wärme aufgrund des Stromflusses durch die Zelle, die sich nach der Formel für die Joulesche Wärme $P=RI^2$ abschätzen lässt. Bei einem gemittelten Widerstand aus Kontaktierungs- und Innenwiderstand der LIZ Panasonic NCR18650PF von $R_i= 50 \text{ m}\Omega$ fällt an den Prüflingen eine Wärme von $P_1= 500 \text{ W}$ bzw. $P_2= 245 \text{ W}$ maßgeblich im Zellinneren an. Die Temperatur steigt in wenigen Sekunden auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Zelloberfläche an, gefolgt von einem steilen Anstieg auf $170 \text{ }^\circ\text{C}$. In dieser Phase wird die externe Belastung abgeschaltet und das thermische Durchgehen beginnt mit der Selbsterhitzung. Innerhalb weniger Sekunden steigt die Temperatur auf über $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 4.7).

Die Ergebnisse der Prüflinge in Versuchsreihe 1 zeigen einen ähnlichen Temperaturverlauf in den drei Bereichen. Bei dem Vergleich der Temperaturentwicklung der drei Sensorpositionen wird deutlich, dass die zügigste Erwärmung und die höchsten Temperaturen in der linearen Anfangsphase an dem Minuspol gemessen werden. Ab einer Temperatur von $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Differenz von 5 bis $20 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen dem Minuspol und der Zellmitte gemessen, der Pluspol liegt weitere $3\text{-}8 \text{ }^\circ\text{C}$ darunter.

Das thermische Durchgehen, gekennzeichnet durch einen rapiden Anstieg der Temperatur, wird bei allen Messungen zuerst in der Zellmitte detektiert. Die Temperatursensoren am Pluspol zeigen einen vergleichbaren Anstieg mit einer Verzögerung von $0,8 - 1,4 \text{ s}$. Weitere $2\text{-}3 \text{ s}$ später sind Temperaturen von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ auch am Minuspol zu messen.

Versuchsreihe 2 zeigt absolut gesehen niedrigere Temperaturen von maximal $700 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie einen teilweise un stetigen Verlauf der Temperaturen. In einem der Versuche löste sich der Temperatursensor, wodurch deutlich niedrigere Temperaturen gemessen wurden.

Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen zeigen, dass ein TD Temperaturen über $700 \text{ }^\circ\text{C}$ verursacht. Der Temperaturverlauf verläuft jeweils nach dem typischen 3 Phasen-Verlauf *Frühphase, explosionartige Umsetzung* und *Ausgleichsphase* (Abbildung 2.5). Die geringeren Absoluttemperaturen in der zweiten Testreihe können nicht spezifisch erklärt werden. Allerdings können das Ausgasen bzw. die starke Flammenbildung in den Experimenten direkte Auswirkungen auf die aufgezeichneten Temperaturen haben.

4.2.5 Aufbau und Vereinfachung des Simulationsmodells

Für die Simulation der komplexen Wechselwirkungen innerhalb der Zelle wird auf rechnergestützte Methoden mittels finiter Elemente zurückgegriffen. Sämtliche Bauteile werden in kleine Segmente aufgeteilt und analytisch gelöst. Durch die Verbindung der Elemente mittels Knoten wird ein Netz aus Elementen erstellt, das die einzelnen Elemente verbindet. Somit kann das System für die einzelnen Segmente gelöst und anschließend zusammengesetzt werden. Für die thermische Analyse wird die physikalische Größe der Temperatur verwendet. Folgende Gleichung kann für die thermische Analyse von linearen, konstanten Systemen in Matrixform (4.1) verwendet werden [101, S. 24].

$$K T = -Q \quad (4.1)$$

K stellt hierbei die Gesamtleitfähigkeitsmatrix dar, T den Temperaturvektor und Q der wärme strombedingte Lastvektor. Die Temperaturen der einzelnen Knoten werden durch folgende Transformation erhalten

$$T = -K^{-1} Q \quad (4.2)$$

Eine Alternative zur Berechnung der Temperaturlösung kann durch iterative numerische Verfahren erfolgen. Für weitere Informationen bezüglich der grundlegenden Informationen zu FEM-Modellen und ihrem Aufbau wird auf [101, S. 24] und [2] verwiesen.

Die vorliegende Arbeit untersucht das Verhalten von LIZ mittels einer instationären Systemgleichung eines Wärmeleitproblems, das nach Gl. (4.3) hergeleitet werden kann [100, S. 265]. Dabei stellt T bzw. \dot{T} den Knotentemperaturvektor sowie dessen Ableitung, C die Wärmekapazitätsmatrix, K die Wärmeleitungsmatrix und Q die Summe der äußeren Wärmeflüsse dar.

$$C\dot{T} - KT = Q \quad (4.3)$$

Für die Lösung dieses instationären Wärmeleitproblems wird die Methode der Finite Elemente verwendet. Hierzu wird das zu simulierende Bauteil zunächst in CAD in mehreren Modellen in verschiedenen Detaillierungsgraden erstellt. Als Grundlage dienten die Ergebnisse aus der Zellanalyse in Kapitel 4.1. Alle in einer LIZ vorhandenen Bauteile wurden in einem CAD Programm nachgebildet und mit entsprechenden Kontaktbedingungen zu einem dreidimensionalen Modell zusammengesetzt. Die anschließende Vernetzung und Bedatung mit Werkstoffeigenschaften wird in der Simulationsumgebung ANSYS Workbench 15 vorgenommen. Die Vernetzung wurde teilautomatisiert durchgeführt, mit manuellen Eingriffen für eine höhere Netzqualität. Durch die Verwendung der kleinen Rundzellen des Typs 18650 ist eine 3D-Betrachtung im Vergleich zu größeren Zellen grundsätzlich nicht notwendig, weil die Komplexität und Anisotropie der Wärmeleitung niedriger ist [59, S. 631]. Für die vorliegende Arbeit, insbesondere die Untersuchung des thermischen Einflusses einer LIZ auf umliegende Zellen, wurde dies dennoch durchgeführt, um die Literaturangaben zu überprüfen und eine realistische Nachbildung der Zelle sicherzustellen. Nach Setzen gültiger Randbedingungen und Lasten lösen die Solver des FEM-Programms mit entsprechenden Vorgaben die oben genannte Gleichung numerisch und iterativ, bis eine Konvergenz erreicht wird. In einem anschließenden Post-Processing können die Ergebnisse ausgewertet und dargestellt werden.

In der Literatur werden verschiedene Zellmodelle mit unterschiedlichem Detaillierungsgrad beschrieben. In 1D-Modellen wurde das thermische Verhalten untersucht und mit Experimenten validiert [58, S. 86]. Aufwendigere, 2D und 3D Simulationen zur Untersuchung des thermischen Durchgehens einzelner LIZ sind zumeist theoretisch durch chemisch-kinetische Gleichungen begründet, häufig allerdings ohne Verifizierung [94, S. 75]. Andere 3D Simulationsmodelle untersuchen das Verhalten von Batterien bei verschiedenen Entladeraten zur Nachverfolgung der Temperaturverteilung und Kühlmöglichkeiten an Zellen [96, 102, S. 21-22] bzw. das thermische Verhalten einer 33 Ah-Rundzelle bei einem internen Kurzschluss [56, S. 300f]. Auch mathematische Modelle für den Missbrauchsversuch in Ofen- oder Kurzschluss tests [28, S. 81] oder die Wärmeverteilung in der Batterie [103, S. 161] wurden untersucht. Weitere multi-physikalische Batteriemodelle sind für die Analyse physikalischer Eigenschaften wie beispielsweise die Überprüfung des PTC-Verhaltens, des elektrischen Verhaltens, des Wärmetransports von Zelle zu Zelle bzw. zur Umwelt, aufgebaut worden [63, S. 9], [104]. Die Komplexität von spiralförmig gewundenen Aktivmaterialwickel ist im Vergleich zu Pouchzellen deutlich höher und bedingt somit eine sehr aufwendige Vernetzung [105, S. 220]. Guo et al. [105, S. 221-222] stellen in Ihren Untersuchungen ein komplexes, mathematisches Modell für Rundzellen auf und untersuchen die Strom- und Wärmeverteilung in den Aktivmaterialien.

Für die Untersuchung des Einflusses des thermischen Durchgehens einer LIZ auf umliegende Zellen ist ein hinreichend genaues Modell mit niedriger Komplexität notwendig.

Hierzu wurden die spiralförmig gewundenen Aktivmaterialien, die aufgrund der dünnen Materialstärke von wenigen Mikrometern den Großteil der finiten Elemente erzeugt, in mehreren Iterationen vereinfacht. Die gewickelte Aktivmaterialrolle wird durch Kreisstrukturen ersetzt und die Modellkomplexität durch weitere Simplifizierungen im Pluspolbereich reduziert. Die Vorgehensweise orientiert sich an den Untersuchungen von Jeon et al. [106, S. 2976], die ebenfalls die Spiralform des Aktivmaterialwickels durch eine Kreisstruktur ersetzte und zudem die Geometrie des Pluspols aufgrund des geringen Effekts auf das thermische Gesamtverhalten vereinfachte. Abbildung 4.8 zeigt den Aufbau des Simulationsmodells von Jeon et al. (links) sowie das 12-Kreis- Simulationsmodell (rechts)

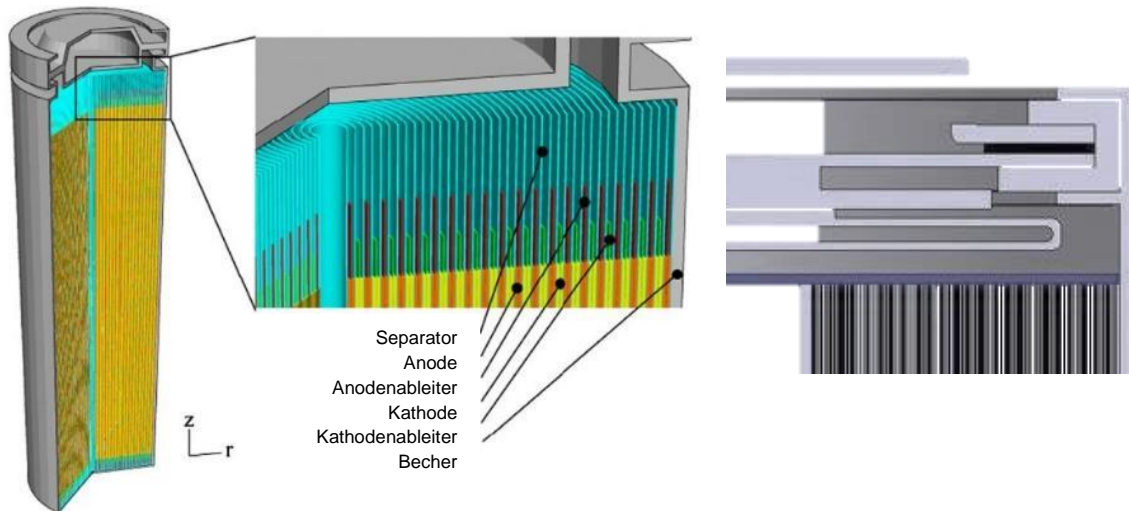
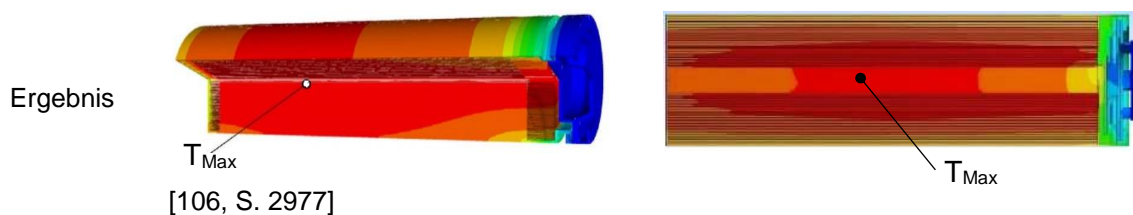


Abbildung 4.8: Simulationsmodell nach [106, S. 2974] (links) und das 12-Kreismodell (rechts)

Die verwendeten Eigenschaften der einzelnen Materialien sowie die Netzeigenschaften können dem Anhang C entnommen werden. Um die Temperaturverteilung innerhalb der Zelle vorab qualitativ zu überprüfen, wurde einer Simulation von Jeon et al. [106] gegenübergestellt, die vergleichbare Simulationsbedingungen vorsieht. Die Ergebnisse können Tabelle 4.2 entnommen werden.

Tabelle 4.2: Qualitativer Vergleich Simulationsmodell

Quelle	Literatur nach [106, S. 2976]	Simulation
Entladerate	1,0 C = 1,5 A	1,0 C = 3 A
$R_{i, LIZ}$	SOC = 10% \rightarrow 50 m Ω (geschätzt)	50 m Ω
Verlustleistung	Joulesche Verluste = 0,113 W Entropieverluste = 3* 0,113 W Summe ~ 0,45 W	Joulesche Verluste ~ 0,45 W (auf Kathodenvolumen) Summe = 0,45 W
Konvektion	Konvektion 7,17 W/m/K	Konvektion 5,6 W/m/K
$T_{Umgebung}$	300 K	293 K
$T_{Simulation}$	quasi-stationär (~ 3250 s)	stationär



Bei der qualitativen Betrachtung des Temperaturverhaltens zeigt sich eine ähnliche, räumliche Verteilung. Im Bereich des Zellkopfes werden die niedrigsten Temperaturen gemessen, der Zellkern weist in beiden Simulationen eine bauchige Verteilung mit den höchsten Temperaturen im Zellkern auf.

Modellaufbau (12 | 6 | 3 Kreise)

Um die Komplexität des Simulationsmodells für größere Modelle bei gleichbleibender Aussagekraft zu verringern, wurden zu der realen, spiralförmigen Form vier kreisförmige Varianten simuliert, siehe Tabelle 4.3.

Tabelle 4.3: Elementanzahl und Wicklungsdicke des LIZ-Modells

	Spirale	24 Kreise	12 Kreise	6 Kreise	3 Kreise
Wicklungsdicke [mm]	0,28	0,28	0,56	1,12	1,68
Anzahl Elemente [-]	6,6 mio	3,9 mio	2,4 mio	1,6 mio	1,2 mio

Der Aktivmaterialwickel ist maßgeblich für die Modellgröße verantwortlich. Die entsprechenden Materialdicken der Separatoren und Ableiter wurde mit der reduzierten Kreisanzahl zusammengefasst, wodurch sich die oben dargestellten Wicklungsdicken (Separator-Al-Ableiter-Kathode-Separator-Anode-Cu-Ableiter) und Elementanzahlen ergeben. Die Materialdaten der Untersuchungen können dem Anhang C entnommen werden

Für die Beurteilung der vereinfachten Simulationsmodelle mit 12, 6 bzw. 3 Kreisen wurden die Zellmodelle wiederum mit konstanten Lasten (innere Wärmeerzeugung 1 W) beaufschlagt und miteinander verglichen. Die Kontaktwiderstände werden je nach Kreisanzahl angepasst. An sechs Messpunkten (Minuspol-Außen, Minuspol-Mitte, Mitte-Außen, Mitte-Mitte, Pluspol-Außen, Pluspol-Mitte) wurden die sich ergebenden Temperaturen aufgezeichnet und miteinander verglichen. Die stationären und transienten Untersuchungen des 24-kreisigen Modells führten aufgrund zu hoher Berechnungszeiten zu keinem verwendbaren Ergebnis.

Die entstehenden Temperaturen an den Messpunkten wichen bei den 12-Kreismodell zu dem 3-Kreismodell lediglich um maximal 1,19 % ab, im Mittel betrug die Abweichung weniger als 0,3 % (Tabelle 4.4). Grund für die Abweichung der Temperatur am Boden-Rand ist die höhere thermische Leitfähigkeit in axialer Richtung.

Tabelle 4.4: Temperaturdifferenzen der Simulationsmodelle: Absolutwerte und (Prozentuale Abweichung zu 12 Kreis-Modell)

	12 Kreise	6 Kreise	3 Kreise
T _{Minuspol-Außen}	54,47 °C	54,51 °C (+0,08 %)	53,96 °C (-0,93 %)
T _{Minuspol-Mitte}	53,95 °C	53,96 °C (0,02 %)	54,59 °C (+1,19 %)
T _{Mitte-Außen}	54,76 °C	54,83 °C (+0,13 %)	54,96 °C (+0,36 %)
T _{Mitte-Mitte}	53,88 °C	53,88 °C (+0,01 %)	53,88 °C (+0,00 %)
T _{Pluspol-Außen}	52,47 °C	52,46 °C (-0,03 %)	52,47 °C (-0,01 %)
T _{Pluspol-Mitte}	48,48 °C	48,47 °C (-0,02 %)	48,47 °C (-0,01 %)

Modellvereinfachung auf 1 Kreis

Für die Erstellung eines allgemeinen Zellmodells für große Gesamtsystemsimulationen mit weiterer, deutlich verringerter Elementanzahl, wurde das 3-Kreise Modell mit über 1,2 Mio. Elemente weiter vereinfacht. Dazu wurde der Aktivmaterialwickel auf einen Kreis reduziert.

Diese Vereinfachung ist dann möglich, wenn das Modell das Batteriegehäuse und die Kontaktflächen exakt darstellt [96, S. 123]. In der vorliegenden Arbeit ist dies für die Temperatur sicherzustellen. Frühere Untersuchungen von Wu et al. [103, S. 161] benennen die Eignung eines „quasi-homogenen“ Mediums für die Elektroden, um das thermische Verhalten einer Batterie zu analysieren. Hierbei können zusätzlich die Eigenschaften des Elektrolyts vernachlässigt werden. Somit kann man die exakten Ergebnisse mit sehr guter Übereinstimmung zu komplexen Modellen erhalten und die Simulationszeit um mehrere Skalen verkürzen. Die Vereinfachung wurde zudem aufgrund der in Tabelle 4.2 ersichtlichen, geringen Temperaturdifferenzen durchgeführt. Um die thermische Verteilung in radialer und axialer Richtung hinreichend genau nachzubilden, wurden die materialspezifischen Eigenschaften (Leitfähigkeit in x-, y- und z-Richtung, Wärmekapazität und Dichte) für das 1-Kreis-Modell aus eigenen Messungen und Literaturwerten definiert. Es wird maßgeblich die deutlich höhere, bis zu 19fach bessere thermische Leitfähigkeit in die axiale z-Richtung, bedingt durch die Ableiterfolien, berücksichtigt [59, S. 627, 59, S. 627]. Auch der Aufbau des Pluspols wurde stark vereinfacht (Abbildung 4.9). Durch eine Kombination aus einem Polkappenring und eines zylindrischen Pluspoles konnte die Komplexität bei gleichbleibenden thermischen Eigenschaften erzielt werden.

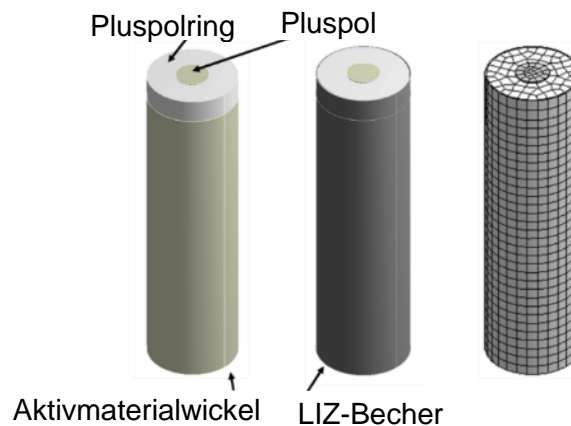


Abbildung 4.9: Aufbau 1-Kreis Simulationsmodell (links und mittig), vernetztes Modell (rechts)

Durch die deutlich vereinfachte Komplexität konnte die Anzahl der finiten Elemente auf unter 6500 Elemente reduziert werden, wobei der Aktivmaterialwickel mit ca. 5000 Elementen den Großteil ausmacht. Die Vereinfachung ermöglicht eine durchgehend hohe, auf die Orthogonalität bezogene Netzqualität sowie eine erhebliche Rechenzeitverkürzung.

4.2.6 Validierung des Simulationsmodells

Zur Validierung des Modells wurde das thermische Durchgehen einer LIZ in Anlehnung an die realen Versuche in einer Umgebung mit freier Konvektion simuliert. Als Wärmeübergangskoeffizient zwischen der Zelle und der Umgebung wurde ein Wert von $15 \text{ W/m}^2/\text{K}$ als Simulation der Konvektion bei leichter Luftbewegung von 1 m/s angenommen. Die Simulation umfasst die in Kapitel 2.2 vorgestellten drei Phasen mit einer zusätzlichen Vorphase des langsamen Erwärmens:

Phase 0	Grundbetrieb	Startpunkt für die Simulation Geringe, interne Wärmezeugung $\sim 1.4 \text{ W}$ (Joulesche Erwärmung LIZ ($R_i = 40 \text{ m}\Omega$) bei $I = 6 \text{ A}$)
Phase 1	Frühphase	Lineare Erwärmung bis zur kritischen Temperatur von $170 \text{ }^\circ\text{C}$
Phase 2	TD – Phase	Explosionsartige Wärmeentstehung im Aktivmaterial Parabolische Freisetzung von insgesamt 19 kJ in kurzer Zeit
Phase 3	Ausgleichsphase	Alle thermischen und chemischen Reaktionen sind abgelaufen, thermische Ausgleichsphase

In Phase 0 wird der Zelle eine interne Wärmeleistung von $1,4 \text{ W}$ aufgeprägt, um den normalen Betrieb nachzubilden. Hierzu wurde eine thermisch-stationäre Simulation durchgeführt, um einen konstanten Gleichgewichtszustand zu erreichen.

In Phase 1 wird die Selbsterhitzungsphase nachgebildet, in der der Separator zu schmelzen beginnt und sich die Elektroden zersetzen. Da ab einer Temperatur von $170 \text{ }^\circ\text{C}$ das thermische Durchgehen (Aktivmaterial: NMC) eingeleitet wird, wurde Phase 1 als linearer Temperaturanstieg auf den LIZ-Becher innerhalb von 400 s simuliert. Die thermisch-transiente Simulation übernimmt die Ergebnisse aus Phase 0 als Eingangsparameter.

Phase 2 stellt die Phase des thermischen Durchgehens dar. Abbildung 4.10 zeigt den simulierten Verlauf des Temperaturprofils des thermischen Durchgehens über $8,5 \text{ Sekunden}$. Die freiwerdende Energie von 19 kJ , die in den Versuchen von Jhu et al. [49] als freiwerdende Energie bestimmt wurde, wird durch Aufprägung einer internen Wärmezeugung in einem parabolischen Verlauf simuliert. Da bei hohen Strömen die Joulesche Erwärmung dominiert [107, S. 75] [58, S. 87], kann die Wärmequelle auf das Aktivmaterial aufgeprägt und weitere Reaktionswärmequellen vernachlässigt werden. Diese Verlaufsform verhindert große Lastsprünge am Anfang oder Ende der Phase 2, die zu Instabilitäten und Konvergenzproblemen bei der Simulation führen würden.

Mit Phase 3 werden die abschließenden thermischen Ausgleichsprozesse des thermischen Durchgehens betrachtet, um die Auswirkung auf umliegende Komponenten in verschiedenen Abständen untersuchen zu können. Abbildung 4.10 zeigt den Temperaturverlauf der dritten Phase zu verschiedenen Zeitpunkten

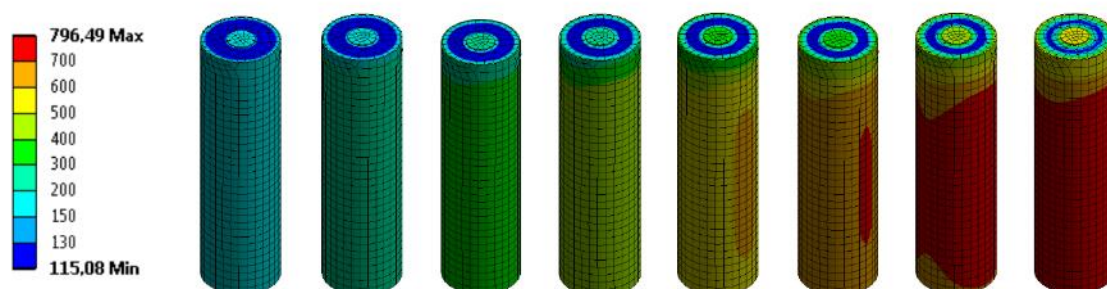


Abbildung 4.10: Temperaturverläufe in der TD-Phase (Phase 2): (a) = 1 s, (b) = 2 s, (c) = 3 s, (d) = 4 s, (f) = 5 s, (g) = 6 s, (h) = 7 s, (i) = 8,5 s

Die Ergebnisse zeigen einen Anstieg der Temperatur in $8,5 \text{ s}$ auf ca. $800 \text{ }^\circ\text{C}$, wobei sich die Wärme aus dem Zellkern ausbreitet. Um die Validierung des Modells vornehmen zu können, wurden drei Messpunkte am Minuspol, in der Zellmitte und dem Pluspol gesetzt, wie sie in den realen Versuchen verwendet wurden.

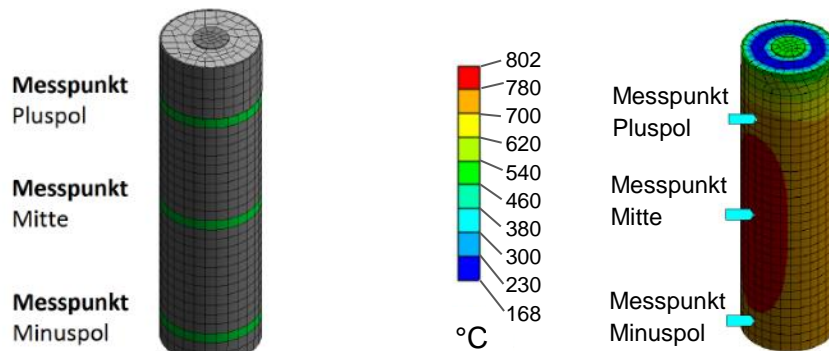


Abbildung 4.11: Messpunkte am Simulationsmodell

Die realen Versuchsergebnisse aus 4.2.4 und die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.12 dargestellt:

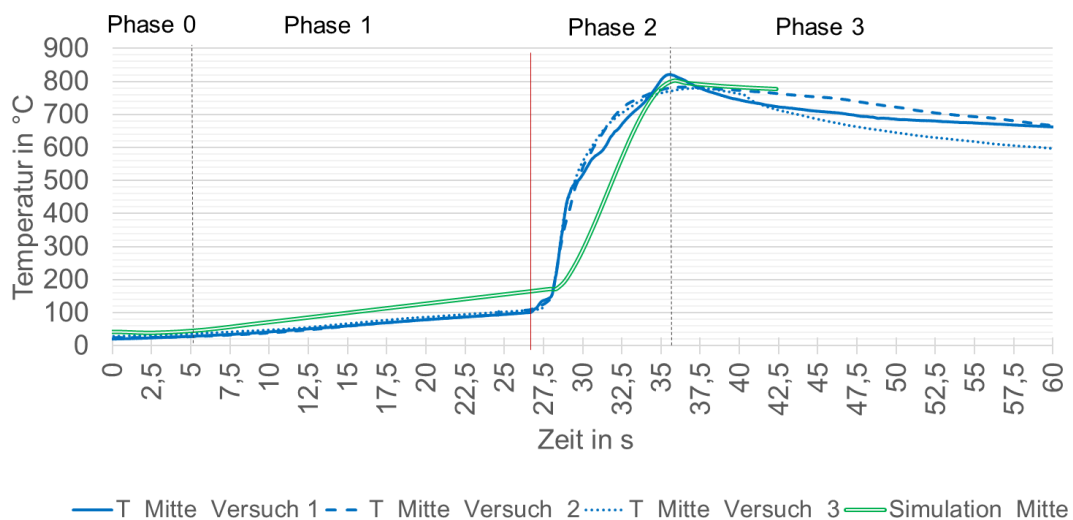


Abbildung 4.12: Validierung Simulationsmodell

Der lineare Temperaturanstieg in Phase 1 steigt bei der Simulation stärker an und geht bei $T = 30$ s bei der vorgegebenen Temperatur von 170 °C in Phase 2 über (Abbildung 4.12, Phase 2). Die Versuchsergebnisse zeigen einen flacheren Verlauf, wodurch sich eine Temperaturdifferenz von ca. 65 °C zum Zeitpunkt $T = 27$ s ergibt. Diese Differenz wird allerdings aufgrund des früheren Beginns der Phase 2 in den Versuchsergebnissen innerhalb von $1,5$ s ausgeglichen und die realen Werte übersteigen in Phase 2 die simulierten Werte. Der Wert und der Zeitpunkt der maximalen Temperatur unterscheidet sich durch eine Differenz von weniger als $0,5$ s und weniger als 10 °C. In der Ausgleichsphase 3 sinkt die reale gemessene Temperatur schneller ab, siehe $T = 35 - 60$ s. Das Simulationsergebnis stellen sowohl den zeitlichen Verlauf als auch die erreichten Temperaturen der Realversuche in guter Näherung dar, wodurch das Modell für weitere Simulationen verwendet werden kann.

4.3 Diskussion

Der thermische Verlauf aus den Versuchen zeigt einen schnellen Temperaturanstieg. In Abbildung 4.13 sind verschiedene Temperaturverläufe einzelner LIZ dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Erwärmung der LIZ bei der Verwendung von Heizdrähten oder Heizfolien deutlich langsamer abläuft.

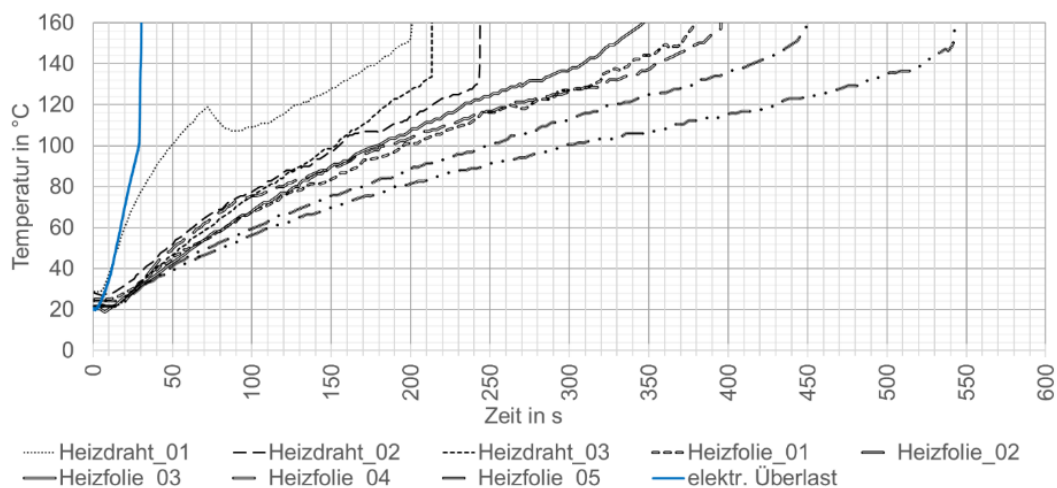


Abbildung 4.13: Temperaturverlauf Einzelzelle, Quelle der Kurven Heizdraht & Heizfolie nach [11, S. 208-209], Graphik zu elektr. Überlast aus eigener Messung Versuchsreihe 1

Dies ist maßgeblich mit der fehlenden, zusätzlichen Stromeinwirkung auf die Zelle zu begründen. Der schnellere Temperaturanstieg des Heizdrahts gegenüber der -folie lässt sich durch die höhere Wärmeleistung von 50 W gegenüber 30 bzw. 32 W erklären [11, S. 205]. Die Starttemperatur der Phase 2 ist bei der Heizfolie zw. 140 und 150 °C, bei dem Heizdraht 132 °C bzw. 151 °C und bei der elektrischen Überlast ca. 105 °C.

Der schnelle Reaktionsverlauf der Simulation bzw. kann als *Worst Case Szenario* aufgefasst werden. Somit wird für die weiterführenden Tests sowie die Validierung des Modells der kritischste Pfad des Zellversagens angenommen. Dies ist für die Betrachtung und Bewertung der Sicherheitsmaßnahmen bei fatalem Zellverhalten als zielführend zu betrachten.

Das Simulationsmodell bildet den charakteristischen Verlauf der thermisch durgehenden LIZ gut ab. Die simulierten Temperaturwerte liegen über den gesamten Zeitraum konstant um ca. 20 °C unter den Realwerten, was einer Abweichung von 2,5 % entspricht. Die Validierung der drei Messpunkte *Minuspol*, *Mitte* und *Pluspol* zeigt eine hohe Genauigkeit der axialen Temperaturverteilung, was das vereinfachte Simulationsmodell rechtfertigt. Die maximale Temperatur nach der explosionsartig freiwerdenden Energiemenge kann das Modell mit einer Genauigkeit von über 99 % nachbilden. Ebenfalls ist der zeitliche Verlauf des vorhergehenden, rapiden Temperaturanstieges in Phase 2 auf weniger als 1 s identisch.

Lediglich der absolute Temperaturverlauf in Phase 1 sowie die Aufheizrate in Phase 2 weichen von den gemessenen Werten ab. Phase 1 verläuft in den Messungen in zwei Abschnitten ab, wobei die zweite Phase ab $T = 27$ s einen deutlichen Temperaturanstieg aufzeigt. Dies lässt sich aufgrund verschiedener zellinterner Prozesse wie bspw. des Schmelzens des Separators oder die Zersetzung der Elektroden erklären, die eine eigenständige Reaktionscharakteristik im Vergleich zu der linearen Selbsterhitzungsphase haben. Das Simulationsmodell bildet die Phase 1 als linearen Verlauf ab. Aus diesem Grunde ist der Verlauf als Mittelwert über die beiden Abschnitte zu verstehen. Mit einer Abweichung von lediglich 3,9 °C zum Beginn der Phase 2 ist das absolute Ergebnis als gut zu bewerten. Weitere Abweichungen bzw. un stetige Verlaufsabschnitte lassen sich von regulären Abweichungen der Testbedingungen (Zellbeschaffenheit, erzwungener Stromfluss durch die Zelle in Phase 1) erklären. Das thermische Durchgehen einer LIZ als stark instationärer Prozess hängt von äußeren und zellinternen Bedingungen ab. Da sich selbst die realen Versuche untereinander teilweise deutlich unterscheiden, wurde von einer weiteren Modellanpassung abgesehen und der kritische Pfad mit der schnellsten Aufheizrate sowie höchsten Endtemperatur für die weiteren Analysen verwendet.

5 Zellverbundverhalten bei individuellem Zellversagen

Ausgehend von den Einzelzellversuchen wird in diesem Kapitel der Zusammenschluss von LIZ untersucht. In einem ersten Schritt wird hierzu das Gefährdungspotenzial in Form der thermischen Auswirkung in radialer Richtung analysiert. In Experimenten zur Wärmeverteilung um eine durchgehende Zelle wird die Temperatur in Abständen zwischen 0 und 6 mm gemessen. Diese Ergebnisse dienen für die Validierung eines Simulationsmodells, das zur Bestimmung des thermisch unkritischen Zellabstandes herangezogen werden kann. Anschließend wird in 7-Zellverbänden die Auswirkung einer durchgehenden Zelle auf umliegende LIZ in den Abständen 0, 2 und 4 mm untersucht. Die untersuchten Zellabstände decken hierbei den üblichen Bereich von aktuellen Energiespeicherkonstruktionen ab.

Tabelle 5.1: Versuchsübersicht Kapitel 5

	LIZ	Thermisches Verhalten LIZ	
<i>Detail</i>	LIZ in Kunststoffblock Realversuche + Simulation 3 identische Versuche	TD LIZ in Modul Simulation	TD LIZ in 7-Zellverbund Realversuche 6 Versuche bei 0, 2, 4 mm Zellabstand (je 2 Versuche)
<i>Quelle</i>	El. Überlast	-	El. Überlast
<i>Bereich</i>	20 – 300 A bei 30 – 120 V	-	60 A bei 100 – 350 V
<i>Fokus</i>	Radiale Wärmeverteilung um LIZ	Einfluss Material & Wandstärke	Einfluss Zellabstand
<i>Ref</i>	Kapitel 5.1	Kapitel 5.2.2	Kapitel 5.2.4

5.1 Einfluss einer Zelle auf umliegende Zellen

Das folgende Kapitel untersucht die Temperaturen einer thermisch durchgehenden Zelle in Abhängigkeit des radialen Abstands. In mehreren Testreihen wird das thermische Verhalten aufgezeichnet und für den Abgleich mit dem Simulationsmodell aufbereitet.

5.1.1 Ziele

Der thermische Einfluss eines Zellversagens auf umliegende Zellen aufgrund eines hohen, thermischen Eintrages durch eine externe Wärmequelle kann zu einer Gefährdung für den gesamten Zellverbund führen. Hierbei sind neben der thermischen Belastungsdauer auch der Temperaturverlauf sowie die entstehenden Maximaltemperaturen von Bedeutung. Ziel ist es, eine Einschätzung über notwendige Zellabstände geben zu können, die keine kritische Temperaturentwicklung an umliegenden Zellen verursacht. Hierzu wird die thermische Erwärmung in radialer Richtung untersucht und ein Simulationsmodell validiert. Die Versuche werden in einer Kunststoffvollummantelung durchgeführt, um die Wärmeleitfähigkeit in einem gängigen Werkstoff für Zellhalterungen durchzuführen und die radiale Temperaturverteilung exakt bestimmen zu können.

5.1.2 Versuchsaufbau und Methodik

In drei Versuchsreihen werden einzelne LIZ in einen Kunststoffblock eingesetzt und zum thermischen Durchgehen gebracht. Durch die Verwendung eines Vollmaterials um die LIZ kann die radiale Wärmeverteilung exakt bestimmt und die Ergebnisse für die Simulation als

Validierung dienen. Zudem stellt Kunststoff den meist verwendeten Werkstoff bei Zellhaltungen dar, wodurch auch der Einfluss von Feuer und Schmelzen auf die Verteilung untersucht werden kann.

Hierbei ist die Bohrung für die LIZ passgenau ausgeführt, damit die Zellenhülle in engem Kontakt mit der Bohrungsinnenseite steht. Die Bohrungen im Material wurden in sieben verschiedenen Abständen zwischen 0 mm und 6 mm gesetzt, um Temperatursensoren in der definierten Höhe von 30 mm einzulassen. Zusätzlich werden die Temperaturen am Plus- und Minuspol gemessen (Abbildung 5.1).

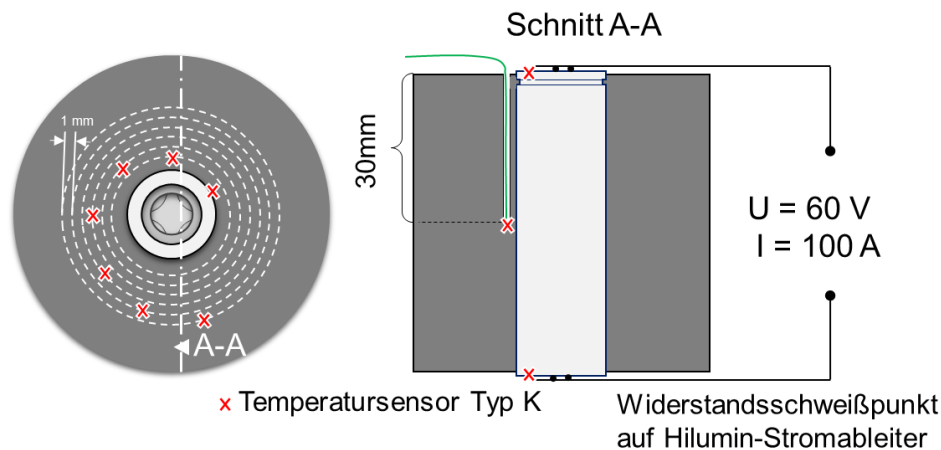


Abbildung 5.1: Versuchsaufbau zur Bestimmung der radialen Temperaturverteilung

Die LIZ wurde über Widerstandsschweißpunkte mit Hilumin-Ableiterfahnen für den Anschluss an die Last präpariert. Für das thermische Durchgehen wird wie bereits in Kapitel 4.2.3 beschrieben an der LIZ ein erzwungener Stromfluss von $I = 100 \text{ A}$ bei $U = 60 \text{ V}$ durch die Zelle realisiert, der die zellinternen Sicherheitsmechanismen überbrückt und das Versagen provoziert. Sobald die LIZ in den TD geht, wurde die Belastung abgestellt. Die Temperaturmessung erfolgte durch Ni-Cr-Ni Thermoelemente, die über eine Genauigkeit von $1,5 \text{ °C} \pm 0,25 \%$ und eine Reaktionszeit von $0,1 \text{ s}$ besitzen. Die Temperaturwerte wurden mit einer Frequenz von 10 Hz aufgezeichnet. Die Strom- und Spannungswerte wurden bei den Validierungsversuchen mit den gleichen Gerätschaften aus Kapitel 4.2.3 durchgeführt.

5.1.3 Ergebnisse

In fünf Versuchen wurden die LIZ mit verschiedenen Strom- und Spannungswerten beaufschlagt. Aufgrund abgerissener Stromabnehmer, hervorgerufen durch eine fehlerhafte Schweißverbindung an dem Minuspol, lieferten lediglich drei Versuche Daten. Das Ergebnis des ersten Versuchs zeigt folgende Temperaturen (Abbildung 5.2).

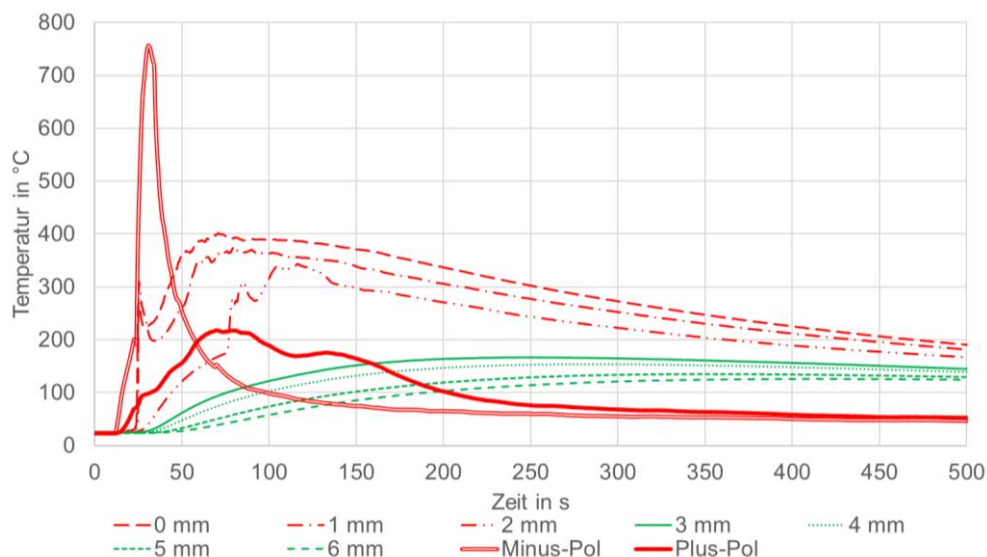


Abbildung 5.2: Versuch 1 zur radialen Temperaturverteilung (Belastung $I = 100 \text{ A}$, $U = 60 \text{ V}$)

Das erzwungene thermische Durchgehen der Zellen erzeugt insbesondere am Plus- und Minuspol hohe Temperaturen, ausgelöst durch die Joulesche Erwärmung in der Kontaktierung, den ausströmenden heißen Gasen sowie Feuer durch sich entzündende Gase. Bei Betrachtung der entstehenden Temperaturen in radialer Richtung ist zu erkennen, dass ab einem radialen Abstand von 3 mm die Erwärmung gemäßigt verläuft. In den Abständen 0 bis 2 mm steigt die Temperatur innerhalb weniger Sekunden auf über 200 °C für mehrere hundert Sekunden an. Ab 3 mm Abstand zu der heißen Zelle wird eine deutlich geringere Temperatur gemessen, die nach ca. 200 s einen Maximalwert von 180 °C erreicht und flach ausläuft. Mit jedem weiteren Millimeter Abstand sinkt die Erwärmung um jeweils ca. 20 °C. In den beiden weiteren Versuchen zeigt sich ein ähnliches Verhalten (Abbildung 5.3). Die Belastung wurde auf 100 A bei 60 V Spannung festgesetzt.

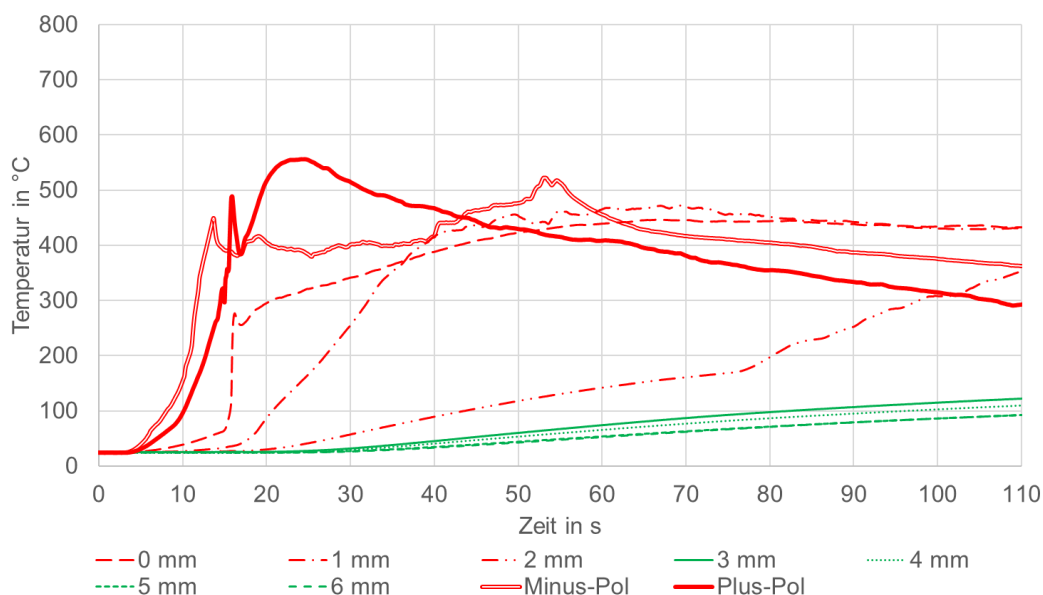


Abbildung 5.3: Versuch 2 zur radialen Temperaturverteilung (Belastung $I = 100 \text{ A}$, $U = 60 \text{ V}$)

Die sprunghaften Temperaturverläufe an den Kontaktpolen entstehen durch den Kontakt mit Flammen aufgrund sich entzündender Elektrolytgase. Die Temperatursensoren im Abstand 0 mm und 1 mm zeigen eine deutlich höhere Temperatur, die innerhalb weniger Se-

kunden erreicht wird. Im Abstand von 2 mm lässt sich innerhalb 80 Sekunden keine Temperatur über 180 °C messen, danach jedoch steigt die Temperatur innerhalb von 40 s auf über 380 °C. Die Temperatursensoren im Abstand von 3 mm aufwärts zeigen wiederum einen moderaten Temperaturanstieg mit einer Maximaltemperatur von weniger als 150 °C innerhalb der ersten 140 Sekunden und bleiben auch über einen längeren Betrachtungszeitraum unter 170 °C.

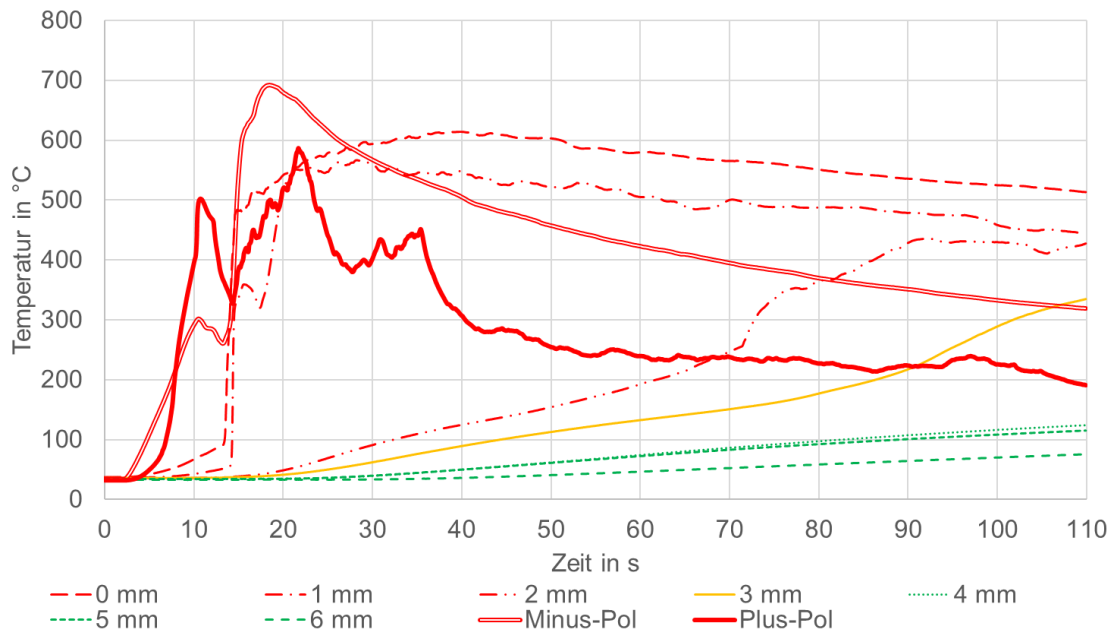


Abbildung 5.4: Versuch 3 zur radialen Temperaturverteilung (Belastung $I = 100 \text{ A}$, $U = 60 \text{ V}$)

Im dritten Versuch zeigen die Temperaturen an Plus- und Minuspol sowie im Abstand von 0, 1 und 2 mm ähnliche Temperaturentwicklungen wie in den Versuchen 1 und 2. Zudem misst der Temperatursensor im Abstand 3 mm eine höhere Temperatur auf – nach ca. 90 s ist hier eine Überschreitung der 200 °C zu messen und steigt auch über 300 °C nach weiteren 10 s. Erst ab 4 mm Abstand sind deutlich geringe Temperaturen zu messen.

5.1.4 Aufbau Simulationsmodell

Für das Simulationsmodell wurde das Zellmodell aus Kapitel 4.1 verwendet. Ein entsprechender Vollmaterialkörper wurde um die Zelle definiert und mit den Materialwerten von PVC bedatet. Durch die Definition von acht Messpunkten innerhalb des Modells konnte die Temperatur in den entsprechenden, radialen Abständen aufgenommen werden.

Im Rahmen der Simulation wurde hierzu das thermische Verhalten der Einzelzelle aus Kapitel 4.2.6 als Randbedingung auf die Zelle aufgebracht. Dies umfasst die bereits beschriebenen 4 Phasen

- „0“ normaler Betrieb, in Abbildung 5.5 zur Übersicht verkürzt dargestellt
- „1“ lineares Aufheizen, $T_{LIZ,Wand}$ auf 170 °C erhöhen, Temperaturvorgabe
- „2“ thermisches Durchgehen, parabolische Freisetzung von $E = 19 \text{ kJ}$
- „3“ Ausgleichsphase, Beobachtung über längeren Zeitraum.

Das Simulationsergebnis ist in Abbildung 5.5 abgebildet.

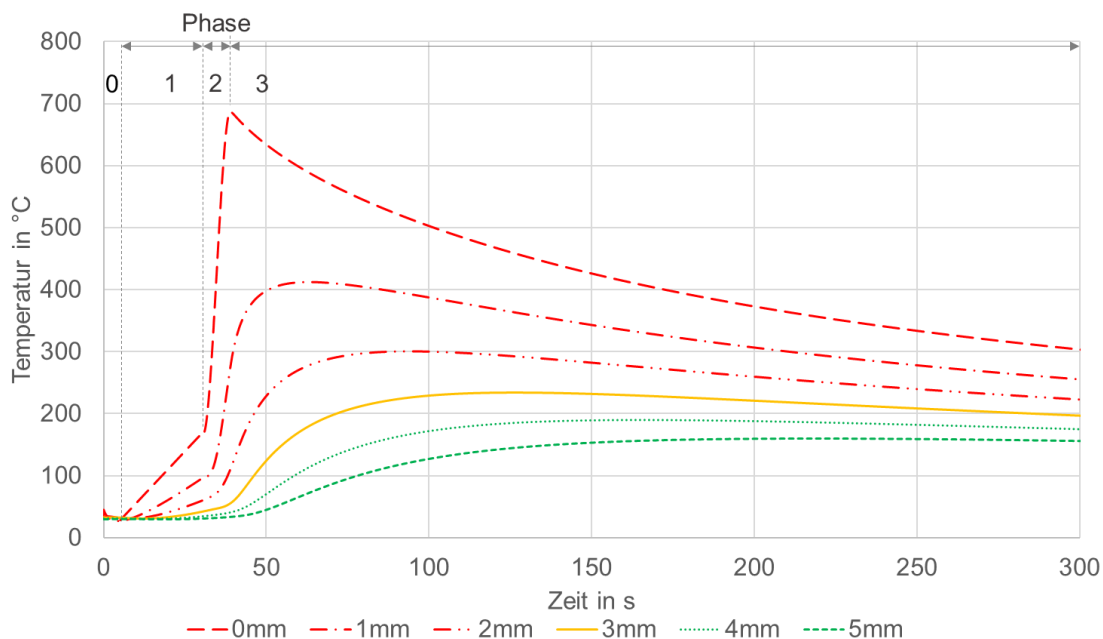


Abbildung 5.5: Simulation radiale Temperaturverteilung

Durch die aufgeprägten Lasten der einzelnen Phasen zeigt die LIZ ein thermisch durchgehendes Verhalten. Die Temperaturen des Plus- und Minuspols wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In den Abständen 0 mm bis 2 mm zeigen sich hohe Temperaturanstiege in wenigen Sekunden auf über 300 °C. Der Messpunkt im Abstand 3 mm hingegen zeigt eine erhöhte Temperatur von über 200 °C, die über einen längeren Zeitraum anliegt. Erst ab einem Messabstand von 4 mm wird eine Maximaltemperatur von unter 200 °C gemessen.

5.1.5 Validierung Simulationsmodell und Diskussion

In der Gegenüberstellung der simulierten Ergebnisse zu den realen Messwerten aus Abbildung 5.2 und Abbildung 5.5 zeigt sich generell eine gute Übereinstimmung. Der sprunghafte Anstieg aller Temperaturen verläuft ähnlich schnell. Allerdings zeigen die Temperaturen im Abstand von 0 mm bei der Simulation mit $T = 690 \text{ °C}$ einen höheren Wert als bei den realen Messungen, der zwischen 400 °C und 610 °C schwankt. Mit steigendem Radius allerdings wird die Abweichung zwischen Simulation und Realversuch geringer; Bei den Abständen ab 4 mm zeigen die Simulationsergebnisse einen ähnlich niedrigen Wert von unter 200 °C an, wie sie auch in allen drei Versuchen gemessen wurden. Bei dem Abstand von 3 mm steigt die Temperatur in der Simulation über 200 °C. Dies wird in zwei der drei Versuche nicht erreicht. Wie auch in den Realversuchen zeigen die Temperatursimulationen in den Abständen 2 mm und 1 mm Werte von über 300 °C. Abbildung 5.6 stellt das erste Simulationsergebnis in den Abständen 1 mm, 2 mm und 3 mm gegenüber.

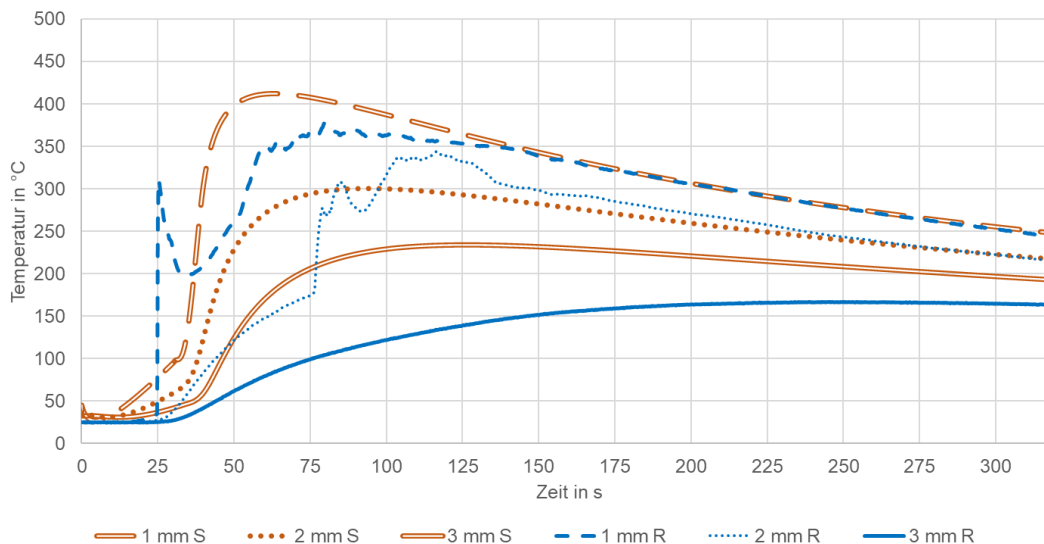


Abbildung 5.6: Validierung Simulationsmodellerngebnisse (S) mit realen Messungen (R)

Die Ergebnisse zeigen, dass das Simulationsergebnis den Verlauf gut abbildet. Bei einem bestimmten radialen Abstand ist in der Simulation der Temperaturverlauf zeitlich vorgezogen. Die generell höheren Temperaturen in der Simulation ermöglichen somit eine konservative Abschätzung für Untersuchungen von Zellverbänden. Bei dem gewählten PE-Kunststoff steigt ab einer Distanz von 3 mm die Temperaturen nicht über 250 °C und die Wahrscheinlichkeit einer Propagation wird signifikant reduziert. Für die Ausgestaltung von Zellhalterungen ist zur Vermeidung einer thermisch induzierten Propagation über Konduktion ein Abstand von mindestens 3 mm zu wählen. Die Ergebnisse an der Einzelzelle werden im nachfolgenden Kapitel in einer Modulsimulation validiert.

5.2 Untersuchung des Zellabstandes in Zellverbänden

5.2.1 Ziele

Aus den Ergebnissen in Kapitel 5.1 an einzelnen Zellen ist erkennbar, dass der Wärmeeintrag eines heißen Körpers auf umliegende Objekte mit zunehmendem Abstand abnimmt. Die Erkenntnisse aus 5.1 weisen darauf hin, dass ein Abstand von 2 mm aufgrund von Temperaturen über 300 °C als potentiell kritisch, ein Abstand von 4 mm als sicher zu bewerten ist. Dieses Kapitel hat zum Ziel, den sicheren Abstand von LIZ in realen Versuchen zu bestimmen.

In einigen Untersuchungen wird die Position in einer Ecke als der sicherheitskritischste Fall angenommen [11, S. 240-242]. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit, Wärme über Radiation oder Wärmeleitung an eine Vielzahl von Zellen abzugeben, wird die Wärmedissipation als geringer eingestuft [11, S. 250]. Eine andere Variante ist eine zentrale, modullinnere Positionierung bei 100 % SOC als die zu untersuchende Variante [12, S. 11-12].

In der vorliegenden Arbeit wird eine zentrale Positionierung verwendet. Die Verwendung einer Ummantelung um den Zellblock berücksichtigt den Aspekt einer unterdrückten Wärmedissipation, wie es in größeren Energiespeichern aufgrund der höheren Zellanzahl gegeben ist. Hierzu wird in einem ersten Schritt mittels Simulationsmodell, basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 und 5.2, der Einfluss auf umliegende Zellen bei einer vollständigen Zellummantelung untersucht, wobei Zellabstände und Haltestrukturmateriale variieren. Als Material wird einerseits ein thermisch isolierendes Material (Kunststoff) und ein-

thermisch gut leitendes Material (Aluminium) verwendet. Die Variation dient zur Überprüfung, ob eine schnelle Wärmeabfuhr für die Sicherheit des Gesamtmoduls zweckdienlich oder schädlich ist.

5.2.2 Aufbau Modulsimulationsmodell

Um ein Simulationsmodell für Propagationsuntersuchungen aufstellen zu können, ist ein akkurates Einzelzellmodell notwendig, das mit den umliegenden Zellen unter Verwendung der Wärmetransfergesetze interagiert [94, S. 75]. Für das Modul wurde das validierte Zellmodell aus Kapitel 4.1 verwendet. Die LIZ werden in eine vollständig umschließende Halterung gebettet. Die Materialstärke beträgt 1 bzw. 2 mm. Die Zellen werden über ein elektrisch und thermisch leitfähiges Material auf Aluminiumkernleiterplatten kontaktiert. Der Modulaufbau ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

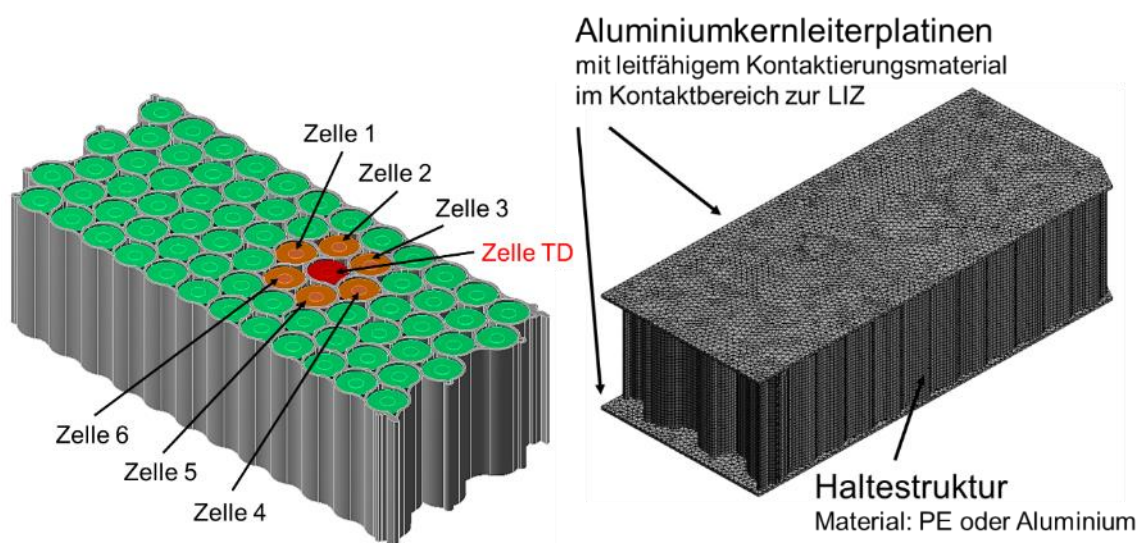


Abbildung 5.7: Simulationsmodell

Das Modell ermöglicht die Untersuchung des thermischen Eintrags auf die nächsten umliegenden Zellen durch die radiale Wärmeleitung sowie die Zellkontaktierung. Die Aluminiumoberfläche wird mit der Konvektionsbedingung von $50 \frac{W}{m^2K}$, die Zellhalterung mit der Konvektionsrandbedingung von $8,5 \frac{W}{m^2K}$ bedatet.

Mit steigender Temperatur der zentralen Zelle erwärmen sich die umliegenden Zellen und können aufgrund ihrer Wärmekapazität die Wärme aufnehmen. Da auch die umliegenden LIZ ab einer Temperaturgrenze von ca. 80 °C eine Eigenerwärmung zeigen, wurde in dem Simulationsmodell die spezifische Wärmekapazität von dem Ausgangswert $800 \frac{J}{kg K}$ bis 80 °C linear auf ca. $0,1 \frac{J}{kg K}$ bei 125 °C reduziert. Diese Methode ermöglicht somit eine Nachbildung der Selbsterwärmung der umliegenden Zellen.

Im Rahmen der Simulation wurde hierzu das thermische Verhalten der Einzelzelle aus Kapitel 4.1 als Randbedingung auf die Zelle aufgebracht und die thermische Erwärmung der umliegenden Zellen ausgewertet. Dies umfasst die bereits beschriebenen Phasen 0 (normaler Betrieb aller Zellen), Phase 1 (lineares Aufheizen der mittigen Zelle) Phase 2 (thermisches Durchgehen der mittigen Zelle) und Phase 3 (Ausgleichsprozesse), in der die Temperaturentwicklung in dem Vollmaterial über eine längere Zeit beobachtet wurde.

5.2.3 Ergebnisse Modulsimulation

Das Ergebnis der unterschiedlichen Zellabstände und die Haltestrukturmaterialeien, die die Zellen vollständig ummanteln, ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

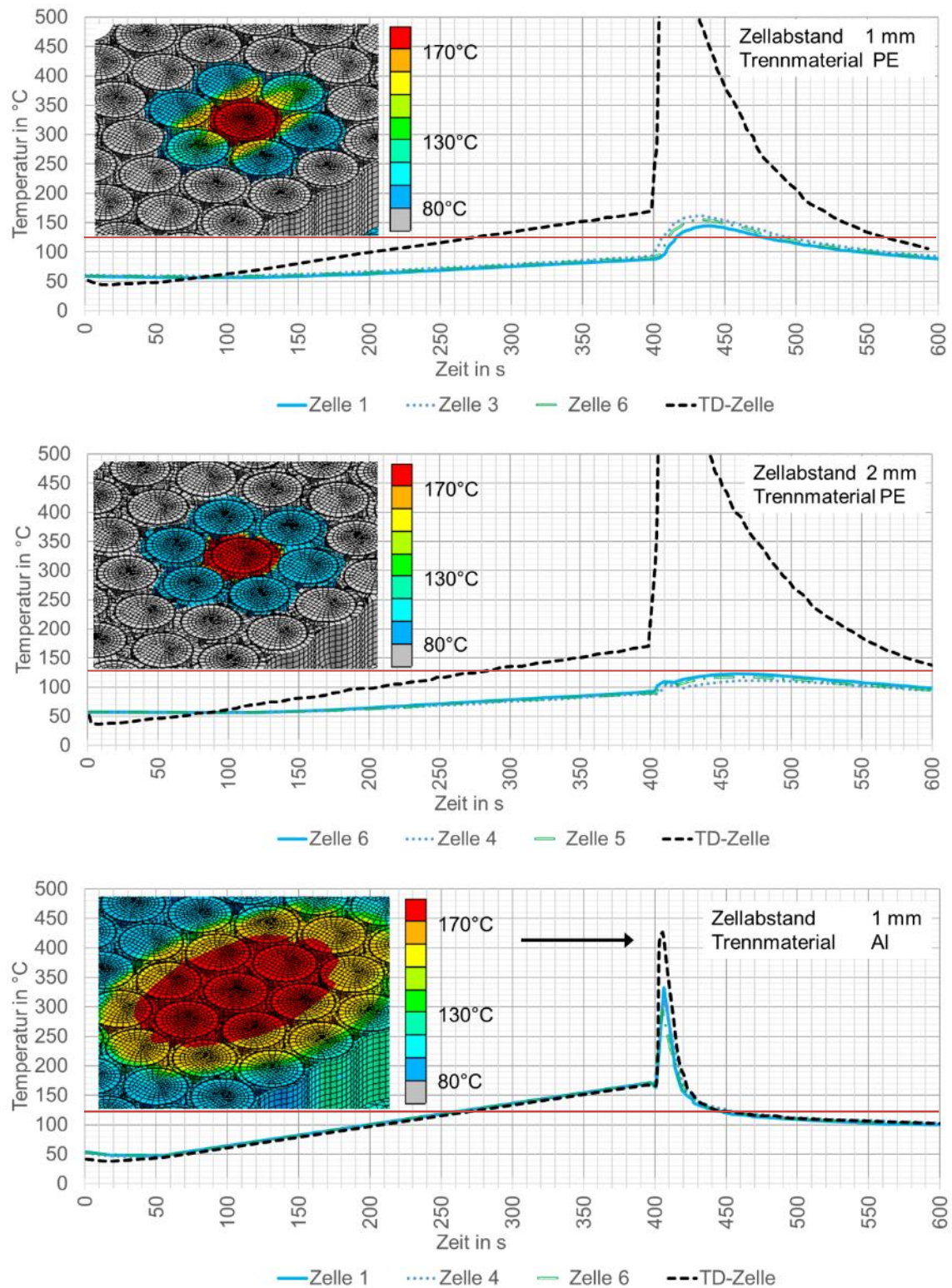


Abbildung 5.8: Ergebnisse Modulsimulation

Die zentrale Zelle geht nach Simulationsvorgabe in das thermische Durchgehen und erreicht Temperaturen von 734 °C nach 408 s. Bei dem Zellabstand von 1 mm in der Kunststoffhalterung steigen die Temperaturen der umliegenden Zellen auf ca. 161 °C, 24 s nach

der Spitzentemperatur der zentralen LIZ. Die Überschreitung von $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$ wird über einen Zeitraum von 80 s aufrechterhalten. Durch die Erhöhung des Zellabstandes auf 2 mm nimmt die Maximaltemperatur der umliegenden Zellen auf $121 \text{ }^\circ\text{C}$ ab und wird erst 54 s später zum Zeitpunkt 462 s erreicht. Die Maximaltemperaturen treten bei allen Simulationen stets im Bereich zwischen der Zellmitte und dem Minuspol auf.

Mit Aluminium als Zellhalterungsmaterial ist ein deutlicher Temperaturanstieg der umliegenden Zellen zu erkennen. Die hohe thermische Leitfähigkeit führt zu einer Erwärmung aller umliegenden Zellen auf über $250 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Maximaltemperatur von $393 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Temperaturanstieg verläuft in ähnlicher Geschwindigkeit zu der thermisch durchgehenden Zelle und wird lediglich 0,5 s nach der Maximaltemperatur der zentralen LIZ aufgezeichnet. Durch die hohe, thermische Leitfähigkeit des Aluminiums überträgt sich die Wärme auf eine große Anzahl von umliegenden Zellen. Die Zellhalterung aus 2 mm Kunststoff hingegen schützt die umliegenden Zellen deutlich. Die Betrachtung der heißesten, umliegenden Zelle in ihrem thermischen Verlauf ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

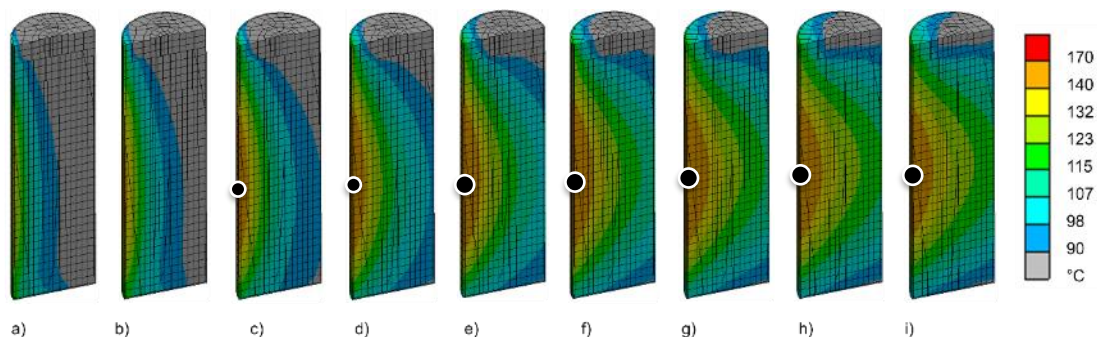


Abbildung 5.9: Zeitlicher und örtlicher Temperaturverlauf LIZ beginnend bei $t=408,5 \text{ s}$ (a) in 5 s-Schritten. Haltematerial PA, Materialstärke 1 mm, T_{\max} (schwarzer Punkt) $140 \text{ }^\circ\text{C} < x < 170 \text{ }^\circ\text{C}$

Nach Beginn des thermischen Durchgehens wird die Wärme über die Strukturwand in die Nachbarzelle übertragen. Wie in Abbildung 5.9 zu sehen ist, wird die Wärme vermehrt im unteren LIZ-Bereich sowie den Minuspol übertragen. Mit fortschreitender Simulationszeit steigt der radiale Wärmeeintrag weiter an und erwärmt die LIZ im mittleren Bereich auf über $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Da die Schmelztemperatur des Separators bei ca. $130 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt [37, S. 3636-3637], kann hier ein interner Kurzschluss und ein gleichzeitiges Übergreifen des thermischen Durchgehens auf den gesamten Verbund nicht ausgeschlossen werden. Ein Aufbau mit Wandstärken von 1 bzw. 2 mm aus Aluminium bzw. Kunststoff können folglich eine Zellpropagation nicht sicher verhindern.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Einzelzellversuche (Kapitel 5.1) steigen die Temperaturen im Abstand von 2 mm nicht auf Werte über $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung kann die höhere Wärmekapazität der umliegenden Zellen sowie deren mindestens fünffach höheren, thermische Leitfähigkeit ($0,25 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$ gegenüber $1,5 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$ in x-/y-Richtung) bzw. $28 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$ in z-Richtung der LIZ (Anhang F)) sein. Die Simulationsergebnisse des Batteriemoduls zeigen, dass ein Zellabstand von 2 mm bei einer Kunststoffvollummantelung zur Erhöhung der Sicherheit beitragen kann.

Haltestrukturmateriale mit guter thermischer Leitfähigkeit hingegen können eine kritische Erwärmung der umliegenden Zellen nicht verhindern und tragen somit nicht zu einer erhöhten Sicherheit bei.

Aus diesem Grunde wird in den nachfolgenden Untersuchungen der Fokus auf Trennmaterialien mit niedriger Wärmeleitfähigkeit gelegt. Die Zellseparation wird in den folgenden Untersuchungen durch Luft realisiert, welches aufgrund von Kosten und Gewicht in aktuellen Energiespeicherkonstruktionen häufig verwendet und bezüglich des niedrigen thermischen Leitwerts von $0,026 \frac{W}{m K}$ geeignet ist. Die Halterung der Zellen an der Ober- und Unterseite wird aus Kunststoff ausgeführt. Mit der Modulkonstruktion in Kapitel 5.2.4 kann der Unterschied zu der Temperaturverteilung in Vollmaterial sowie der Einfluss von den ausströmenden Gasen und Flammen untersucht werden.

5.2.4 Realversuchsaufbau und Methodik

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.10 dargestellt. In einem kreisförmigen Zellverbund aus sieben Zellen wird die mittige Zelle zum thermischen Versagen gebracht. Von den umliegenden Zellen werden die Spannungen gemessen und ausgewählte Oberflächentemperaturen mit acht Temperatursensoren (Ni-Cr-Ni Thermoelemente, Genauigkeit von $1,5 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,25 \%$, Reaktionszeit = 0,1 s) nach Abbildung 5.10 aufgezeichnet.

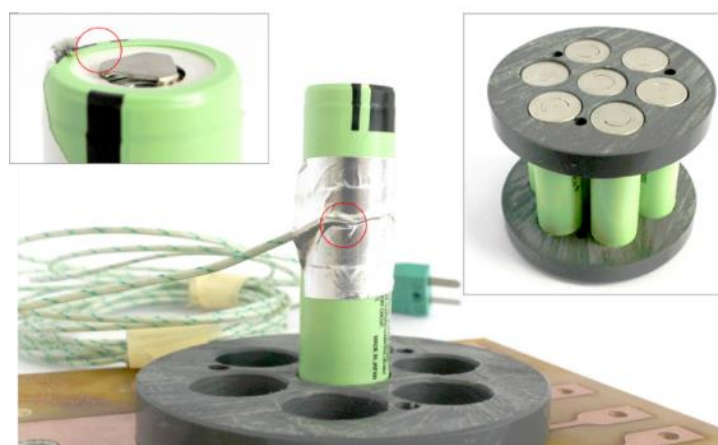
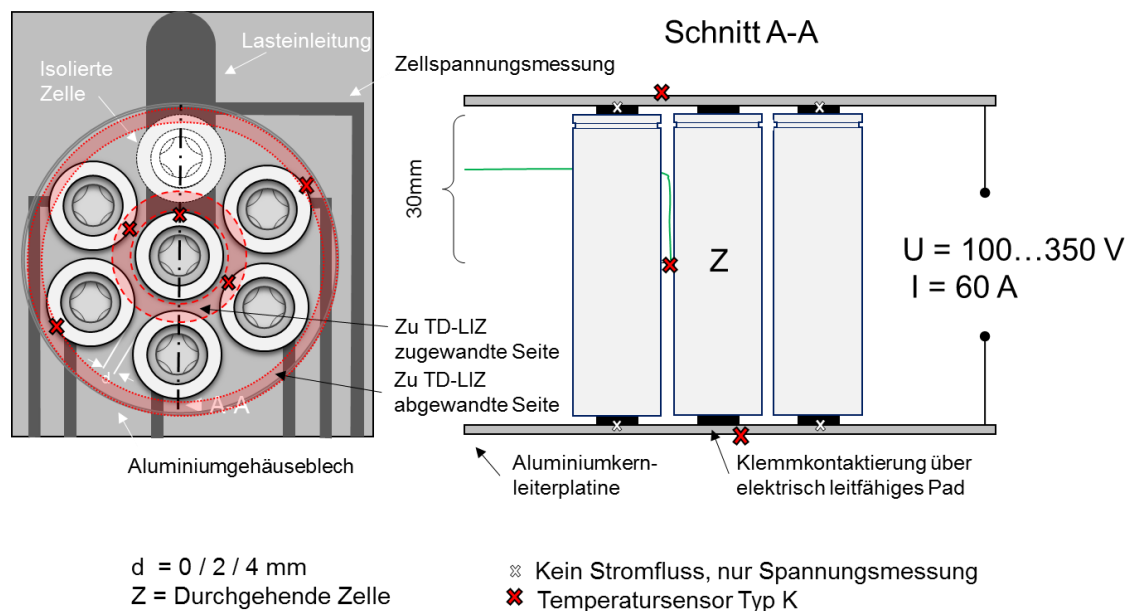


Abbildung 5.10: Aufbau Zellverbund schematisch (oben) und Testaufbau (unten)

Die Zellen sitzen zur Fixierung am Kopf- und Fußteil in einer Kunststoffhaltestruktur (Höhe 10 mm) mit definierten Abständen 0, 2 oder 4 mm. Für die Kontaktierung wurden die Zellen kraftschlüssig an zwei Leiterplatten über ein elektrisch und thermisch leitfähiges Material angebunden. Die einzelnen Zellen sind elektrisch voneinander getrennt, um etwaige

elektrische Wechselwirkungen auszuschließen. Um den Zellverbund ist ein Metallstreifen angebracht, der die Verteilung des Gases erschweren und die Wärme innerhalb des Zellverbundes halten soll. Der Metallstreifen ist mit Löchern versehen, um die Gasentweichung in radialer Richtung zu ermöglichen. Die Fläche der Löcher entspricht näherungsweise der Fläche zwischen den sechs Zellen beim untersuchten Abstand

- 0 mm Zellabstand >>> keine Löcher
- 2 mm Zellabstand >>> 12 Löcher (\varnothing 4,5 mm) = 763 mm²
- 4 mm Zellabstand >>> 24 Löcher (\varnothing 4,5 mm) = 1526 mm²

Die definierten Ausgasöffnungen bilden den Widerstand für die Gase innerhalb eines größeren Moduls ab. Somit können die Ergebnisse der 7-Zell-Testmodule Ausschluss über das Verhalten in Gesamtmodulen geben.

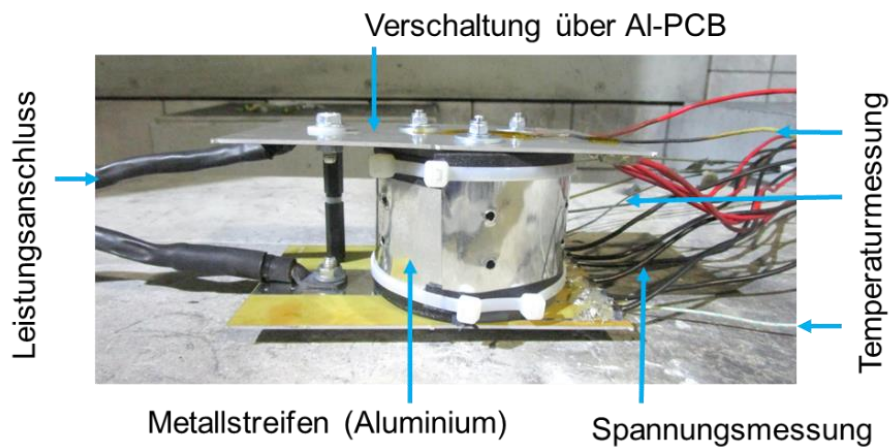


Abbildung 5.11: Prüflingsaufbau

In drei Versuchsreihen mit jeweils zwei identischen Prüfaufbauten wurden die Zellabstände 0, 2 und 4 mm untersucht. Als Ursache des thermischen Durchgehens wurde die elektrische Überlast ausgewählt (Abbildung 5.11). Mittels Stromquelle wird der Zelle ein Strom aufgezwungen, bis die Belastung zu Rauch- oder Feuerentwicklung führt. Somit konnte in den Testreihen sichergestellt werden, dass lediglich das thermische Verhalten beim Zeldurchgehen aufgezeichnet wurde. Die Strom- und Spannungsbelastung wurde auf 60 V und 100 A gelegt und schrittweise in 50 V-Stufen erhöht, sofern ein thermisches Durchgehen der Zelle nach dem Öffnen des CID nicht erfolgte.

Tabelle 5.2: Modultests Eigenschaften

Prüfling	Panasonic NCR18650PF
Ladezustand	U = 4,18 V \pm 0,02 V, SOC ~ 97 %
Zellabstand	0 mm, 2 mm und 4 mm
Datenaufzeichnung	BaSyTec
Belastung	100 A bei 60 V, danach in 50 V Schritten alle 30 s bis zum thermisches Durchgehen
Messdaten	Temperatur, Strom, Spannung
Messreihen	3 x 2 Testmodule

5.2.5 Ergebnisse

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Modultests in Abhängigkeit der Zellabstände vorgestellt.

5.2.5.1 Zellabstand 0 mm

Die Testmodule mit dem Zellabstand von 0 mm zeigten bei der Ausgangsbelastung von 100 A bei 60 V ein thermisches Durchgehen der zentralen Zelle. Abbildung 5.12 zeigt die Temperatur- und Einzelspannungsverläufe der beiden Versuchsreihen.

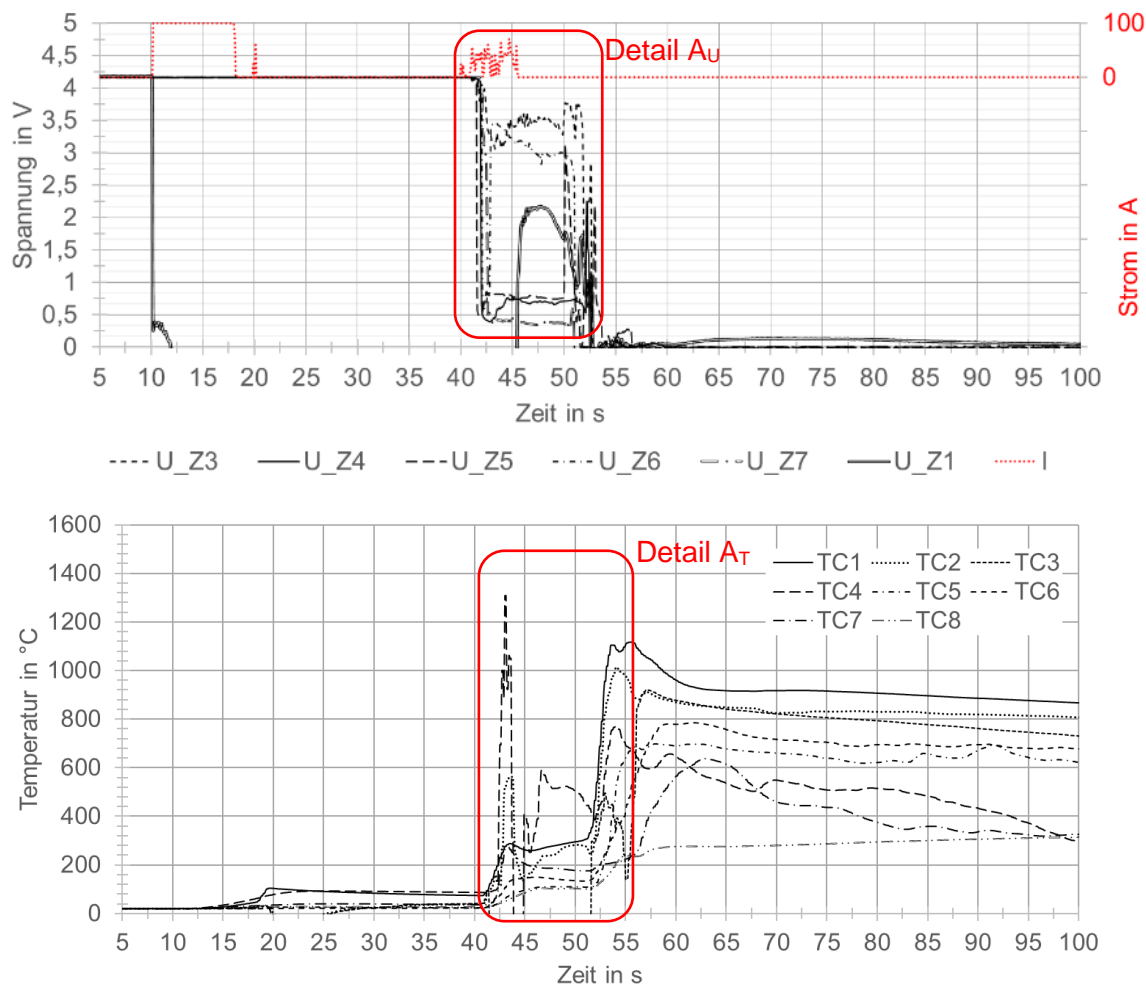


Abbildung 5.12: Modul 1, Zellabstand 0 mm, 100A & 60 V Belastung. Spannungsverlauf (oben) und Temperaturverlauf (unten) | TC1 = Zentrale Zelle (TD-LIZ), TC2, TC3 = Zu TD-LIZ zugewandte Seite, TC4 = Aluminiumblech Innenseite TC5, TC6 = Zu TD-LIZ abgewandte Seite, TC7 = Al-PCB Pluspol, TC8 = Al-PCB Minuspol

Bei $t=42,5$ s geht die zentrale LIZ thermisch durch. Die Temperatur an der Zelloberfläche (TC4) steigt auf über 1300 °C. Nach einer zeitlichen Verzögerung von 8,9 Sekunden entsteht ein Übergreifen des thermischen Durchgehens auf die umliegenden Zellen. In mehreren Sekunden Abstand zeigen mehrere Sensoren Werte über 700 °C an.

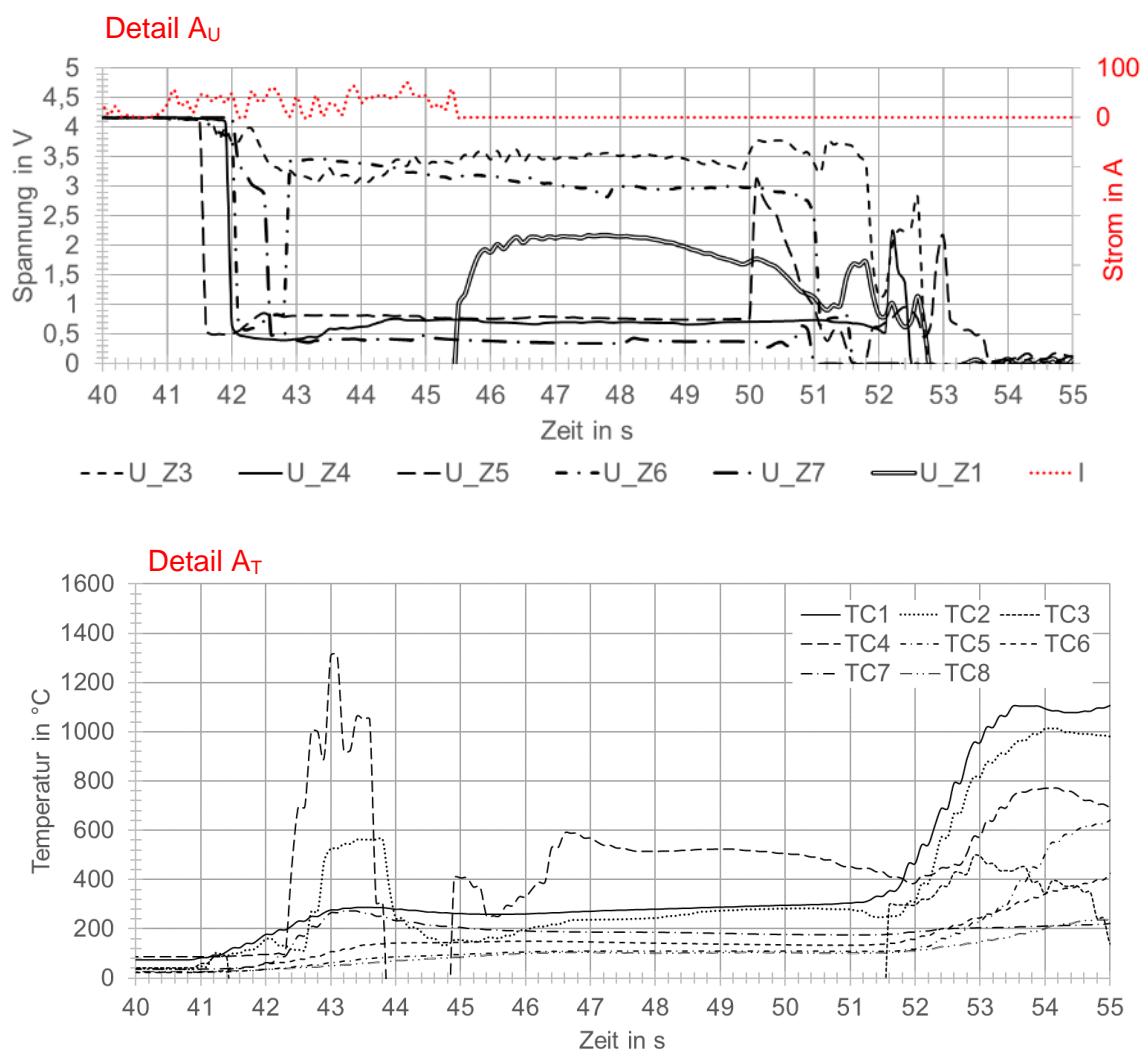


Abbildung 5.13: Modul 1, Zellabstand 0 mm, 100A & 60 V Belastung. Spannungsverlauf (oben) und Temperaturverlauf (unten) Detailansicht A | TC1 = Zentrale Zelle (TD-LIZ), TC2, TC3 = Zu TD-LIZ zugewandte Seite, TC4 = Aluminiumblech Innenseite TC5, TC6 = Zu TD-LIZ abgewandte Seite, TC7 = Al-PCB Pluspol, TC8 = Al-PCB Minuspol

Bevor die zentrale LIZ in den TD übergeht, sinken die Einzelzellspannungen U4, U5 und U6 auf einen Wert zwischen 0,5 und 1,0 V ab, was auf einen Kurzschluss dieser LIZ schließen lässt. Die gemessene Temperatur TC1 und TC2 steigen daraufhin auf über 200 °C an und verbleiben hier, bis das thermische Durchgehen aller Zellen bei $t=51,4$ s stattfindet. Die restlichen Teilspannungen sinken ebenfalls auf diesen Wert ab. Die Ton- und Videoaufzeichnungen zeigen eine eindeutige Propagation der Zellen.

Das zweite Modul mit 0 mm Zellabstand zeigt kein Übergreifen der Propagation auf umliegende LIZ, was sich sowohl an dem flachen Temperaturverlauf der Sensoren und den Videoaufzeichnungen bestätigen lässt. Als mögliche Erklärung kann ein fehlender, direkter Kontakt der umliegenden Zellen mit Flammen oder heißen Gasen genannt werden. Die Temperatur der zentralen Zelle steigt auf ca. 900 °C, die Sensoren an den umliegenden Zellen zeichnen Temperaturen bis 450 °C auf. Sechs der acht verbauten Sensoren messen eine Temperatur von weniger als 300 °C im Modulverbund. Die graphische Darstellung des Temperatur- und Spannungsverlaufs kann dem Anhang D entnommen werden.

Vor dem thermischen Durchgehen bei $t = 20,7$ s ist kein Spannungsabfall der umliegenden Zellen zu detektieren. Erst 26 Sekunden nach dem TD beginnen einzelne Zellspannungen auf 0 V abzufallen.

5.2.5.2 Zellabstand 2 mm

Die zentrale LIZ der beiden Module 3 und 4 mit Zellabstand von 2 mm konnte bei der Ausgangsbelastung von 60 V und 100 A nicht zu einem thermischen Durchgehen gezwungen werden. Nach Anlegen der Belastung ist bei beiden Testmodulen ein kleiner Funke mit einem metallischen Klicken auf den Videoaufzeichnungen zu vernehmen. Der Stromfluss durch die zentrale Zelle kommt zum Erliegen und es ist kein konstanter Temperaturanstieg zu erkennen.

Nach fünf Minuten wurde anschließend in 30 s Abständen die Belastungsspannung in 50 V-Schritten auf 350 V (Modul 3) bzw. 200 V (Modul 4) erhöht. Die unterschiedliche Spannungsüberhöhung lässt sich auf ein unterschiedliches Aufreißen des CID erklären.

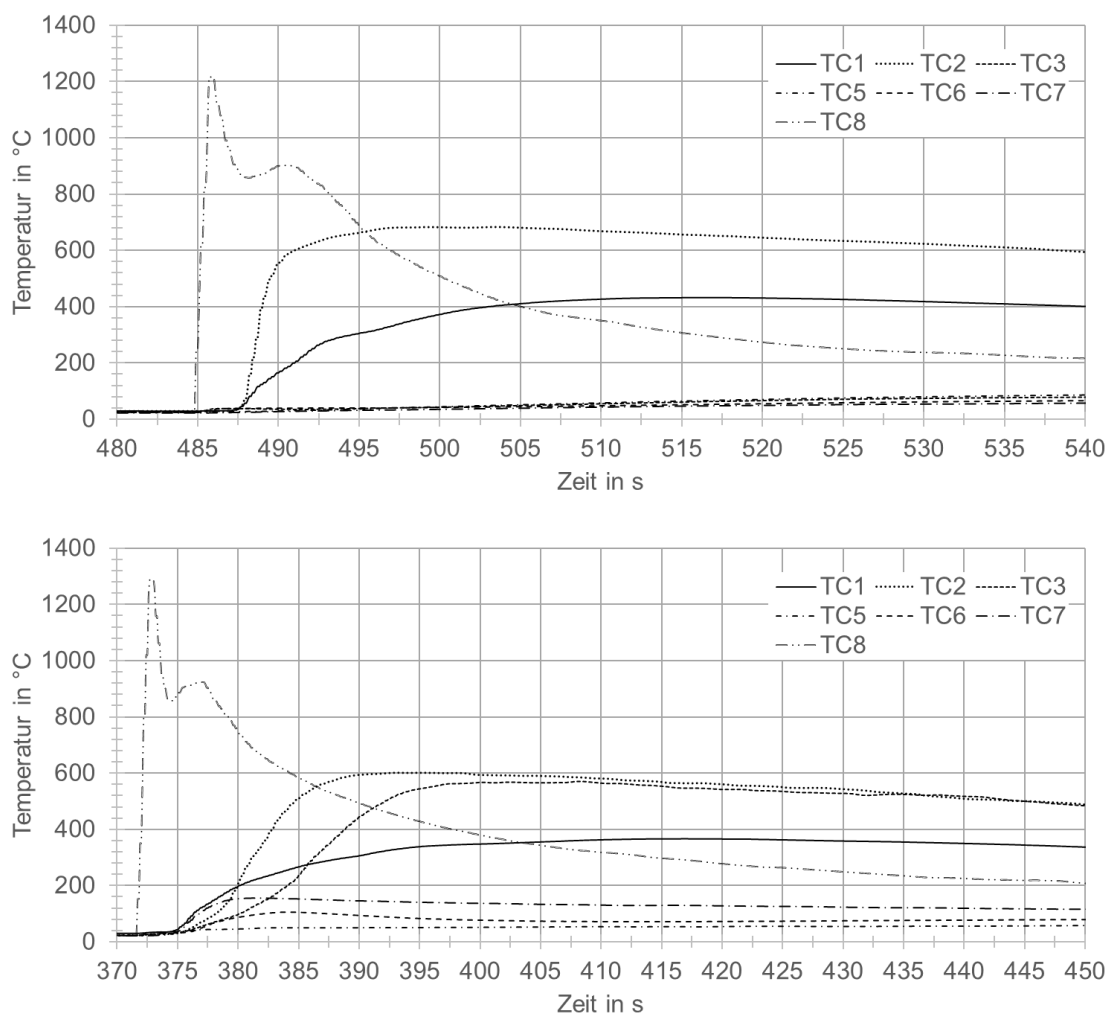


Abbildung 5.14: Zellabstand 2 mm, Temperaturverlauf Modul 3 (oben) und Temperaturverlauf Modul 4 (unten) | TC1 = Zentrale Zelle (TD-LIZ), TC2, TC3 = Zu TD-LIZ zugewandte Seite, TC4 = Aluminiumblech Innenseite TC5, TC6 = Zu TD-LIZ abgewandte Seite, TC7 = Al-PCB Pluspol, TC8 = Ausgasventil Pluspol

Die entsprechenden Spannungsverläufe können dem Anhang D entnommen werden. Die zentrale Zelle geht anschließend in das thermische Durchgehen. Die Sensoren auf den umliegenden Zellen messen Temperaturen von über 600 °C, ohne weitere thermische Versagen einzelner LIZ. Die Einzelzellspannungen bleiben bei beiden Modulen 3 und 4 bei den Ausgangswerten.

5.2.5.3 Zellabstand 4 mm

Die Testmodule 5 und 6 mit 4 mm Zellabstand zeigen ebenfalls bei der Anfangsbelastung kein thermisches Durchgehen der zentralen Zelle. Erst mit der Spannungserhöhung auf 300 V (Modul 5) bzw. 350 V (Modul 6) erfolgt die erzwungene Reaktion und es zeigen sich die zu erwartenden Temperaturverläufe eines thermischen Versagens.

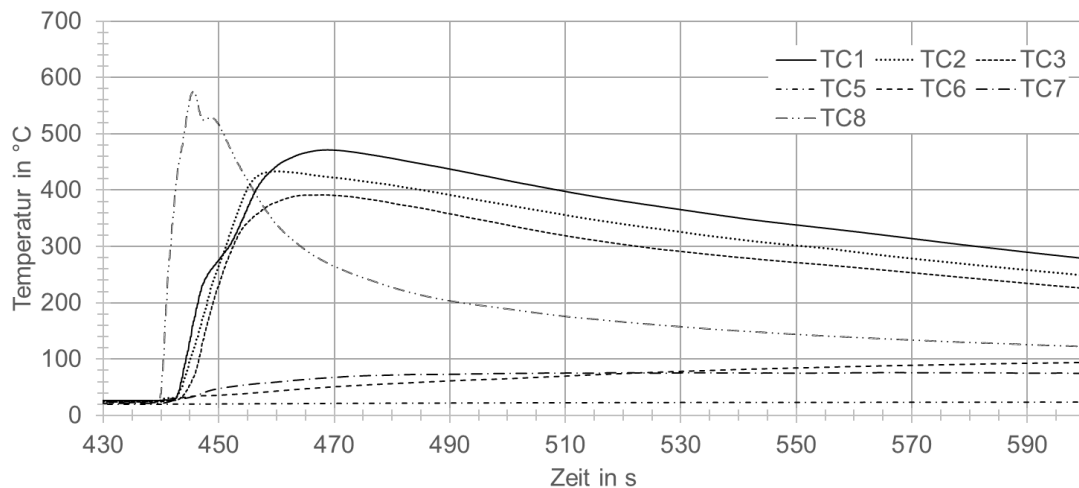


Abbildung 5.15: Temperaturverlauf Modul 5, Zellabstand 4 mm | TC1 = Zentrale Zelle (TD-LIZ), TC2, TC3 = Zu TD-LIZ zugewandte Seite, TC4 = Aluminiumblech Innenseite TC5, TC6 = Zu TD-LIZ abgewandte Seite, TC7 = Al-PCB Pluspol, TC8 = Ausgasventil Pluspol

Eine Reaktion der umliegenden Zellen auf die exotherme Reaktion der zentralen Zelle blieb bei Modul 5 aus. Der Temperaturanstieg bei den umliegenden Zellen auf ca. 500 °C führt weder zu einer Propagation, noch konnte ein Spannungsabfall der Zellen detektiert werden.

Bei Modul 6 hingegen zeigte sich eine Propagation des thermischen Durchgehens. Nach Anlegen der Spannung von 70 V stellt sich zunächst ein kurzer Stromfluss von 100 A über 3,8 s ein, der dann unterbrochen wird. Nach 5 Minuten wurde die Spannung alle 30 s in 50 V-Schritten auf 350 V erhöht und das thermische Durchgehen zum Zeitpunkt $t = 461,2$ s provoziert. In Abbildung 5.16 ist zu diesem Zeitpunkt ist ein Stromfluss von 100 A für eine Sekunde zu erkennen, wodurch die zentrale LIZ in den TD geht (Zeitpunkt 1 in Abbildung 5.16). Die umliegenden Temperatursensoren vermerken Temperaturen bis zu 600 °C. Nach weiteren 100 Sekunden zum Zeitpunkt 2 ($t = 561,5$ s) fällt die Spannung der Zelle 4 ab, gefolgt von zwei weiteren Spannungsabfällen zu den Zeitpunkten 3 ($t = 692$ s) und 4 ($t = 719$ s). Mit dem niederohmigen Versagen der fünften Zelle zum Zeitpunkt 5 ($t = 794$ s) folgt die thermische Propagation aller LIZ. Durch den raschen Temperaturanstieg erfährt auch die letzte LIZ zum Zeitpunkt 6 einen internen Kurzschluss.

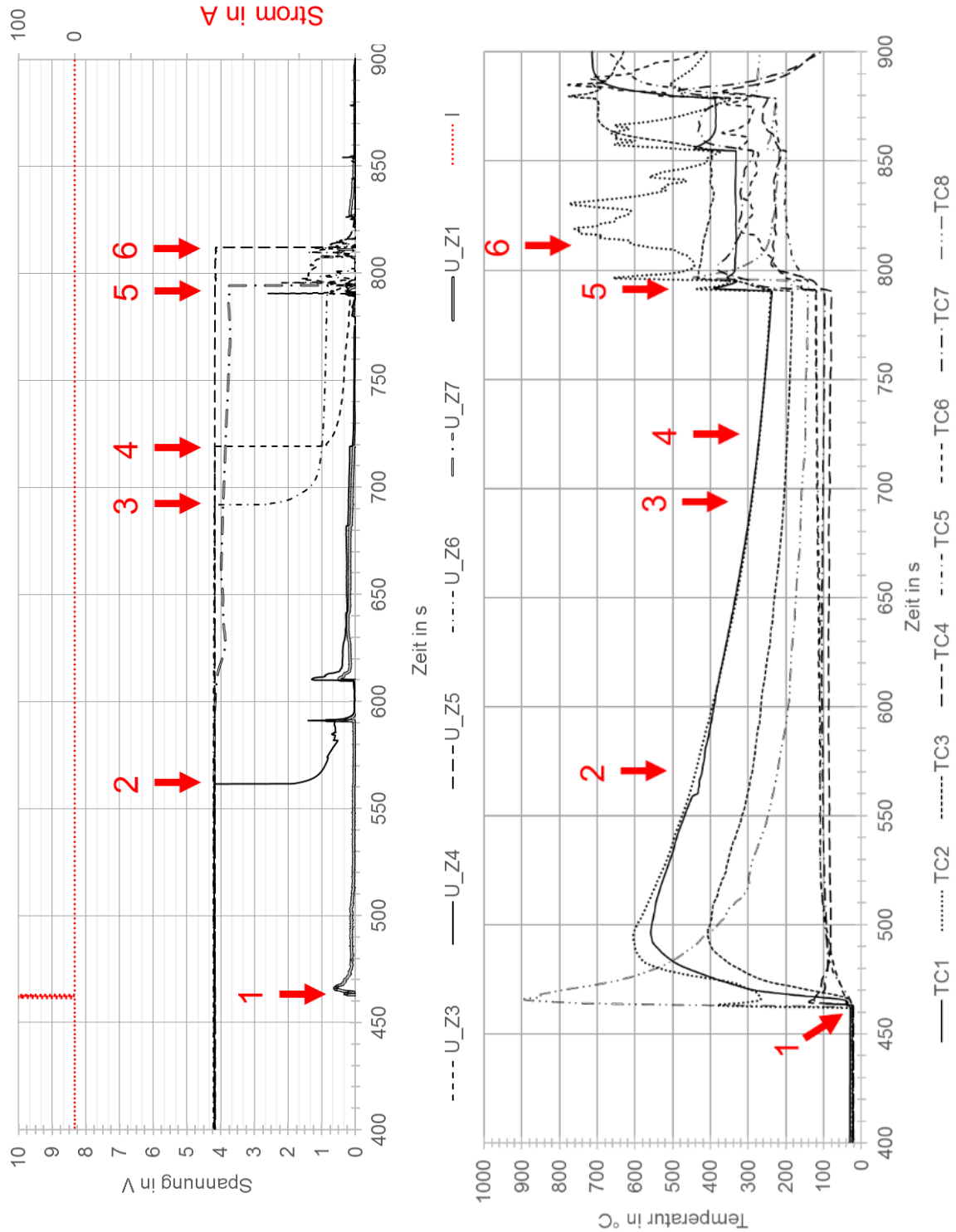


Abbildung 5.16: Modul 6, Zellabstand 4 mm, Spannungsverlauf (oben) und Temperaturverlauf (unten) | | TC1 = Zentrale Zelle (TD-LIZ), TC2, TC3 = Zu TD-LIZ zugewandte Seite, TC4 = Aluminiumblech Innenseite, TC5, TC6 = Zu TD-LIZ abgewandte Seite, TC7 = Al-PCB Pluspol, TC8 = Ausgasventil Pluspol

5.3 Diskussion

Eine Vollummantelung der LIZ kann in Kombination mit einem Zellabstand von mindestens 2 mm die Sicherheit erhöhen. Dies wird maßgeblich durch die niedrige, thermische Leitfähigkeit des Haltestrukturmateriale beeinflusst, wodurch die Temperaturen der umliegenden Zellen nicht auf ein kritisches Maß ansteigen. Der Aufbau von Energiespeichern mit ummantelten Zellen ist allerdings aufgrund von sekundären Anforderungen wie bspw. Gewicht und Kosten unüblich. Aus diesem Grunde wurde das häufig verwendete Trennmaterial Luft, das thermisch isolierende Eigenschaften besitzt, für weitere Modulversuche verwendet. In den Experimenten mit Luft als Trennmaterial lässt sich bei einem Zellabstand von 0 mm eine spontane Propagation der thermisch durchgehenden Zelle erkennen. Durch die Abstandserhöhung auf 2 mm zeigt sich trotz Flammenbildung und hohen Temperaturen von über 600 °C über 30 s bei den umliegenden LIZ keine Propagation über den gesamten Beobachtungszeitraum von einer Stunde. In den Versuchen von Anderson et al. [26, S. 16] hingegen zeigt sich eine Propagation trotz eines Zellabstandes von 2 mm. Die Zellen sind hierbei bis auf einen schmalen Bereich am Zellboden mit thermisch isolierendem Material umgeben. Als Grund für die Propagation kann der thermische Eintrag des Zellauswurfes auf die umliegende Zelle genannt. Die Zellfixierung der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche am oberen und unteren Ende können als Schutzmechanismus gewirkt und die Propagation verhindert haben.

Allerdings zeigen die Ergebnisse bei einem Abstand von 4 mm wiederum eine Propagation. Diese tritt aber im Vergleich zu den Versuchen mit 0 mm Zellabstand mit einem zeitlichen Verzug von 330 s auf. Nach dem thermischen Durchgehen der zentralen Zelle zeigen die umliegenden Zellen nach ca. 100 s, 230 s, 250 s und ca. 330 s einen internen Kurzschluss, der schließlich zu der Propagation führt. Als Ursache für den internen Kurzschluss ist das Schmelzen des Separators als wahrscheinlichster Grund zu benennen. Ein externer Kurzschluss über die Ableiter kann nahezu ausgeschlossen werden, weil das Layout eine elektrische Isolation der einzelnen LIZ vorsieht. Auch der nacheinander sich vollziehende Prozess des internen Kurzschlusses lässt auf ein Separatorschmelzen schließen. Die internen Kurzschlüsse der ersten drei LIZ können nicht anhand des Temperaturverlaufes aus Abbildung 5.16 erklärt werden. Dies kann durch losgelöste Temperatursensoren erklärt werden, die sich aufgrund des thermischen Durchgehens der zentralen Zelle gelöst haben.

Die Temperaturverläufe zeigen hinsichtlich der gemessenen Temperaturen ebenfalls kein einheitliches Ergebnis. Zwar ist die maximale Temperatur bei Zellabstand 2 mm höher als bei 4 mm ($T_{4\text{ mm}} = 471\text{ °C}$ vs. $T_{2\text{ mm}} = 601 / 683\text{ °C}$), allerdings sinkt die gemessene Temperatur bei 0 mm Zellabstand auf $T_{0\text{ mm}} = 413\text{ °C}$.

Die Ergebnisse zeigen, dass die absolute Temperatur kein singulärer Auslösegrund für ein Übergreifen der Propagation darstellt. Auch eine Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufs gibt keine eindeutigen Hinweise auf die Sicherheit der Zellverbände. Da die Propagation sowohl bei 0 mm als auch bei 4 mm Zellabstand stattfand, kann auch der physikalische Abstand als solches nicht zuverlässig vor einer Propagation schützen.

Die Verläufe der Zellspannungen zeigen dagegen, dass ein thermisches Durchgehen der Nachbarzellen stets mit einem vorhergehenden, internen Kurzschluss mehrerer Zellen einhergeht. Ein einzelner Kurzschluss birgt hierbei noch keine eindeutige Gefahr; die Temperatur nach dem Kurzschluss von Zelle Z4, Z6 oder Z3 aus Abbildung 5.16 zeigt keine Temperaturerhöhung oder eine verminderte Abkühlung. Bei dem Zeitpunkt $t = 785\text{ s}$ ist ein einzelner Spannungssprung der Zelle Z3 zu erkennen. Der Spannungssprung kann durch das

Aufbrechen eines Sicherheitselements im Zellkopf zu einem Funken führen, der als Auslöser der Propagation in Frage kommt. Eine Erklärung wäre ein nicht vollständiges Öffnen des CIDs bzw. des Ausgasventils. Durch den Kontakt der entzündlichen Elektrolytgase mit einem Funken bzw. heißen Komponenten ist eine Entzündung als wahrscheinlich zu nennen.

Die Messergebnisse zeigen, dass eine Propagation bei einem Abstand von 0 mm und 4 mm stattfindet. Die beschränkte Aussagekraft des isoliert betrachteten Zellabstandes wird auch in den Versuchen von [11] bestätigt. Bei gleichbleibendem Zellabstand von 2 bis 3 mm zeigt sich eine Propagation mehr als Abhängigkeit der Intensität des thermischen Durchgehens als vom Abstand selbst. Auch Lamb et al. [52, S. 519] kann in seinen Versuchen zeigen, dass ein Zellabstand von 0 mm je nach elektrischer Verschaltung (parallel oder seriell) zu einer Propagation führen kann.

Die Propagationsverhinderung in Energiespeichersystemen mit Luft als Trennmaterial kann nach den vorliegenden Ergebnissen selbst durch hohe Zellabstände von 4 mm nicht sichergestellt werden. Durch das Luftvolumen zwischen den LIZ können sich Zellauswürfe, Gase und Flammen ausbreiten und umliegende Zellen zum thermischen Durchgehen bringen.

Um die Sicherheit von Energiespeicherkonstruktionen ohne Vollmaterialhaltestruktur dennoch zu gewährleisten, muss bereits das thermische Durchgehen einzelner Zellen verhindert werden. Hierzu können zellinterne und zellexterne Sicherheitselemente verwendet werden, um einen strominduziertes Zellversagen auszuschließen.

Im folgenden Kapitel wird die Möglichkeit der Einzelzellsicherung in einem Zellverbund analysiert. Hierbei werden sowohl die zellinternen Mechanismen auf Ihre Funktionalität in Modulen erforscht, als auch Möglichkeiten von individuellen, zellexternen Sicherungen analysiert.

6 Evaluation von zellindividuellen Sicherungsmechanismen

Die Erhöhung der Systemsicherheit kann durch die Integration von Sicherungen auf System-, Modul- oder Zellebene erreicht werden. Die meisten Batteriesysteme besitzen auf Systemebene standardisierte Schmelzsicherungen, die einen unzulässig hohen Gesamtstrom durch den Energiespeicher verhindern. Diese Sicherungen besitzen allerdings aufgrund Ihrer hohen Systemstromtragfähigkeit ein träges Auslöseverhalten. Die Schmelzzeit kann selbst bei einem Vielfachen des erlaubten Nennstromes bis zu 10 s betragen [108, S. 20]. Da die Stromverteilung aufgrund von Unterschieden im Leitungswiderstand in den parallel geschalteten Modulen bzw. Zellen variieren kann, ist eine kritische Überbelastung einzelner LIZ möglich.

Eine Absicherung direkt an der einzelnen Zelle stellt technisch somit eine effektive, passive Sicherheitsebene dar. Diese kann entweder innerhalb oder außerhalb der Zelle realisiert werden. Im Hinblick auf die Zellbauform 18650 wird aufgrund der hohen Zellenanzahl pro System auf eine aufwendige Integration tausender externer Sicherungen meist verzichtet. Lediglich der zellinterne Sicherheitsmechanismus CID kann den Stromfluss unterbrechen. Das nachfolgende Kapitel beschreibt derzeitige Ansätze zur Absicherung von LIZ und untersucht die zellinternen Sicherheitsmechanismen unter realistischen Randbedingungen sowie die Eignung von Leiterbahnsicherungen in Energiespeichern (Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Versuchsübersicht Kapitel 6

	Zellinterne Mechanismen	Externe Mechanismen			
<i>Detail</i>	CID	Bondingdraht		Leiterbahnsicherung	
<i>Quelle</i>	Konstantstrom	Konstantstrom	Batterie	Konstantstrom	Batterie
<i>Bereich</i>	20... 100 A	20...60 A	20...160 A	20...60 A	140...360 A
<i>Fokus</i>	Reaktionszeit	Stromtragfähigkeit & Auslösebild	fä- Reaktionszeit	Stromtragfähigkeit & Auslösebild & Reaktionszeit	fä- Reaktionszeit
<i>Ref</i>	Kapitel 6.1	Kapitel 6.2		Kapitel 6.3	Kapitel 6.4

6.1 Untersuchung von zellinternen Sicherheitsmechanismen

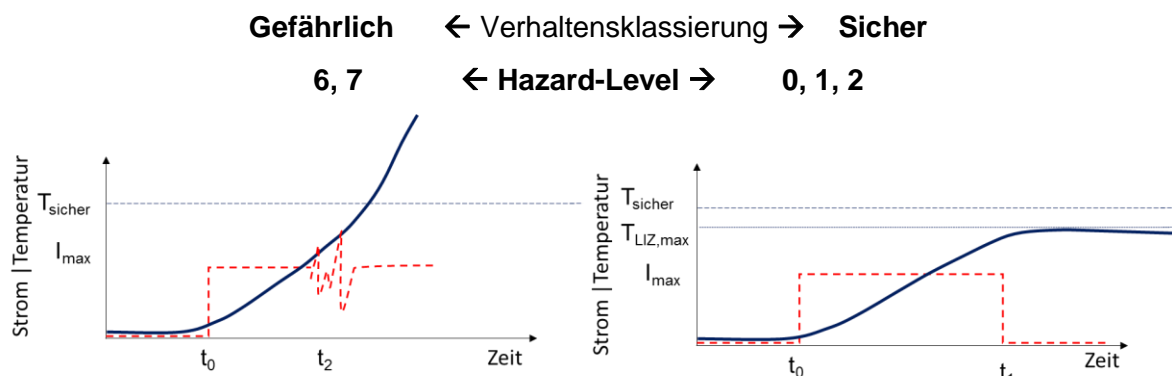
Das Kapitel untersucht das Auslöseverhalten von zellinternen Sicherungsmechanismen unter Modul- bzw. Systembedingungen. In einem Batteriemodul herrschen durch parallel und seriell verschaltete Zellen andere Bedingungen. Somit gilt es die zellinternen Mechanismen im Verbund zu untersuchen, um Rückschlüsse auf modulare relevante Strom- und Spannungsbelastungen ziehen zu können.

6.1.1 Ziele

Ein besonderes Augenmerk wird auf die Reaktionszeiten des CID sowie des Ausgasventils bei LIZ mit verschiedenen Aktivmaterialkombinationen gelegt, um die Schutzwirkung auf Systemebene bewerten zu können. Ziel ist es, eine Aussage zur Funktionsfähigkeit der internen Sicherheitsmechanismen CID und Ausgasventil zu treffen sowie die Auslösezeit und die Stabilität des CID-Verhaltens in Abhängigkeit von unterschiedlichen Strom- und Spannungswerten zu bestimmen.

6.1.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Um die Funktionalität des CID und Ausgasventils zu beurteilen, wurden die drei verschiedenen LIZ Typen (Tabelle 6.3) kontrolliert in ein thermisches Durchgehen mittels Strombelastung gezwungen. Als elektrische Last wurden verschiedene Strom- und Spannungskombinationen aufgeprägt, um eine Abgrenzung zwischen sicherem und unsicherem CID-Verhalten zu erhalten.



t_0 = Beginn der Strombelastung | t_1 = Sicherheitselement unterbricht Stromfluss | t_2 = Sicherheitselement unterbricht nicht, Stromfluss bleibt bestehen | $T_{LIZ,max}$ = maximale Temperatur bei Versuch | T_{sicher} = maximale Temperatur, bei der kein thermisches Durchgehen erfolgt. Gestrichelte Linie: Stromfluss, durchgehende Linie: Temperatur

Abbildung 6.1: Beschreibung der Kategorien des CID-Verhalten

Zum Zeitpunkt t_0 wird die Belastung an den Prüfling angelegt, wobei sich durch den erzwungenen Stromfluss die Temperatur der Zelle erhöht (Abbildung 6.1). Die Belastung wird für einen Zeitraum ΔT angelegt, bis entweder ein sicheres Auslösen zum Zeitpunkt t_1 oder eine Fehlfunktion des CID bei t_2 ergibt. In diesem Zeitfenster erhitzt sich die LIZ. Überschreitet die LIZ hierbei die sichere Temperatur T_{sicher} , so folgt nach dem CID ein Auslösen des Ventils. Je nach Belastung bleibt ein thermisches Durchgehen trotz Ausgasung aus.

Für die Beurteilung der CID-Funktionalität wurde das Verhalten in drei Klassierungen unterteilt. Klassierung *sicher* umfasst LIZ, die ein sicheres Verhalten trotz externer Belastung zeigen, siehe Tabelle 6.2. Das CID unterbricht den Stromfluss und die LIZ erreicht keine kritische Temperatur. Dies entspricht den Hazard Level 0, 1 oder 2. Zellen der Klassierung *Gefährlich* zeigen ein thermisches Durchgehen. Der Stromfluss durch die Zelle wird nicht unterbrochen, sondern es zeichnet sich bei dem Zeitpunkt t_2 ein rippelförmiger, für eine CID-Fehlfunktion typischer Stromverlauf ab. Das CID versagt, der Stromfluss bleibt erhalten und die LIZ zeigt ein gefährliches Verhalten mit Feuer, Rauch und Explosion. Dieses Verhalten ist dem Hazard Leveln 6 und 7 zuzuordnen. Bei der Klassierung *potentiell gefährlich* verhält sich die Zelle prinzipiell sicher (keine Explosion), allerdings ist eine erhöhte Rauchproduktion durch ein heftiges Ausgasen zu sehen, die als potentielle Gefahr bei Zündquellen oder heißen Metallteilen zu beurteilen ist (Hazard Level 3, 4 oder 5).

Mit Hilfe der Videoaufzeichnungen wurde das Zellverhalten überprüft und mittels optischer Faktoren (Rauchentwicklung, Feuerausmaß, Funkenschlag) hinsichtlich der Klassierung überprüft.

Tabelle 6.2: Verhaltensklassierungen von LIZ

Verhaltensklassierung	Hazard Level	Graphische Darstellung	Beschreibung Verhalten	Optisches Verhalten
Sicher	0, 1, 2	Grün	CID unterbricht Stromfluss $T_{max} < T_{sicher}$ Ev. Ausgasventil öffnet	Ev. Rauch Kein Feuer Kein therm. Durchgehen
Potentiell Gefährlich	3, 4, 5	Gelb	CID unterbricht Stromfluss Ausgasventil öffnet	Rauch-/Flammenentwicklung Kein therm. Durchgehen
Gefährlich	6, 7	Rot	CID reagiert, Ausgasventil öffnet, CID wird überbrückt, weiterer Stromfluss, $T_{max} > T_{sicher}$	Ausgasen Feuer / Rauch Thermisches Durchgehen

Versuchsaufbau

Der Prüfling wird in einen Stromkreis eingebunden, der aus einem definierten Widerstand ($R_{ext} = 180 \text{ m}\Omega$) und einer Stromquelle besteht (Abbildung 6.2). Zur Überprüfung des Zellverhaltens wird der Spannungs- und Stromwert des Prüfkreis durch eine Messeinheit aufgezeichnet. Die Temperaturdatenaufzeichnung erfolgt mit einer Abtastfrequenz von 1000 Hz bei einer Messgenauigkeit von 0,1 %. Für die Nachbildung relevanter Modulbedingungen wird den Prüflingen Spannungen im Bereich zwischen 20 V und 140 V in Kombination mit Stromstärken zwischen 20 A und 100 A aufgeprägt. Die gewählten Spannungswerte sind in gängigen Modul- und Energiespeicherkonstruktionen üblich und können somit auf eine Einzelzelle wirken. Die Stromwerte ergeben sich aus potentiellen Kurzschlüssen in Parallelverbänden, in denen Ströme von 20 A und auch deutlich über 100 A auftreten können (Kapitel 6.4.3). Als Temperatursensoren wurden Ni-Cr-Ni Thermoelemente mit der Genauigkeit von $1,5 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,25 \%$ verwendet. Eine Übersicht über die durchgeführten Strom-Spannungsbelastungen ist in Kapitel 6.1.3 aufgeführt.

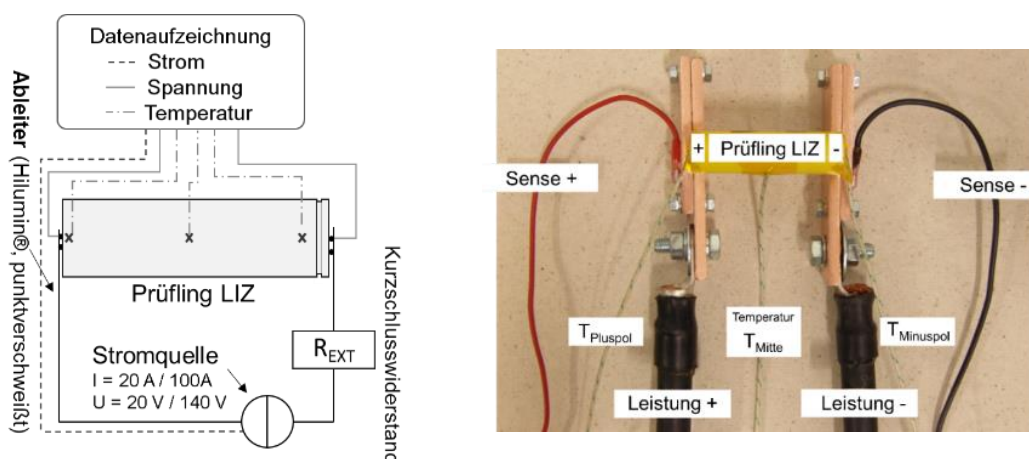


Abbildung 6.2: Prüfaufbau zellinterne Mechanismen; Schema (links), Aufbau (rechts)

In insgesamt 44 Versuchen wurden die elektrischen Belastungen variiert und für jeden Zelltyp eine 2D-Graphik erstellt, die die Verhaltensklassierung in einem Spannungs- und Stromgraph aufführt.

Prüflinge

Als LIZ-Prüflinge wurden drei unterschiedliche Zelltypen mit den Kathodenmaterialien NCA, NMC und LFP verwendet (Tabelle 6.3).

Tabelle 6.3: Übersicht Prüflinge

Bezeichnung	Hersteller	Positive Elektrode	Nominale Kapazität in mAh	Nominale Spannung in V	Maximaler Dauerentladestrom in A	Anzahl Prüflinge
NCR18650PD	Panasonic	NCA	2900	3,6	10	22
UR18650AA	Panasonic	NMC	2250	3,7	8-10	14
APR18650M1	A123	LFP	1100	3,3	30	8

Die Zellen wurden auf ihre maximal erlaubten Zellspannungen $4,2 \text{ V} \pm 0,03 \text{ V}$ (NMC, NCA) bzw. $3,6 \text{ V} \pm 0,03 \text{ V}$ (LFP) aufgeladen. Alle Zelltypen weisen laut Herstellerangaben gute bis sehr gute Sicherheitseigenschaften auf.

Die Prüflinge von Panasonic besitzen laut Herstellerangaben eine hohe Sicherheit aufgrund der HRL-Technologie, bei der auf den Aktivmaterialien eine besonders wärmeresistente Schicht aufgetragen ist. Diese Schicht wirkt als isolierende Metalloxidschicht auf der negativen Elektrodenoberfläche und schützt somit im Falle eines Kurzschlusses vor dem Überhitzen [109, S. 16]. Zusätzlich behauptet Panasonic aufgrund der Panasonic Solid Solution (PSS) die Sicherheitscharakteristik von kobaltbasierten Kathodenmaterialien auf den Sicherheitsstandard von LiMn_2O_4 -Materialien zu heben [109, S. 17].

Die in dem Prüfling APR18650M1 verwendete LFP-Technologie weist laut Hersteller hervorragende Sicherheitseigenschaften auf, insbesondere bei Missbrauchsfällen und hohen Temperaturen, aus [110, S. 2]. Roth [111] attestiert in seinen Untersuchungen der LFP-Zelle, die über eine besondere Nanophosphat-Technologie besitzt, ein besonders sicheres Verhalten aufgrund der reduzierten Wärme- und Sauerstoffproduktion unter Missbrauchsbedingungen. Die Aussage der geringeren Gasproduktion von LFP-Materialien wird durch Golubkov et al. [37, S. 3639] bestätigt.

6.1.3 Ergebnisse

In den insgesamt 44 Einzeltests konnten unterschiedliche Reaktionsweisen der Sicherheitsmechanismen beobachtet werden. Abbildung 6.3 zeigt beispielhaft das sichere Auslösen des CID bei der Belastung eines Prüflings mit NCA-Aktivmaterial bei einer Belastung von 20 V und 50 A.

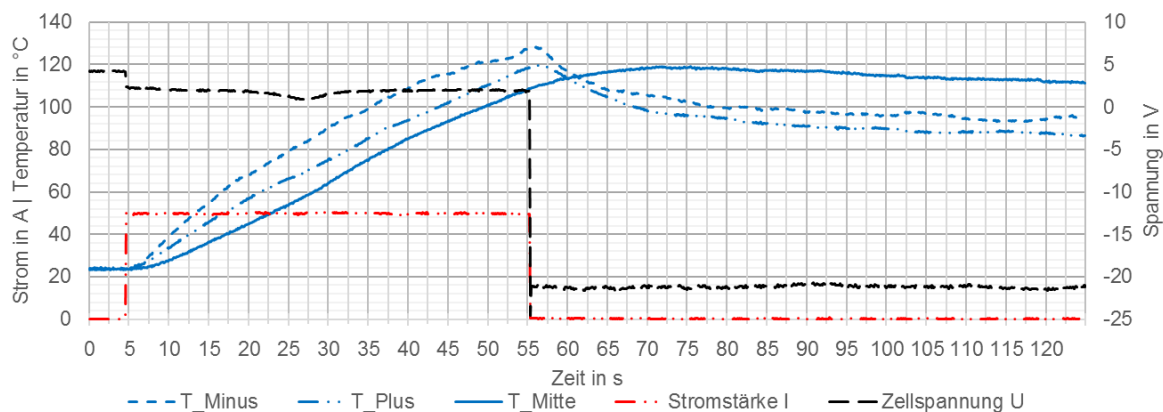


Abbildung 6.3: Sicheres Verhalten, 18660-LIZ (NCA-Aktivmaterial), Versuch 24

Zum Zeitpunkt $t_0 = 6,5 \text{ s}$ wird die LIZ mit einer Stromstärke von 50 A belastet. Über den Zeitraum $\Delta t = 49 \text{ s}$ steigt die Temperatur der Zelle, gemessen an dem negativen und positiven Pol sowie im mittleren Bereich der Zelle kontinuierlich an. Zum Zeitpunkt $t_1 = 56 \text{ s}$ löst das CID aus und unterbricht somit den Stromfluss durch die Zelle. Die Temperaturen am negativen und positiven Pol sinken unmittelbar, wobei die Temperaturmessung im mittleren Bereich der Zelle noch 20 s weiter ansteigt, was auf die thermische Trägheit des Aktivmaterialwickels zurückzuführen ist. Nach dem CID-Auslösen liegt die äußere Spannung von 20 V nun an der Zelle an. Die Kombination aus Spannung und Strom führt allerdings nicht zu einem Fehlverhalten des CID, wodurch auch nach längerer Beobachtungszeit keine weiteren Reaktionen der Zelle zu beobachten sind.

Abbildung 6.4 oben stellt den Verlauf einer thermisch durchgehenden LIZ dar.

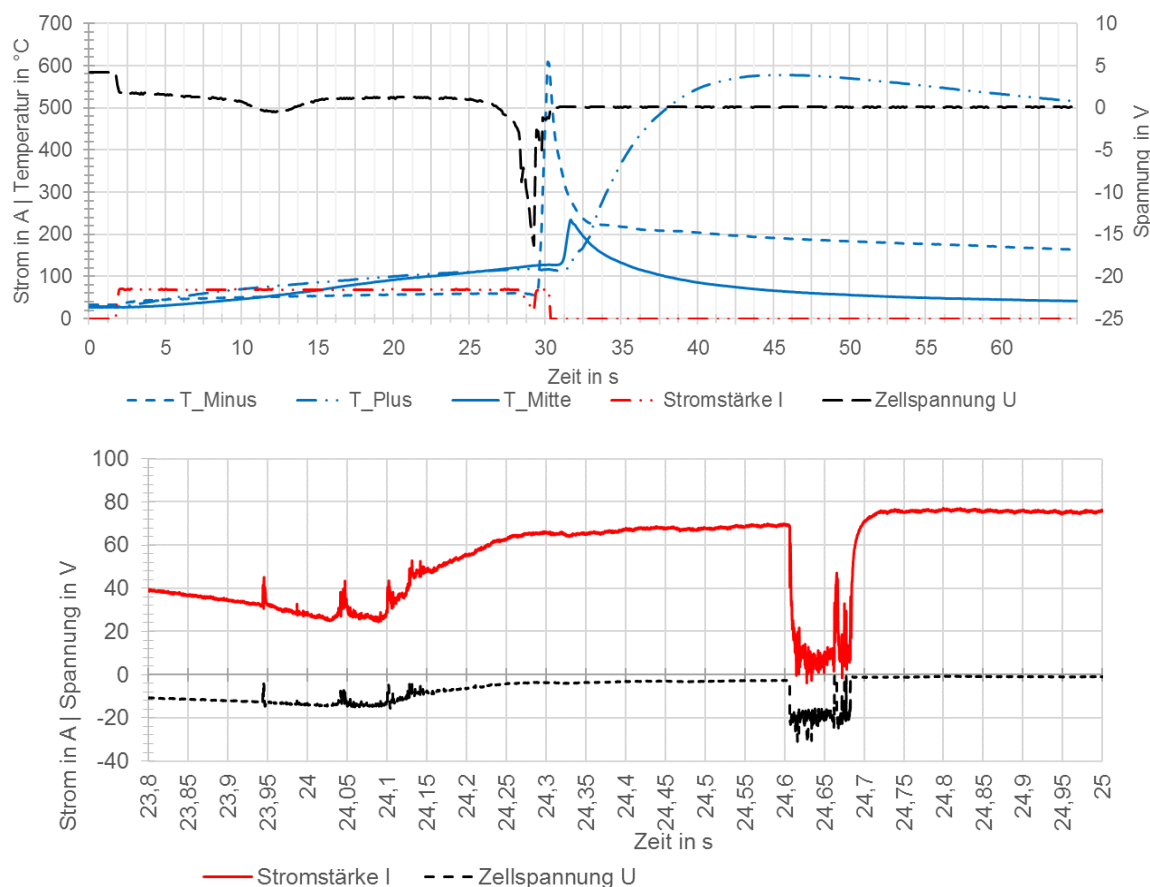


Abbildung 6.4: Klassierung Kritisch | Gesamter Verlauf (oben) und CID Verschweißung (unten), Versuch 29

Nach Belastungsbeginn bei $t_0 = 2 \text{ s}$ wird der Zelle über einen Zeitraum von $\Delta t = 27 \text{ s}$ eine Stromstärke von 80 A aufgeprägt. Bei $t_2 = 29 \text{ s}$ ist ein kurzes Abfallen der Zellspannung auf die äußere Spannung von -20 V zu erkennen, die allerdings nach wenigen Millisekunden auf 0 V ansteigt. Dieses Verhalten, zusammen mit dem starken Temperaturanstieg deutet auf ein Versagen des CID hin. Die anschließenden Temperaturen von über 600 °C zeigen ein thermisches Durchgehen der LIZ.

Abbildung 6.4 unten zeigt den charakteristischen Verlauf eines kritischen Zellverhaltens. Der Verlauf von Strom und Spannung zeigen zwei rippelförmige Bereiche bei $t = 24 \text{ s}$ und $t = 24,6 \text{ s}$. Zunächst ist ein Absinken der Strom- und Spannungswerte aufgrund des sich erhöhenden Widerstandes des Leitungsmaterials zu erkennen. Bei $t = 24 \text{ s}$ zeigt die LIZ erstmals einen unstetigen Strom- und Spannungsverlauf, der mit einer sinkenden Zelltemperatur einhergeht. Die Temperaturverringerung auf unter 124 °C lässt sich durch zellinterne, endotherme Prozesse wie beispielsweise das Schmelzens des Separators erklären.

Zum Zeitpunkt $t = 24.1$ s liegt nahezu die gesamte äußere Spannung von -20 V an der Zelle an. Durch die fortgeführte Belastung steigen Strom- und Spannungswerte wieder an und mit Verzögerung auch die LIZ Temperatur.

Zum Zeitpunkt $t = 24,6$ s bricht der Stromfluss vollständig ein und die Spannung an der Zelle sinkt auf -20 V. Die Temperatur steigt in wenigen Millisekunden auf über 190 °C. Dies deutet auf das Auslösen des CID bzw. des Ausgasventils hin. Aufgrund der äußeren Belastungen können die Sicherheitsmechanismen allerdings den Stromfluss nicht dauerhaft unterbrechen. Wahrscheinlich ist hier eine lokale Verschweißung durch Funkenüberschlag am CID verantwortlich, die mehrfach aufreißt und sich wieder ausbildet. Dies lässt sich an dem ausgeprägten, rippelförmigen Verlauf des Stromes erkennen. Durch die fortgeführte, zwanghafte Belastung steigt die Temperatur in der LIZ an. In der anschließenden Phase entwickelt sich das thermische Durchgehen der Zelle.

Durch die Gegenüberstellung der angelegten Strom- und Spannungswerte in Matrixform entsteht ein Belastungsnetz, das zur Beurteilung der Sicherheitsmechanismen herangezogen werden kann. Durch die Kategorisierung der einzelnen Versagensausmaße nach Tabelle 6.2 ist es somit möglich, einen Belastungsbereich zu definieren, in denen die Sicherheitsmechanismen eine sichere, zuverlässige Reaktion zeigen. Abbildung 6.5 zeigt die Auswertung der 44 Prüflinge.

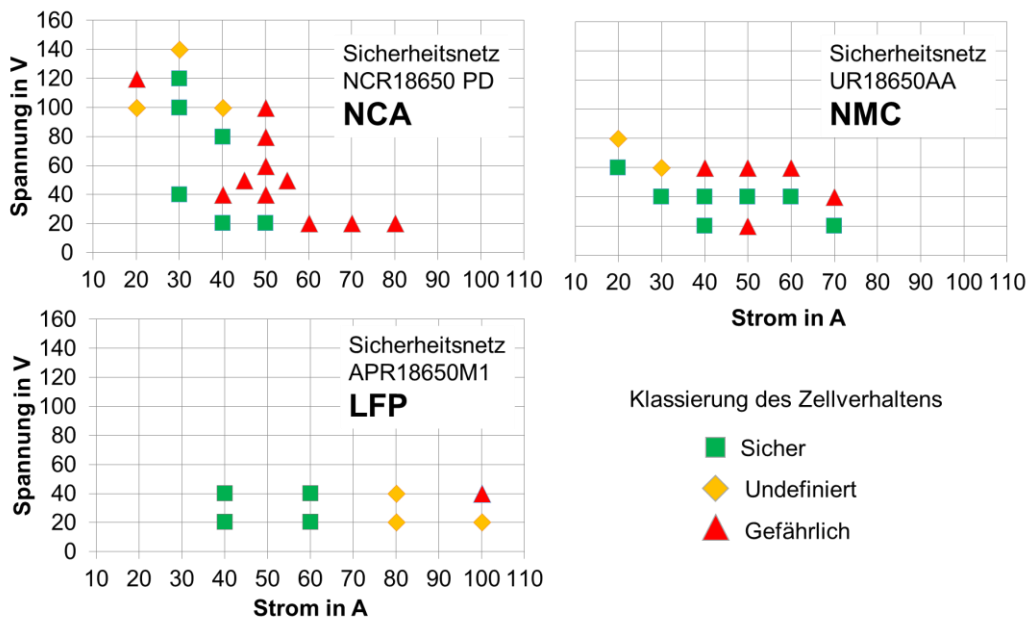


Abbildung 6.5: Sicherheitsmatrix NCA, NMC, LFP

Die Ergebnisse zeigen bei allen LIZ ein ähnliches Verhalten; bei niedrigen Strom- und Spannungswerten reagieren die zellinternen Sicherheitsmechanismen zuverlässig und schützen vor einem thermischen Durchgehen. Durch die Erhöhung mindestens eines Wertes erhöht sich die Gefahr eines vollständigen Versagens. Hierbei ist zu beobachten, dass bei der NCA-LIZ eine höhere Toleranz gegenüber hohen Spannungen zu erkennen ist, sofern die Stromstärke nicht im gleichen Maße ansteigt. Die NMC-Zellen hingegen zeigt auch bei Stromstärken über 50 A teilweise ein sicheres Verhalten. Die LIZ mit LFP-Aktivmaterial besitzt den höchst möglichen Dauerstrom von $I = 30$ A und weist auch bei Strömen von $I = 80$ A kein gefährliches Verhalten auf.

Die Sicherheitsmatrizen zeigen, dass ab einer Spannung von $U = 20$ V und einem Stromwert von $I = 50$ A ein gefährlicher LIZ-Zustand erreicht werden kann. Die Ergebnisse bestätigen somit die eingeschränkte Funktionalität der zellinternen Sicherheitsmechanismen. Die Betrachtung der Auslösezeit zeigt folgendes Ergebnis, siehe Abbildung 6.6.

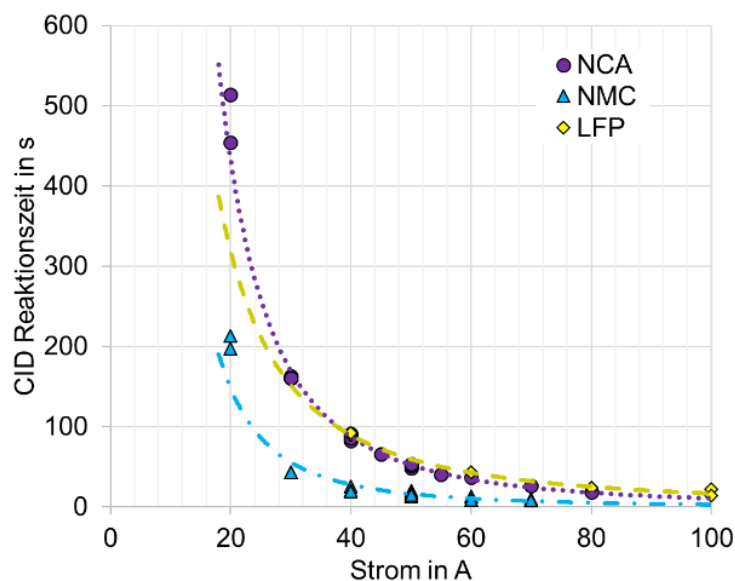


Abbildung 6.6: CID Auslösezeit NCA, NMC, LFP

Bei allen Prüflingen zeigt sich ein potentieller Abfall der Reaktionszeit mit der Erhöhung des aufgezungenen Stroms. Eine Korrelation zu den angelegten Spannungen konnte aus den Messdaten nicht abgeleitet werden. Diese in Abbildung 6.6 dargestellte Abhängigkeit ist auf den Stromfluss unabhängig von der angelegten Spannung bezogen. Das CID reagiert in einem Zeitbereich zwischen 8 bis 10 s (NMC, $I = 70$ A) bis zu über 500 s (NCA, $I = 20$ A). Im Hinblick auf die NCA-LIZ ist eine Übereinstimmung von 99,5 % mit der Potentialfunktion

$$y = 429635 * x^{-2,304} \quad (6.1)$$

zu erkennen. Lediglich die Auslösezeit bei niedrigen Stromstärken (<40 A) zeigen kleine Abweichungen. Das CID in der NMC-LIZ löst im Vergleich hierzu deutlich früher aus; bei Stromstärken von 60 A bzw. 70 A benötigt das CID der NCM-Zelle lediglich 8,4 s bzw. 13,2 s zum Auslösen, bei der NCA-Zelle benötigt dies die dreifache Zeit. Die NMC-Zelle zeigt eine Übereinstimmung von 93,7 % mit der Funktion

$$y = 201821 * x^{-2,41} \quad (6.2)$$

Die LFP Zelle zeigt bei niedrigen Stromstärken eine höhere Stabilität und eine CID-Reaktion ist erst ab 40 A erkennbar. Bei 60 A beträgt die CID-Auslösezeit 42 s, bei 80 A 24 s. Die Übereinstimmung beläuft sich auf 96,4 % zu der Funktion

$$y = 77025 * x^{-1,832} \quad (6.3)$$

Bezüglich des Reaktionsverhaltens zeigen die LIZ mit LFP-Aktivmaterial ein weniger heftiges Verhalten. Insbesondere die Flammenbildung ist unter ähnlichen Belastungsbedingungen ($U = 20 \dots 40$ V, $I = 70 \dots 100$ A) bei den Aktivmaterialien NMC und NCA ausgeprägter und die LIZ zeigt ein explosiveres Verhalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass zellinterne Sicherheitsmechanismen unter Modulbedingungen versagen können. Durch den kompakten Zellkopfaufbau stellen Spannungen über 20 V eine latente Gefahr für ein CID-Versagen da und können somit die Modulsicherheit nicht gewährleisten. Aus diesem Grunde werden nachfolgend zellexterne Sicherheitsmechanismen wie die Bondingdrahttechnologie und Leiterbahnsicherungen untersucht.

6.2 Auslöseverhalten von Bondingdraht-Einzelzellsicherungen

Individuelle Sicherungen können eine zu hohe Strombelastung der LIZ sicher verhindern und bieten somit einen Schutzmechanismus auf Modulebene. Entscheidend für die Funktionalität ist eine exakt ausgelegte Sicherung, die bei definierten Stromstärken in einer definierten Zeitspanne auslöst. Für eine realistische Nachbildung des niederohmigen Kurzschlusses einer LIZ im Parallelverbund ist die Anzahl der parallel verschalteten Zellen entscheidend. Sie hat einen direkten Einfluss auf den Kurzschlussstrom. Zudem kann die Differenz zwischen der erlaubten Belastung und dem Kurzschlussfall in Energiespeichersystemen unter gewissen Umständen niedrig ausfallen. Dies bedingt somit eine exakte, eindeutige Dimensionierung einer solchen Sicherung für die Gesamtsystemsicherheit.

6.2.1 Ziele

In diesem Kapitel wird die externe Absicherung anhand der derzeit serienmäßig umgesetzten Bondingdrahttechnologie von Tesla Motors Corp. sowie Leiterbahnsicherungen (LBS) untersucht. Als Kriterien für die Bewertung dienen Strombelastbarkeit, Reaktionszeit und die thermische Erwärmung. Ziel der Bondingdraht-Untersuchungen ist es, das Verhalten zu analysieren und eine Referenz für weiterführende Untersuchungen zu erhalten. Bei der Leiterbahnsicherung wird darüber hinaus das Verhalten bei verschiedenen Zellverbundkonfigurationen untersucht und der notwendige, minimale Stromfluss für ein sicheres Auslösen bestimmt. Mithilfe der Versuchs- und Simulationsreihen sollen Auslegungskriterien für die LBS in Batteriesystemen erarbeitet und validiert werden. Zudem wird der Zusammenhang zwischen der Stromstärke und Auslösegeschwindigkeit beschrieben.

6.2.2 Versuchsaufbau der Bondingdraht-Technologie

Zur Untersuchung des Auslöseverhaltens von Einzelzellabsicherungen mittels Bondingdraht wurde ein Energiespeicher aus einem Tesla Motors Roadster für die Experimente verwendet. Hierzu wurden durch die Drähte verschiedene Stromstärken geleitet und das zeitliche Auslöseverhalten aufgezeichnet. Mittels Pb- und Li-Ion-Batterien wurde ein elektrischer Stromkreis bei Spannungen von $U = 11, 22$ und 44 V mit verschiedenen Widerständen ($0,25, 0,33, 0,5$ und $1,0 \Omega$) aufgebaut. Die resultierenden Kurzschlussströme erzielten Werte zwischen 18 und 162 A. Der zeitliche Ablauf sowie der Stromverlauf wurden mittels Oszilloskop aufgezeichnet. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

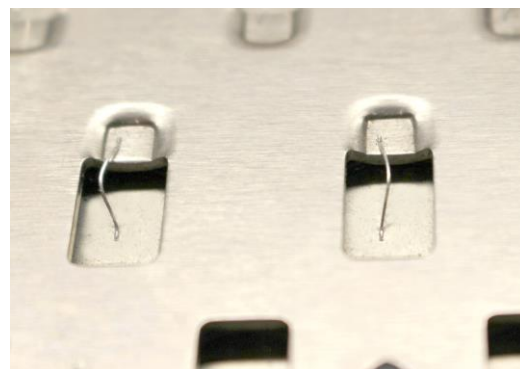
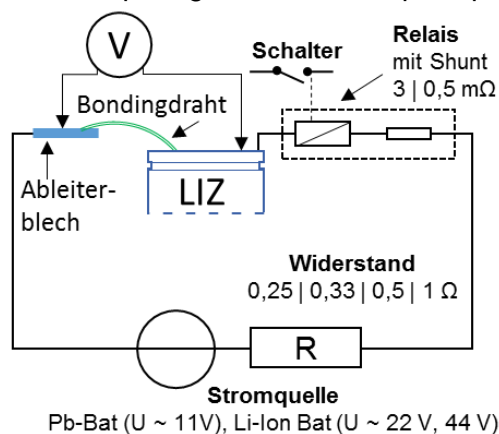


Abbildung 6.7: Versuchsaufbau Bondingdraht (links). Bondingdraht Tesla Motors Corp. ~2005 (rechts)

6.2.3 Ergebnisse der Bondingdraht Technologie

Das Abmaß des Leiterdrahtes beträgt ca. 10 mm bei einem Durchmesser von 0,3 mm. Die Ergebnisse der 57 Versuche ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Auslösezeit wurde für die Übersichtlichkeit auf einer logarithmischen Skala dargestellt.

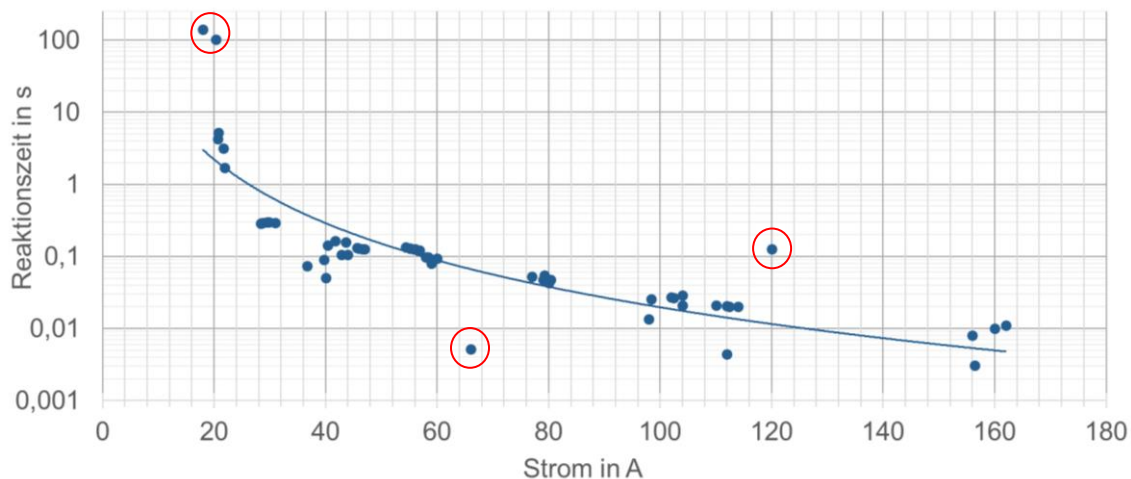


Abbildung 6.8: Auslöseverhalten Bondingdrähte. Darstellung aller Messpunkte | Umkreiste Messpunkte: Ausreißer (in späterer Betrachtung ignoriert)

Durch die verschiedenen Spannungs- und Widerstandskombinationen wurden Stromstärken zwischen 18 und 162 A gemessen.

In drei der 60 Versuchen lösten die Bondingdrähte nicht aus. Dies lässt sich begründen anhand des niedrigen Kurzschlussstromes von ca. 14 A, der sich bei der Spannung von 11 V bei 1 Ω Widerstand ergab. In den verbleibenden 57 Versuchen konnte ein Auslösen beobachtet werden. Die Ergebnisse zeigen eine maximale Reaktionszeit von 142 s bei einem Kurzschlussstrom von 18 A. Durch eine nur geringfügig höhere Stromstärke zwischen 20 und 22 A sinkt die Reaktionszeit deutlich auf einen Wert zwischen 1,7 und 5,4 s. Mit steigender Kurzschlussstromstärke nimmt die Reaktionszeit des Bondingdrahtes stark ab. Ab einem Kurzschlussstrom von 60 A wird der Stromfluss innerhalb von weniger als 0,1 s unterbrochen.

Die Versuchsreihe zeigt einen potentiellen Abfall der Reaktionszeit mit der Erhöhung des Kurzschlussstroms. Der Bondingdraht reagiert in einem sehr breiten Zeitband zwischen 3 ms ($I = 162$ A) bis zu über 142 s ($I = 18$ A).

Die Ergebnisse zeigen eine Übereinstimmung von 72,7 % mit der Potentialfunktion

$$y = 14541 * x^{-2,934} \quad (6.4)$$

Bei Ausschluss der vier Ausreißer (siehe Abbildung 6.8, umkreiste Messpunkte) erhöht sich die Übereinstimmung auf 86 % mit der Funktion

$$y = 2156 * x^{-2,5} \quad (6.5)$$


6.3 Verhalten und Tragfähigkeit von Leiterbahnsicherungen bis 60 A

Das folgende Kapitel untersucht das Verhalten von LBS bei niedrigen Stromstärken. Insbesondere die Tragfähigkeit in Kombination mit der sich einstellenden stationären Temperatur sowie das mögliche Auslösebild sind wichtige Faktoren für die Sicherheit auf Modulebene.

6.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Für die Untersuchung wurden Leiterplatten mit vier verschiedene Leiterbahnbreiten verwendet siehe Tabelle 6.4. Die LBS-Länge beträgt für alle Breiten 2 mm. Als Untergrenze wurde die von Meisel benannte Mindestbreite LBS von 0,2 mm gewählt [91, S. 19].

Tabelle 6.4: Geometrie der Leiterbahnsicherung

Platinenart	Aluminiumkern, PP Isolation	
Cu-Schicht Stärke	70 µm, goldbeschichtet	
Leiterbahnbreiten	0,2 0,3 0,4 0,5 mm	
Schmelzbereich	2 mm	

Der Versuchsaufbau der Überlasttests ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Mittels Netzteil wurden die einzelnen LBS mit Stromstärken zwischen 10 und 60 A belastet und die thermisch-elektrische Auswirkung mittels Wärmebildkamera und Widerstandsmessgerät aufgenommen. Zusätzlich wurde die Änderung des Spannungsabfalls an der LBS für eine indirekte Temperaturbestimmung mit Hilfe des ohmschen Gesetzes sowie der Materialdaten verwendet. Die Trennstellen wurden anschließend optisch unter einem Mikroskop untersucht. Die Unterseite der Leiterplatte wurde auf eine Holzplatte für die thermische Isolierung gelegt.

Verwendete LIZ	-
Stromstärken	10 A, 20 A, 30 A, 40 A, 50 A, 60 A
Datenaufzeichnung	Temperaturänderung Optische Analyse LBS
LBS-Breiten	0,2 0,3 0,4 0,5 mm
Anzahl Tests	144 (Ziel: Bestimmung Erwärmung)
Anzahl Tests	72 (Ziel: Bestimmung Auslösezeit)

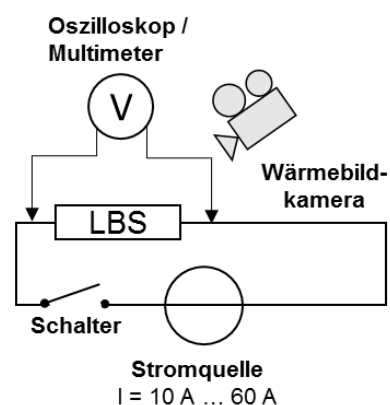


Abbildung 6.9: LBS Überlastversuchsaufbau

In den Untersuchungen zur Erwärmung wurden alle Leiterbahnbreiten und -typen in 10 A-Schritten bis 60 A jeweils in zwei identischen Messungen analysiert. Die prozentuale Abweichung dieser Messungen lag im Mittel bei 2,3 % mit einzelnen Ausreißern von 11,3 % und 7,3 %. Diese Abweichungen lassen sich einerseits durch die manuelle Positionierung der Messspitzen sowie Materialtoleranzen erklären. Für die weitere Analyse wurde das

arithmetische Mittel verwendet. Für die Bestimmung der LBS-Temperatur wird ein parabelförmiger Ansatz gewählt, der einen quadratischen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem elektrischen Widerstand verwendet [112, S. 29].

$$R(T) = R_{20} (1 + \alpha_{Cu,20}\Delta T + \beta_{Cu,20}\Delta T^2) \tag{6.6}$$

R_{20} ist der elektrische Widerstand des Leiters bei der Temperatur $T = 20\text{ °C}$, $\alpha_{Cu,20}$ ist der lineare Temperaturbeiwert und $\beta_{Cu,20}$ der quadratische Temperaturbeiwert von dem Leitungsmaterial Kupfer bei $T = 20\text{ °C}$ (Tabelle (6.9)).

Tabelle 6.5: Temperaturbeiwerte und Widerstände von Kupfer

Kennzahl	Wert	Kennwerte [Quelle]	
$R_{20, 0,2\text{mm}}$	2,457 mΩ	$\alpha_{Cu,20} =$	$3,9 * 10^{-3} \frac{1}{K}$ [113, S. 16], [114, S. 35]
$R_{20, 0,3\text{mm}}$	1,638 mΩ		
$R_{20, 0,4\text{mm}}$	1,229 mΩ	$\beta_{Cu,20} =$	$0,6 * 10^{-6} \frac{1}{K^2}$ [114, S. 35]
$R_{20, 0,5\text{mm}}$	0,983 mΩ		

In den Messungen wird der sich einstellende Widerstand $R(T)$ an der LBS bestimmt. Dieser Wert wird nach Auflösen der Gleichung nach der Temperaturänderung eingesetzt, wodurch sich folgender Zusammenhang ergibt (6.8).

$$\Delta T_{1/2} = \frac{-R_{20} \alpha_{Cu,20} \pm \sqrt{(R_{20} \alpha_{Cu,20})^2 - 4 R_{20} \beta_{Cu,20}(R_{20} - R(T))}}{2 R_{20} \beta_{Cu,20}} \tag{6.7}$$

Mit Vernachlässigung der negativen Lösung lässt sich somit durch den vorab bestimmten statischen Widerstand bei Raumtemperatur die LBS-Temperatur bestimmen.

Zur Bestimmung der Auslösezeit wurde wie in Kapitel 6.2.2 der sich einstellende Stromverlauf mittels Oszilloskop aufgezeichnet.

6.3.2 Ergebnisse des thermischen Verhaltens von Leiterbahnsicherungen

Abbildung 6.10 zeigt die Ergebnisse der Überlastversuche. Sofern kein Messpunkt aufgeführt ist, löste die Sicherung aus.

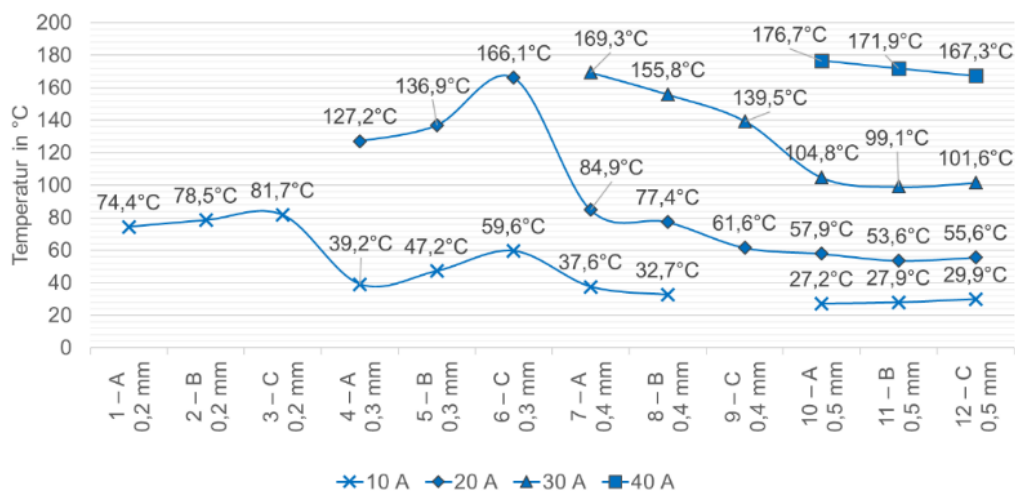


Abbildung 6.10: Ergebnisse LBS Überlast

Die Belastung mit dem maximal zulässigen Entladestrom der LIZ ($I = 10 \text{ A}$) löst keine LBS aus. Die Erwärmung, berechnet aus der Widerstandsänderung der LBS, der schmalsten Breite $b = 0,2 \text{ mm}$ steigt auf den stationären Wert von ca. 75 °C an. Mit zunehmender Breite nimmt die Temperatur ab und erreicht bei $b = 0,5 \text{ mm}$ einen Temperaturanstieg von durchschnittlich 7 °C , was einer Widerstandsänderung $\Delta R < 0,06 \text{ m}\Omega$ entspricht. Bei der Strombelastung von $I = 20 \text{ A}$ erreichen die schmalsten LBS keinen stationären Zustand und lösen aus. Die Erwärmung der anderen Sicherungen nimmt zu, wobei sich bei der Breite von $0,5 \text{ mm}$ ein Temperaturanstieg von ca. 31 °C im stationären Bereich einstellt. Durch $I = 30 \text{ A}$ bzw. $I = 40 \text{ A}$ löst nun auch die LBS-Breite $b = 0,3 \text{ mm}$ aus und es stellen sich Temperaturen von über 100 °C bei den LBS-Breiten $0,4 \text{ mm}$ und $0,5 \text{ mm}$ ein. Dies kann im Hinblick auf umliegende Bauteile bzw. entzündliche Gase eine potentielle Gefahrenquelle darstellen. Ab einer Stromstärke von $I=50 \text{ A}$ lösen alle LBS aus.

6.3.3 Ergebnisse der LBS-Auslösezeit und -bild bis 60 A

Die Auslösezeit ist in Abbildung 6.11 abgebildet.

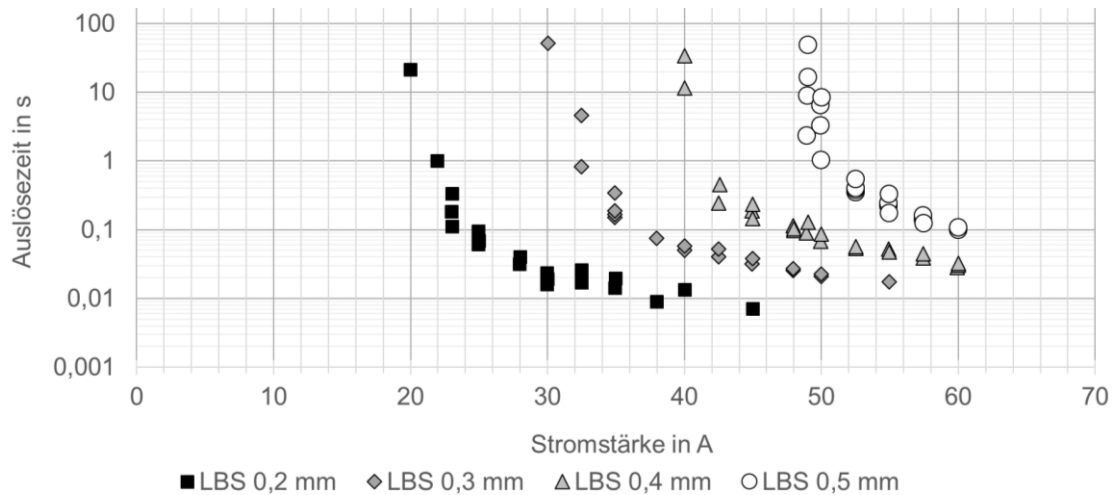


Abbildung 6.11: Auslöseverhalten LBS bei konstantem Strom $20 \text{ A} < I < 60 \text{ A}$

Die Messergebnisse zeigen, dass bei einem bestimmten Stromwert die Auslösezeit stark variiert. Als Beispiel kann die Stromstärke $I = 40 \text{ A}$ verwendet werden, die bei der LBS-Breite $0,2 \text{ mm}$ innerhalb von weniger als $0,02 \text{ s}$ auslöst. Die LBS-Breiten $0,3 \text{ mm}$ bzw. $0,4 \text{ mm}$ lösen hier bei dem dreifachen ($\sim 0,06 \text{ s}$) bzw. 50-fachen ($\sim 10 \text{ s}$) aus. Dieses um mehrere Faktoren unterschiedliche Auslöseverhalten zeigt einen stark exponentiellen Zusammenhang und verdeutlicht die Notwendigkeit einer exakten Auslegung der Sicherung auf den jeweiligen Anwendungsfall

Für die Beurteilung des Auslösebildes wurden die LBS mit konstanten Stromstärken zwischen 20 A bis 60 A beaufschlagt. Die Belastung wurde 60 s angelegt und das resultierende Auslösebild optisch analysiert. Tabelle 6.6 benennt die ausgelösten LBS bei den entsprechenden Stromstärken.

Tabelle 6.6: Auslösebild LBS

Stromstärke	Ausgelöste LBS Breite
20 A	-
30 A	0,2 mm
40 A	0,2 0,3 mm
50 A	0,2 0,3 0,4 mm
60 A	0,2 0,3 0,4 0,5 mm

Die optische Analyse zeigt deutlich, dass die LBS-Breite 0,2 mm ein gutes Trennverhalten bei niedrigen (30 A) und hohen (60 A) besitzt, siehe Abbildung 6.12.

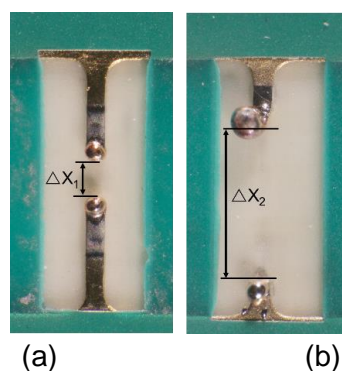


Abbildung 6.12: LBS 0,2 mm bei Auslösestrom 30 A (a) und 60 A (b)

Die Trennstelle nimmt mit steigender Stromstärke deutlich von $\Delta X_1 = 0,4$ mm auf über $\Delta X_2 = 1,6$ mm zu. Ein ähnliches Verhalten wird bei den Breiten 0,3 mm und 0,4 mm bei allen Stromstärken erkennbar, siehe Abbildung 6.13.

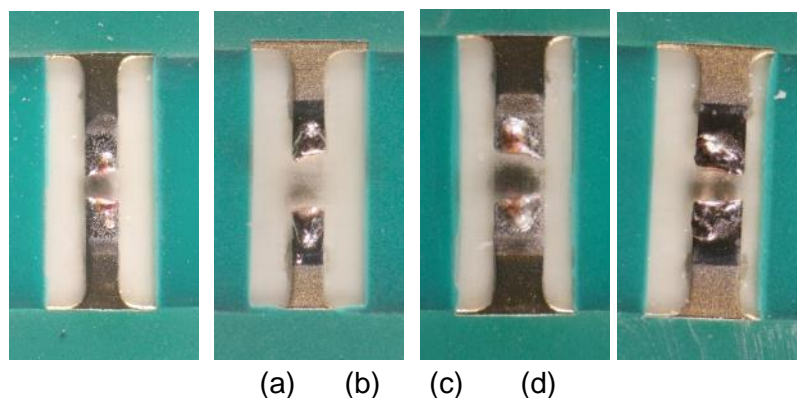


Abbildung 6.13: (a) LBS-Breite 0,3 mm (40 A) | (b) LBS-Breite 0,3 mm (60 A) | (c) LBS-Breite 0,4 mm (50 A) | (d) LBS-Breite 0,4 mm (60 A)

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich mit steigender LBS-Breite die Trennstelle verschmälert. Zudem sind Verfärbungen auf der weißen Schutzfolie unterhalb der LBS zu erkennen. Diese sind auf die längere Auslösezeit und somit die längere thermische Belastung der glühenden LBS zurückzuführen.

Die LBS-Breite 0,5 mm löst nur bei der Stromstärke 60 A aus. Die Trennstelle ist hierbei unsauber und teilweise unter 0,1 mm lang (Abbildung 6.14).

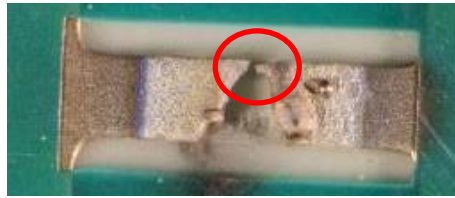


Abbildung 6.14: LBS-Breite (60 A)

Nach EN 60664-12007 ist zur Vermeidung des Versagens durch Kriechwegbildung bei einer effektiven Spannung von $U = 63 \text{ V}$ für gedruckte Schaltungen mindestens $0,04 \text{ mm}$ vorzusehen. Mit zunehmender Spannung erhöht sich die Mindestkriechstrecke auf $0,4 \text{ mm}$ (200 V) bzw. 1 mm (400 V) [115, S. 1].

Die Ergebnisse aus Kapitel 6.3 verdeutlichen, dass die LBS eine zuverlässige Sicherheitsebene darstellt. Die Auslegung von LBS muss allerdings für den Anwendungsfall exakt ausgelegt werden. Durch eine fehlerhafte Wahl der LBS-Breite kann es zu unsauberen Trennstellen kommen, die die elektrische Verbindung nicht verlässlich unterbrechen. Eine LBS-Länge von 2 mm kann eine Trennstelle von bis zu $1,6 \text{ mm}$ erreichen. Diese Distanz kann selbst bei hohen Spannungen von über 400 V ein Überschlag sicher verhindern. Dies ermöglicht den Einsatz dieses Sicherungstyps für ein breites Anwendungsfeld von stationären und mobilen Anwendungen.

In den nachfolgenden Untersuchungen sollen die LBS hinsichtlich ihres Verhaltens in Parallelverbänden untersucht und ihre Eignung für die Verwendung in Energiespeichersystemen verifiziert werden.

6.4 Auslöseverhalten LBS in Zellverbänden

Das Kapitel untersucht das Verhalten von vier LBS-Breiten unter realistischen Modulbedingungen. Als Stromquelle werden verschiedene Anzahlen von 18650-Zellen verwendet, um die Randbedingungen real widerspiegeln zu können.

6.4.1 Ziele

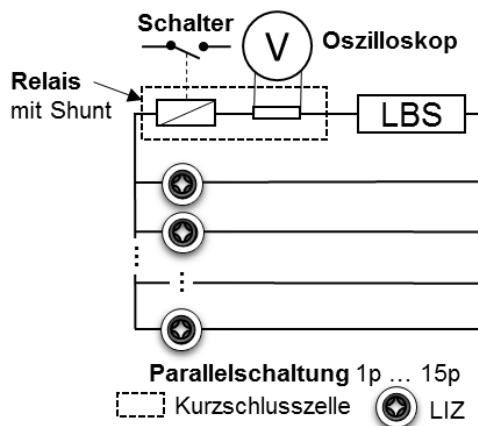
Die nachfolgenden Untersuchungen sollen Aufschluss darüber geben, in welchem Zeitbereich die verschiedenen LBS auslösen. Mit den Erkenntnissen soll überprüft werden, bei welchen elektrischen Verschaltungen und in welcher Zeit die LBS unter Modulbedingungen zuverlässig auslöst. Das zeitliche Auslöseverhalten zeigt, ob die LBS eine unabhängige, flinke Sicherheitsebene darstellen kann. Da die zellinternen Sicherheitsmechanismen im Sekundenbereich auslösen, muss für eine wirksame Sicherheitserhöhung die Schnelligkeit der LBS deutlich höher sein und möglichst im Millisekundenbereich liegen.

6.4.2 Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau der Kurzschluss tests mit realen LIZ ist in Abbildung 6.15 dargestellt, die Eigenschaften der Komponenten kann dem Anhang E entnommen werden.

Bezeichnung	Ausprägung
Verwendete LIZ	Panasonic NCR18650PF
Verschaltungen	2 p ... 16 p
Wiederholungen/ LBS	4
Summe Versuche	720
Ladezustand der LIZ	4,15 V (± 0,05 V)
Datenaufzeichnung	I, t

Abbildung 6.15: LBS Kurzschlussaufbau



Um das niederohmige Zellversagen in einem Zellverbund nachbilden zu können, wurde eine Kurzschluss-Testzelle aufgebaut. Diese besteht aus zwei Kupferzylindern mit dem Durchmesser 18 mm und dazwischen positioniertem Trennrelais. Über den integrierten Shunt am Relais kann mittels Oszilloskop der zeitliche Verlauf des Kurzschlussstromes aufgezeichnet werden. Der Spannungsabfall am Shunt wird mit Hilfe des ohmschen Gesetzes in den entsprechenden Stromwert umgerechnet. Um die effektive LBS-Auslösezeit zu erhalten, wurde das Ergebnis um die Verzögerung des Relaiskontaktprellens sowie dem Messrauschen bereinigt.

Für die Darstellung des effektiven Stromflusses I_{eff} durch die LBS wurde der quadratische Mittelwert berechnet. Aufgrund der zeitlichen Abhängigkeit des Stromflusses und des quadratischen Einflusses auf die Leistung wurde die Berechnung des diskreten Stromverlaufs nach (6.9) vorgenommen. Hierbei stellt t den betrachteten Zeitraum, n die Anzahl der Zeitpunkte, I_i den jeweiligen Stromflusswert und Δt_i die jeweilige Zeitbasis des Stromwertes dar.

$$I_{eff} = \sqrt{\frac{1}{t} \sum_{i=1}^n I_i^2 \Delta t_i} \quad \text{mit } \Delta t_i = \frac{t}{n} \quad (6.8)$$

Durch ein konstantes ΔT_i für jedes i , kann die Gleichung folgendermaßen vereinfacht und der effektive Stromfluss durch die Sicherung berechnet werden.

$$I_{eff} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i^2} \quad (6.9)$$

6.4.3 Ergebnisse

Kurzschlussversuche

Um das LBS-Verhalten unabhängig von zellbedingten Einflüssen analysieren zu können, wurde in Vorversuchen das LIZ-Verhalten ohne Sicherung untersucht. Hierbei wurde die NMC-Zelle von Panasonic INR18650PF mit einem Ladezustand von 95 % ($U=4,15$ V) bei 25 °C verwendet. Die einzelne LIZ wurde über einen Zeitraum von 170 ms kurzgeschlossen. Diese Zeitspanne ist deutlich geringer als die Reaktionszeit der zellinternen Sicherheitsmechanismen von mehreren Sekunden (Kapitel 6.1.3), wodurch keine Interferenzen entstehen. Die Ergebnisse zeigen einen maximalen Kurzschlussstrom von $I_{max} = 135$ A und einen konstant verlaufenden, effektiven Kurzschlussstrom von ca. $I_{eff} = 112$ A. Der konstante Verlauf in dem Zeitraum von 170 ms zeigt, dass es zellinterne, dynamische Effekte keinen maßgeblichen Einfluss haben und eine gesonderte Betrachtung nicht notwendig ist.

Abbildung 6.16 zeigt das prinzipielle Verhalten anhand der LBS-Breite $b = 0,3 \text{ mm}$.



Abbildung 6.16: Auslöseverhalten LBS 310-7-1, Breite $b=0,3 \text{ mm}$

Zum Zeitpunkt I ($t \sim 2,3 \text{ ms}$) wird das Relais betätigt, wodurch sich ein kurzzeitiger Stromfluss von über 130 A einstellt. In dem Bereich II lassen sich steile Stromflanken erkennen. Dies ist charakteristisch für das Kontaktprellen des Relais. Zum Zeitpunkt $t \sim 2,3 \text{ ms}$ ist das Relais vollständig geschlossen und es entsteht ein kontinuierlicher Stromfluss durch die Leiterbahn. Dieser Stromfluss nimmt über den Zeitraum III bis zum Zeitpunkt IV kontinuierlich auf den Wert von ca. 90 A ab, bis die LBS auslöst. Der abnehmende Stromfluss kommt durch die ansteigende Erwärmung und damit durch den sich erhöhenden ohmschen Widerstand des Kupfers zustande.

Alle LBS zeigen in den 720 Testreihen ein ähnliches Auslöseverhalten. Je nach LBS-Breite und Anzahl der parallel geschalteten LIZ ändert sich lediglich die Zeitbasis und die Höhe des Stromflusses. Abbildung 6.17 zeigt vier Auslösekurven der breitesten und schmalsten LBS bei zwei (oben) bzw. 15 parallelen Zellen (unten).

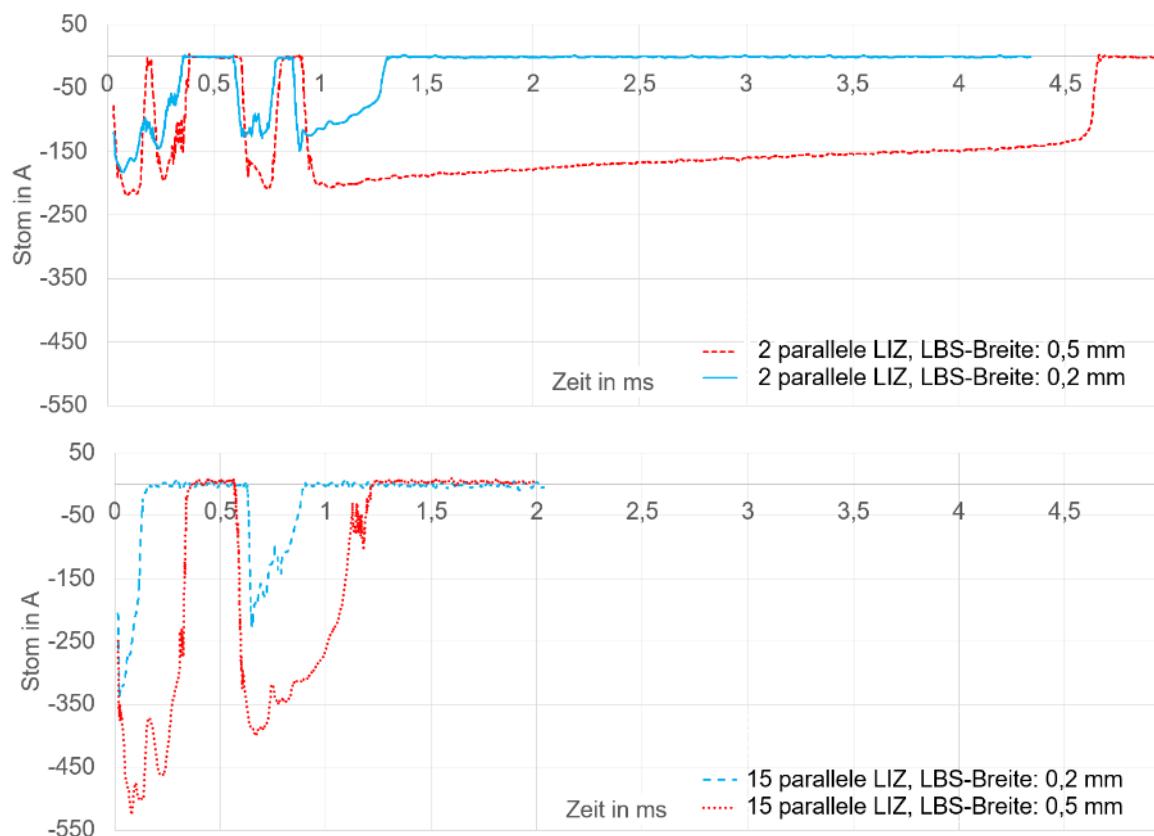


Abbildung 6.17: LBS Auslöseverhalten bei 2 parallelen LIZ (oben) und 15 parallelen Zellen (unten)

Bei den Kurzschlussversuchen mit zwei bzw. 15 parallelen Zellen zeigt die LBS mit der Breite 0,5 mm eine längere Auslösezeit im Vergleich zur Breite 0,2 mm. Die erreichten maximalen bzw. effektiven Stromwerte nehmen ebenfalls mit der Sicherungsbreite zu. Beide Phänomene lassen sich auf den ohmschen Widerstand zurückführen. Dieser steigt mit sinkender Breite aufgrund der gleichbleibenden LBS-Höhe und die LBS erreichen schneller die Schmelztemperatur.

Tabelle 6.7 zeigt den Mittelwert der effektiven Stromstärke über alle LBS-Breiten in Abhängigkeit der parallel geschalteten LIZ.

Tabelle 6.7: Auslösestrom in Abhängigkeit parallel geschalteter LIZ

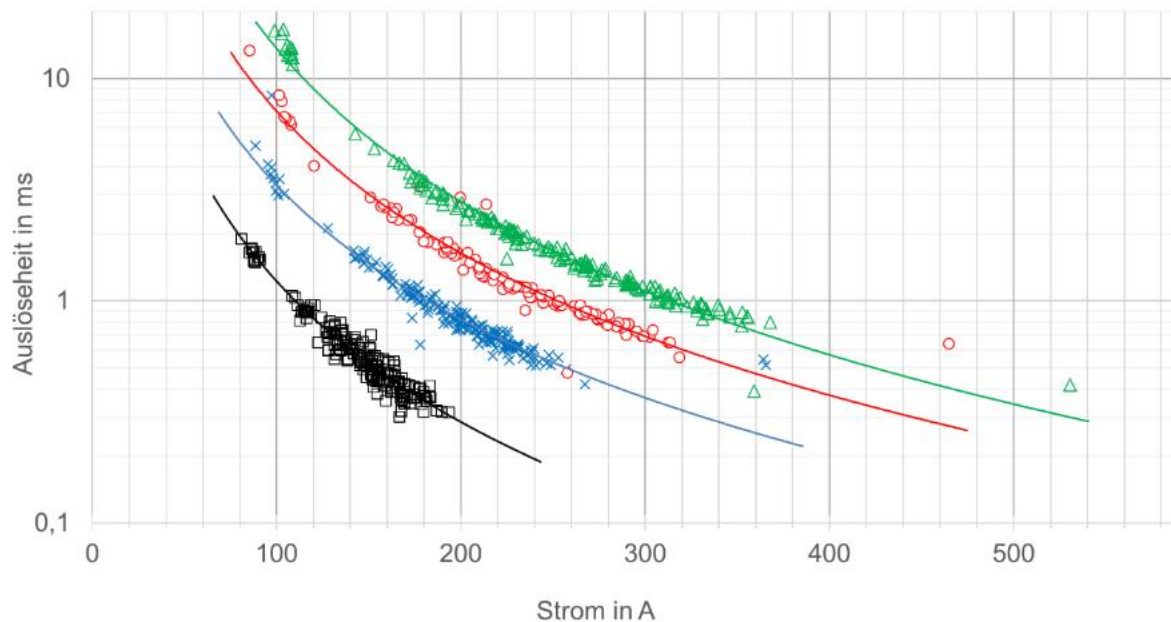
Anzahl paralleler Zellen	Effektiver Stromwert (arithmetisches Mittel)	Anzahl Messungen	Standardabweichung
1	98,0 A	45	8,86 A
2	148,3 A	48	20,09 A
3	178,3 A	48	30,57 A
4	181,3 A	48	30,13 A
5	191,9 A	49	33,86 A
6	200,9 A	48	36,67 A
7	208,9 A	44	40,00 A
8	213,9 A	45	43,88 A
9	219,4 A	49	46,79 A
10	226,0 A	48	48,41 A
11	231,1 A	45	51,48 A
12	243,0 A	47	61,03 A
13	245,0 A	49	66,31 A
14	246,5 A	55	67,42 A
15	267,4 A	35	78,18 A

Tabelle 6.8 listet die Extrema des maximalen Stromflusses und des effektiven Stromflusses auf. Bei Betrachtung des maximalen Stromflusses und des effektiven Stromflusses zeigt sich eine stetige Erhöhung mit Zunahme der LBS-Breite.

Tabelle 6.8: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Minimal- und Maximalwerte von Effektiv- und Maximalströmen.

Breite	Max I_{max}	Min I_{max}	Max I_{eff}	Min I_{eff}
0,2 mm	360 A	128 A	193 A	81 A
0,3 mm	448 A	128 A	267 A	89 A
0,4 mm	520 A	126 A	319 A	85 A
0,5 mm	588 A	130 A	367 A	98 A

Die Ergebnisse zeigen, dass unabhängig von der Anzahl parallel geschalteter Zellen und der sich daraus resultierenden effektiven Stromstärke, die Auslösecharakteristik einheitlich ist. Durch die Betrachtung der Reaktionszeit über den effektiven Stromwert lässt sich ein exponentieller Zusammenhang erkennen, der die Auslösezeit und den exponentiellen Stromwert berücksichtigt. Abbildung 6.18 zeigt die Ergebnisse der 720 Versuche.



□ LBS-Breite 0,2 mm × LBS-Breite 0,3 mm ○ LBS-Breite 0,4 mm △ LBS-Breite 0,5 mm

Abbildung 6.18: Auslösecharakteristik LBS

Die Messreihen der jeweiligen LBS-Breiten folgen einem exponentiell abklingenden Verlauf. Dieser Verlauf ist ein Hinweis auf die hohe Auslösezuverlässigkeit solcher Sicherungen.

Die Korrelation der einzelnen Messpunkte mit der entsprechenden Exponentialfunktion sowie das Bestimmtheitsmaß ist in Tabelle 6.9 dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß benennt die Übereinstimmung aller Messpaare zur Funktion im Bereich 0 % bis 100 %, wobei die Übereinstimmung mit den Prozenten ansteigt. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei hohen Werten zwischen 92 % (LBS-Breite 0,4 mm) und 98,34 % (LBS-Breite 0,2 mm).

Tabelle 6.9: Korrelation der LBS Messpunkte mit den Exponentialfunktionen

LBS-Breite	Funktion	Bestimmtheitsmaß
0,2 mm	$y = 521833 * x^{-2,291}$	98,34 %
0,3 mm	$y = 126191 * x^{-2,124}$	93,89 %
0,4 mm	$y = 34146 * x^{-2,007}$	92,00 %
0,5 mm	$y = 19825 * x^{-2,105}$	93,63 %

Bei der optischen Analyse der Trennstelle zeigt sich eine breite Auftrennung der LBS. Über alle Leiterbahnbreiten hinweg ist die Trennstelle mindestens 0,3 mm breit und kann sich bis zu 1,5 mm erweitern. Diese Distanz stellt für die Unterbrechung des Stromes bei einer höheren Spannung einen entscheidenden Wert dar, weil sich die Spannungsfestigkeit an der zu überbrückenden Kriechstrecke orientiert. Nach EN 60664-1:2007 / VDE 0110-1 kann ein Abstand von 0,4 mm bereits eine Spannungsfestigkeit von 200 V sicherstellen. Erhöht sich die Trennstelle auf 1,3 mm, so ist Festigkeit bis 500 V sichergestellt [115, S. 1].

Das Auslösebild der LBS-Sicherungen zeigt somit ein sicheres Verhalten auch für höhere Spannungen.

Aufgrund der flinken Reaktionszeit im niedrigen zweistelligen Millisekundenbereich stellt die LBS eine unabhängige Sicherheitsebene dar, die deutlich vor zellinternen Sicherheitselementen auslöst.

6.4.4 Modellbildung und Lösungsdefinition

Um die Auslegung der LBS für den jeweiligen Anwendungsfall schnell und effizient durchführen zu können, ist die Verwendung von FEM-Simulationen als zielführend zu betrachten. Der gesamte Prozess der FE-Analyse wird in mehrere Abschnitte aufgeteilt. Mit Hilfe des Programms ANSYS Workbench 13 werden die Modellbildung und die Vernetzung durchgeführt. Im Anschluss daran erfolgen mit Hilfe von ANSYS-Classic und eines APDL-Skripts die Simulation und die Datenaufbereitung.

Dieses Kapitel beschreibt die Modellierung und Durchführung von FEM-Berechnungen der LBS. Es zielt auf die Entwicklung eines einfachen, aussagekräftigen Modells, das beim Auslegungsprozess von LBS herangezogen werden kann. Hierzu wird die Geometrie in ANSYS Workbench vernetzt. Mit ANSYS Classic und eines APDL-Skripts wird das zeitliche Temperaturfeld der Leiterbahnsicherung simuliert und ausgewertet. Die Erwärmung bis zum Erreichen der Materialschmelztemperatur dient als Auslegungsgröße der LBS. Das zu erstellende Modell kann mit den Daten aus den Experimenten plausibilisiert und validiert werden.

ANSYS-Workbench

Für die Simulation dienen vier CAD-Modelle der LBS-Breiten 0,2 mm, 0,3 mm, 0,4 mm und 0,5 mm, die in ANSYS-Workbench erstellt und vernetzt werden. Das Abmaß der LBS ist in Abbildung 6.19 dargestellt und entspricht den untersuchten LBS aus Kapitel 6.2.

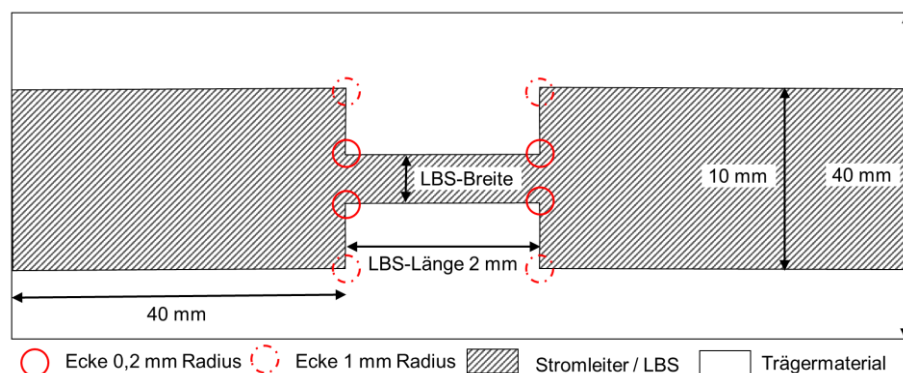


Abbildung 6.19: Geometrie des LBS-Simulationsmodells, XY-Ebene

Die Materialstärke des Trägermaterials Aluminium wurde auf 1,4 mm, die Kupferschicht- bzw. LBS- und Isolationsmaterialstärke auf 0,07 mm festgesetzt.

Bei der Vernetzung wurden in den Bereichen LBS und Ein- bzw. Auslaufbereich Verfeinerungen vorgenommen, um eine detailliertere Auflösung der Ergebnisse zu erzielen. Bei den Untersuchungen wurde die LBS mit langen Stromeinlauf- und Auslaufbereichen und einem großen Trägermaterialbereich simuliert. Die somit große Oberfläche stellt bei der Aufbringung der Simulationsrandbedingungen eine große Konvektionsfläche dar. Zusätzlich wirkt das große Materialvolumen mit seiner hohen Wärmekapazität als weiterer Kühleffekt. Hierdurch wird die Erwärmung der LBS verlangsamt und die Auslösezeit auf ihren Maximalwert verlängert.

Tabelle 6.10 stellt die verwendeten Materialeigenschaften dar. Wie in den Realversuchen aus Kapitel 6.2 besteht das Trägermaterial aus Aluminium, die durch eine dünne Isolationschicht vom Stromführungsmaterial Kupfer getrennt ist.

Tabelle 6.10: Materialkonstanten des FEM-Modells

	Aluminium	Kupfer	Isola- tor	Einheit
Dichte	2689	8933	1500	kg m ⁻³
Spezifische Wärmekapazität	900	385	1000	J kg ⁻¹ K ⁻¹
Thermische Leitfähigkeit	237,5	400	4	W m ⁻¹ K ⁻¹
Spezifischer elektrischer Widerstand	2,65e-8	1,721e-8	1e10	Ohm m
Stärke	1400	70	70	µm
Temperaturkoeffizient des Widerstands α_{20}	spez. n.N	4,3	n.N	1/K*10 ⁻³

In der Simulation werden die Lasten von Spannung und Strom an den Kupferleiterstirnseiten definiert. Die Aluminiumseite des Modells dient als Konvektionsfläche. Das Modell wird anschließend an ANSYS-Classic exportiert.

6.4.5 Durchführung

Die elektrisch-thermisch-transiente Simulation wurde in ANSYS Classic durchgeführt. Der Ablauf sowie die Einstellungen können dem Anhang F entnommen werden. In den Simulationen der LBS wird überprüft, bei welchen Stromstärken sich entweder eine stationäre Temperatur einstellt oder sich das Material auf die Kupferschmelztemperatur von 800 °C erhitzt. Hierzu wurden Stromstärken von 50 A bis 600 A in 50 A-Schritten aufgeprägt und die sich ergebende Temperatur berechnet.

Um die Temperatur der LBS zu erhalten, liefert das Simulationsskript die Koordinaten des heißesten Knotens. Dieser befindet sich bei allen LBS-Breiten in der XY-Ebene im Zentrum der LBS. Die z-Position zeigt, dass sich der heißeste Knoten an der Oberseite des Kupfers befindet. Dies lässt sich aufgrund des Wärmetransports an das Aluminiummaterial sowie die ausgeschlossene Konvektion an der Kupferoberseite erklären. Abbildung 6.20 zeigt graphisch die Temperaturverteilung einer LBS. Die mit MX bezeichnete Stelle in der Mitte der LBS markiert den heißesten Knoten.

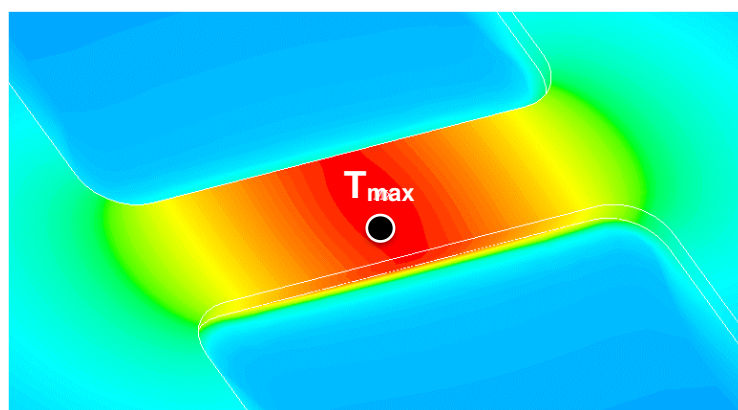


Abbildung 6.20: Qualitative Temperaturverteilung LBS der Breite 0,5 mm bei 250 A nach 1 s Belastung, von niedriger Temperatur (hell/blau) bis hohe Temperatur (dunkel/rot) | Punkt in der Mitte kennzeichnet die Maximaltemperatur

Für die Erstellung einer kontinuierlichen Temperaturkurve im Bereich zwischen 100 °C und 1200 °C wurde die Simulation in mehrere Teilsimulationen aufgeteilt. Somit konnte eine gleichmäßige Messpunktverteilung über bei allen Temperaturen erreicht werden. Die Simulationszeiten der Teilsimulationen wurden je nach Temperaturverlauf des heißesten Knotens der vorangegangenen Berechnung angepasst und zusammengefügt. Abbildung 6.21

zeigt exemplarisch den iterativen Aufbau für die LBS-Breite 0,5 mm bei 50 A Strombelastung.

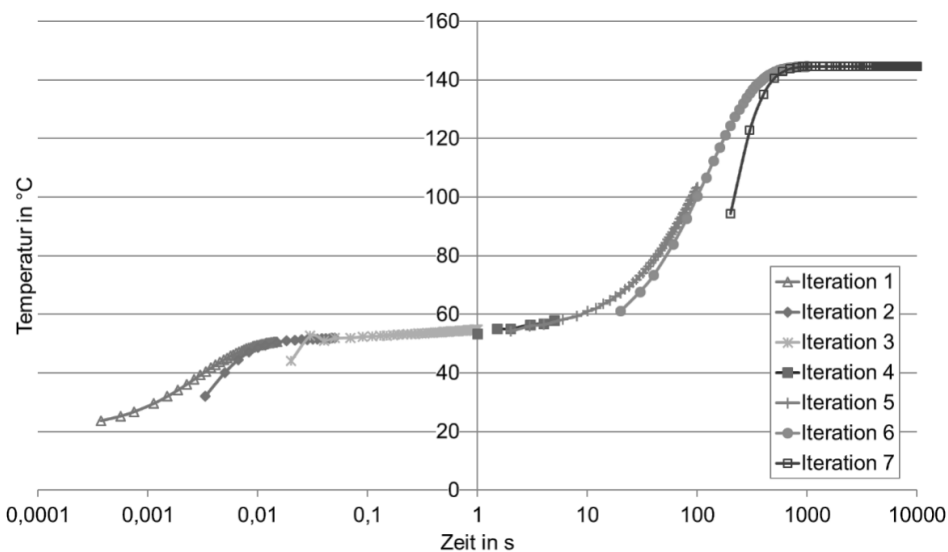


Abbildung 6.21: Simulationsverlauf der LBS-Breite 0,5 mm bei 50 A

In sieben Iterationen erreicht die LBS beginnend von der Ausgangstemperatur von 22 °C den stationären Wert von ca. 144 °C. Durch die Elimination der Anlaufphasen der einzelnen Iterationen ergibt sich eine homogene Kurve, siehe Abbildung 6.22.

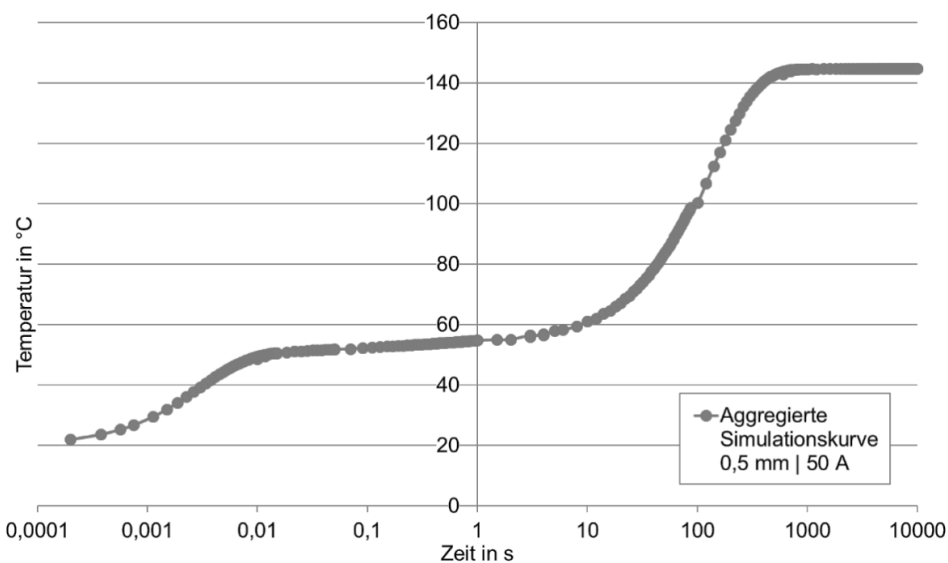


Abbildung 6.22: Aggregierte Simulationskurve LBS Breite 0,5 mm bei 50 A

6.4.6 Simulationsergebnisse

Es ergeben sich für die vier LBS-Breiten und den 12 Stromstärken zwischen 50 A und 600 A insgesamt 48 Simulationen wie in Abbildung 6.23: LBS-Simulationen aller Breiten dargestellt ist. Die rote, horizontale Linie markiert die Temperaturgrenze von $T = 1085 \text{ °C}$, die die thermische Obergrenze für die Kupferbahnen darstellt und die Sicherung somit auslöst.

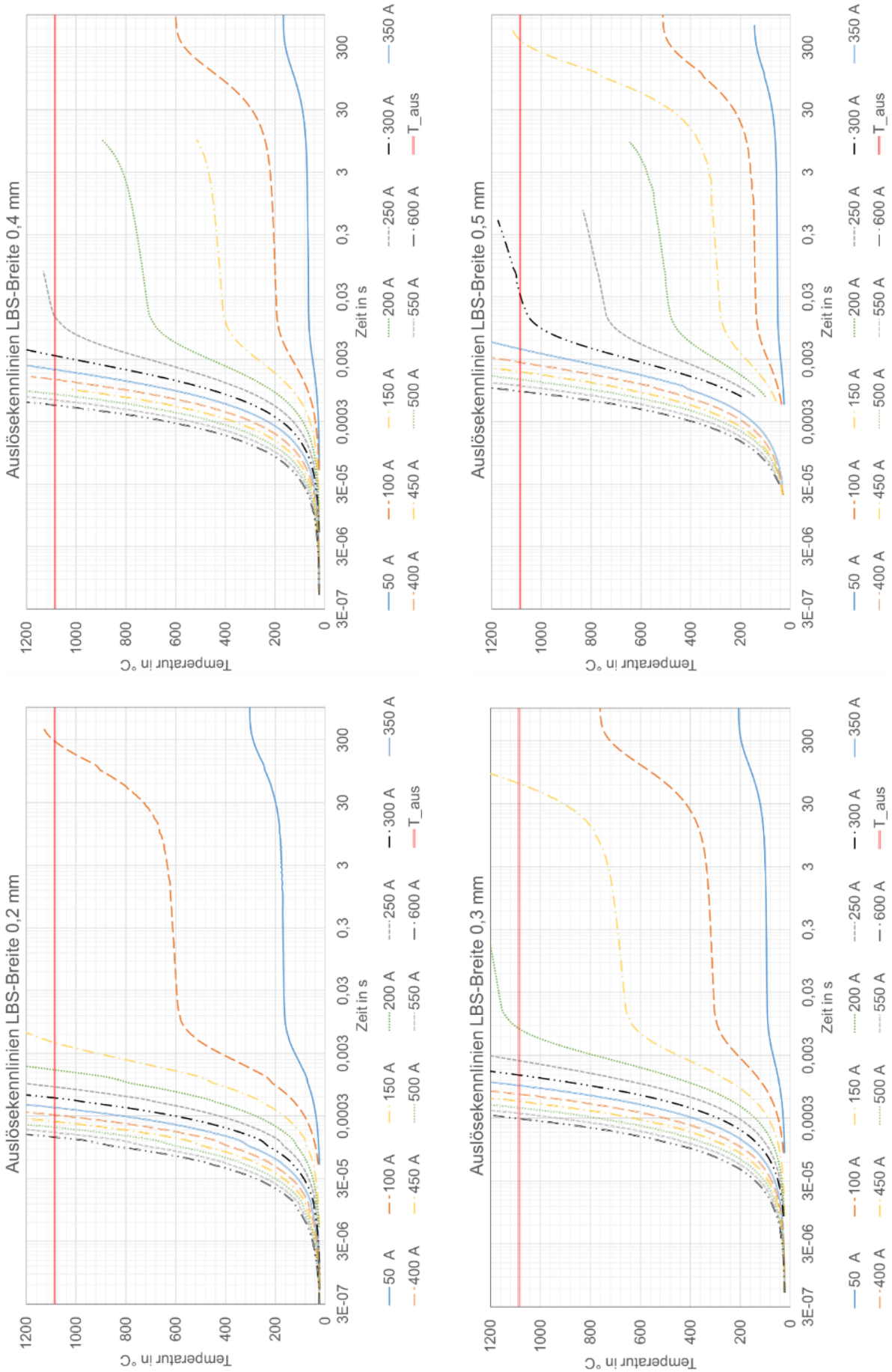


Abbildung 6.23: LBS-Simulationen aller Breiten

Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigender Stromstärke die Auslösetemperatur von 1085 °C in kürzerer Zeit erreicht wird. Je breiter eine LBS aufgebaut ist, umso widerstandsfähiger ist diese ggü. hohen Stromstärken. So erzeugt beispielsweise die Stromstärke $I = 150 \text{ A}$ bei einer LBS-Breite von 0,2 mm nach ca. 0,0095 s die kritische Temperatur von 1085 °C, wogegen dies bei der Breite von 0,3 mm erst nach 100 s erreicht und ab 0,4 mm nicht mehr erreicht wird.

Für die Erstellung von Auslösekennlinien, in denen die aufgeprägte Stromstärke über die Auslösezeit aufgetragen wird, werden die Daten der Temperaturverlaufskurven aufbereitet. Da die Simulation keine explizite Auslösetemperatur liefert, wird aus den Simulationsdaten ein Schmelzbereich definiert, in dem die Sicherung mit hoher Wahrscheinlichkeit auslösen wird. Als Grenze wird die Schmelztemperatur des Kupfers von ca. 1085 °C gewählt, weil sich spätestens hier die LBS auflöst. Da die Simulation über den Temperaturbereich 100 °C bis 1200 °C aus mehreren Teilsimulationen zusammengesetzt wurde, ist für die Bildung der Wertepaare zwischen aufgeprägtem Strom und Auslösezeit eine lineare Interpolation notwendig. Die Kombination der Wertepaare erzeugt anschließend die Auslösekennlinie.

Durch die diskret aufgezeichneten Simulationen besitzen die Temperaturverlaufdaten keinen kontinuierlichen Verlauf. Für die Bestimmung einer vollständigen Auslösekurve müssen allerdings die Zeitpunkte für das Erreichen der Temperatur 1085 °C bekannt sein. Da maximal 12 Auslösezeitpunkte für eine LBS-Breite vorhanden sind und sich diese aufgrund stationärer Temperaturen unter 1085 °C teilweise reduzieren, müssen die Werte interpoliert werden. Mit Hilfe der Teilsimulationen konnte eine hohe Auflösung bei den Temperaturverläufen erzielt werden und die Abweichung aufgrund der Interpolation geringgehalten werden.

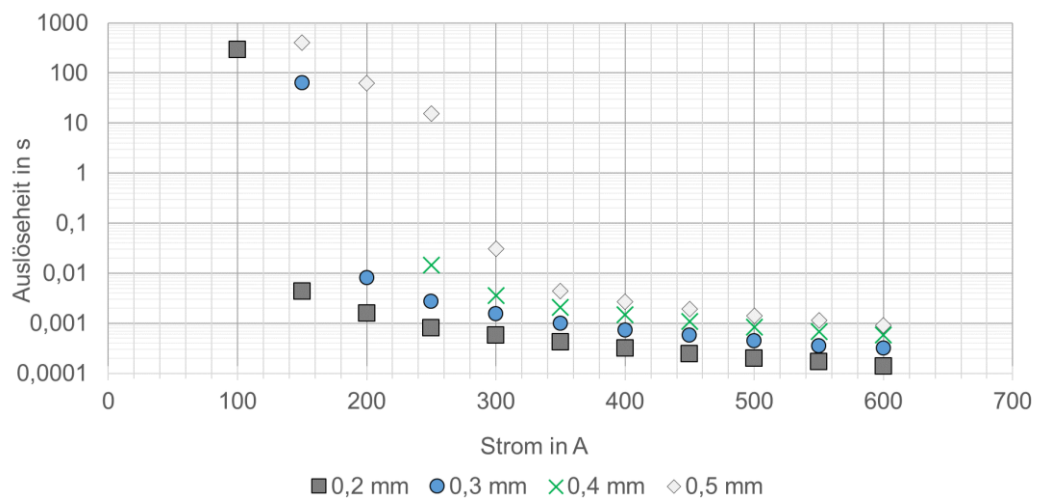


Abbildung 6.24: Darstellung der Auslösekennlinien der simulierten Daten

Der angelegte Strom ist über die Auslösezeit aufgetragen. Die interpolierten Daten aus den Temperaturkurven sind als Markierungen eingezeichnet. Die Ergebnisse zeigen eine sinkende Auslösezeit bei sinkenden LBS-Breiten.

6.5 Diskussion

Die Ergebnisse der externen Einzelzellabsicherungen bestätigen ihre wirkungsvolle Schutzfunktion gegenüber unzulässig hohen Strömen.

Die Drahtsicherung löst in den Versuchen ab einer Stromstärke von 18 A aus. Niedrigere Stromwerte hingegen konnten zu keinem Auslösen nach mehreren hundert Sekunden führen. Durch die Systemauslegung kann somit auf einen maximal erlaubten Strom von bis zu

18 A geschlossen werden. Nach Datenblatt besitzt das mit diesem Energiespeicher ausgerüstete Fahrzeug eine Leistung von 215 kW, die aus elf Modulen der Verschaltung 9s69p entnommen wird. Bezogen auf die Einzelzelle bei niedriger Spannung ($U \sim 2,5 \text{ V}$) resultiert dies in einem maximalen Strom von $I = 12,6 \text{ A}$. Mit definierten Sicherheitsabständen ist somit das Nicht-Auslösen bei den Versuchsreihen mit 14 A zu erklären.

Die mit steigender Stromstärke auslösende Bondingdrahtsicherung zeigt ein flinkes Verhalten. Bei dem doppelten erlaubten Maximalstrom löst die Sicherung innerhalb von 1,7 s, bei dem dreifachen Wert in ca. 0,1 s aus. Die optische Analyse der ausgelösten Bondingdrähte zeigen über alle Stromstärken ein ähnliches Verhalten. Teilweise zeigen die ausgelösten Bondingdrähte bei niedrigen Stromstärken ein unterschiedlich breites Trennbild, siehe Abbildung 6.25. In einigen Messversuchen ist zeigten die Bondingdrähte eine deutliche Trennstelle, teilweise war diese kurz und die Enden ragen nahe zusammen. Erst mit steigenden Stromstärken ab 50 bzw. 60 A zeigen die Trennstellen über alle Versuchsreihen eine breite, klar getrennte Bruchstelle.



Abbildung 6.25: Bondingdraht, ausgelöst bei $I = 20 \text{ A}$

Die in Tabelle 6.7 gemessenen, effektiven Kurzschlussströme stimmen mit den Werten von Jeevarajan et al. [67, S. 13] überein; bei einem externen Kurzschluss von $10 \text{ m}\Omega$ wurden Ströme zwischen 76 und 90 A gemessen. Die gemessenen Werte zeigen eine Bandbreite zwischen 67,3 und 108,9 A bei einem Mittelwert von 98 A und einer Abweichung von 8,9 A. In den Überlastversuchen zeigt sich die LBS mit der Breite 0,5 mm aufgrund der geringen Erwärmung bei den Stromstärken $I = 10 \text{ A}$ und $I = 20 \text{ A}$ auf weniger als $30 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ als geeignet. Bereits bei der Breite von 0,4 mm erhöht sich die Temperatur auf bis zu $84 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $I = 20 \text{ A}$. Die Erwärmung steht in direkter Korrelation mit einer minimalen Erhöhung des elektrischen Widerstandes, wodurch die Effizienz der Batterie nicht kompromittiert wird.

Die vier untersuchten Leiterbahnbreiten zwischen 0,2 mm und 0,5 mm zeigen ein Auslösen in den untersuchten Konfigurationen mit 2 bis 16 parallelen Zellen. Das Verhalten zeigt sich unabhängig von der Ein- und Auslaufgeometrie der LBS. Dies lässt sich begründen aufgrund des verhältnismäßig langen LBS-Bereiches von 2 mm und dem ähnlich trichterförmigen Zulauf auf die LBS, wodurch lokale Stromdichtenüberhöhungen nahezu ausgeschlossen werden.

Mit einer Reaktionszeit von maximal 16,5 ms (LBS-Breite 0,5 mm) bzw. 2 ms (LBS-Breite 0,2 mm) ist diese Sicherungsart als flink zu bezeichnen. Die effektiven Kurzschlussstromstärken erstrecken sich wegen der variierten Anzahl parallel geschalteter Zellen zwischen 98 A und 367 A (LBS-Breite 0,5 mm) bzw. 81 A und 193 A (LBS-Breite 0,2 mm). Die Trennstelle ist hierbei nahezu vollständig klar getrennt, wodurch ein Spannungsüberschlag aufgrund höherer Spannungen ausgeschlossen werden kann.

Die LBS zeigen ein exponentielles Auslöseverhalten mit einer Übereinstimmung zu den jeweiligen Funktionen von über 92 %.

Das aufgebaute Simulationsmodell kann das Verhalten der LBS gut darstellen. Durch die Simulation der LBS-Erwärmung in mehreren Schritten für jede Strom-LBS-Kombination können aus den Daten Temperaturverlaufskurven erstellt werden, die Aufschluss über das Sicherungsverhalten geben. Wie in den Realversuchen steigt mit abnehmender Breite die

Temperatur der LBS mit steigender Stromstärke an. Durch die definierte LBS-Auslösetemperatur von 1085 °C können aus den Werten Auslösekennlinien interpoliert werden. Aufgrund der Simulationsschritte in 50 A-Schritten ist die Datenbasis beschränkt; die Ergebnisse zeigen allerdings einen ähnlichen Verlauf der Auslösekennlinien wie bei den Realversuchen.

Durch den direkten Vergleich der Realversuche mit den Simulationsergebnissen zeigt sich, dass der Verlauf der Kurven ähnlich ist, die absoluten Werte sich allerdings teilweise deutlich unterscheiden. In der Gegenüberstellung einzelner Wertepaare wird deutlich, dass die LBS in den Realversuchen stets deutlich früher auslöst als es die Simulation berechnet.

Tabelle 6.11: Vergleich Simulation und Realversuch LBS Auslösezeit

LBS-Breite	Wertepaare Simulation		Wertepaare Realversuch (inkl. Anzahl Messpunkte)			Anz	Abweichung Auslösezeit (Mittel)	Mittlerer zeitliche Abweichung (Faktor) zw. Simulation und Realversuch	Mittlere Abweichung der einzelnen Messungen von Abw.-Faktor
	in A	in 10 ⁻³ s	in A	in 10 ⁻³ s	in 10 ⁻³ s				
0,2	150	2,301	149...151	0,466... 0,704	8	1,73	4,1	0,40	
0,2	200	1,016	189...193	0,314... 0,318	2	0,702	3,2	0,02	
0,3	250	1,532	247...249	0,513... 0,569	3	0,996	2,9	0,12	
0,3	200	3,053	199...200	0,745... 0,867	4	2,23	3,7	0,19	
0,4	300	1,997	298...303	0,69... 0,70	3	1,30	2,9	0,01	
0,4	250	3,682	250...251	0,964... 1	3	2,69	3,7	0,06	
0,5	350	2,468	346...353	0,771... 0,886	4	1,62	2,9	0,14	
0,5	300	4,346	297...303	1,076... 1,163	6	3,21	3,8	0,09	

In Tabelle 6.11 werden die Auslösezeiten der Simulationsergebnisse den Realwerten gegenübergestellt. Bei den einzelnen LBS-Breiten und Kurzschlussströmen zeigt sich, dass die reale LBS-Reaktionszeit zwischen drei- bis viermal schneller ist als die entsprechende Simulation. Dies lässt sich unter anderem durch die Oberflächenrauigkeit oder Unterätzungen der LBS erklären, die einen verhältnismäßig hohen prozentualen Anteil des LBS-Volumens wegnimmt. Durch das fehlende Material nimmt die ohmsche Erwärmung der LBS schneller zu und löst entsprechend früher aus.

Mit Ausnahme bei der LBS-Breite 0,2 mm bei 150 A Kurzschlussstrom zeigt die mittlere Abweichung des Zeitfaktors eine ausreichende Übereinstimmung von < 20 %.

Bei der Gegenüberstellung der effektiven Auslösestromstärken zu einem gegebenen Zeitpunkt zeigt sich folgendes Bild:

Tabelle 6.12: Vergleich Simulation und Realversuch LBS Auslösestromstärke

LBS-Breite	Stromwert Simulation	Mittlerer Stromwert Realversuch	Mittlere Differenz (inkl. zeitlicher Abweichung & Anzahl Messpunkte)		Anz	Mittlere Ab- weichung Auslö- sestrom- stärke	Abweichung über alle Stromstärken
			in A	in 10^{-6} s			
0,2	200	113,8	86,2	45,84	5	5,2	5,0
	250	136,4	113,6	5,43	8	4,6	
	300	168,7	131,3	6,02	10	5,2	
0,3	250	146,8	103,2	36	4	2,8	2,9
	300	186,7	113,3	10,6	4	2,4	
	350	215,9	134,1	3,75	4	2,2	
	400	246,1	153,91	10,6	7	4,4	
0,4	300	179,8	120,2	58,7	3	1,2	3,3
	350	219,1	130,9	26,9	8	3,1	
	400	258,4	141,6	6,65	9	4,4	
	450	294,5	155,5	2,6	3	2,7	
0,5	300	166,5	133,5	150	3	1,5	3,0
	350	206,6	143,4	29,2	4	1,5	
	400	249,8	150,2	27	9	2,5	
	450	282,4	167,6	13,8	6	3,6	
	500	326	174,0	10,2	6	4,3	
	550	360,1	189,9	14,9	2	4,1	

Die Daten in Tabelle 6.12 zeigen, dass die effektive Stromstärke der Realversuche (Spalte 3) bei einem gewählten Zeitpunkt stets deutlich unter den simulierten Werten liegt (Spalte 2). Die absoluten Werte sowie die prozentuale Abweichung kann Spalte 4 bzw. 7 entnommen werden. Die Abweichung mit maximal 5,2 % für die einzelne Stromstärke bzw. maximal 5 % über alle betrachteten Stromstärken einer LBS-Breite ist gering.

Die zeitliche Verschiebung bzw. der Versatz der Auslösestromstärken sind durch mehrere Einflussfaktoren zu erklären. Insbesondere die unbekannte LBS-Höhe, die produktions- und oberflächenrauigkeitsbedingt eine Toleranz von bis zu 10 % besitzen kann, trägt zu der Abweichung bei. Auch das oben erwähnte Phänomen der Unterätzung sowie unterschiedlichen Materialkennwerten können diese Abweichungen hervorrufen [91, S. 23, 91, S. 23].

Die Simulation berücksichtigt auch nicht den wirklichen Schmelzprozess – die aufgrund des Phasenwechsels freiwerdende Schmelzenthalpie kann zu einer Veränderung beitragen. Ferner besitzen die verwendeten Leiterbahnen eine dünne Goldschicht, die in dem Simulationsmodell ebenfalls nicht simuliert wird. Abschließend ist weiterhin der Einfluss des Stromes zu berücksichtigen. In der Simulation wird von einem exakt gleichbleibenden Stromfluss ausgegangen; die realen Messungen hingegen zeigen deutliche Stromspitzen, die zu dem Skin-Effekt führen können. Es bilden sich an den Rändern der LBS höhere Stromdichten, wodurch das Schmelz- und Auslöseverhalten verändert wird.

7 Zusammenfassende Beurteilung

7.1 Einfluss des individuellen Zellversagens auf den Verbund

Wird eine einzelne LIZ zum thermischen Durchgehen gebracht, so findet eine heftige, exotherme Reaktion unter Bildung entzündlicher Gase und Feuer statt. Die Untersuchungen aus Kapitel 5 zeigen, dass die Reaktion bei Temperaturen von über 800 °C stattfinden und die Umsetzung der elektrochemisch gespeicherten Energie heftig abläuft.

In den Untersuchungen zur Bewertung des Wärmeeintrags auf umliegende Zellen zeigt sich, dass bei einem vollummantelten Modulaufbau die Temperatur stark von der Entfernung zur durchgehenden Zelle abhängt. Auf der Zelloberfläche bzw. im Abstand von 1 mm oder 2 mm sind Temperaturen von über 400 °C über einen längeren Zeitraum präsent. Erst ab einem Abstand von 3 mm oder mehr nimmt die Temperatur deutlich auf unter 200 °C ab. Somit steigt der Schutz der umliegenden Zellen mit zunehmenden Zellabstand an und sollte mindestens 3 mm betragen. Allerdings treten teilweise auch bei 3 mm Temperaturen von über 300 °C auf. Dies ist bedingt durch die heftigen Flammen und Verbrennungsprozesse der Aktivmaterialien und Haltestruktur.

Die Simulationen auf Modulebene zeigen, dass die Temperatur bei einer Kunststoffaltestruktur bereits ab einem Abstand von 2 mm zu einem effektiven Schutz der umliegenden Zellen beitragen kann. Im Vergleich zu den Realversuchen ist der Abstand um 1 mm geringer. Im Unterschied zu den Experimenten ist die LIZ im Simulationsmodell von 71 weiteren LIZ sowie zwei Wärmesenken an der Modulober- und Unterseite umgeben. Hierdurch wird die Wärme der thermisch durchgehenden LIZ nicht nur in die Struktur, sondern auch in Modulkomponenten mit höherer Wärmeleitfähigkeit und -kapazität geleitet. Somit kann sich die Wärme über das Modul schneller verteilen und eine höhere Wärmedissipation stattfindet. In der Simulation wurden zudem nicht die Auswirkungen von Flammen, heißen Gasen und brennbarem Strukturmaterial berücksichtigt. Materialien mit hoher thermischer Leitfähigkeit, wie beispielsweise Aluminium oder Titan, führen zu einer ausgeprägteren Wärmeleitung an die Nachbarzellen. Hierdurch steigt die Temperatur an den umliegenden Zellen auf über 170 °C, wodurch mit erhöhter Wahrscheinlichkeit die Propagation stattfindet.

Die Ergebnisse belegen, dass ein Abstand von mindestens 3 mm eine thermisch induzierte Propagation verhindern kann. Obwohl ein hoher thermischer Eintrag auf umliegende Zellen aufgrund der Wärmeleitung über das Haltestrukturmaterial stattfindet, kann die niedrige thermische Leitfähigkeit den sicheren Zustand bewahren. Hierbei sollten brandhemmende Materialien eingesetzt werden, um einen Verbrennungsprozess des Materials und damit einen direkten Flammenkontakt der umliegenden Zellen zu verhindern.

Das Trennmaterial Luft erreicht eine gute thermische Isolation zwischen den Zellen. Allerdings kann der mehrsekündige Prozess des thermischen Durchgehens bei einer ungünstigen Flammenführung durch die Gehäusestrukturen einen gefährlichen Wärmeeintrag auf umliegende Zellen verursachen. Durch die isolierte Betrachtung des Zellabstandes kann abgeleitet werden, dass der Abstand nicht als alleiniges Maß für die Sicherheit genommen werden kann. Die heißen, ausströmenden Gase können umliegende Zellen negativ beeinflussen und müssen auf direktem Wege von den LIZ weggeleitet werden. Mit Blick auf die Ergebnisse der Modulversuche mit dem Isolationsmaterial Luft und den Abständen 0 mm, 2 mm und 4 mm lässt sich erkennen, dass selbst ein Abstand von 4 mm nicht vor einer thermischen Propagation schützen kann. Der mögliche Wärmeleistungseintrag von Zelle zu Zelle ist zwar aufgrund des Abstandes geringer, aber die Flammen und heiße Gase können sich im Modul leichter verteilen und bilden eine Gefahr für direkt umliegende Zellen.

Um ein sicheres Verhalten von Modulen zu erhalten, ist nach den Ergebnissen eine radiale Isolierung der umliegenden Zellen zur Verhinderung der direkten Wärmeleitung sinnvoll. Dies kann durch eine hohe Wandstärke, einen hohen Zellabstand oder entsprechende isolierende Materialien erzielt werden. Feng et al. [94, S. 90] bestätigt diese Maßnahmen und führt aus, dass andere Materialien als Luft Kosten, Gewicht und die generelle Wärmeabgabe negative Einflüsse auf weitere Eigenschaften haben können.

Darüber hinaus ist es von wichtig, potentielle Gefahren, die zu weiteren thermischen Belastungen der umliegenden Zellen führen, vollständig zu vermeiden. Hierzu ist ein gezieltes Ableiten der Gase oder Flammen zu gewährleisten, wie es bspw. durch eine aktive Absaugung oder die direkte Ableitung in axialer Richtung. Die Untersuchungen zeigen, dass der elektrische Kurzschluss einer Vielzahl von LIZ ein thermisches Durchgehen begünstigen. Der einzelne Zellkurzschluss in einem Modul führt an sich nicht zu einem thermischen Aufheizen, allerdings erhöht es die Gefahr, dass andere LIZ in einen kritischen Zustand gelangen. Gründe hierfür können fehlerhaft auslösenden Sicherheitsmechanismen im Zellkopf oder das Entzünden von ausgasenden Zellen sein.

7.2 Sicherheitsverhalten von zellinternen Mechanismen in Verbänden

Die in den LIZ vorhandenen Sicherheitsmechanismen CID und Ausgasventil stellen in der Einzelverwendung oder Systemen mit niedrigen Spannungen eine wirksame Sicherheitsebene dar. Werden die Zellen in Systemen mit bis zu 40 V verwendet, so zeigen die Sicherheitsmechanismen vermehrt ein sicheres Auslösen. Allerdings belegen die Ergebnisse aus Kapitel 6.1, dass diese Mechanismen eine Belastungsgrenze ausweisen. Bei hohen Strömen von über 40 A kann das CID ein thermisches Durchgehen nicht mehr verhindern. Werden die einzelnen Zellen zu Verbänden mit höheren Spannungen als 40 V verschaltet, so weist das CID bzw. das Ausgasventil bereits bei niedrigen Kurzschlussströmen von teilweise 20 A ein gefährliches Verhalten auf. Je nach Belastung der Zelle zeigen die Sicherheitsmechanismen den zeitlichen Verlauf einer fallenden Exponentialfunktion. Unabhängig von der Spannungslage ist der Kurzschlussstrom relevant, was sich durch die Auslösecharakteristik von Sicherungen erklären lässt. Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass das CID auf Sekundenbasis auslöst. Diese Ergebnisse legen nahe, dass das CID auf Systemebene keine Sicherheitsebene darstellt. Durch die Reaktion des CID bzw. des Ausgasventils strömen heiße, entzündliche Gase aus. Das erhitzte Metall oder ein unvollständiges CID-Öffnen, das spannungsbedingt zu einem Lichtbogen führen kann, können die Gase entzünden und somit eine potentielle Gefahr für umliegende Zellen bilden.

Die Unterbrechung des Stromflusses stellt aber dennoch eine prinzipiell sinnvolle Schutzmaßnahme dar. Neben der relativ hohen Auslösezeit von mehreren Sekunden sowie den oben erwähnten Gefahren ist die elektrische Absicherung der Zelle mittels zellinterner Sicherheitsmechanismen an der Position des potentiellen Ausgasens als nicht zielführend zu beschreiben. Mechanismen wie individuelle Sicherungen mit deutlich kürzere Reaktionszeit und entsprechender Distanz zu den heißen Gasen bieten ein vielversprechendes Potential.

7.3 Sicherheitsverhalten von externen Sicherheitsmechanismen

Lamb et al. [52] stellt in seinen Untersuchungen heraus, dass die elektrische Verschaltung der Zellverbände von entscheidender Bedeutung ist. Durch eine Parallelschaltung der Zellen kann es durch einen niederohmiges Zellversagen zu einer Propagation innerhalb des Parallelverbundes kommen. Sofern das niederohmige Zellversagen nicht in ein hochohmiges Versagen auf Verbundebene gewandelt wird, ist eine Propagation nicht zu verhindern.

Die Analyse der Bondingdrähte zeigt, dass diese Sicherungsfunktion zuverlässig und flink ist. Mit einer Auslösezeit im Bereich weniger Millisekunden reagiert der Bondingdraht deutlich schneller als zellinterne Sicherheitsmechanismen. Durch die Positionierung an dem Plus- oder Minuspol kann hier eine örtliche Distanz zwischen den ausströmenden Gasen und der schmelzenden Sicherung erzeugt werden. Die potentielle Trennstelle der Sicherung ist aufgrund der Bondingdrahtlänge von über 10 mm verhältnismäßig lang und bietet die Möglichkeit eines verlässlichen Schutz ggü. Lichtbögen. Eine saubere Trennstelle konnte in den Untersuchungen meistens optisch festgestellt werden. Allerdings zeigen vereinzelte Drähte eine kurze Trennstelle. Teilweise lösen sich Drahtstücke, die sich aufgrund der hohen Temperatur wieder an die LIZ anheften. Die Drahtsicherung löst ab einer Stromstärke von 20 A innerhalb weniger Sekunden verlässlich aus und wird bei höheren Strömen mit Reaktionszeiten unter 0,05 s deutlich flinker als zellinterne Sicherheitsmechanismen. Die Auslösecharakteristik der LBS zeigt, dass bei einem hohen Kurzschlussstrom die Sicherung ebenfalls flink und zuverlässig auslöst. Mit einer Reaktionszeit von wenigen Millisekunden ist die Funktionalität deutlich schneller als bei den zellinternen Sicherheitsmechanismen. Die Auslösezeit variiert zwischen 0,3 ms bis zu 16 ms, wohingegen die zellinternen Mechanismen mit 8,4 Sekunden eine über 500-fach längere Reaktionszeit haben. Dies ist bedingt durch den deutlich höheren Stromfluss durch die externe Sicherung. Die Erwärmung der LBS aufgrund des Stromflusses bei normalen Strömen von ca. 20 A ist ab einer Breite von 0,4 mm mit deutlich unter 100 °C als unkritisch zu betrachten; die Leiterplatte selbst kann eine dauerhafte Temperatur von über 200 °C aushalten. Die ausgelöste LBS zeigt eine saubere Trennstelle, wodurch das Auslösen als sicher bewertet werden kann. Mit einem Abstand von mindestens 0,3 mm kann über alle LBS-Breiten gemäß EN 60664-1:2007 / VDE 0110-1 eine effektive Spannung von über 160 V sicher getrennt werden. [115, S. 1] In den meisten Fällen ist die Trennung deutlich über 1 mm, wodurch sich die Spannungsfestigkeit auf über 400 V erhöht. Durch eine Verlängerung des Sicherungssteiges auf beispielsweise 3 oder 4 mm dürften noch deutlich höhere Werte erzielt werden. Erst bei niedrigen Stromstärken im Bereich der maximal erlaubten Dauerstroms zeigen sich unsaubere Trennstellen. Dies ergibt sich durch die erhöhte Temperatureinwirkung auf das LBS-Material sowie den darunter befindlichen Leiterplattenbereich. Es bilden sich neben leichten Schmauchspuren auch kürzeren Trennbereiche. Abbildung 7.1 stellt die Charakteristika aller untersuchten Sicherheitselemente dar.

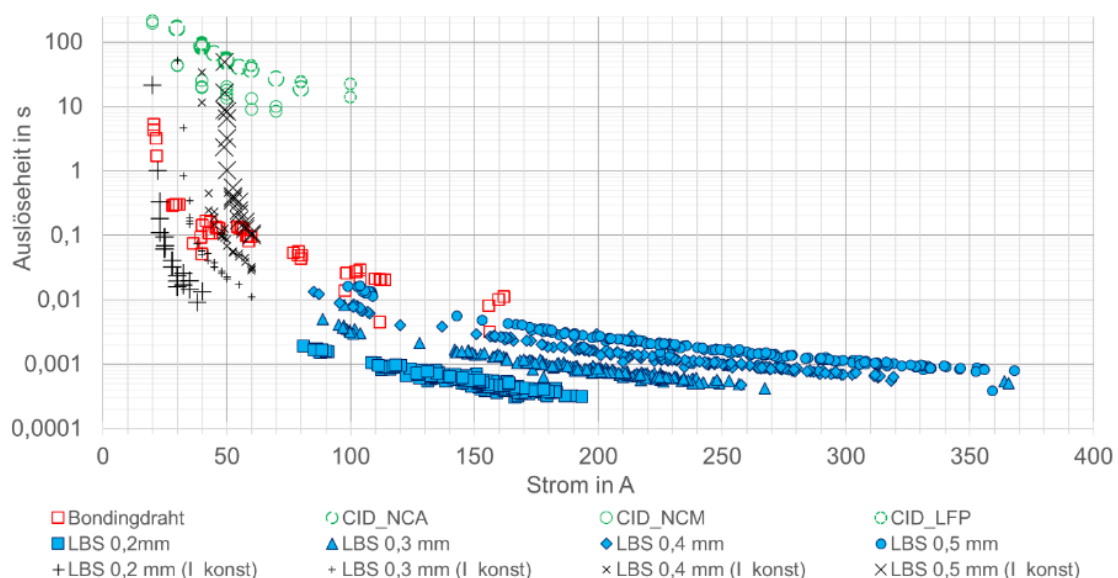


Abbildung 7.1: Auslösecharakteristik aller Sicherheitselemente

Der Verlauf der internen und externen Sicherheitsmechanismen zeigt ein ähnlich abklingendes Verhalten. Es ist zu erkennen, dass die Auslösecharakteristik der Bondingdrähte so ausgelegt ist, dass diese mindestens zehnmal ($I \sim 20A$) bis hundertmal ($I \sim 60 A$) schneller auslösen. Die Messpunkte der LBS zeigen bei niedrigen Stromstärken unterhalb von 60 A einen stark exponentiellen Verlauf und somit ein nahezu träges Verhalten. Dies führt zu bei einer LBS- Breite von 0,5 mm zu einer vergleichbaren Auslösezeit wie die zellinternen Sicherungen, wodurch die sich keine unabhängige, zweite Sicherheitsebene einstellt. Lediglich die schmalen LBS-Breiten zeigen auch bei niedrigen Stromstärken von 20 bzw. 30 A ein deutlich flinkeres Verhalten.

7.4 Ableiten von Sicherheitsrichtlinien für den Energiespeicherbau

Die Wahl der Einzelzelle bildet die grundlegende Basis für die notwendigen Sicherheitsmaßnahmen. Energiespeichersysteme mit prismatischen [11, S. 266] und Pouch-Zellen [11, S. 278] können zur Propagation führen. Zudem sind die Gefahren von Lithiumplating aufgrund von höheren Temperaturgradienten innerhalb der Zelle prinzipiell ein höheres Risiko darstellen [59, S. 631, 59, S. 629] Die Verwendung von kleinen Rundzellen hingegen [11, S. 243] erfüllt das Sicherheitspotential auf Systemebene, insbesondere auch durch die vergleichsweise geringe gespeicherte Energiemenge.

Für den Aufbau eines passiv sicheren Energiespeichersystems mit 18650 Zellen sind eine Vielzahl von Faktoren auf Zellverbund- und Systemebene zu berücksichtigen. Einen großen Einfluss auf die Sicherheit hat die Wahl der Aktivmaterialkombination der LIZ. Mit der fortschreitenden Entwicklung sicherer Aktivmaterialien steigt die Toleranz gegenüber hohen Temperaturen und das Versagensausmaß hinsichtlich Flammenbildung oder toxischer Gase nimmt ab. Allerdings wird bei der derzeit favorisierten Li-Ion-Technologie stets ein Restrisiko bestehen bleiben. Die vorliegende Arbeit beurteilt aus diesem Grund nicht die Aktivmaterialkombinationen oder Fehlverhalten im Betrieb wie beispielsweise das Überladen, sondern benennt die passiven Möglichkeiten zur Erhöhung der Sicherheit.

Als passive Maßnahmen sind bei der Orientierung der Zellen sowohl der Zellabstand, die Materialwahl und Ausführung der Zellhalter als auch die Kontaktierungsart zu benennen. Insbesondere die Art der Kontaktierung ermöglicht unter Umständen die Verwendung von Einzelzellabsicherungen für weitere Sicherheitsebenen. Übergreifend sind auf Systemebene eine geeignete Gasführung, der Schutz vor Flammen sowie die Einbringungen von Schutzmaterialien zwischen oder um die Zellen vorzusehen.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, dass Einschränkungen der Zellen im Hinblick auf die Sicherheit berücksichtigt werden müssen und benennt Optionen, um neue Sicherheitsebenen zu realisieren.

1. Externe, elektrische Absicherung jeder Zelle

Um die Sicherheit des Energiespeichersystems zu erhöhen, ist die Vermeidung des thermischen Durchgehens einer Zelle zu verhindern. Die in den LIZ verbauten internen Sicherheitsmechanismen stellen hierbei nur bedingt eine verlässliche Sicherheitsebene dar, weil die Funktionalität bei höheren Spannungen und Kurzschlussströmen nicht sichergestellt ist. Unvollständiges Öffnen des CID kann zu Lichtbögen führen, die mit den dort ausgelassenen entzündlichen Gasen zu einem Feuer führen können. Zudem zeigt dieser Mechanismus mit einer Reaktionszeit von über 8 Sekunden ein zu träges Verhalten.

Hierzu ist es zielführend, Einzelzellabsicherungen zu verwenden, die eine Erwärmung der LIZ aufgrund eines Überstromes sicher vermeiden. Die Einzelzellsicherungen haben zudem den Vorteil, dass im Falle eines internen Zellkurzschlusses in einem Parallelverbund die kurzgeschlossene Zelle elektrisch isoliert wird und sich die übrigen Zellen nicht über diese entladen können; dies reduziert die Wahrscheinlichkeit von thermisch durchgehenden Zellen.

Insbesondere die einfach zu realisierenden LBS zeigen ein sicheres Auslöseverhalten und mit einer Reaktionszeit von weniger als 20 ms ein deutlich flinkeres Auslöseverhalten. Somit kann die Leiterbahnsicherung deutlich schneller als zellinterne Mechanismen reagieren und als unabhängige, zuverlässige Sicherheitsebene betrachtet werden.

Durch die Wahl der LBS-Länge von 2 mm und einer Breite von 0,5 mm können saubere Trennstellen mit einer Spannungsfestigkeit von ca. 400 V erreicht werden, ohne die Effizienz durch hohe ohmsche Verluste in der LBS stark zu beeinflussen. Je nach Anwendung kann die Länge und Breite der Sicherung auf die Spannungslage bzw. die maximalen Ströme angepasst werden. Um die Wahrscheinlichkeit einer Entzündung der Gase zu minimieren, sollte die Sicherung an der Seite des Minuspols positioniert werden.

2. Erhöhung des Zellabstandes

Ist das thermische Durchgehen einer einzelnen Zelle nicht zu verhindern, so kann mit der Erhöhung des Zellabstandes die Wärmeleitung zu umliegenden Zellen reduziert werden. Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen einen deutlich reduzierten Wärmeeintrag an umliegende Zellen ab einem Abstand von 2 mm, sofern das Haltestrukturmateriale die Zelle vollumfänglich umfasst und einen niedrigen Wärmeleitkoeffizienten hat. Haltestrukturen mit hoher Wärmeleitfähigkeit wie beispielsweise Aluminium oder Titan führen zu einer nahezu identischen Temperatur von über 600 °C an umliegenden Zellen. Die Isolierung der thermisch durchgehenden Zelle ist sowohl in radialer Richtung als auch über die Polkontakte notwendig. Dies kann entweder über die Verwendung der Bondingdrahtkontaktierung oder durch die Gewährleistung einer entsprechend großen Wärmesenke an den Polkontakten realisiert werden.

Wird die Zelle maßgeblich durch Luft getrennt, besteht die Gefahr eines entzündlichen Gasgemisches im Modulinneren, das sich an heißen Stellen entzünden kann. Die Verwendung von hitzebeständigen Trennmateriale innerhalb des Modules sind in der Lage, dieses Phänomen eindämmen und schützen zudem die umliegenden Zellen vor heißen Auswürfen.

3. Führung von heißen Gasen und Feuer

Um den thermischen Eintrag auf umliegende Zellen zu minimieren, ist eine gezielte Ableitung der entzündlichen Gase oder das Verhindern der Ausbreitung sinnvoll. Ist das Moduldesign dementsprechend gestaltet, so kann im Falle einer Entzündung diese Ableitung ebenfalls für das Ableiten der Flammen weg von den Zellen verwendet werden.

Zum Schutz der umliegenden Zellen vor heißen Gasen, ist eine axiale Ableitung direkt über dem Pluspol durch entsprechende Öffnungen zielführend. Weiterhin können auch Isolationsmaterialien verwendet werden, die heiße Gase aufnehmen und binden. Nichtbrennbares, aufgeschäumtes Siliziumoxid ist hierbei eine Möglichkeit, um die thermische Isolierung der Zellen mit einer möglichen Gasaufnahme zu kombinieren.

7.5 Einschränkungen im Rahmen der Arbeit und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat mehrere präventive Sicherheitsmechanismen zur Erhöhung der passiven Sicherheit von Batteriemodulen experimentell untersucht.

Dabei wurden bei der Untersuchung des Zellabstands bei einer Vollmaterialstruktur lediglich auf ein Kunststoffmaterial zurückgegriffen. Untersuchungen mit weiteren Materialien können die thermische Erwärmung in radialer Richtung genauer bestimmen. Dies könnte die Notwendigkeit von Trennwänden innerhalb der Zellverbände ansprechen.

Bei den experimentellen Untersuchungen von 7-Zell-Modulen wurde ein Metallband als Gehäuse verwendet, um die Gasausströmung zu hemmen. Dies sollte die Situation in einem größeren Modul simulieren. Um eine genauere Aussage über die Gasführung zu erreichen, sind intensive Testreihen mit größere Modulen sinnvoll.

Die gezielte, axiale Führung des Gases weg von den umliegenden Zellen wurde in dieser Arbeit nicht betrachtet. Da die heißen Gase eine latente Gefahr für das gesamte System darstellen, ist eine explizite Untersuchung zur zielgerechten Gasausführung von hoher Wichtigkeit. Hierzu ist es dienlich, mittels CFD-Simulation den potentiellen Gasfluss zu überprüfen und die Temperaturen innerhalb des Modules zu analysieren. Die Ergebnisse können für eine geeignete Gasführung verwendet werden.

Die Wirksamkeit von Trennmaterialien wie beispielsweise Glasfaser, aufgeschäumten Siliziumoxid oder weiteren thermisch stabilen, isolierenden Materialien wurde nicht durchgeführt. Aufgrund der Erkenntnisse der Modulversuche ist es allerdings von hohem Interesse, diese Thematik näher zu untersuchen.

Die Ergebnisse der LBS Experimente zeigen, dass eine LBS Breite von 0,5 mm durchaus als sinnvolle Untergrenze definiert werden kann. Breite LBS für einen reduzierten, elektrischen Widerstand können die Effizienz auf Modulebene positiv beeinflussen. Diese Thematik könnte, zusammen mit einer intensiven Untersuchung von Überlastfällen sowie der Auswirkung von ausgelösten LBS auf die Isolationsfähigkeit der Leiterplatten, von Interesse sein. Eine Validierung in Modulversuchen, in denen einzelne Zellen zu einem internen Kurzschluss gebracht werden, wäre dem anzuschließen.

8 Zusammenfassung

Die Sicherheit von elektrisch betriebenen Anwendungen wird maßgeblich durch das Verhalten des Energiespeichers beeinflusst. Die häufig eingesetzte Li-Ion Technologie ermöglicht lange Betriebszeiten bei niedrigerem Gewicht und kleinerem Volumen. Allerdings birgt diese Technologie aufgrund der hohen chemischen Energie ein latentes Gefahrenpotential, sofern der Energiespeicher den sicheren Betriebsbereich verlässt.

Um die hochgefährlichen Auswirkungen von brennenden oder explodierenden Energiespeichern zu verhindern, gilt es stets, die Sicherheit des Systems zu gewährleisten. Hierbei ist es sinnvoll, von dem Versagen einer einzelnen Zelle auszugehen, weil dies der Beginn eines kaskadierenden Systemversagens darstellt.

In der Literatur sind Einzelzellen und anwendungsorientierte Teilmodule im Detail untersucht worden. Hierbei wurde sowohl die Auswirkung einer thermisch durchgehenden Zelle auf bestimmte Modulkonfigurationen analysiert als auch wissenschaftliche Ergebnisse erarbeitet.

Die vorliegende Arbeit untersucht Maßnahmen zur Erhöhung der passiven Sicherheit von Li-Ion-Batteriemodulen, die mit 18650-Zellen aufgebaut sind. Hierzu wurden sowohl präventive Maßnahmen zur Verhinderung von externen Kurzschlüssen von parallelen Zellverbänden als auch konstruktive Maßnahmen und zellinterne Sicherheitsmechanismen untersucht. In der durchgeführten Gefahren- und Risikoanalyse eines Energiespeichersystems wurden die potentiellen Gefahren herausgearbeitet und in den Fokus dieser Arbeit gestellt. Ausgehend von einem Einzelzellversagen wurden Maßnahmen definiert, die für die allgemeine Entwicklung von sicheren Energiespeichern berücksichtigt werden sollen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Einzelzellabsicherung einen wirksamen Mechanismus gegen die Kaskadierung von thermischen Durchgängen darstellt. Sowohl die Funktionalität von Bondingdrähten als auch Leiterbahnsicherungen stellen hierbei zuverlässige und flinke Lösungen dar. Durch die Anpassung der LBS-Geometrie auf den Anwendungsfall kann eine spannungssichere Trennstelle erhalten werden, die im Millisekundenbereich reagiert und den normalen Betrieb ohne nennenswerte Beeinträchtigung ermöglicht. Die LBS-Sicherung stellt eine unabhängige Sicherheitsebene dar, die den Schutz des Moduls deutlich erhöhen kann.

Die bereits in Einzelzellen verbauten Sicherheitsmechanismen des CID und des Ausgasventils können nur eingeschränkt den sicheren Zellzustand gewährleisten. Werden die Zellen in Modulen zu höheren Spannungen verschaltet bzw. werden die Zellen mit höheren Strömen belastet, so kann es zu Fehlfunktionen der Sicherheitselemente kommen und das thermische Durchgehen nicht verhindert werden. Somit sind diese Mechanismen als unzulässige Sicherheitsebene einzustufen.

Mit steigendem Zellabstand nimmt der Wärmeeintrag auf umliegende Zellen deutlich ab und kann einen wichtigen Beitrag für die Modulsicherheit bilden. Die Untersuchungen verdeutlichen allerdings, dass die isolierte Betrachtung des Zellabstandes keine allgemeingültige Aussage darstellt. Die Ergebnisse zeigen bei einer Luftseparierung der LIZ eine Propagation sowohl bei 0 mm als auch 4 mm LIZ-Abstand. Dies lässt sich begründen durch heiße Gase oder Zellauswürfe, die auch größere Distanzen überbrücken können und somit die Kaskadierung auslösen. Ein vollständiger Schutz der LIZ vor heißen Gegenständen durch nichtbrennbare, thermisch isolierende Materialien ist somit als zielführend zu benennen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Sicherheitsprozess nach [7, S. 6]	9
Abbildung 2.2: Semenov-Graph nach [33, S. 212-213]	12
Abbildung 2.3: Sicherheitsbereich eine NMC-LIZ mit Graphitanode nach [36, S. 13] [sic]	13
Abbildung 2.4: Graphische Darstellung des State of Safety (SOS) [18]	14
Abbildung 2.5: Ablauf einer thermisch durchgehenden LIZ	16
Abbildung 2.6: Aufbau einer LIZ (links) [61, S. 5] 18650 Zellen (rechts, INVENOX GmbH)	18
Abbildung 2.7: Funktionsweise der Mechanismen: a) Aufbau, b) Auslösen CID, c) Ausgasen [66, S. 2]	19
Abbildung 2.8: Schmelzsicherung, Graphik und Ergebnisse nach [25, S. 28]	22
Abbildung 2.9: Designmöglichkeiten für Zellverbände und Module	26
Abbildung 2.10: Versuchsaufbau und -beschreibung [11]	30
Abbildung 2.11: Thermisches Verhalten eines 7 Zell Moduls, TD durch Heizdraht 50 W. [11]	30
Abbildung 2.12: Thermisches Verhalten eines 7 Zell Moduls, TD durch Heizfolie 31 W. [11]	30
Abbildung 2.13: Versuchsaufbau und -beschreibung [52, S. 519]	31
Abbildung 2.14: Thermisches Verhalten 10 LIZ Modul, 10s1p, TD durch axialen Nagel. [52]	31
Abbildung 2.15: Thermisches Verhalten 10 Zellen Modul, 1s10p, TD durch axialen Nagel. [52]	31
Abbildung 2.16: Moduldesign mit kleinen Rundzellen [11]	33
Abbildung 4.1: Gesamtgewicht LIZ Schwarze Balken: Leistungs-LIZ Gestreifte Balken: Energie-LIZ	39
Abbildung 4.2: Masseverteilung LIZ	40
Abbildung 4.3: Anoden Ableiterfahne; Panasonic (a), Sanyo (b), Samsung (c), Sony (d), A123 (e), Tensai (f)	40
Abbildung 4.4: Isolationsplättchen zum Pluspol; Tensai (a) Samsung (b), Panasonic (c), A123 (d), Sony (e)	41
Abbildung 4.5: Massenverteilung von 18650 Zellen mit LFP- (links) und NMC- Aktivmaterial (rechts). Messwerte sind Mittelwerte aus drei (NMC) bzw. zwei (LFP) LIZ. Literaturwerte entnommen aus [37, S. 3635]	41
Abbildung 4.6: Versuchsaufbau LIZ-Untersuchung (links) und realer Prüfaufbau (rechts)	43
Abbildung 4.7: Temperaturentwicklung in Versuchsreihe 1	43
Abbildung 4.8: Simulationsmodell nach [106, S. 2974] (links) und das 12-Kreismodell (rechts)	46
Abbildung 4.9: Aufbau 1-Kreis Simulationsmodell (links und mittig), vernetztes Modell (rechts)	48
Abbildung 4.10: Temperaturverläufe in der TD-Phase (Phase 2): (a) = 1s, (b) = 2s, (c) = 3s, (d) = 4s, (f) = 5s, (g) = 6s, (h) = 7s, (i) = 8,5s	49
Abbildung 4.11: Messpunkte am Simulationsmodell	50
Abbildung 4.12: Validierung Simulationsmodell	50
Abbildung 4.13: Temperaturverlauf Einzelzelle, Quelle der Kurven Heizdraht & Heizfolie nach [11, S. 208-209], Graphik zu elektr. Überlast aus eigener Messung Versuchsreihe 1	51
Abbildung 5.1: Versuchsaufbau zur Bestimmung der radialen Temperaturverteilung	53

Abbildung 5.2: Versuch 1 zur radialen Temperaturverteilung (Belastung $I = 100 \text{ A}$, $U = 60 \text{ V}$)	54
Abbildung 5.3: Versuch 2 zur radialen Temperaturverteilung (Belastung $I = 100 \text{ A}$, $U = 60 \text{ V}$)	54
Abbildung 5.4: Versuch 3 zur radialen Temperaturverteilung (Belastung $I = 100 \text{ A}$, $U = 60 \text{ V}$)	55
Abbildung 5.5: Simulation radiale Temperaturverteilung	56
Abbildung 5.6: Validierung Simulationsmodellerggebnisse (S) mit realen Messungen (R)	57
Abbildung 5.7: Simulationsmodell	58
Abbildung 5.8: Ergebnisse Modulsimulation.....	59
Abbildung 5.9: Zeitlicher und örtlicher Temperaturverlauf LIZ beginnend bei $t=408,5 \text{ s}$ (a) in 5s-Schritten. Haltematerial PA, Materialstärke 1mm, T_{\max} (schwarzer Punkt) $140 \text{ °C} < x < 170 \text{ °C}$	60
Abbildung 5.10: Aufbau Zellverbund schematisch (oben) und Testaufbau (unten).....	61
Abbildung 5.11: Prüflingsaufbau	62
Abbildung 5.12: Modul 1, Zellabstand 0 mm, 100A & 60 V Belastung. Spannungsverlauf (oben) und Temperaturverlauf (unten) TC1 = Zentrale Zelle (TD-LIZ), TC2, TC3 = Zu TD-LIZ zugewandte Seite, TC4 = Aluminiumblech Innenseite TC5, TC6 = Zu TD-LIZ abgewandte Seite, TC7 = Al-PCB Pluspol, TC8 = Al-PCB Minuspol ..	63
Abbildung 5.13: Modul 1, Zellabstand 0 mm, 100A & 60 V Belastung. Spannungsverlauf (oben) und Temperaturverlauf (unten) Detailansicht A TC1 = Zentrale Zelle (TD-LIZ), TC2, TC3 = Zu TD- LIZ zugewandte Seite, TC4 = Aluminiumblech Innenseite TC5, TC6 = Zu TD-LIZ abgewandte Seite, TC7 = Al-PCB Pluspol, TC8 = Al- PCB Minuspol	64
Abbildung 5.14: Zellabstand 2 mm, Temperaturverlauf Modul 3 (oben) und Temperaturverlauf Modul 4 (unten) TC1 = Zentrale Zelle (TD-LIZ), TC2, TC3 = Zu TD-LIZ zugewandte Seite, TC4 = Aluminiumblech Innenseite TC5, TC6 = Zu TD-LIZ abgewandte Seite, TC7 = Al- PCB Pluspol, TC8 = Ausgasventil Pluspol.....	65
Abbildung 5.15: Temperaturverlauf Modul 5, Zellabstand 4 mm TC1 = Zentrale Zelle (TD-LIZ), TC2, TC3 = Zu TD-LIZ zugewandte Seite, TC4 = Aluminiumblech Innenseite TC5, TC6 = Zu TD-LIZ abgewandte Seite, TC7 = Al-PCB Pluspol, TC8 = Ausgasventil Pluspol.....	66
Abbildung 5.16: Modul 6, Zellabstand 4 mm, Spannungsverlauf (oben) und Temperaturverlauf (unten) TC1 = Zentrale Zelle (TD-LIZ), TC2, TC3 = Zu TD-LIZ zugewandte Seite, TC4 = Aluminiumblech Innenseite TC5, TC6 = Zu TD-LIZ abgewandte Seite, TC7 = Al- PCB Pluspol, TC8 = Ausgasventil Pluspol.....	67
Abbildung 6.1: Beschreibung der Kategorien des CID-Verhalten	71
Abbildung 6.2: Prüfaufbau zellinterne Mechanismen; Schema (links), Aufbau (rechts)	72
Abbildung 6.3: Sicheres Verhalten, 18660-LIZ (NCA-Aktivmaterial), Versuch 24	73
Abbildung 6.4: Klassierung Kritisch Gesamter Verlauf (oben) und CID Verschweißung (unten), Versuch 29.....	74
Abbildung 6.5: Sicherheitsmatrix NCA, NMC, LFP	75
Abbildung 6.6: CID Auslösezeit NCA, NMC, LFP.....	76
Abbildung 6.7: Versuchsaufbau Bondingdraht (links). Bondingdraht Tesla Motors Corp. ~2005 (rechts).....	77

Abbildung 6.8: Auslöseverhalten Bondingdrähte. Darstellung aller Messpunkte Umkreiste Messpunkte: Ausreißer (in späterer Betrachtung ignoriert)	78
Abbildung 6.9: LBS Überlastversuchsaufbau	79
Abbildung 6.10: Ergebnisse LBS Überlast	80
Abbildung 6.11: Auslöseverhalten LBS bei konstantem Strom $20\text{ A} < I < 60\text{ A}$	81
Abbildung 6.12: LBS 0,2 mm bei Auslösestrom 30 A (a) und 60 A (b)	82
Abbildung 6.13: (a) LBS-Breite 0,3 mm (40 A) (b) LBS-Breite 0,3 mm (60 A) (c) LBS-Breite 0,4 mm (50 A) (d) LBS-Breite 0,4 mm (60 A)	82
Abbildung 6.14: LBS-Breite (60 A)	83
Abbildung 6.15: LBS Kurzschlussaufbau	84
Abbildung 6.16: Auslöseverhalten LBS 310-7-1, Breite $b=0,3\text{ mm}$	85
Abbildung 6.17: LBS Auslöseverhalten bei 2 parallelen LIZ (oben) und 15 parallelen Zellen (unten)	85
Abbildung 6.18: Auslösecharakteristik LBS	87
Abbildung 6.19: Geometrie des LBS-Simulationsmodells, XY-Ebene	88
Abbildung 6.20: Qualitative Temperaturverteilung LBS der Breite 0,5 mm bei 250 A nach 1 s Belastung, von niedriger Temperatur (hell/blau) bis hohe Temperatur (dunkel/rot) Punkt in der Mitte kennzeichnet die Maximaltemperatur	89
Abbildung 6.21: Simulationsverlauf der LBS-Breite 0,5 mm bei 50 A	90
Abbildung 6.22: Aggregierte Simulationskurve LBS Breite 0,5 mm bei 50 A	90
Abbildung 6.23: LBS-Simulationen aller Breiten	91
Abbildung 6.24: Darstellung der Auslösekennlinien der simulierten Daten	92
Abbildung 6.25: Bondingdraht, ausgelöst bei $I = 20\text{ A}$	93
Abbildung 7.1: Auslösecharakteristik aller Sicherheitselemente	98

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Energie einer durchgehenden LCO-Zelle [29, S. 1083]	15
Tabelle 4.1: Versuchsübersicht Kapitel 4	38
Tabelle 4.2: Qualitativer Vergleich Simulationsmodell.....	46
Tabelle 4.3: Elementanzahl und Wicklungsdicke des LIZ-Modells	47
Tabelle 4.4: Temperaturdifferenzen der Simulationsmodelle: Absolutwerte und (Prozentuale Abweichung zu 12 Kreis-Modell)	47
Tabelle 5.1: Versuchsübersicht Kapitel 5	52
Tabelle 5.2: Modultests Eigenschaften	62
Tabelle 6.1: Versuchsübersicht Kapitel 6	70
Tabelle 6.2: Verhaltensklassierungen von LIZ	72
Tabelle 6.3: Übersicht Prüflinge	73
Tabelle 6.4: Geometrie der Leiterbahnsicherung	79
Tabelle 6.5: Temperaturbeiwerte und Widerstände von Kupfer.....	80
Tabelle 6.6: Auslösebild LBS	82
Tabelle 6.7: Auslösestrom in Abhängigkeit parallel geschalteter LIZ.....	86
Tabelle 6.8: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Minimal- und Maximalwerte von Effektiv- und Maximalströmen.....	86
Tabelle 6.9: Korrelation der LBS Messpunkte mit den Exponentialfunktionen	87
Tabelle 6.10: Materialkonstanten des FEM-Modells.....	89
Tabelle 6.11: Vergleich Simulation und Realversuch LBS Auslösezeit.....	94
Tabelle 6.12: Vergleich Simulation und Realversuch LBS Auslösestromstärke.....	95

Literaturverzeichnis

- [1] Dr. Bertam Harendt, E. L. Lisa Körner, and Stefan Oehmen, "Internationales Benchmarking zum Status quo der Elektromobilität in Deutschland 2015: Ergebnisrapport der Begleit- und Wirkungsforschung 17," Reinheim, Nov. 2015.
- [2] D. Rosewater and A. Williams, "Analyzing system safety in lithium-ion grid energy storage," *Journal of Power Sources*, vol. 300, S. 460–471, 2015.
- [3] Ehsan Rahimzei, Kerstin Sann, and Dr. Moritz Vogel, "Kompendium: Li-Ionen-Batterien: Grundlagen, Bewertungskriterien, Gesetze und Normen, VDE Verband der Elektrotechnik, Juli 2015, [Online] Available: <https://www.dke.de>, Zugriffsdatum:08.08.2018.
- [4] Peter Kleine-Möllhoff, Holger Benad, Frank Beilhard, Mohammed Esmail, and Martina Knöll, "Die Batterie als Schlüsseltechnologie für die Elektromobilität der Zukunft: Herausforderungen - Potenziale - Ausblick," Reutlinger Diskussionsbeitrag, ESB Business School Reutlingen, Hochschule Reutlingen, Reutlingen, 2012.
- [5] VDI, Ed., "Positionspapier: Elektromobilität und Sicherheit," [Online] Available: https://www.vdi.de/uploads/media/13-11_Elektromobilitaet_und_Sicherheit.pdf. Accessed on: Sep. 08 2016.
- [6] M. Hillenbrand, *Funktionale Sicherheit nach ISO 26262 in der Konzeptphase der Entwicklung von Elektrik/Elektronik Architekturen von Fahrzeugen*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2012.
- [7] Clifton A. Ericson, II, *Hazard Analysis Techniques for System Safety*, 2nd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016, ISBN: 978-1-118-94038-9.
- [8] A. Wu, M. Tabaddor, C. Wang, and J. A. Jeevarajan, *Simulation of internal short circuits in lithium ion cells: Metro Detroit, Michigan, USA, 16 - 19 June 2013*. Piscataway, NJ: IEEE Transportation Electrification Conference and Expo; ITEC, 2013.
- [9] Celina Mikolajczak, Michael Kahn, Kevin White, and Richard Thomas Long, "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment: Final Report," Quincy, Massachusetts, USA, 02169, Jul. 2011. [Online] Available: www.nfpa.org/Foundation, Zugriffsdatum:08.08.2018.
- [10] N. S. Spinner *et al.*, "Novel 18650 lithium-ion battery surrogate cell design with anisotropic thermophysical properties for studying failure events," *Journal of Power Sources*, vol. 312, S. 1–11, 2016.
- [11] NHTSA, "Single Cell Thermal Runaway Initiation (SCTRI): Test Procedure and report," NHTSA, EVS-06-35, Nov. 2014. [Online] Available: www.nhtsa.gov.
- [12] C. Orendorff, J. Lamb, L. Steele, and S. Spangler, "Propagation testing multi-cell batteries," Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico, USA, Oct. 2014.
- [13] D. Doughty, "Failure Mechanisms of Lli-ion Batteries," Albuquerque, New Mexico, USA, Apr. 11 2013, Vortrag für NTSB, [Online] Available: <https://www.nts.gov>, Zugriffsdatum:08.08.2018.
- [14] A.Jossen, "Sicherheitsaspekte beim Testen von Lithium-Ionen Batterien", Internetdokument, [Online] Available: www.basytec.de/Literatur/2010_Sicherheit_Testen.pdf, Zugriffsdatum:08.08.2018.

- [15] Martin R. Hammer *et al.*, “Development of Safe Energy Storage System for Small Electric Vehicles,” Conference of Future Automotive Technology, München, 2014.
- [16] Jim McDowall, “A Guide to Lithium-Ion Battery Safety,” Saft America Inc., Jacksonville, Presentation, FL 32221, 2014, [Online] Available: <https://sites.ieee.org>, Zugriffsdatum:08.08.2018.
- [17] M. Hammer *et al.*, “Development of Safe Energy Storage System for Small Electric Vehicle,” *Conference on Future Automotive Technology*, S. 1–11, 2014.
- [18] E. Cabrera-Castillo, F. Niedermeier, and A. Jossen, “Calculation of the state of safety (SOS) for lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 324, S. 509–520, 2016.
- [19] D. Doughty and E. P. Roth, “A general Discussion of Li Ion Battery Safety,” *Electrochemical Society Interface*, S. 37–44, 2012.
- [20] D. Rosewater, A. Williams, D. Bender, J. Lamb, and S. Ferreira, “Energy Storage Hazard Analysis and Risk Management,” Sep. 24 2015, Präsentation, [Online] Available: <https://www.sandia.gov>.
- [21] D. Stephens and P. Gorney, “Failure Mode & Effects Criticality Analysis of Lithium-Ion Battery Electric and Plug-in Hybrid Vehicles: Project Overview,” Jan. 26 2012, Präsentation bei SAE 2012 Government/Industry Meeting.
- [22] P. Löw, R. Pabst, and E. Petry, *Funktionale Sicherheit in der Praxis: Anwendung von DIN EN 61508 und ISO/DIS 26262 bei der Entwicklung von Serienprodukten*, 1st ed.: dpunkt.verlag, 2010.
- [23] R. Krueger, “Ganzheitliche Sicherheitsbetrachtung am Beispiel von E-Fahrzeugen: Safety in Transportation - SiT,” Braunschweig, Nov. 30 2011.
- [24] W. Taylor and Krithivasan, Gokul, Nelson, Jody, “System Safety and ISO 26262 Compliance for Automotive Lithium-Ion Batteries,” kVA, Piscataway, N.J. 78-1-4673-1033-8/12, Nov. 2012.
- [25] E. Darcy, “Thermal Runaway Severity Reduction Assessment For EVA Li-ion Batteries,” Huntsville, AL, Nov. 18 2014, 2014 NASA Aerospace Battery Workshop. [Online] Available: <https://ntrs.nasa.gov>, Zugriffsdatum:08.08.2018.
- [26] N. Anderson, M. Tran, and E. Darcy, “18650 Cell Bottom Vent: Preliminary Evaluation into its Merits for Preventing Side Wall Rupture,” San Diego, CA, Dec. 7 2016, Report-Number JSC-CN-38195, S&T Meeting 6-16 Dec. 2016, [Online] Available: <https://ntrs.nasa.gov>, Zugriffsdatum:08.08.2018.
- [27] P. Burda, “Verfahren zur Entwicklung und Auslegung von Energiespeichersystemen für Elektro kraftfahrzeuge,” Dissertation, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Hochschule München, München, 2014.
- [28] R. Spotnitz and J. Franklin, “Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells,” (en), *Journal of Power Sources*, vol. 113, no. 1, S. 81–100, 2003.
- [29] T.-Y. Lu *et al.*, “Thermal hazard evaluations of 18650 lithium-ion batteries by an adiabatic calorimeter,” (en), *J Therm Anal Calorim*, vol. 114, no. 3, S. 1083–1088, 2013.
- [30] United Nations, “Transport of Dangerous Goods: Manual of Tests and Criteria,” New York and Geneva, Amendment 1, 2011.
- [31] NHTSA, Ed., *Single Cell Thermal Runaway Initiation (SCTRI): Test - (Propagation)*, Internetdokument, [Online] Available: <https://wiki.unece.org>, Zugriffsdatum:08.08.2018.
- [32] Q. Wang *et al.*, “Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery,” (en), *Journal of Power Sources*, vol. 208, S. 210–224, 2012.

- [33] Q. Wang *et al.*, “Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery,” (en), *Journal of Power Sources*, vol. 208, S. 210–224, 2012.
- [34] Panasonic Corporation (Hrsg.), “Sanyo Lithium Ion Battery Specification: NCR18650P-H03VA,” Fil No. NCR18650-281, Mar. 2013, Produktdatenblatt, [Online] Available: <https://datasheetspdf.com>. Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [35] L. Samsung SDI Co., “Specification of Product: Lithium-ion rechargeable cell for power tools Model name: INR 18650-25R,” Spec.No. INR18650 25R, Apr. 2014, Datenblatt, [Online] Available: <https://batterybro.com>, Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [36] BSW, “Safety Guidelines: Li-ion Home Battery Storage Systems,” Nov. 2014, Internetdokument, [Online] Available: <https://www.competence-e.kit.edu>, Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [37] A. W. Golubkov *et al.*, “Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes,” (en), *RSC Adv*, vol. 4, no. 7, S. 3633–3642, 2014.
- [38] A. W. Golubkov *et al.*, “Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge,” (en), *RSC Adv*, vol. 5, no. 70, S. 57171–57186, 2015.
- [39] U. L. Standards, “UL 1642: Standard for Safety Lithium Batteries,” Northbrook, Illinois, Mar. 2012, Underwriters Laboratories Inc. ISBN 1-55989-829-1.
- [40] Ahmad Pesaran: NREL, “Battery Pack Thermal Design,,” Detroit, MI, USA, Jun. 14 2016, Internetdokument, [Online] Available: <https://www.nrel.gov>, Zugriffsdatum 08.08.2018.
- [41] K. Shah, D. Chalise, and A. Jain, “Experimental and theoretical analysis of a method to predict thermal runaway in Li-ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 330, S. 167–174, 2016.
- [42] S. Abada *et al.*, “Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 306, S. 178–192, 2016.
- [43] M. Keyser and G.-H. Kim, “Numerical and Experimental Investigation of Internal Short Circuits in a Li-Ion: NREL/PR-5400-50917, Project ID: ES109,,” Präsentation 2011 DOE Vehicle Technologies Program Review, 2011 [Online] Available: <https://www.nrel.gov>, Zugriffsdatum 08.08.2018.
- [44] C. J. Orendorff, E. P. Roth, and G. Nagasubramanian, “Experimental triggers for internal short circuits in lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 15, S. 6554–6558, 2011.
- [45] International Conference on Electrical Systems for Aircraft, Railway and Ship Propulsion; ESARS, *Electrical systems for aircraft, railway and ship propulsion (ESARS), 2012: 16-18 Oct. 2012, Bologna, Italy ; [2nd International Conference on Electrical Systems for Aircraft, Railway and Ship Propulsion]*. Piscataway, NJ: IEEE, 2012.
- [46] A. Wu, M. Tabaddor, C. Wang, and J. A. Jeevarajan, *Simulation of internal short circuits in lithium ion cells*. Piscataway, NJ: IEEE, 2013.
- [47] R. Zhao, J. Liu, and J. Gu, “Simulation and experimental study on lithium ion battery short circuit,” *Applied Energy*, vol. 173, S. 29–39, 2016.
- [48] M. Rona, Y. Hyung, B. Barnett, and S. Sriramulu, “The Relationship of the Nail Penetration Test to Safety of Li-Ion Cells,” Lexington, MA, USA, May. 13 2012.
- [49] C.-Y. Jhu, Y.-W. Wang, C.-Y. Wen, C.-C. Chiang, and C.-M. Shu, “Self-reactive rating of thermal runaway hazards on 18650 lithium-ion batteries,” (en), *J Therm Anal Calorim*, vol. 106, no. 1, S. 159–163, 2011.

- [50] S. Yayathi, W. Walker, D. Doughty, and H. Ardebili, "Energy distributions exhibited during thermal runaway of commercial lithium ion batteries used for human spaceflight applications," *Journal of Power Sources*, vol. 329, S. 197–206, 2016.
- [51] J. Lamb and C. J. Orendorff, "Evaluation of mechanical abuse techniques in lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 247, S. 189–196, 2014.
- [52] J. Lamb, C. J. Orendorff, L. A. M. Steele, and S. W. Spangler, "Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries," (af), *Journal of Power Sources*, vol. 283, S. 517–523, 2015.
- [53] M. Huerta, "National Transportation Safety Board: Safety Recommendation," Federal Aviation Administration, Washington, DC 20594, 22.May. 2014, Internetdokument, [Online] Available: <https://www.nts.gov/>, Zugriffsdatum: 08.08.2018..
- [54] Z. Chen, R. Xiong, J. Tian, X. Shang, and J. Lu, "Model-based fault diagnosis approach on external short circuit of lithium-ion battery used in electric vehicles," *Applied Energy*, vol. 184, S. 365–374, 2016.
- [55] C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, and R. T. Long, *Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment*. London: Springer, 2011.
- [56] R. J. (. Brodd, *Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technologie*. New York: Springer, 2013.
- [57] C. F. Lopez, J. A. Jeevarajan, and P. P. Mukherjee, "Experimental Analysis of Thermal Runaway and Propagation in Lithium-Ion Battery Modules," (en), *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 9, S. A1905-A1915, 2015.
- [58] R. Spotnitz and J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells," (en), *Journal of Power Sources*, vol. 113, no. 1, S. 81–100, 2003.
- [59] S. U. Kim, P. Albertus, D. Cook, C. W. Monroe, and J. Christensen, "Thermoelectrochemical simulations of performance and abuse in 50-Ah automotive cells," (en), *Journal of Power Sources*, vol. 268, S. 625–633, 2014.
- [60] C. Orendorff, "Abuse Tolerance Improvements: ES036," Washington, DC, May. 17 2012.
- [61] Hrsq. (SANYO), *Overview of Lithium Ion Batteries*. [Online] Available: www.rathboneenergy.com/articles/sanyo_lionT_E.pdf. Accessed on: Jul. 22 2017.
- [62] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, and T. Prem Kumar, "Safety mechanisms in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 155, no. 2, S. 401–414, 2006.
- [63] A. Pesaran, G.-H. Kim, and K. Smith: NREL and E. Darcy: NASA, "Designing Safe Lithium-Ion Battery Packs Using Thermal Abuse Models," Las Vegas, USA, Dec. 8 2008, Präsentation, [Online] Available: <https://www.nrel.gov>, Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [64] L. Xia, L. Zhu, H. Zhang, and X. Ai, "A positive-temperature-coefficient electrode with thermal protection mechanism for rechargeable lithium batteries," *Chin. Sci. Bull.*, vol. 57, no. 32, S. 4205–4209, 2012.
- [65] J. Jeevarajan, "Safety Limitations Associated with Commercial 18650 Lithium-ion Cells," Nov. 3 2010, Präsentation, [Online] Available: <https://ntrs.nasa.gov>, Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [66] M. Hammer *et al.*, "Safety Potential Analysis of 18650 Lithium-Ion-Cells," in *Conference of Future Automotive Technology 2015*, [Online] Available: <https://mediatum.ub.tum.de>, Zugriffsdatum: 08.08.2018.

- [67] J. Jeevarajan, B. Duffield, J.-S. Chung, K. Jung, and Park, J. Strangways, B. Claw, M., "Performance and Safety of COTS 18650 Li-ion Cells from Various Manufacturers," Huntsville, AL, November 2013, Präsentation auf 2013 NASA Battery Workshop, [Online] Available: <https://ntrs.nasa.gov>, Zugriffsdatum: 08.08.2018..
- [68] J. Jeevarajan and J. Oriekwu, "Safety of Lithium-ion Cells at Different States of Charge"; Internetdokument, [Online] Available: <https://ntrs.nasa.gov>, Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [69] J. A. Jeevarajan, B. Strangways, and T. Nelson, "Performance and Safety Evaluation of High-rate 18650 Lithium Iron Phosphate Cells: NASA Battery Workshop," 2009.
- [70] Battery University. [Online] Available: http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_lithium_ion_batteries.
- [71] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, and T. Prem Kumar, "Safety mechanisms in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 155, no. 2, S. 401–414, 2006.
- [72] T. Charpin, A. Wu, and C. Wang, "Study of Aging Effects on Safety of 18650-Type LiCoOx Cells," Underwriters Laboratory Inc.: Northbrook, IL, USA, 2011.
- [73] J. Swart and Arora, Ashish, Megerle, Marcus, Nilsson, Stig, "Methods for Measuring the Mechanical Safety Vent Pressure of Lithium ion Battery Cells"; IEEE, Irvine, CA, USA, DOI: 10.1109/PSES.2006.320402
- [74] C. J. Orendorff, "The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety," *Interface magazine*, vol. 21, no. 2, S. 61–65, 2012.
- [75] L. Samsung SDI Co., Ed., "Introduction of INR18650-30Q," Aug. 2014, Datenblatt, [Online] Available: <https://eu.nkon.nl/sk/k/30q.pdf>, Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [76] LG Chem, Ed., "Product Specification: Rechargeable Lithium Ion Battery," Model: 18650HE2 2500 mAh, Seoul, Korea BCY-PS-HE2-Rev0, Oct. 2013.
- [77] C. Kallfaß, C. Hoch, A. Hilger, and I. Manke, *9th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices (SSD), 2012: 20 - 23 March 2012, Chemnitz, Germany ; [including 4 conferences]*. Piscataway, NJ: IEEE, 2012.
- [78] M. Manzo *et al.*, "NASA Aerospace Flight Battery Program: Generic Safety, Handling and Qualification Guidelines for Lithium-Ion (Li-Ion) Batteries," Glenn Research Center; Marshall Space Flight Center; Jet Propulsion Laboratory, Johnson Space Center, NASA/TM-2010-216727/Volume II, Aug. 2010; Internetdokument [Online] Available: <https://ntrs.nasa.gov>, Internetzugriff: 08.08.2018.
- [79] P. Keil and P. Burda, "Development of a Lithium-Ion Battery System: Modular Design Aspects and Effects of PTC Devices in High-Energy Cells," Vorlesungs, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichersysteme, Technische Hochschule München, München, 2012.
- [80] J. Mao, W. Tiedemann, and J. Newman, "Simulation of temperature rise in Li-ion cells at very high currents," (en), *Journal of Power Sources*, vol. 271, S. 444–454, 2014.
- [81] E. P. Roth, D. H. Doughty, and D. L. Pile, "Effects of separator breakdown on abuse response of 18650 Li-ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 174, no. 2, S. 579–583, 2007.
- [82] J. Jeevarajan, C. Lopez, and J. Oriekwu, "Can Cell-to-Cell Thermal Runaway Propagation in Li-ion Modules Be Prevented?," NASA, Washington, DC 20594, November 2014; ASIN: B01DG0B58G

- [83] C. Haynes, "NASA Alternative Orion Small Cell Battery Design Support," Houston, TX, USA, Nov. 16 2016, Report-Number JSC-CN-38079, [Online] Available: <https://ntrs.nasa.gov>, Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [84] S. Wilke, B. Schweitzer, S. Khateeb, and S. Al-Hallaj, "Preventing thermal runaway propagation in lithium ion battery packs using a phase change composite material: An experimental study," *Journal of Power Sources*, vol. 340, S. 51–59, 2017.
- [85] ESKA, *Einführung Sicherungen*. Accessed on: Nov. 13 2016, Internetdokument, [Online] Available: https://eska-fuses.de/fileadmin/pdf/content/Technische_Einfuehrung.pdf, Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [86] Harald Hochmuth, "Auslegung und Validierung einer Leiterbahnsicherung zur Absicherung von Batteriezellen in elektrischen Energiespeichern," Semesterarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Hochschule München, München, 2014.
- [87] Christian Ruoff, "A closer look at Wire Bonding," *CHARGED - Electric vehicles Magazine*, vol. 2016, no. 24, S. 18–26, 2016.
- [88] Martin Schneider-Ramelow, *Development of Wire Bonding Processes for Future Application Fields*. Process and Product Development. [Online] Available: http://www.izm.fraunhofer.de/en/abteilungen/system_integrationsinterconnectionstechnologies/leistungsangebot/prozess-_und_produkentwicklung/entwicklung_von_drahtbondprozessenfuerzukuenftigeanwendungsfelde.html. Accessed on: Sep. 09 2016.
- [89] Gene Berdichevsky, Kurt Kelty, JB Straubel, and Erki Toomre, "The Tesla Roadster Battery System", Internetdokument, [Online] Available: large.stanford.edu/publications/coal/references/docs/tesla.pdf, Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [90] K. C.-Y. Chen *et al.*, "CONDUCTOR FUSING AND GAPPING FOR BOND WIRES," *PIER M*, vol. 31, S. 199–214, 2013.
- [91] P. Meisel and M. Rupalla, "Entwicklung eines miniaturisierten Schmelzsicherungssystems für moderne Leiterplatten mit abgestimmtem Auslösungsverhalten zur gleichzeitigen Verbesserung der Gerätesicherheit und Verminderung des Bleieintrages in die Umwelt: Acronym: PCB-Sicherung," Abschlußbericht über ein Entwicklungsprojekt, Witten AZ: 27125 - 21 / 0, Sep. 2010.
- [92] H. Johann, *Elektrische Schmelzsicherungen für Niederspannung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982.
- [93] A. Wright and P.G. Newbery, Ed., *Electric Fuses*. IET Power and Energy series 49: British Library Cataloguing in Publication Data, 2004.
- [94] X. Feng *et al.*, "Thermal runaway propagation model for designing a safer battery pack with 25Ah LiNi_xCo_yMn_zO₂ large format lithium ion battery," (en), *Applied Energy*, vol. 154, S. 74–91, 2015.
- [95] M. Shadman Rad, D. L. Danilov, M. Baghalha, M. Kazemeini, and P. Notten, "Adaptive thermal modeling of Li-ion batteries," (af), *Electrochimica Acta*, vol. 102, S. 183–195, 2013.
- [96] S. C. Chen, C. C. Wan, and Y. Y. Wang, "Thermal analysis of lithium-ion batteries," (af), *Journal of Power Sources*, vol. 140, no. 1, S. 111–124, 2005.
- [97] R. M. Spotnitz, J. Weaver, G. Yeduvaka, D. H. Doughty, and E. P. Roth, "Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs," *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 2, S. 1080–1086, 2007.

- [98] T. Klementowski, "Lithium Battery Safety and Handling Guideline," Woods Hole Oceanographic Institution, Nov. 2006, Internetdokument, [Online] Available: ehs.who.edu/ehs/occsafety/LithiumBatterySafetyGuideSG10.pdf, Zugriffsdatum: 08.08.2018..
- [99] G. Kim, L. Chaney, K. Smith, A. Pesaran, and E. Darcy: NREL, "Thermal Analysis of the Vulnerability of the Spacesuit Battery Design to Short-Circuit Conditions (Presentation)," NREL/PR-540-47948. Manhattan Beach, CA, Apr. 22 2010.
- [100] B. Klein, *FEM: Grundlagen und Anwendungen der Finite-Element-Methode im Maschinen- und Fahrzeugbau*, 10th ed. Wiesbaden: Springer Vieweg Verlag, 2014.
- [101] S. Gleich, "Simulation des thermischen Verhaltens spanender Werkzeugmaschinen in der Entwurfsphase," Dissertation, Technische Hochschule Chemnitz, Chemnitz, 2008, URL: <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2009/0053>
- [102] K.-J. Lee, K. Smith, A. Pesaran, and G.-H. Kim, "Three dimensional thermal-, electrical-, and electrochemical-coupled model for cylindrical wound large format lithium-ion batteries," (en), *Journal of Power Sources*, vol. 241, S. 20–32, 2013.
- [103] M.-S. Wu, K. H. Liu, Y.-Y. Wang, and C.-C. Wan, "Heat dissipation design for lithium-ion batteries," (da), *Journal of Power Sources*, vol. 109, no. 1, S. 160–166, 2002.
- [104] M. Guo, G.-H. Kim, and R. E. White, "A three-dimensional multi-physics model for a Li-ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 240, S. 80–94, 2013.
- [105] M. Guo and R. E. White, "Mathematical model for a spirally-wound lithium-ion cell," (ca), *Journal of Power Sources*, vol. 250, S. 220–235, 2014.
- [106] D. H. Jeon and S. M. Baek, "Thermal modeling of cylindrical lithium ion battery during discharge cycle," *Energy Conversion and Management*, vol. 52, no. 8-9, S. 2973–2981, 2011.
- [107] N. Sato, "Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles," (en), *Journal of Power Sources*, vol. 99, no. 1-2, S. 70–77, 2001.
- [108] Forschungsgemeinschaft für Elektrische Anlagen und Stromwirtschaft e.V., Ed., "Technischer Bericht: Auswahl und Zusammenwirken von Mittelspannungslastschaltern und HH-Sicherungen in Lastschalter-Sicherungs-Kombinationen gemäß IEC 60420," Mannheim_Rheinau, Sep. 2003.
- [109] Panasonic Corporation (Hrsg.), "Find the right battery for your application: short form catalog industrial batteries for professionals," Deutschland, 2015; Internetdokument, [Online] Available: <https://eu.industrial.panasonic.com>. Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [110] I. A123 Systems, Ed., "Nanophosphate® Basics: An Overview of the Structure, Properties and Benefits of A123 Systems' Proprietary Lithium Ion Battery Technology," 2008, Internetdokument. [Online] Available: <https://www.neces.com>, Zugriffsdatum: 08.08.2018.
- [111] E. P. Roth, "Thermal Ramp Abuse Test: Evaluation of Baseline A123 Cells," vol. 2007, Sandia National Laboratories.
- [112] H. Frohne and Löcherer, Karls-Heinz, Müller, Hans, *Moeller Grundlagen der Elektrotechnik*, 19th ed. Stuttgart: Teubner Verlag, 2002.
- [113] M. Marinescu and N. Marinescu, *Elektrotechnik für Studium und Praxis: Gleich-, Wechsel- und Drehstrom, Schalt- und nichtsinusförmige Vorgänge*. Wiesbaden: Springer Vieweg Verlag, 2016.

- [114] H. Frohne, Löcherer, Karls-Heinz, Müller, Hans, T. Harriehausen, and D. Schwarzenau, *Moeller Grundlagen der Elektrotechnik*, 21st ed. Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag, 2008.
- [115] PTR Messtechnik GmbH, *Luft- und Kriechstrecken: gemäß EN 60664-1:2007 / VDE 0110-1*. [Online] Available: <http://www.ptr.eu/de/wissenswertes/anschlussklemmen/zulassungen-normen/luft-und-kriechstrecken/>. Accessed on: Jan. 11 2017.
- [116] Y. Y. Wang, "Thermal analysis of lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 140, S. 111–124, 2005.
- [117] K.-C. Chiu, C.-H. Lin, S.-F. Yeh, Y.-H. Lin, and K.-C. Chen, "An electrochemical modeling of lithium-ion battery nail penetration," (en), *Journal of Power Sources*, vol. 251, S. 254–263, 2014.
- [118] S. Santhanagopalan, P. Ramadass, and J. Zhang, "Analysis of internal short-circuit in a lithium ion cell," (af), *Journal of Power Sources*, vol. 194, no. 1, S. 550–557, 2009.

Verzeichnis eigener Veröffentlichungen

Während der Anfertigung dieser Dissertation entstanden unter wesentlicher wissenschaftlicher, fachlicher und inhaltlicher Anleitung des Autors die nachfolgend aufgeführten studentischen Arbeiten, in denen verschiedene Fragestellungen zur Sicherheit von Energiespeichersystemen untersucht wurden. Die entstandenen Ergebnisse sind teilweise in die vorliegende Arbeit eingeflossen. Vielen Dank an die Bearbeiter für Ihre Unterstützung im Rahmen dieser Arbeit.

- [1] Hammer, Martin; Steininger, Udo; Wech, Lothar; Walder, Georg; Eckl, Richard; Steffan, Moritz; Lienkamp, Markus: Development of Safe Energy Storage System for Small Electric Vehicles. In: Conference on Future Automotive Technology, 2014
- [2] Hammer, Martin; Gläser, Simon, Obwegeser, Patrick, Menacher, Stefan, Lienkamp, Markus: Safety Potential Analysis of 18650 Lithium-Ion-Cells. In: Conference on Future Automotive Technology, 2015

Verzeichnis studentischer Arbeiten

Während der Anfertigung dieser Dissertation wurden diverse studentische Arbeiten betreut. Im Folgenden sind die für die Analyse der Sicherheit von Li-Ion Energiespeichersystemen relevanten Studienarbeiten aufgeführt. Vielen Dank an die Bearbeiterinnen und Bearbeiter für die Unterstützung im Rahmen dieser Arbeit.

- [1] Nepl, Martin, Funktionale Sicherheit von Elektrofahrzeugen, Bachelor's Thesis, 31.03.2014
- [2] Fackler, Marcus, Analyse von Energiespeicherkonstruktionen, Bachelor's Thesis, 31.10.2013
- [3] Melzer, Adrian, Funktionale Sicherheit von Elektrofahrzeugen, Semesterarbeit, 01.08.2013
- [4] Pélerin, Dominik, Funktionale Sicherheit von Elektrofahrzeugen, Semesterarbeit, 07.12.2012
- [5] Schneck, Thomas, Sicherheit von Hochvoltenergiespeichern am Beispiel des MUTE, Semesterarbeit, 28.03.2013
- [6] Tillinger, Michael, Konstruktion und Auslegung eines Energiespeichers im Verbundprojekt Visio.m, Semesterarbeit, 29.04.2013
- [7] Hochmuth, Harald, Auslegung und Validierung einer Leiterbahnsicherung zur Absicherung von Batteriezellen in elektrischen Energiespeichern, Semesterarbeit, 01.07.2014
- [8] Hochmuth, Harald, Entwicklung, Erprobung und Analyse von Leiterbahnsicherungen im Einsatzfeld der Conchifera Batteriepack Technologie, Master Thesis, 15.06.2016
- [9] Paschol, Constantin, Analyse von Lithium-Ionen-Zellen, Bachelor's Thesis, 30.12.2012
- [10] Rösch, Christian, Simulation und Verifikation der Eignung von Phasenübergangsmaterialien bei Energiespeicherkonstruktionen, Semesterarbeit 14.10.2014
- [11] Golletz, Sebastian, Simulation und Verifikation von thermischen Belastungen auf ein Energiespeichersystem, Semesterarbeit, 15.10.2014
- [12] Feger, Roman, Numerische Untersuchung eines Thermal Runaways bei Lithium-Ionen Energiespeichersystemen, Master's Thesis, 13.10.2014
- [13] Winkler, Christian, Untersuchung von Lithium-Ionen-Zellen hinsichtlich Energie und Reaktion anhand eines Simulationsmodells, Diplomarbeit, 15.03.2015

Anhang

Anhang A: LIZ Daten	xvi
Anhang B: Temperaturverlauf Einzelzellversuche	xviii
Anhang C: Eigenschaften Komponenten	xx
Anhang D: Zellverbund Versuchsergebnisse	xxi
Anhang E: Kurzschlussstest LBS Gerätedaten	xxiii
Anhang F: Materialkennwerte	xxiv

Anhang A: LIZ Daten

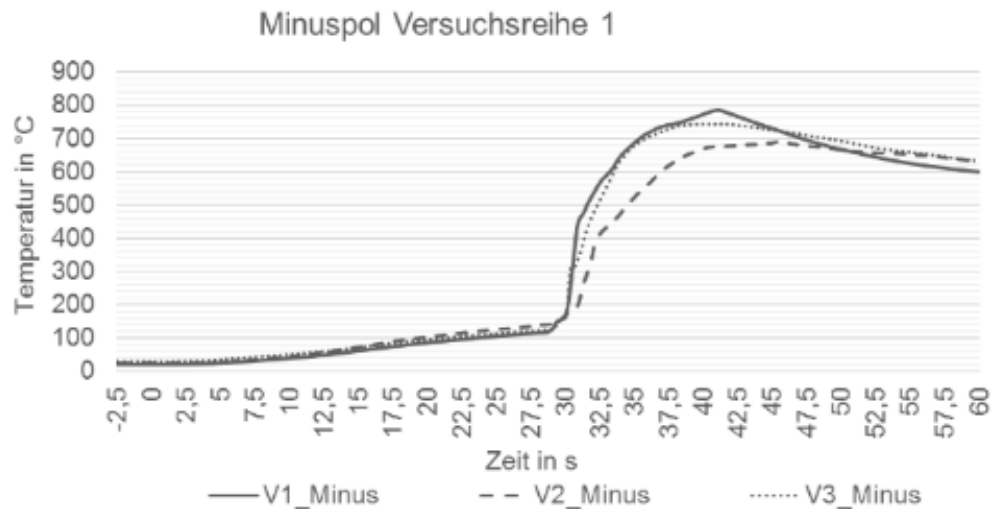
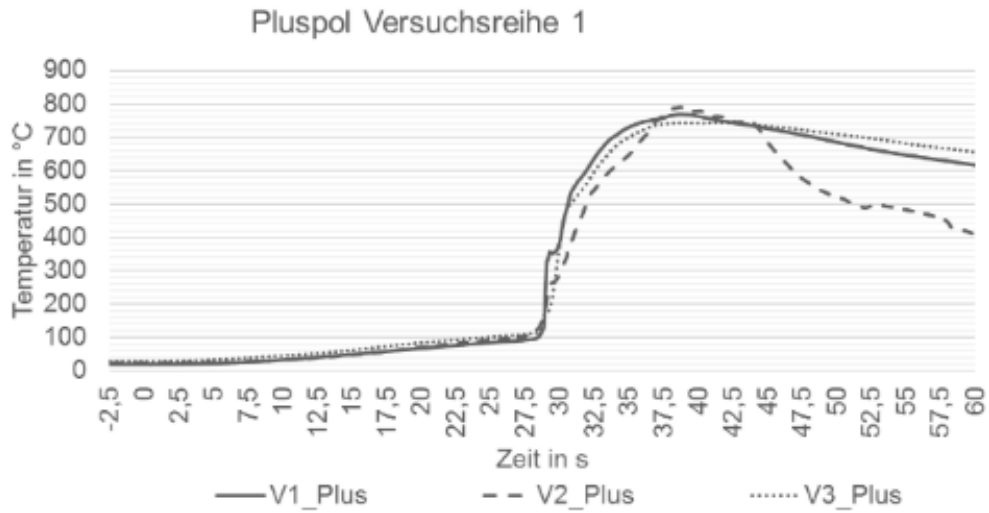
LIZ Hersteller	LIZ Bezeichnung	Bezeichnung	Typ	Kathodenmaterial	Kapazität in mAh	I_{Ent} in A	Max. Entladerate in C	U_{Nenn} in V	P_{grav} in W/kg	E_{grav} in Wh/kg	Gewicht in g
A123 Systems	APR18650M1		HL	LiFePO ₄	1100	30	27	3,3	2538	93	39
Panasonic	CGR18650KA		HL	Li(NiMnCo)O ₂	1750	20	11	3,6	1636	143	44
Panasonic	NCR18650B		HE	LiMn	3350	6.5	2	3.7	1009	282	44
Panasonic	NCR18650PF			Li(NiCoAl)O ₂	2900	10	3	3,6	782	227	46
Samsung SDI	ICR18650-22F(M)		HE	Li(NiMnCo)O ₂	2200	4,4	2	3,7	370	185	44
Samsung SDI	ICR18650-22P		HE	Li(NiMnCo)O ₂	2150	10	5	3,7	841	181	44
Samsung SDI	ICR18650-15L		HL	-	1500	18	12	3,6	1507	126	43
Sanyo	UR18650F(K)		HE	LiCoO ₂	2400	4.8	2	3.7	395	197	45
Sanyo	UR18650W		HL	LiMn ₂ O ₄	1500	15	10	3.7	1233	123	45
Sony	US18650NC1		HE	LiMn	2900	10	3	3.6	800	232	45
Sony	US18650VT (C2)		HL	LiMn	1650	30	18	3,7	2523	139	44
Tensai	TN-L1016		HE	LiFePO ₄	1600	4,8	3	3,3	377	126	42

I_{Ent} = Entladestrom | U_{Nenn} = Nennspannung | P_{grav} = Leistungsdichte | E_{grav} = Energiedichte | HL = Hochleistung | HE = Hochenergie

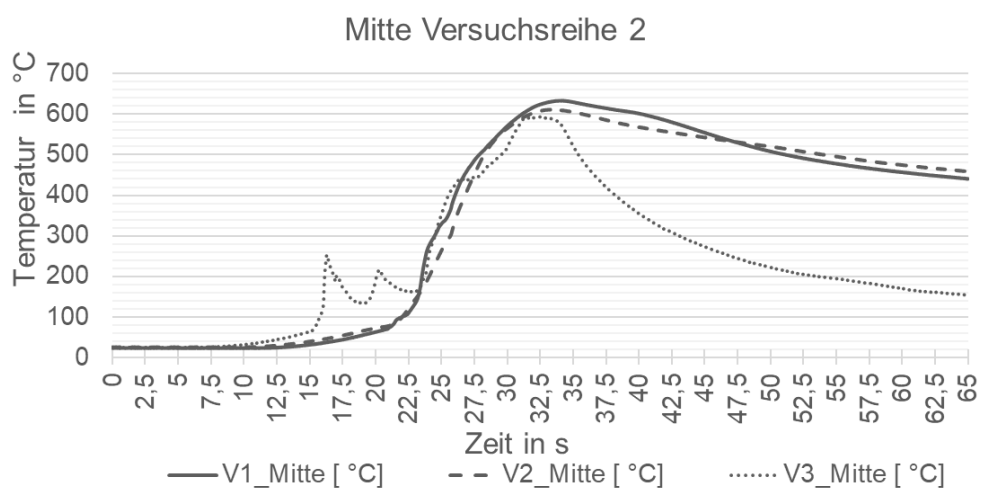
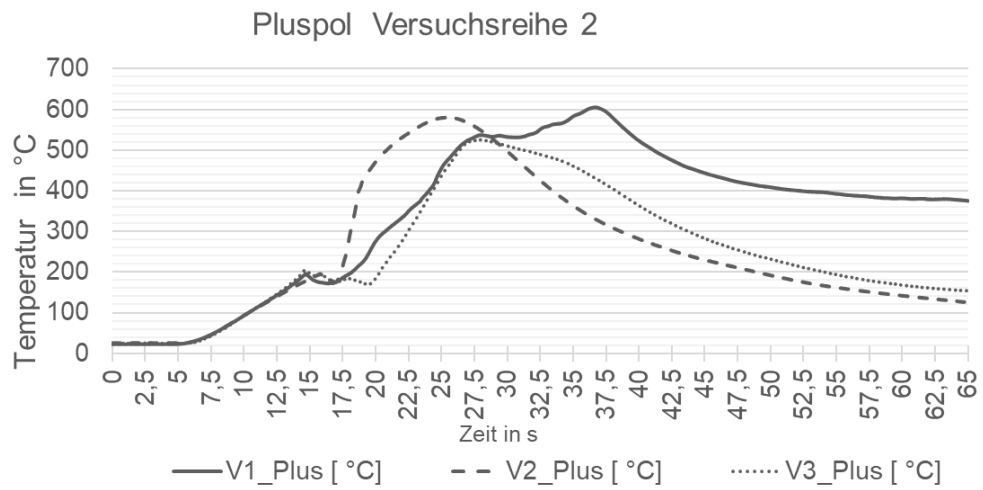
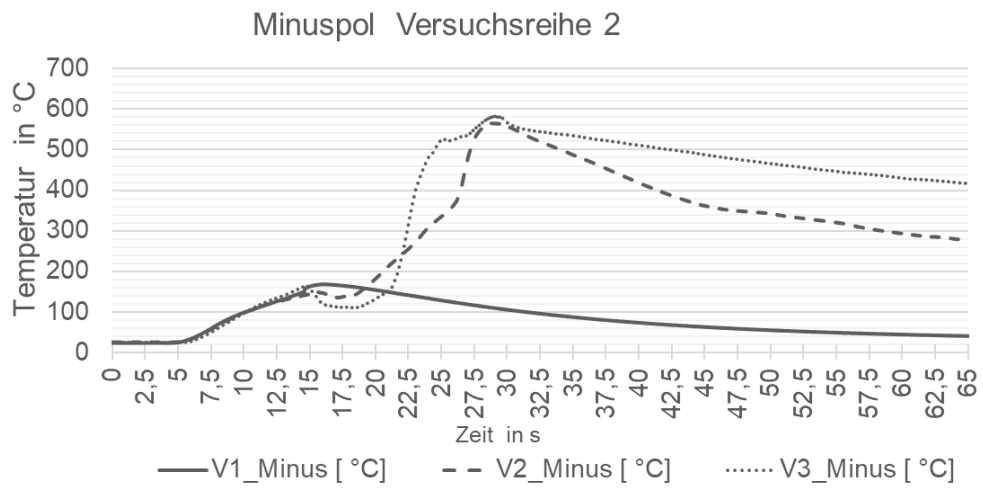
Typ Zelle	Anode				Kathode				Ableiterfähnchen				Ableiterfähnchen							
	AM Cu		AM Cu		AM Cu		AM Cu		AM Al		AM Al		AM Al		AM Al		AM Al		AM Al	
	d	I	h	Cu	d	I	h	Cu	d	I	h	AM1	AM2	AM	AM	n	d	b	Beschreibung	
HL A123 Systems APR18650M1	0,09	0,05	0,01	764	764	764	57,0	57,0	0,17	0,09	0,01	713	713	713	55,0	55,0	1	0,15	4,0	mittig
HL Panasonic CGR18650KA	0,15	0,09	0,02	714	745	662	58,1	58,1	0,14	0,08	0,02	668	668	668	56,4	56,4	1	0,15	3,5	mittig außen verklebt
HE Panasonic NCR18650B	0,20	0,12	0,04	613	613	557	60,0	60,0	0,17	0,09	0,01	565	565	565	58,9	58,9	1	0,22	3,5	mittig außen verklebt
HE Samsung SDI ICR18650 22F(M)	0,16	0,09	0,02	666	709	612	58,5	58,5	0,15	0,085	0,02	634	719	619	57,0	57,0	1	0,10	3,0	innen außen gepresst
HE Samsung SDI ICR18650 22P	0,12	0,07	0,01	692	745	637	58,6	58,6	0,16	0,07	0,02	642	717	642	57,0	57,0	1	0,20	4,0	mittig außen gepresst
HL Samsung SDI INR18650 15L	0,13	0,08	0,03	680	733	625	57,6	57,6	0,14	0,08	0,02	644	717	626	56,8	56,8	1	0,15	3,0	innen außen gepresst
HE Sanyo UPR18650F(K)	0,16	0,09	0,02	622	686	563	58,1	58,1	0,16	0,09	0,02	717	766	717	57,0	57,0	1	0,15	3,0	innen angeschweißt
HL Sanyo UR18650W	0,09	0,05	0,01	938	1007	875	57,0	57,0	0,1	0,06	0,02	889	946	889	56,0	56,0	1	0,15	3,0	mittig, vierfach geschweißt
HE Sony US18650NC1	0,18	0,10	0,02	628	685	588	59,8	59,8	0,15	0,09	0,03	596	596	596	58,3	58,3	1	0,10	3,0	mittig Anfang/Ende
HL Sony US18650VT(C2)	0,14	0,08	0,02	697	808	644	57,8	57,8	0,14	0,08	0,02	668	743	644	56,3	56,3	1	0,22	6,2	Angang/Ende 4fach geschweißt
HE Tensai TN-L1016	0,12	0,08	0,01	771	779	729	58,1	58,1	0,15	0,08	0,01	735	735	735	57,1	57,1	1	0,10	3,0	außen verklebt, 8 Schweiß- punkte

Anhang B: Temperaturverlauf Einzelzellversuche

Versuchsreihe 1



Versuchsreihe 2



Anhang C: Eigenschaften Komponenten

Material	Komponente	Dichte [kg/m ³]	Spez. Wärmekapazität [J/kg/K]	Therm. Leitfähigkeit [W/m/K]
Luft	Umgebung	1.1614	1007	0.026
CO ₂	Gasgemisch	1,98	815	0,0168
Hartgummi	Dichtung	1190	1	0,16
Graphitelektrode	Anode	1347,3	1437,4	1,04
LiCoO ₂ Elektrode	Kathode	2328,5	1269,2	1,58
Al-Folie	Aluminiumableiter	2702	903	238
Cu-Folie	Kupferableiter	8933	385	398
PP-Separator	Separator	1009	1978,2	0,3344
Al-2024	Plupol-Leiterföhnchen	2770	477	14,6
AlSi-304	Stahlbecher, Innenrohr, Ventil, Kopf	7900	477	14,6
Elektrolyt		1129,95	2055,1	0,6
Polyethylen	PTC	930	2300	0,4
Idealer Leiter	Idealer Leiter	1	1000000	0,0001

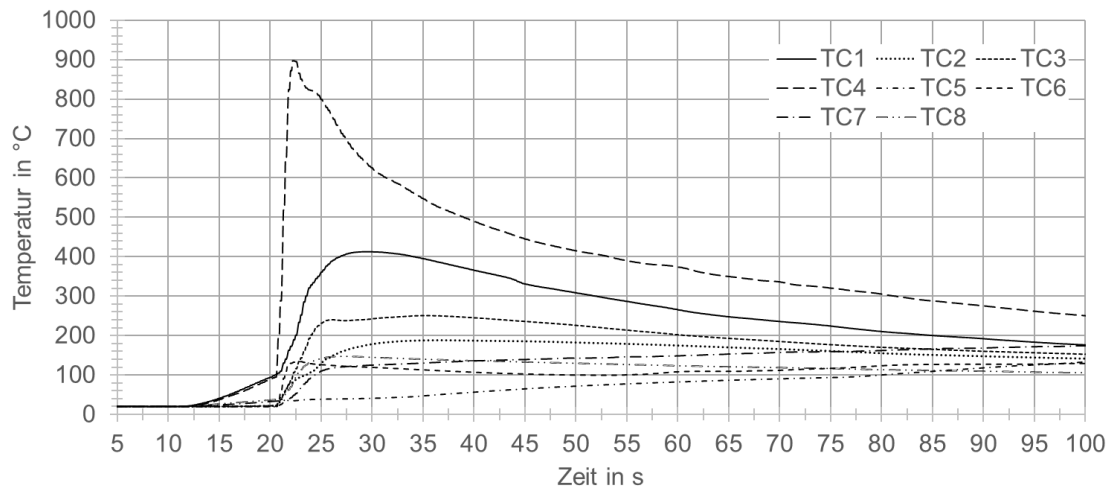
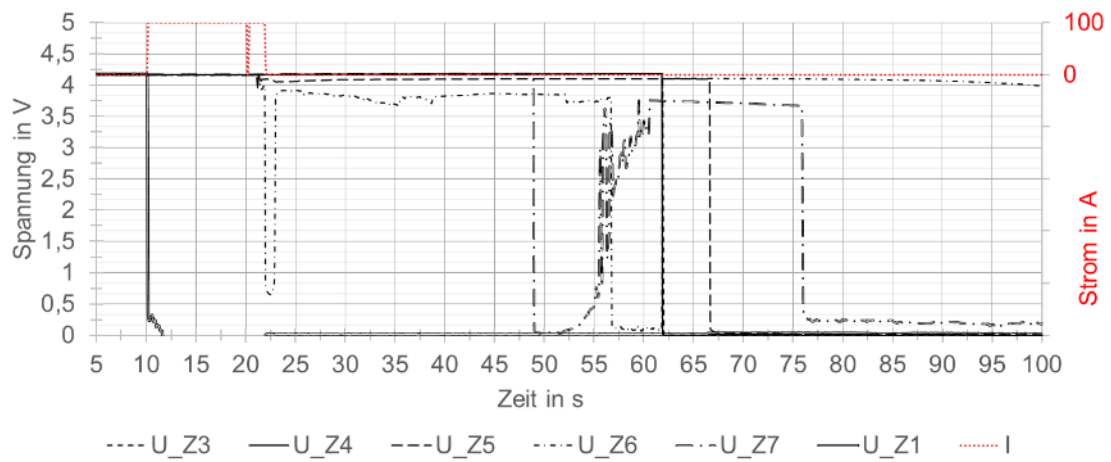
Quelle: [116]

Eigenschaften der Simulation „thermisches Durchgehen“

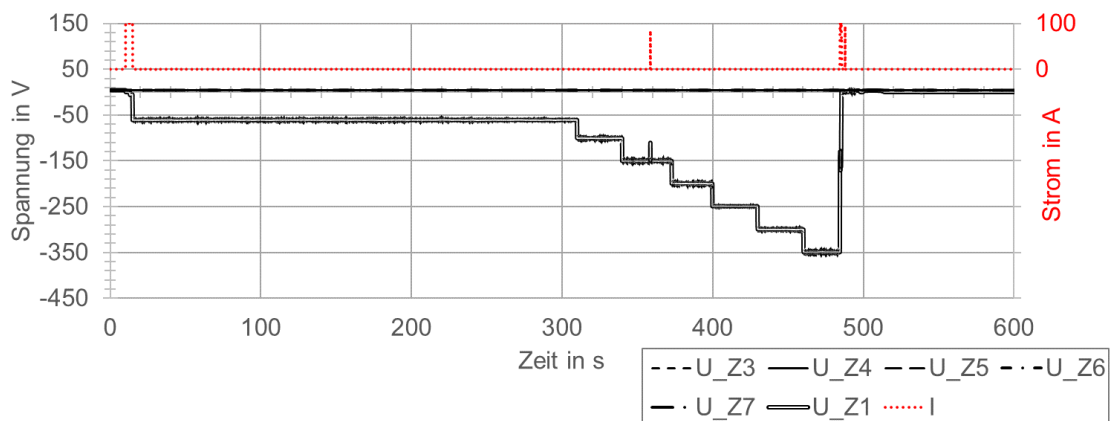
Eigenschaft	Phase 0	Phase 1	Phase 2	Phase 3
Berechnungsart	Statisch	Transient	Transient	Transient
Simulationszeit	-	400 s	8,5 s	200 s
Max. Zeitschritt	-	4 s	0,5 s	2s
Durchgehende Zelle	Jelly Roll	Zellbecher	Jelly Roll	
Lastebereich	Interne Wärmeerzeugung	Thermische RB	Interne Wärmeerzeugung	
Randbedingung	$P_{NB} = 1,43 \text{ W}$	$T_{P2} = 170 \text{ °C}$	$E_{TD} = 19 \text{ kJ}$	
Wert				
Umliegende Zellen (falls simuliert)	Normalbetrieb	Normalbetrieb	Normalbetrieb	Normalbetrieb

Anhang D: Zellverbund Versuchsergebnisse

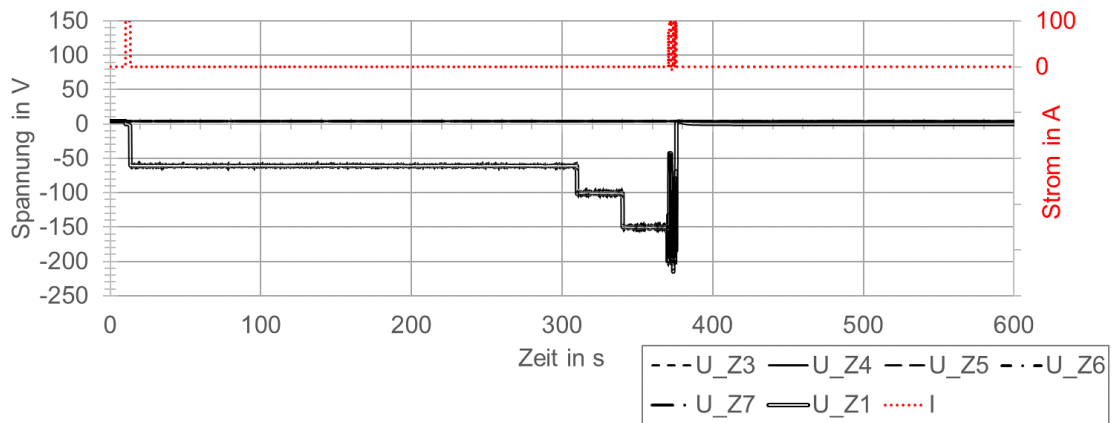
Zellabstand 0 mm, 2. Modul



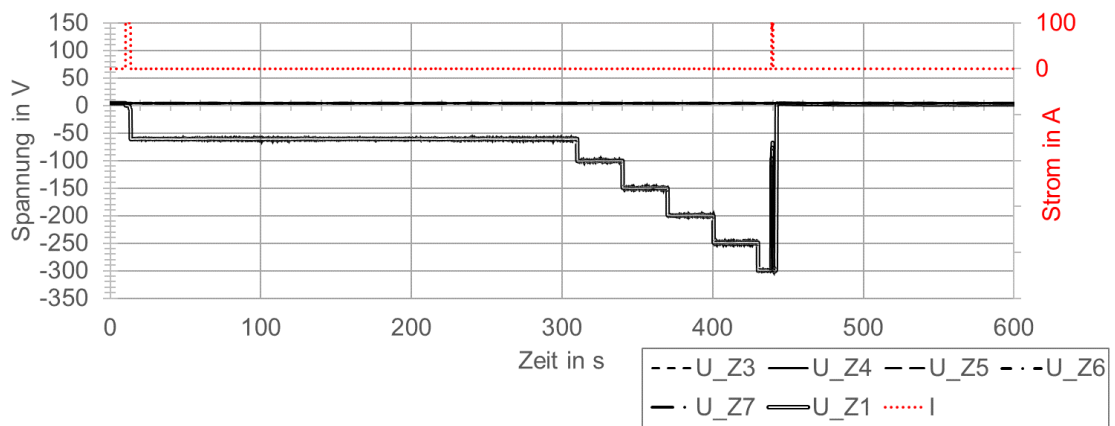
Zellabstand 2 mm, 3. Modul, Spannungsverlauf



Zellabstand 2 mm, 4. Modul, Spannungsverlauf



Zellabstand 4 mm, 5. Modul, Spannungsverlauf



Anhang E: Kurzschlussstest LBS Gerätedaten

Multimeter	U1231A	0,1 mV bis 600 V; 0,01 μ A bis 10 A
Netzgerät / Power Supply	MRGN-900	$P_{Max} = 900$ W
Oszilloskop	WaveAce 2024	200 MHz Bandbreite
Präzisionsohmmeter	C.A 6250	1 $\mu\Omega$ bis zu 2500 Ω
Relais	V23130-C2021-A412	Peak Current $I_{Peak} = 1500$ A
Shunt	BVM-F-R0001-5.0-A	Dauerstrom von $I = 200$ A
Wärmebildkamera		Darstellung von Wärmestrahlung

Anhang F: Materialkennwerte

	C_p [J/kg/K]	ρ [kg/m ³]	λ [W/(m*K)]	
Aktivmaterialwickel	830	1700	28	[117, S. 260]
	750	2720		[105, S. 228-229]
x	781,38	2708,2		[59, S. 627]
y (Senkrecht zu Material)	781,38	2708,2	1,5	[59, S. 627]
			1,5	[94, S. 78]
z (Materialintern)	781,38	2708,2	1,5 / 28	[59, S. 627]
			30	[94, S. 81]
Anode (negativ)	700	1800	5	[118, S. 552]
Kathode (positiv)	1100	4380	1,8	[118, S. 552]
Elektrolyt		1324		[118, S. 552]
Separator	1300		1	[118, S. 552]
Stahlbecher	502,48	8030	16,27	[59, S. 627]
Stromföhnchen Alu	871	2719	202,4	[59, S. 627]
	870		200	[118, S. 552]
Stromföhnchen Kupfer	381	8978	387,6	[59, S. 627]
	381		380,0	[118, S. 552]

Materialkennwerte & Simulationskennzahlen Zellhalterung Kapitel 5.2.2

	Kunststoff	Aluminium	Kontaktie- rungs- mateiral	Einheit
Dichte	930	2700	2200	Kg/m ³
Thermische Ausdehnung	$7,87 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	1/ °C
Elastizitätsmodul	1700	70000	2000	MPa
Querkontraktionszahl	0,3	0,34	0,3	-
Wärmeleitfähigkeit	0,25	235	5	W/m/K
Wärmekapazität	2050	897	1300	J/kg/K
Anzahl Elemente „7-Zeller“	6426			-
Mittlere Netzqualität „7-Zeller“	0,666			-
Anzahl Elemente „Modul“	113018			-
Mittlere Netzqualität „Modul“	0,556			-
Anzahl Elemente „Kontaktierungselement“	263			-
Mittlere Netzqualität „Kontaktierungselement“	0,556			-
Anzahl Elemente „Platine Modul“	21887			-
Mittlere Netzqualität „Platine Modul“	0,717			-