



Der patentierte *VariPhi*[®]-Heizer zur Variation des Φ -Faktors während der Untersuchung eines „Thermal Runaway“

Dr. Ekkehard Füglein

Einleitung

Accelerating Rate Calorimetry (ARC) ist eine Methode zur Untersuchung von Worst-Case-Szenarien und des thermischen Durchgehens (thermal runaway). Im Gegensatz zu anderen kalorischen Techniken wie Reaktionskalorimetrie, Verbrennungskalorimetrie oder dynamische Differenz-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) erlauben Geräte vom Typ ARC eine weitgehend adiabatische Probenumgebung. Adiabaticität ist unerlässlich, um schlimmst mögliche Reaktionsverläufe beobachten zu können. Zersetzungsreaktionen, die in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse sind, erzeugen Wärme und Druck, da die Reaktionen typischerweise stark exotherm sind und Zersetzungsgase bilden. Die adiabatische Probenumgebung innerhalb eines Kalorimeters vom Typ ARC wird über eine Anordnung von Heizern, die den Probenraum umgeben, und eine intelligente Temperaturführung realisiert. Ein Ziel ist die Bestimmung der Temperatur, bei der die Eigenzersetzung einer Probe oder eines Probengemisches einsetzt. Ein weiteres Ziel ist es, einen Wärmeaustausch zwischen Probe und Umgebung zu vermeiden, sobald die exotherme Zersetzungsreaktion beginnt. Übersteigt die Eigenerwärmungsrate einen gewissen Schwellenwert (der typischerweise im Bereich von 0,02 K/min liegt), folgen alle die Probe umgebenden Heizer der Proben temperatur. Ohne Wärmeaustausch wird keine Wärme an die Umgebung abgeführt, die gesamte Reaktionswärme bleibt in der Probe und erhöht somit die Proben temperatur. Je höher die Proben temperatur steigt, desto schneller verläuft die Reaktion. Mit Hilfe eines solchen Experiments können nicht nur die Anfangstemperatur der Zersetzungsreaktion unter quasi-isothermen Bedingungen, sondern auch der maximale Temperaturanstieg und der maximale Druckanstieg unter weitgehend adiabatischen Bedingungen bestimmt werden.

Der PHI-Faktor (ϕ) oder „Thermal Inertia“

Aus den beiden gemessenen Signalen, der Temperatur und dem Druck, lassen sich die maximalen Geschwindigkeiten für die Erhöhung von Temperatur und Druck berechnen. Zusätzlich sind Vorhersagen über die Temperatur möglich, bei der mindestens 24 Stunden verstreichen, bis die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird (time to maximum rate, TMR_{24h}).

$$\text{(Gleichung 1)} \quad \phi = \frac{\Delta T_{ad}}{\Delta T_{obs}} = 1 + \frac{m_v \cdot c_{p,v}}{m_s \cdot c_{p,s}}$$

Ein wesentlicher Parameter für das Testszenario ist der so genannte PHI-Faktor (ϕ). Er gibt das Verhältnis von Masse und spezifischer Wärme der Probe im Vergleich zum Probenbehälter an, wobei ΔT_{ad} der Temperaturanstieg unter adiabatischen Bedingungen, ΔT_{obs} der beobachtete Temperaturanstieg unter gegebenen Bedingungen, m die Masse, c_p die spezifische Wärmekapazität, s die Probe und v der Behälter sind [1].

Der ϕ -Faktor, auch als thermische Trägheit bekannt, kommt dem ideal adiabatischen Zustand näher, je mehr er sich an 1 annähert. Das wiederum bedeutet, dass die Messergebnisse im Idealfall durch die Probe und nicht durch den Einfluss des Probenbehälters bestimmt werden. Andererseits gibt es Limitierungen hinsichtlich der verfügbaren Probenmenge und des maximal möglichen Behältervolumens. Um aufzuzeigen, wie diese Parameter den ϕ -Faktor beeinflussen, zeigt Tabelle 1 eine Zusammenfassung der ϕ -Faktoren, die für die beiden Proben (organische Peroxide und Wasserstoffperoxid), für die zwei Behältermaterialien (Edelstahl und Titan) und für eine realistische Auswahl an Probenmassen berechnet wurden.

APPLICATIONNOTE Der patentierte VariPhi®-Heizer zur Variation des Φ -Faktors während der Untersuchung eines „Thermal Runaway“

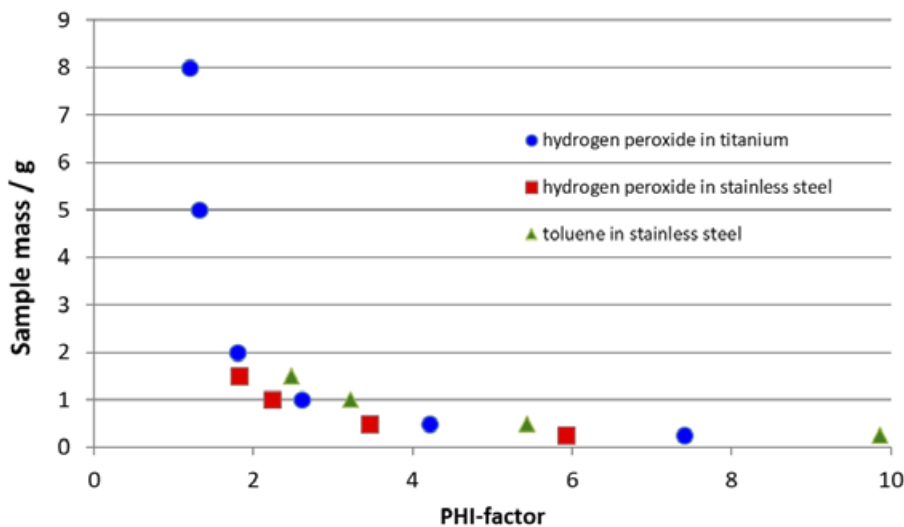
Tab 1. Für unterschiedliche Messbedingungen berechnete Φ -Faktoren

Masse Wasserstoffperoxid / g	0,25	0,50	1,0	2,0	5,0	8,0
Φ für 10,0 g-Titanbehälter	7,41	4,20	2,60	1,80	1,32	1,20
Masse organisches Peroxid / g	0,25	0,50	1,0	1,5	5,0	8,0
Φ für 7,0 g-Edelstahlbehälter	9,86	5,43	3,21	2,5	-	-
Masse Wasserstoffperoxid / g	0,25	0,50	1,0	2,0	5,0	8,0
Φ für 7,0 g-Edelstahlbehälter	5,92	3,46	2,23	1,82	-	-

Der bereits erwähnte Zusammenhang von Probenmasse und berechnetem ϕ -Faktor ist zusätzlich in Abbildung 1 dargestellt. Da die spezifische Wärmekapazität der zu untersuchenden Probe ebenso wie die spezifische Wärmekapazität des Behältermaterials gegeben sind, ist der einzige zur Verfügung stehende Parameter für die Änderung des ϕ -Faktors die Probenmasse.

Einerseits würde eine Erhöhung der Probenmasse den ϕ -Faktor dem Wert 1 annähern, andererseits ist jedoch das maximale Behältervolumen limitiert und die maximalen Bereiche für die Messgrößen vorgegeben. Es ist zwingend erforderlich, den Druckbereich, den Temperaturbereich sowie die maximale Trackingrate des verwendeten Kalorimeters vom Typ ARC zu berücksichtigen, um

keinen der vorgenannten Werte zu überschreiten, da sonst die erhaltenen Daten nicht aussagekräftig sind. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, dass der Edelstahl-Behälter (Abbildung 3) aufgrund seines Gesamtvolumens von 2,6 ml auf eine Probenmasse von weniger als 2,0 g beschränkt ist. Da die Probenbehälter in der Regel nicht mehr als bis zur Hälfte befüllt werden, liegt der erwartete ϕ -Faktor zwischen 2 und 4, je nach spezifischer Wärmekapazität der Probe. Lediglich mit 1,5 mg Wasserstoffperoxid, das eine relativ hohe spezifische Wärmekapazität aufweist, kann ein ϕ -Faktor besser als 2 erreicht werden. Selbst bei Verwendung eines Titanbehälters mit einem Volumen von 8,6 ml sind Probenmassen von über 3,0 g und ϕ -Faktoren im Bereich von 1,5 nur schwer zu realisieren.



- 1** Korrelation von Probenmasse und Φ -Faktor für unterschiedliche Proben und Probenbehältermaterialien gemäß Gleichung 1. Der entsprechende Titanbehälter ist in Abbildung 2, der Edelstahlbehälter in Abbildung 3 gezeigt.



- 2** Kugelförmiger Probenbehälter, Titan, 8,6 ml, 10,0 g



- 3** Zylinderförmiger Behälter, Edelstahl, 2,6 ml, 7,2 g

APPLICATIONNOTE Der patentierte *VariPhi*[®]-Heizer zur Variation des Φ -Faktors während der Untersuchung eines „Thermal Runaway“



4 NETZSCH MMC 274 Nexus[®] Multi-Modul-Kalorimeter

Alle Proben mit thermischem Gefährdungspotenzial weisen auch ein erhöhtes Risiko hinsichtlich der Handhabung in einer Laborumgebung auf. Aus Sicherheitsgründen ist es natürlich vorteilhafter, risikoreiche Proben in geringen Mengen zu verwenden. Unter Berücksichtigung der vorgenannten Einschränkungen wird ein Dilemma deutlich. Je geringer der ϕ -Faktor, desto aussagekräftiger sollten die Ergebnisse sein. Dies würde jedoch größere Probenmengen voraussetzen. Verringert man aus Sicherheitsgründen die Probenmasse, erhöht sich wiederum der ϕ -Faktor. Eine Lösung für diese Problematik stellt der patentierte *VariPhi*[®]-Heizer dar.

Das Multi-Modul-Kalorimeter (MMC 274 Nexus[®])

Das MMC 274 Nexus[®] Multi-Modul-Kalorimeter (Abbildung 4) bietet drei unterschiedliche Messmodule [2]. Das Knopfzellen-Modul ist auf die Untersuchung von Batterien spezialisiert und das Scanning-Modul [3, 4] kann für die Auswertung kalorischer Daten aus einer Aufheizung mit konstanter Aufheizrate oder konstanter Leistung eingesetzt werden. Das ARC-Modul (Abbildung 5) wird zur Untersuchung thermisch induzierter Zersetzungsreaktionen eingesetzt und wurde für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse verwendet.

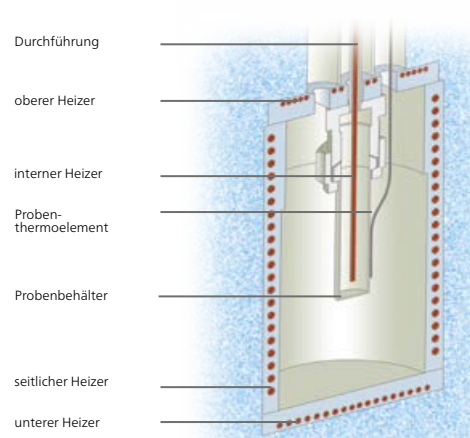
Testsubstanz: Wasserstoffperoxidlösung

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zerfällt thermisch in Wasser und Sauerstoff. Diese Zersetzungsreaktion lässt sich thermisch initiieren und ist stark exotherm. Deshalb wird Wasserstoffperoxid in der Regel als wässrige Lösung von bis zu maximal 35 % verwendet. Für thermische Sicherheitsstudien ist es eine ideale Substanz, da sie während

der Zersetzung lediglich Wasser und Sauerstoff bildet, was die leichte Reinigung und Wiederverwendung der Probenbehälter ermöglicht.

Das ARC-Modul mit *VariPhi*[®]

Abbildung 5 zeigt den Aufbau des ARC-Moduls des MMC. Der Probenbehälter wird innerhalb des Kalorimeterraums platziert und die Probentemperatur wird über ein Thermoelement detektiert, welches direkt an der Außenwand des Probenbehälters befestigt ist. Der Behälter selbst ist über eine Durchführung mit einem Manometer verbunden. Genau in der Mitte dieses Aufbaus wird der interne Heizer, genannt *VariPhi*[®], innerhalb der Probe platziert.



5 Schematische Darstellung des ARC-Moduls mit internem Heizer (*VariPhi*[®])

APPLICATIONNOTE Der patentierte *VariPhi*[®]-Heizer zur Variation des Φ -Faktors während der Untersuchung eines „Thermal Runaway“

Dieser patentierte *VariPhi*[®]-Heizer ist die Lösung für das vorher beschriebene Dilemma. Einerseits kann er für das Screening eingesetzt werden, um zu ermitteln, ob eine unbekannte Probe ein Gefährdungspotential aufweist. In diesem Fall würde dem *VariPhi*[®]-Heizer eine konstante Leistung zugeführt. Zusammen mit der resultierenden Heizrate kann ein Wärmeflussignal zur Unterscheidung von endothermen und exothermen Probeneffekten berechnet werden. Andererseits kann der *VariPhi*[®]-Heizer auch für die teilweise oder vollständige Kompensation des Einflusses des Probenbehälters (ϕ -Faktor; Gl. 1) verwendet werden. In diesem Fall führt der *VariPhi*[®]-Heizer der Probe genau die Wärmemenge zu, die normalerweise für das Aufheizen des Probenbehälters benötigt würde. Da während einer Zersetzungsreaktion die Probe der wärmste Teil des Gesamtsystems ist, wird der Behälter von der Probe erwärmt, bevor die Reaktionswärme durch das außen am Behälter angebrachte Thermoelement (Abbildung 5) erfasst wird. Gemäß Gleichung 1 kann der ϕ -Faktor teilweise oder vollständig kompensiert werden. Auf diese Weise ist es möglich, den ϕ -Faktor auf einen Wert einzustellen, der die realen Bedingungen eines Reaktors widerspiegelt, oder er kann zur Untersuchung von Worst-Case-Szenarien auf $\phi = 1$ angepasst werden. Die erforderliche Leistungsaufnahme zur Kompensation ergibt sich aus Masse und spezifischer Wärmekapazität des Behälters.

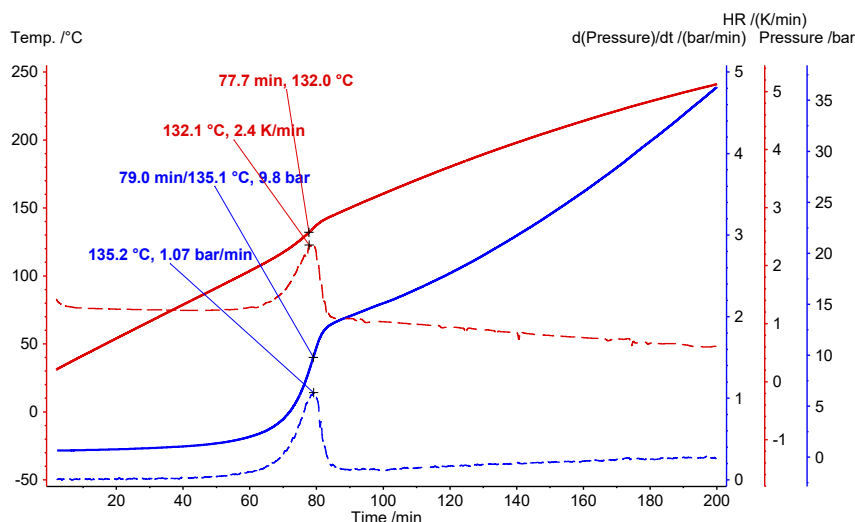
Wurde beim Screening-Test ein thermisches Gefährdungspotential mittels Eigenerwärmung und Druckaufbau festgestellt (Abbildung 6), ist es zwingend erforderlich, weitergehende Untersuchungen zum

„Thermal Runaway“ durchzuführen. Die Ergebnisse für einen solchen Heat-Wait-Search (HWS)-Test sind in Abbildung 7 dargestellt. Darin werden die Unterschiede zwischen den kompensierten (rote Kurve) und den nicht kompensierten Messergebnissen (schwarze Kurve) verglichen. Die dazugehörigen Messbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Im Gegensatz zum Scanning-Test detektiert der entsprechende Heat-Wait-Search-Test an Wasserstoffperoxid die Eigenerwärmung bereits bei 90 °C (Abbildung 7, schwarze Kurve). Die maximale Eigenerwärmungsrate wurde mit 0,08 K/min zusammen mit einem Temperaturanstieg von 26,8 K (ΔT_{obs}) ermittelt. Der beobachtete Temperaturanstieg wird durch Subtraktion der Onsettemperatur (T_{start} , Beginn des exothermen Vorgangs) von der Endtemperatur des exothermen Vorgangs (T_{final}) ausgewertet [1].

$$\text{(Gleichung 2)} \quad \Delta T_{\text{obs}} = (T_{\text{final}}) - (T_{\text{start}})$$

Die oben diskutierten Messergebnisse wurden ohne Verwendung von *VariPhi*[®] durchgeführt; der zugehörige ϕ -Faktor ist 3,14. Beim Einsatz von *VariPhi*[®] für den gleichen Probenaufbau mit der Fähigkeit, Masse und spezifische Wärmekapazität des Behälters zu kompensieren ($\phi = 1$), wurde der gemessene Temperaturanstieg mit 64,8 K bestimmt (rote Kurve, Abbildung 7). Wie erwartet ist in diesem Fall der Temperaturanstieg (ΔT_{obs}) deutlich größer. Je niedriger der ϕ -Faktor, desto weniger Wärme geht an den Probenbehälter verloren; desweiteren verbleibt



6 Messergebnisse für das Screening von Wasserstoffperoxid mit Angabe von Druck (blau), Druckrate (blau gestrichelt), Temperatur (rot) und Temperaturrate (rot gestrichelt)

APPLICATIONNOTE Der patentierte *VariPhi*[®]-Heizer zur Variation des Φ -Faktors während der Untersuchung eines „Thermal Runaway“

die gesamte Reaktionswärme im Probenbehälter und beschleunigt so die Zersetzungsreaktion. Die gestrichelte Linie in Abbildung 7 bestätigt eine nahezu zehnmal höhere Eigenerwärmungsrate für die Messung mit *VariPhi*[®] (rote Kurve, Abbildung 7) im Vergleich zur nicht kompensierten Messung. Diese Ergebnisse belegen den großen Einfluss des ϕ -Faktors im Hinblick auf das zu erwartende Gefahrenpotential chemischer Reaktionen.

Steht *VariPhi*[®] nicht zur Verfügung, können die Messungen aufgrund von Einschränkungen durch die Materialeigenschaften des Probenbehälters, der maximalen Probenmenge, dem erwarteten Druck usw. nicht unter niedrigen ϕ -Bedingungen durchgeführt werden.

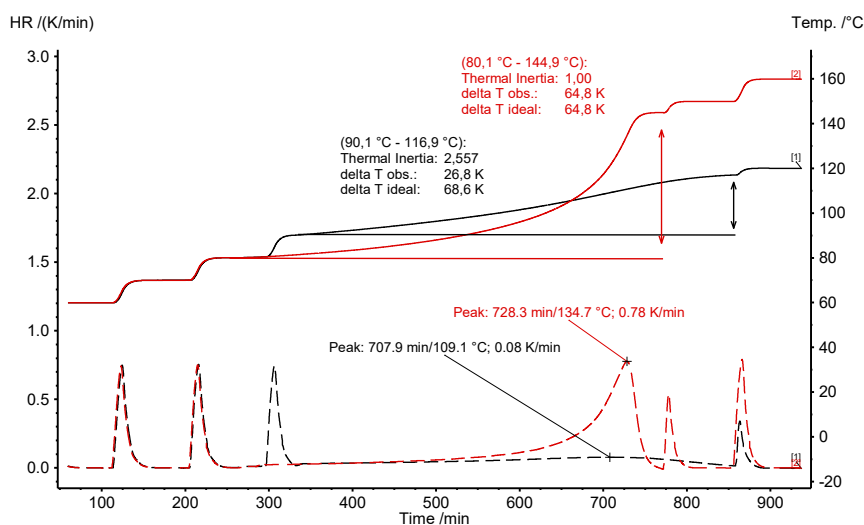
In diesem Fall schlägt die ASTM E1981 – 81(2012) für ideale Messbedingungen folgende Annäherung vor:

$$\text{(Gleichung. 3)} \quad \Delta T_{\text{ad}} = (\Delta T_{\text{obs}}) (\phi)$$

Der Wert „ ΔT_{ideal} “ entspricht dem ΔT_{ad} und wird bei der Datenauswertung in der *NETZSCH-Proteus*[®]-Software gemäß Gleichung 3 berechnet. Das nicht kompensierte Ergebnis (schwarze Kurve in Abbildung 7) zeigt für „ ΔT_{obs} “ 26,8 K und einen ϕ -Faktor von 2,557. Die Annahme eines Messergebnisses unter idealen Bedingungen ($\phi = 1$) ergibt für „ ΔT_{ideal} “ 68,6 K. Diese Annahme gemäß Gleichung 3 liegt nahe am Messergebnis von 64,8 K, das mittels *VariPhi*[®]-Heizer (rote Kurve in Abbildung 7) erhalten wurde.

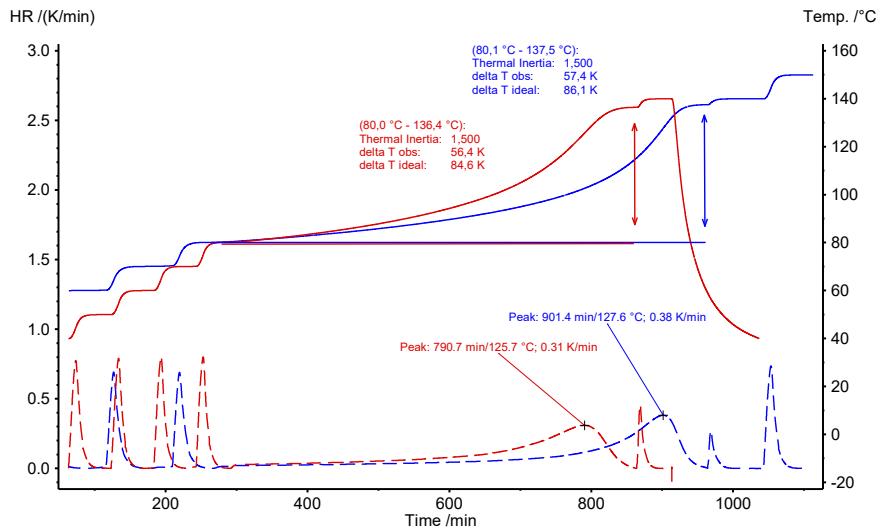
Tab 2. Messbedingungen für Scanning- (Abbildung 6) und Heat-Wait-Search-Tests (Abbildung 7)

MMC 274 <i>Nexus</i> [®]				
MMC-Modul	Scanning	ARC		
		ARC ohne Kompensation	ARC mit Kompensation	
Behältermaterial	Edelstahl	Edelstahl	Edelstahl	
Behältertyp	geschlossen	geschlossen	geschlossen	
Behältermasse	717,00 mg	7119,74 mg	7119,66 mg	
Aufheizung	konstante Leistung (250 mW)	HWS	HWS	
Atmosphäre	Luft	Luft	Luft	
Spülgasrate	Statisch	statisch	statisch	
Temperaturbereich	RT ... 250 °C	RT ... 250 °C	RT ... 250 °C	
Probenmasse	512,35 mg	749,79 mg	749,46 mg	
Φ -Faktor	4,15	3,14	3,14	
Φ -Faktor (komp.)		3,14	1,00	



7 Messergebnisse für einen Heat-Wait-Search (HWS)-Test einer Wasserstoffperoxidlösung (35 %) mit Kompensation (rot) und ohne Kompensation des ϕ -Faktors (schwarz)

APPLICATIONNOTE Der patentierte *VariPhi*[®]-Heizer zur Variation des Φ -Faktors während der Untersuchung eines „Thermal Runaway“



8 Vergleich zweier Heat-Wait-Search-Tests einer Wasserstoffperoxidlösung (35 %) mit unterschiedlichen Messbedingungen, beide kompensiert auf $\phi = 1,5$

Ein weiterer Vorteil des *VariPhi*[®]-Heizers ist die Kompensation des ϕ -Faktors zur besseren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messbedingungen. In Abbildung 8 sind zwei Messungen mit unterschiedlichen Mengen Wasserstoffperoxid verglichen. Die rote Kurve zeigt eine Messung mit 0,500 g H₂O₂ ($\phi = 4,21$) und das blau dargestellte Messergebnis wurde mit 1,00 g ($\phi = 2,60$) durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Probenmengen unterscheiden sich die ϕ -Faktoren deutlich: 4,21 bzw. 2,60. Der *VariPhi*[®]-Heizer wurde zur Kompensation des ϕ -Faktors auf $\phi = 1,5$ bei beiden Messungen eingesetzt. Die ausgewerteten Ergebnisse für die beiden Messungen sind sehr ähnlich, einschließlich der Onsettemperatur (T_{start}), der Eigenerwärmungsrate (HR) und des beobachteten Temperaturanstiegs (ΔT_{obs}).

Zusammenfassung

Das Testszenario zur Untersuchung der Zersetzungsreaktion von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) zeigt deutlich die Vorteile der Verwendung des zusätzlichen Heizers in Geräten der Accelerating Rate Calorimetry (ARC). Der patentierte *VariPhi*[®]-Heizer kann eingesetzt werden, um den Testaufbau entweder auf einen realen ϕ -Faktor oder auf den Idealwert von $\phi = 1$ zu kompensieren. Diese Kompensation des Wärmeverlustes erlaubt Messungen mit niedrigen ϕ -Faktoren, selbst mit kleinen Probenmengen. Die Möglichkeit, den ϕ -Faktor zu variieren, ist besonders für Labore von Vorteil, die im Bereich thermische Sicherheit das Gefahrenpotential von Chemikalien und Reaktionsgemischen untersuchen.

Referenzen

- [1] ASTM E1981 – 98(2012), "Standard Guide for Assessing Thermal Stability of Materials by Methods of Accelerating Rate Calorimetry", ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959.
- [2] E. Füglein, S. Schmölzer, "Untersuchung der Epoxidharzhärtung mit der DSC 214 *Polyma* und dem MMC 274 *Nexus*[®]", NETZSCH Application Note 130, 2019
- [3] E. Füglein, "Gefährdungspotential von Zersetzungsreaktionen am Beispiel von Wasserstoffperoxid (H₂O₂)", NETZSCH Application Note 131, 2019
- [4] E. Füglein, "Screening von Wasserstoffperoxidlösungen mittels Scanning- und ARC-Tests", NETZSCH Application Note 132, 2019