

Sicherheitsuntersuchungen an Akkumulatoren (thermal runaway)

Adiabatische Kalorimetrie für die Untersuchung von Lithium-Ionenakkumulatoren

Ekkehard Füglein, Sonja Eichholz

Bei der Verwendung von Lithium-Ionenakkumulatoren zur Speicherung von elektrischer Energie werden in allen Bereichen, angefangen bei der Entwicklung, über die Verwendung, das Laden und Entladen bis hin zur Lagerung der Energiespeicher Sicherheitsfragen aufgeworfen. Im folgenden Beitrag wird gezeigt, dass mit Hilfe der adiabatischen Kalorimetrie nicht nur die einzelnen Komponenten, sondern komplette Lithium-Ionenakkumulatoren getestet und hinsichtlich ihres Sicherheitsrisikos bewertet werden können.

Einleitung

Die Anstrengungen im Bereich „Grüner Energie“ haben sich durch das Bewusstsein der Verknappung fossiler Brennstoffe in den vergangenen Jahren enorm verstärkt. Viele Regierungen unterstützen zudem mit Förderprogrammen die technische Entwicklung zur Nutzung von regenerativen Energiequellen. Die Verwendung der wichtigsten Energiequellen wie Sonne, Wind, Wasser, Erdwärme oder Biomasse wird in Zukunft zu einer verstärkten Abkehr von Großkraftwerken hin zu einer dezentralen Energieerzeugung führen. Mit dieser Entwicklung eng verbunden ist auch die Frage des Energietransports und der Speicherung von Energie. Den wieder aufladbaren Batterien oder Akkumulatoren kommt in diesem Punkt eine Schlüsselfunktion zu, weshalb große Anstrengungen zu deren Weiterentwicklung unternommen werden. Schon heute sind wir gewohnt, viele elektronische Geräte wie Werkzeuge, Mobiltelefone, Notebooks, Kameras oder Fotoapparate mit solchen Akkumulatoren kabellos zu nutzen. Eine lange Lebensdauer, viele vollständige Be- und Entladezyklen sowie eine konstante Abgabe der gespeicherten elektrischen Energie sind dabei vorrangige Entwicklungsziele. Ein besonderes Augenmerk gilt aber auch der Sicherheit im Zusammenhang mit der Nutzung solcher Energiespeicher. In jüngster Vergangenheit haben zahlreiche Videos für Aufsehen gesorgt, in denen die Auswirkungen von explodierenden Notebooks, portablen Navigationssystemen oder Mobiltelefonen gezeigt werden. In den meisten Fällen geht solchen Szenarien eine unsachgemäße Lagerung im Hinblick auf Temperatur oder Ladezustand voraus.

Die Fragen, bei welcher Temperatur die Verwendung oder Lagerung beispielsweise von Lithiumionenzellen oder deren

Komponenten zu einer stark exothermen Reaktion führen, wie viel Energie bei dieser Reaktion frei wird, wie schnell die Reaktion abläuft und welcher Druck durch die gebildeten Zersetzungsgase entsteht, können mit Hilfe der adiabatischen Kalorimetrie im Rahmen eines „worst-case-scenarios“ beantwortet werden. Das „United States Advanced Battery Consortium“ (USABC) schreibt deshalb in der Prüfvorschrift SAND99-0497 einen solchen „worst-case-scenario“-Test mit einem Adiabatischen Kalorimeter (ARC) vor, in dem komplette, geladene Akkumulatoren zu untersuchen sind. Vor dem Hintergrund der Temperaturführung eines Prozesses oder der Lagerung bzw. Verwendung eines Akkumulators beschreibt ein „worst-case-scenario“ die Situation, bei der kein Wärmeaustausch mit der Umgebung oder mit einem Kühlmedium stattfindet. Diesen Zustand bezeichnet man als adiabatisch und für ihn ist charakteristisch, dass jede weitere Wärmeproduktion durch eine chemische Reaktion oder die



1 NETZSCH ARC® 254

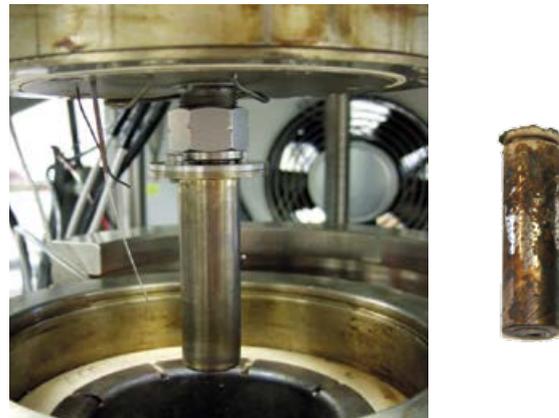
Nutzung eines Akkumulators zwangsläufig zu einer weiteren Temperaturerhöhung des Systems und diese wiederum zu einer Selbstbeschleunigung der Reaktion führt. Häufig gerät ein solcher Zustand außer Kontrolle und es laufen neben der geplanten Reaktion irreversible Zersetzungsreaktionen ab. Die so gebildeten Zersetzungsgase lassen den Druck im System rasch ansteigen und es kommt nicht selten zu einer Explosion.

Das adiabatische Kalorimeter NETZSCH ARC® 254

Adiabatische Kalorimeter oder „Accelerating-Rate-Calorimeter“ (Abb. 1) sind so konstruiert, dass sie den oben beschriebenen Szenarien Stand halten. Somit können wichtige Messgrößen, wie die Reaktionstemperatur (onset), der adiabatische Temperatur- und Druckanstieg, sowie deren Raten, ermittelt werden. Aus dem adiabatischen Temperaturanstieg lassen sich die Reaktionsenthalpie und die Zeit ermitteln, die bis zum Erreichen der maximalen Temperaturanstiegsrate, der sogenannten „time-to-maximum-rate“, vergeht.

Um eine adiabatische Messumgebung zu gewährleisten, muss der Wärmeaustausch zwischen Probe und Umgebung vermieden werden. Das kann erreicht werden, indem man die Temperatur der Heizer des Kalorimeters in dem Maße nachführt, in dem durch die Reaktion der Probe Wärme produziert wird. Die Kontrolle und Regelung des Kalorimeters erfolgt durch die Temperaturentwicklung der Probe. Wenn Temperaturunterschiede zwischen Probe und Umgebung vermieden werden, dann findet auch kein Wärmeaustausch bzw. finden keine Wärmeverluste statt und die Probe kann unter adiabatischen Bedingungen untersucht werden.

Ein standardisiertes Messverfahren ist das sogenannte „heat-wait-search“-Programm, bei dem die Probe zunächst auf eine Temperatur unterhalb der erwarteten Reaktionstemperatur gebracht wird. Anschließend wird innerhalb einer isothermen Wartezeit von etwa 20 min die Proben-temperatur beobachtet. Steigt diese durch Selbsterwärmung nicht weiter an, so wird nach Ablauf der Wartezeit die Temperatur schrittweise solange erhöht, bis innerhalb einer Wartezeit die



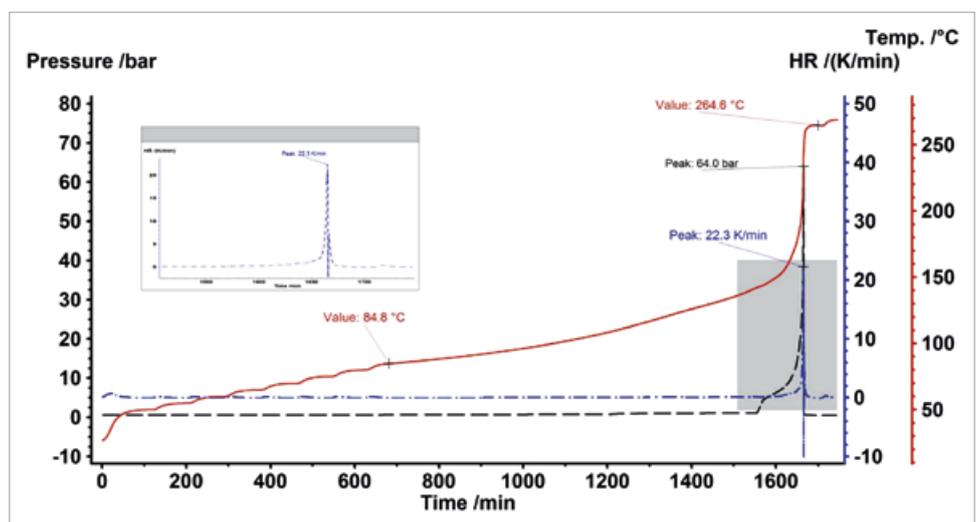
2 Probenhalter einer „18650“-Zelle (links)
„18650“-Zelle nach der Messung (rechts)

Proben-temperatur einen bestimmten Schwellwert übersteigt (üblicherweise 0.02 K/min). Dann wechselt das Kalorimeter in den adiabatischen Modus und die Temperaturerhöhung des Kalorimeters erfolgt, wie oben beschrieben, analog zur gemessenen Proben-temperatur.

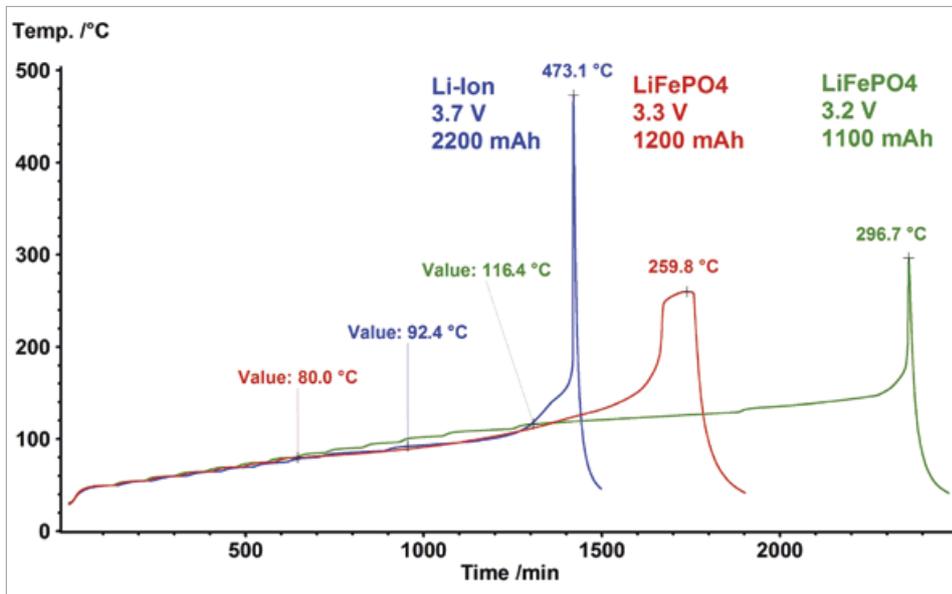
Für die Untersuchung eines Lithium-Ionenakkumulators stehen gesonderte Probenbehälter zur Verfügung, die das Abarbeiten des oben beschriebenen „heat-wait-search“-Programms an einer kompletten „18650“-Zelle ermöglichen (Abb. 2).

Ergebnisse

Die Resultate der Untersuchung einer handelsüblichen „18650“-Zelle sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Proben-temperatur, gemessen an der Oberfläche der zylindrischen



3 Ergebnisse eines „heat-wait-search“-Programms mit einer handelsüblichen Lithium-Ionen-Zelle



4 Vergleich der Resultate dreier „18650“-Zellen, „heat-wait-search“-Programm

und 116 °C unterscheiden sich die Temperaturen, bei denen die Selbsterwärmung der Zersetzungsreaktion beginnt, erheblich. Somit ist die thermische Belastbarkeit der untersuchten Zellen stark unterschiedlich, was Rückschlüsse für eine sichere Nutzung erlaubt. Auch die maximal erreichte Temperatur liegt mit 260 °C und 297 °C für die Lithium-Eisenphosphatzellen deutlich unterhalb der Lithium-Metallzelle (473 °C). Sicherheitsrelevant ist auch dieser Wert, denn er ist mit der bei der Zersetzung freiwerdenden Energie korrelierbar.

Probe innerhalb des Behälters, ist mit einer roten Linie beschrieben, die Selbsterwärmungsrate ist blau gestrichelt und der innerhalb des Probenbehälters entstehende Druck ist mit einer schwarz gestrichelten Linie dargestellt. Die Starttemperatur von 50 °C wird in Schritten zu 5 K erhöht und anschließend jeweils für 20 Minuten die Selbsterwärmungsrate der Probe detektiert. Bei einer Temperatur von 85 °C überschreitet diese den Schwellenwert von 0.02 K/min und das ARC® 254 wechselt in den adiabatischen Modus. Dieser Teil der exothermen Reaktion ist auf die Zersetzung einer festen Elektrolyt-Grenzschicht (SEI, solid electrolyte interface) zurückzuführen. Die Temperatur von 85 °C ist ein relevanter Wert für die Beurteilung der thermischen Stabilität und der Sicherheit der Zelle. Nach 1600 min verläuft die Zersetzungsreaktion rasant, verbunden mit einem Anstieg der Temperatur und des Drucks.

Dieser zweite Teil der Reaktion beruht auf einem internen Kurzschluss und beschreibt die Zersetzung der Einzelkomponenten. Es wird ein adiabatischer Temperaturhub von 160 K beobachtet sowie ein Druckanstieg im Probenbehälter auf 64 bar. Dieser Druckanstieg ist eine wichtige Größe unter anderem für die Auslegung des Überdruckventils der Zelle. Abbildung 4 zeigt den Vergleich der Resultate dreier „18650“-Zellen (Lithium-Ionenzellen). Lithium-Eisenphosphatzellen zeichnen sich durch eine gute Verfügbarkeit der Rohstoffe und durch ihren niedrigen Preis aus. Die Kapazitäten der Zellen aus Lithium-Eisenphosphat (LiFePO₄) liegen mit 1200 mAh und 1100 mAh deutlich unter denen aus Lithium-Cobaltdioxid (LiCoO₂, 2200 mAh). Mit 80 °C, 92 °C

Fazit

Mit Hilfe des adiabatischen Kalorimeters NETZSCH ARC® 254 lassen sich komplette Lithium-Ionenakkumulatoren („18650“-Zellen) in einer adiabatischen Umgebung untersuchen. Die Messergebnisse in Form von adiabatischem Temperaturanstieg, Temperaturanstiegsrate, Druckanstieg und Druckanstiegsrate, sowie der Temperatur, bei der die thermische Zersetzung einer solchen Zelle beginnt, erlauben sowohl die Klassifizierung einzelner Zellen hinsichtlich ihres Risiko- und Gefährdungspotentials, als auch den Vergleich von Zellen, die aus verschiedenen Komponenten hergestellt wurden. Somit lassen sich die Messdaten nicht nur für die Konstruktion und Auslegung der Zellen nutzen, sondern erlauben auch Rückschlüsse auf die richtige Handhabung, die thermische Sicherheit und das Maß der Gefährdung bei unsachgemäßer Lagerung oder Betrieb.

Die Autoren

Dr. Ekkehard Füglein ist Chemiker und hat im Fachgebiet Festkörperchemie promoviert. Seit 2002 ist er bei NETZSCH-Gerätebau im Applikationslabor und in der Anwendungsberatung tätig.

Sonja Eichholz ist seit Juli 2008 bei NETZSCH-Gerätebau als Chemikerin im Applikationslabor angestellt. Dort ist sie für die gasanalytische Kopplung (FT-IR, MS und GC-MS) sowie für die DMA zuständig.