

David Fuchs, BSc

Thermal runaway Versuche an Lithiumionenzellen

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur
(oder: Diplom-Ingenieurin)

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gernot Pottlacher
Institut für Experimentalphysik

Graz, März 2014

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Kurzfassung

Lithium-Ionen-Akkus sind aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Bei normalen Gebrauch gelten sie als sicher, jedoch bergen sie bei unachtsamer Handhabung einige Gefahren. Um ihr Verhalten bei hohen Temperaturen studieren zu können, wurde ein Druckkessel konstruiert, in dem man Lithium-Ionen-Zellen unter kontrollierten Bedingungen erwärmen und dadurch in einen „Thermal-runaway“ schicken kann. Drei Arten von Lithium-Ionen-Zellen wurden untersucht, die sich hauptsächlich in ihrem Kathodenmaterial unterscheiden (LiFePO_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ und ein Gemisch aus LiCoO_2 und $\text{Li}(\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_2$). Dabei wurden, je nach Kathodenmaterial, Temperaturen von über 400°C , 600°C und 800°C gemessen. Die während des Thermal-runaways aus den Zellen austretenden Gase wurden mittels Gaschromatographie analysiert und es wurden unter anderem Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid nachgewiesen. Die entstehende Gasmenge liegt bei der Zelle mit der Kathode aus dem Gemisch aus LiCoO_2 und $\text{Li}(\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_2$ fünfmal so hoch wie bei der LiFePO_4 -Zelle und der Kohlenstoffdioxid-Anteil ist doppelt so hoch. Die Versuche wurden mit unterschiedlich stark aufgeladenen Zellen wiederholt und es wurde festgestellt, dass die erreichte Maximaltemperatur nach dem Thermal-runaway mit höher werdenden Ladezustand zunimmt. Die Zellen wurden auch mit unterschiedlichen Heizraten erwärmt, wobei auch hier ein Anstieg der Maximaltemperatur mit steigender Heizrate zu beobachten war. Die Onsettemperatur, bei der der Thermal-runaway beginnt, war davon unabhängig und liegt je nach Zelltyp zwischen 150°C und 200°C .

Abstract

Lithium ion accumulator play an important role in our daily life. Used correctly they are considered as safe but it is important to understand their potential risks if not handled properly. To be able to study their behavior under hot conditions, an experimental setup was constructed, where lithium ion accumulators were heated and driven into the thermal runaway. Three kinds of accumulators with different active materials of the cathode were examined (LiFePO_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ and a blend of LiCoO_2 and $\text{Li}(\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_2$). Depending on the cathode material temperatures of over 400°C , 600°C and 800°C were reached. Using gas chromatography the composition of the vent gas was analysed and hydrogen and carbon dioxide were found. The amount of gas leaking the blend cell is five times higher compared to the LiFePO_4 cell and its percentage of carbondioxid is twice as much. Furthermore the cells were differently charged and driven into the thermal runaway. It was seen that the highest temperature increases with the state of charge. Additionally the cells were heated with different heating rates. Again a rise of the maximal temperature with heating rate was observed. The onset temperature didn't change and ranged between 150°C and 200°C depending on the type of cell.

Danksagung

Der Autor dankt dem „COMET K2 Forschungsförderungs-Programm“ des Österreichischen Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie (bmvit), des Österreichischen Bundesministeriums für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft (bmwfw), der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), des Landes Steiermark sowie der Steirischen Wirtschaftsförderung (SFG) für die finanzielle Unterstützung.

Ebenfalls dankt der Autor den unterstützenden Firmen und Projektpartnern.

Danke an Dipl.-Ing. Andrej Golubkov, Univ.-Prof. Gernot Pottlacher, Univ.-Prof. Viktor Hacker, Dr. Alexander Thaler, Dipl.-Ing. Gernot Voitic und Ing. René Planteu für Ihre Hilfe.

Ganz besonderen Dank an meine Familie, vor allem an Eva Haas und Arthur Fuchs, für die moralische Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	3
2.1	Geschichte	3
2.2	Funktionsweise	4
2.3	Aufbau	8
2.4	Sicherheit	9
2.5	Lithium-Ionen-Akkus in automotiven Systemen	10
2.6	Thermal-runaway	13
2.7	Gasentstehung	15
3	Aufbau des Teststandes	20
4	Versuchsdurchführung	27
4.1	Zellcharakterisierung	27
4.1.1	Zelltypen	27
4.1.2	Zusammensetzung	27
4.2	Thermal-runaway-Versuch	37
4.2.1	Durchführung	37
4.2.2	Thermal-runaway am Beispiel einer LFP-Zelle	38
5	Auswertung	43
5.1	Gasanalyse	45
5.2	Thermal-runaway von LFP-Zellen mit unterschiedlichen Heizraten	45
5.3	Thermal-runaway von LFP-Zellen mit unterschiedlichen SOC	49
5.3.1	Überladen der Zellen	53

6 Zusammenfassung	54
7 Unsicherheitsanalyse	56
7.1 Temperatur	56
7.2 Druck, Stoffmenge und Gasvolumen	56
8 Anhang	60

1 Einleitung

Lithium-Ionen-Akkus sind aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Durch ihre hohe Energiedichte finden sie Gebrauch in vielen portablen Geräten wie Handies, MP3-Playern und Laptops. Die Anzahl der Elektroautos die mit Lithium-Ionen-Akkus betrieben werden nimmt zu. Deswegen besteht großes Interesse daran, mehr über die Gefahren der Akkus zu erfahren. Bei hohen Temperaturen besteht die Möglichkeit, dass die Akkus in einen Thermal-runaway gelangen, wodurch sie sich von selbst auf mehrere hundert Grad Celsius aufheizen. In dieser Diplomarbeit wird das Thermal-runaway Verhalten von drei kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Geschichte

Lithium-Ionen-Akkumulatoren haben in den letzten Jahren einen gewaltigen Durchbruch in der Energiespeicherung erreicht. Die signifikanten Vorteile gegenüber anderen Akkumulatoren sind unter anderem eine höhere Energiedichte, geringere Selbstentladung, höhere Lebensdauer und bessere thermische Stabilität, außerdem haben Lithium-Ionen-Akkus keinen Memory-Effekt. [1, 2]

Das erste Konzept eines Lithium-Akkus wurde in den 1970ern von M. S. Whittingham für Exxon entworfen. Er benutzte Titan(II)-sulfid als Kathode und Lithiummetall als Anode. Die ersten Akkus auf Lithium-Basis wurden bereits in den 80er-Jahren verkauft. Da sich das Lithium beim Aufladen nicht gleichmäßig, sondern in Form von Dendriten ablagert, bestand die Gefahr von internen Kurzschlüssen und damit Temperaturerhöhungen bis über den Schmelzpunkt von Lithium. Für den alltäglichen Einsatz würde das ein zu großes Sicherheitsrisiko darstellen. Aus diesem Grund verlagerte sich die Forschung von der Verwendung metallischen Lithiums zu sicheren Akkus auf Lithium-Ionen Basis,

wobei Lithiummetall noch immer für nicht aufladbare Primärzellen verwendet wird. Im Jahr 1991 kam die erste kommerzielle Lithium-Ionen Zelle auf den Markt und seitdem wurde diese stetig verbessert. Die Kapazität erhöhte sich immer mehr und die Herstellungskosten und somit der Endverbraucherpreis wurden geringer. Bereits 2009 hatten Lithium-Ionen-Akkus einen Marktanteil von 38 %. [3, 4]

2.2 Funktionsweise

Wie alle Batterien und Akkumulatoren basiert auch der Lithium-Ionen-Akku auf dem Prinzip der galvanischen Zelle. Diese besteht grundsätzlich aus zwei Elektroden und einem Elektrolyt, durch den ein Ladungsaustausch erfolgen kann. Die Anode besteht meistens aus Graphit in dem beim Aufladen Lithium-Ionen eingelagert werden. Die Kathode kann aus unterschiedlichen Lithium-Metalloxiden ($LiMO_2$) oder Phosphat bestehen, ihre Zusammensetzung macht den Unterschied zwischen den verschiedenen Typen von Lithium-Ionen-Akkus aus.

Das Laden und Entladen geschieht über eine Redoxreaktion in der Zelle. Beim Entladen gibt die Anode Elektronen ab (Oxidation). Diese wandern über den externen Stromkreis Richtung Kathode. Dort befinden sich im geladenen Zustand positiv ionisierte Metallatome des Metalloids, welche die Elektronen wieder aufnehmen (Reduktion). Für jedes Elektron, welches die Anode verlässt, wandert ein Lithiumion von der Anode durch den Elektrolyt zur Kathode. Beim Laden bewegen sich durch Anlegen einer Spannung die Lithium-Ionen zurück zur Anode und lagern sich dort wieder zwischen den Graphitschichten ein. Dieser Prozess ist in Abb. 1 veranschaulicht. Gleichung (1) beschreibt den Vorgang beim Laden und Entladen in der Kathode, Gleichung (2) den Vorgang in der Anode und Gleichung (3) den gesamten Vorgang. [5]

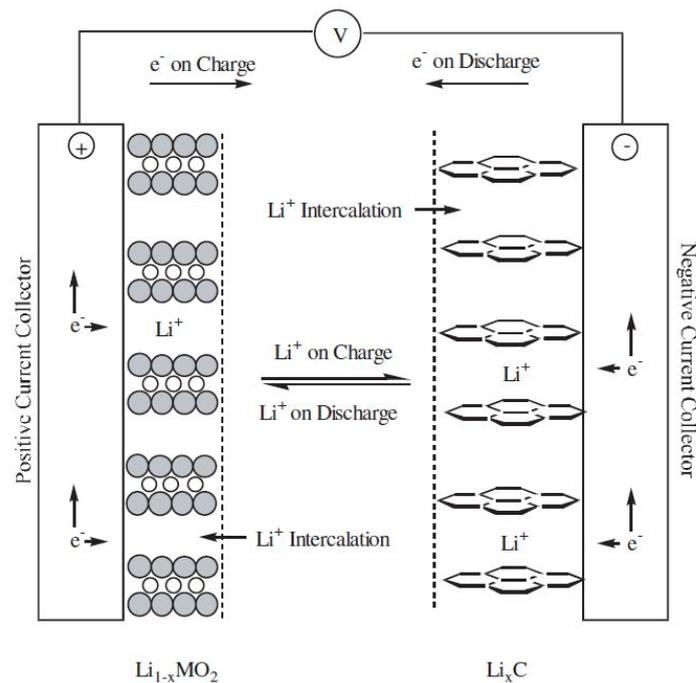
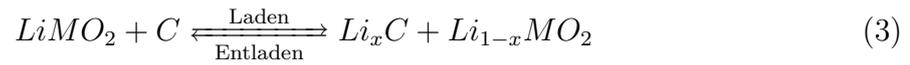
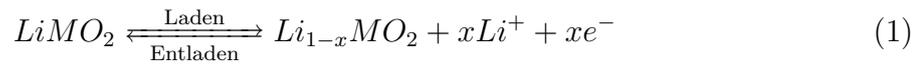


Abbildung 1: Graphische Darstellung über die elektrochemischen Prozesse eines Lithium-Ionen-Akkus. [5]

Kathode Die Metalloxide, die als Kathoden verbaut sind, müssen spezielle Anforderungen erfüllen. Sie müssen eine hohe freie Energie bei der Reaktion mit Lithium aufweisen und Lithium-Ionen gut und ohne Strukturveränderung einlagern können. Weiters sollen die Lithium-Ionen durch das Material diffundieren können, das Material muss leitend

sein und es darf sich nicht im Elektrolyten auflösen. Die Materialkosten sowie die Herstellungskosten müssen gering gehalten werden. Gebräuchliche Kathodenmaterialien, die diesen Anforderungen entsprechen, sind u.a. Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2), Lithiummanganoxid (LiMn_2O_4) und Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4).

Anode Die Anode besteht meistens aus einer mit Kohlenstoff beschichteten Kupferfolie. Zwischen den hexagonalen Strukturen des Graphits, kann sich das Lithium gut und mit geringer Ausdehnung des Graphits einlagern (siehe Abb. 2). Lithium lagert sich nicht homogen ein, sondern in Schichten. Je mehr Lithium eingelagert ist, desto geringer ist das Potential der Anode, welches zu einer größeren Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode und dadurch zu einer höheren Betriebsspannung führt.

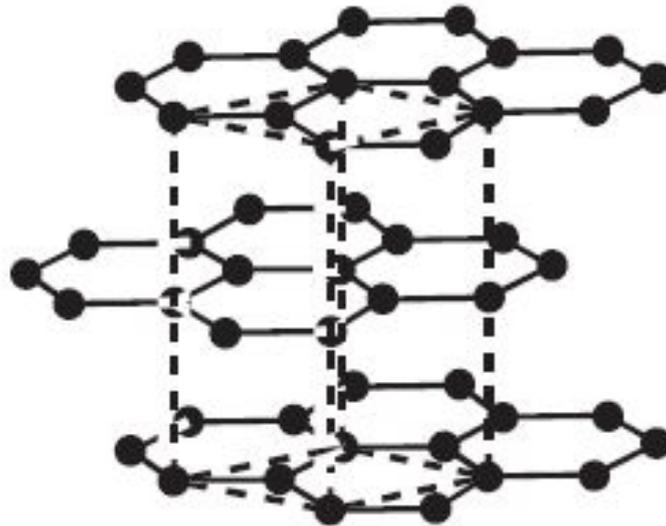


Abbildung 2: Hexagonale Graphitstruktur. [5]

Ein weiteres Anodenmaterial ist Lithiumtitanoxid ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Genauso wie Graphit

erfährt es bei Lithiumeinlagerungen eine geringe Volumsausdehnung und ist gegenüber Elektrolyten chemisch stabil. Die Sicherheit und Langlebigkeit macht es vor allem für die Automobilindustrie interessant. Durch das hohe Elektrodenpotential sind jedoch nur geringe Zellspannungen möglich. Auch Anoden auf Siliziumbasis sind momentan Teil der Forschung.

Grundsätzlich darf sich das Anodenmaterial beim Lade- und Entladevorgang nur minimal ausdehnen und der beim ersten Laden mögliche Kapazitätsverlust muss minimal sein. Außerdem soll es eine hohe Leitfähigkeit haben und über eine große Temperaturspanne stabil sein. [4, 6]

Elektrolyt Die gebräuchlichsten Elektrolyte bestehen aus einem Leitsalz, meistens Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), das in einem aprotischen, organischen Lösungsmittel, welches fast immer aus Ethylencarbonat besteht, wobei es mit diversen linearen Kohlenwasserstoffen (Dimethyl-, Diethyl- oder Ethylmethylcarbonat) vermischt wird um den Schmelzpunkt zu senken. Wegen des Fluors im Leitsalz ist es besonders wichtig, die ganze Zelle wasserfrei zu halten, da sich sonst Flusssäure (HF) bilden kann.

Alternativ zu diesen flüssigen Elektrolyten gibt es noch Polymerelektrolyte und Gelelektrolyte. In einem Polymerelektrolyt wird ein Salz in ein hochmolekulares Polymer gelöst. Die langen Polymerketten unterstützen die Diffusion der Lithium-Ionen.

In einem Gelelektrolyt wird ein Polymer in eine polare Flüssigkeit getaucht, indem vorher das Leitsalz aufgelöst worden ist. Polymer und Gelelektrolyte gelten als sicherer, da sie erst gar keine flüchtigen und entflammaren Lösungsmittel enthalten oder diese vom Polymer aufgesaugt werden, wobei auch bei flüssigen Elektrolyten das Lösungsmittel von den Elektroden und dem Separator absorbiert wird. [5, 6]

Seperator Der Seperator dient dazu, Kathode und Anode elektrisch voneinander zu trennen. Er soll stabil gegenüber dem Elektrolyt sein, eine geringe Dicke ($<30 \mu\text{m}$) aufweisen, jedoch ausreichend thermische und mechanische Stabilität besitzen. Der gebräuchlichste Seperator besteht aus porösen, Lithium-Ionen durchlässigen, Polyolefinen. Aufgrund der geringen Schmelztemperatur finden sich aber auch keramische Separatoren in manchen Zellen. [5, 6]

2.3 Aufbau

Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Zellen. Die zylindrische und die prismatische Zelle. Die zylindrische Zelle ist mechanisch stabiler, dafür ist die prismatische Zelle dünner produzierbar und dadurch platzsparender. Die Herstellungsverfahren der beiden Typen verlaufen nach den gleichen Prinzipien. Metallfolien (Aluminium oder Kupfer) werden mit dem Kathoden- und Anodenmaterial beschichtet und zusammen mit dem Seperator als Isolierschicht zusammengewickelt, wobei die Anodenfolie immer aus Kupfer und die Kathodenfolie immer aus Aluminium besteht. Bei den zylindrischen Zellen wird diese Wicklung in ein Edelstahlgehäuse gesteckt, welches mit Elektrolyt befüllt wird. Dies geschieht im Trockenraum, da es sehr wichtig ist, dass die Zelle und vorallem der Elektrolyt wasserfrei bleibt. Danach wird das Gehäuse luftdicht verschlossen, die Zelle im Ultraschallbad gereinigt, zum ersten Mal geladen, auf Belastbarkeit überprüft, etikettiert und ist dann für den Verkauf fertig. Ein Querschnitt durch einen zylindrischen Lithium-Ionen-Akku ist in Abb. 3 zu sehen.

Mehrere einzelne Zellen bauen ein Modul auf, welches dann in Batteriesystemen verbaut wird. Durch in Serie schalten entsprechender Zellen wird eine gewünschte Spannung erreicht. Für höhere Leistung werden noch entsprechend viele Zellen parallel geschaltet.

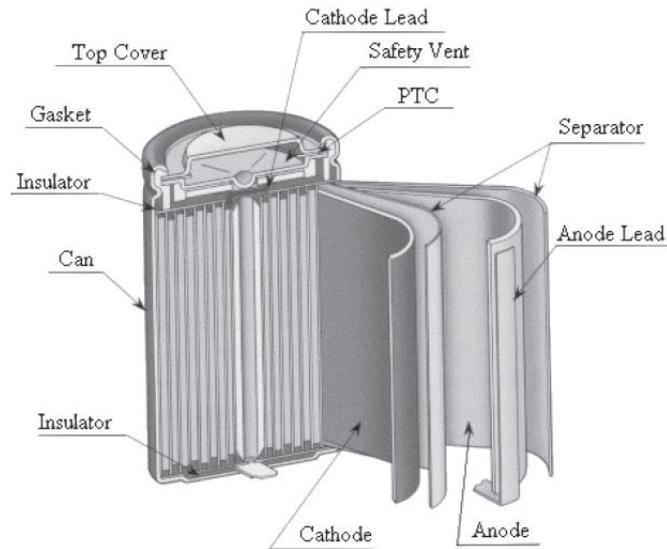


Abbildung 3: Querschnitt durch einen zylindrischen Lithium-Ionen-Akku. [5]

In Batteriesystemen kommen Batteriemanagementsysteme zum Einsatz. Diese können u.a. den Ladezustand der einzelnen Zellen überprüfen, bieten Schutz vor Überladung, Unterladung und Kurzschlüssen und schalten bei zu hohen Temperaturen ab. [6]

2.4 Sicherheit

Die Sicherheit bei Lithium-Ionen-Akkus spielt eine große Rolle. Bei unsachgemäßen Gebrauch besteht die Gefahr eines Thermal runaway der Zellen in einer stark exothermen Reaktion, bei der schädliche Gase entweichen können und bei der wegen des leicht entflammaren Elektrolyts hohes Brandrisiko herrscht. Verhältnismäßig zur Zahl der verwendeten Lithium-Ionen-Akkus passieren sehr wenige Unfälle. Trotzdem ist die Industrie interessiert daran, die Sicherheit stetig zu verbessern.

Die Herstellungsverfahren der größeren Produzenten sind überwiegend automatisiert, wobei Augenmerk auf Qualitätskontrolle gelegt wird. Mittels Röntgenstrahlung können wichtige Aspekte der Zellen untersucht werden, wie Ausrichtung der Elektroden oder eventuelle Verschmutzungen selbiger. (Die meisten fehlerhaften und sicherheitsgefährde-

ten Akkus gelangen dank der zahlreichen Tests nicht auf den Markt. Trotzdem kommt hin und wieder vor, dass einige Laptop- und Handyserien wegen Sicherheitsbedenken vom Markt genommen werden.)

Die Forschung bemüht sich, Lithium-Ionen-Akkus gegenüber Missbrauch sicherer zu machen. Typische Tests sind Überhitzung, Überladung oder mechanische Belastung (Nagelpenetration, Vibration) der Zellen. [4]

2.5 Lithium-Ionen-Akkus in automotiven Systemen

Fahrzeugbatterien müssen spezielle Anforderungen erfüllen. So muss die Leistungsabgabe beim Beschleunigen oder bei speziellen Fahrmanövern noch hoch genug sein. Um über die Bremsarbeit Energie für die Batterie zu gewinnen, ist eine hohe Ladeleistung notwendig. Weiters ist die Energiedichte der Batterie ein wichtiger Faktor bei Elektrofahrzeugen. Je höher diese ist, desto größer ist die Reichweite des Fahrzeugs bei gleichbleibender Dimensionierung des Batteriesystems. Lithium-Ionen-Akkus bieten bis jetzt die höchste spezifische Energie und Leistung von allen Batteriekonzepten.

Der Alterungsprozess der Batterie ist auch Bestandteil der Forschung. So altert die Batterie bei Nichtbetrieb des Fahrzeugs, wie auch durch Laden und Entladen im Betrieb. Wenn die Batterie nicht voll belastet wird, kann die Zyklenlebensdauer, also die Anzahl wie oft man die Batterie laden und entladen kann, höher sein, wie wenn sie jedesmal ganz entladen wird. Eine Batterie kann dann gewechselt werden, wenn sie nur mehr 80 % ihrer ursprünglichen Kapazität hat. Dies geschieht je nach Umständen (Temperatur, Fahrverhalten) zu unterschiedlichen Zeiten, die Batterie sollte laut Automobilhersteller 10 Jahre, bzw. 240000 km halten. [6]

Die Sicherheit der Fahrzeuginsassen beim Betrieb eines Elektroautos muss gegeben sein. Das Batteriemanagementsystem überwacht während des normalen Betriebes Spannung, Temperatur und Ströme im Batteriesystem. Wichtig ist aber auch Schutz der Insassen

bei externen Belastungen. Bei einem Unfall muss die Batterie weiterhin gut genug isoliert sein, sodass keine Stromschläge oder Vergiftungen durch austretende Substanzen zu erwarten sind. Das Batteriesystem ist auch sehr temperaturempfindlich. Bei tiefen Temperaturen verlangsamt sich die Reaktionskinetik in den Zellen, sodass ein Leistungsabfall bemerkbar wird. Wird das System zu heiß, altert es zu schnell, weswegen eine Kühlung bei Betrieb des Fahrzeugs unumgänglich ist. Dies ist neben der Lebenserwartung das größte Problem der Lithium-Ionen-Akkus, da schon eine Änderung von ein paar Grad Celsius zu stark vermindeter Leistung führen kann. Der optimale Temperaturbereich liegt zwischen 10°C und 45°C [6]

Hybridfahrzeuge

Hybridfahrzeuge beziehen ihre Energie aus einer Kombination von Elektro- und Verbrennungsmotor. Dabei unterscheidet man zwischen verschiedenen Bauweisen. Beim seriellen Hybrid wird der Verbrennungsmotor durchgängig betrieben und die durch diesen gewonnene Energie über einen Generator in elektrische Energie für den Betrieb des Elektromotors umgewandelt. Dieser allein treibt die Räder an, dies führt wegen doppelter Umwandlung der Energie zu einem Wirkungsgradverlust. Das Getriebe kann platzsparend dimensioniert werden und der Verbrennungsmotor arbeitet schadstoffsparend, da er im perfekten Drehzahlbereich betrieben wird.

In der parallelen Bauweise können die beiden Motoren unabhängig voneinander betrieben werden. Dies schränkt die Leistung und die Reichweite bei alleinigem Elektrobetrieb zwar ein, reicht aber aus, um für kurze Strecken in der Stadt emissionsfrei zu fahren. Dank der Leistungsaddition, wenn beide Motoren parallel betrieben werden, kann man die einzelnen Motoren kleiner und kostengünstiger herstellen.

Der leistungsverzweigte Hybrid treibt das Fahrzeug mit Elektro- und Verbrennungsmotor an, gleichzeitig produziert ein Generator, z.B. während des Bremsvorganges, weitere

elektrische Energie. Der Nachteil besteht in dem teureren und komplexeren Aufbau, gegenüber dem seriellen und parallelen Hybrid.

Elektrofahrzeuge

Elektrofahrzeuge werden allein mit einem Elektromotor angetrieben. Trotz der Umweltfreundlichkeit dieses Antriebs fällt es Elektrofahrzeugen schwer, sich am Markt durchzusetzen. Mit neuen günstigeren Batteriekonzepten, die eine höhere Energiedichte und die Fahrzeuge damit eine höhere Reichweite haben, hofft man auf höhere Verkaufszahlen. Bei Elektrofahrzeugen wird außerdem immer die Fahrzeugklasse angegeben. Ein schwerer SUV mit Elektromotor wird nicht annähernd dieselbe Reichweite haben wie ein Kleinwagen mit gleicher Motorisierung.

Plug-In Hybridfahrzeuge

Plug-In Hybridfahrzeuge vereinen klassische Hybridfahrzeuge mit klassischen Elektrofahrzeugen. So kann die Batterie des Elektromotors über eine externe Stromquelle aufgeladen werden und so höhere Kapazitäten erreicht werden.

2.6 Thermal-runaway

Der Thermal-runaway, oder „thermisches Durchgehen“, ist ein temperaturgesteuertes Ereignis. Dabei erreicht ein System, z.B. eine Batterie, ein Transistor oder ein Halbleiter, eine Temperatur bei der die im System gespeicherte Energie frei wird, das zu einer weiteren Temperaturerhöhung und in Folge dessen zum Brand oder zur Explosion führen kann.

Dies geschieht, wenn die Wärme nicht mehr abgeführt werden kann. Die Energiebilanz zwischen erzeugter und abgeführter Wärme bei einem Akku kann man wie folgt ausdrücken:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = -\nabla(k\nabla T) + Q_{chem} + P + Q_{ex} \quad (4)$$

Hier ist ρ die Dichte, C_p die Wärmekapazität, T die Temperatur, k die Wärmeleitfähigkeit, Q_{chem} ist die Wärme durch chemische Reaktionen in des Akkus, P ist die Verlustleistung, die als Wärme abgegeben wird. Q_{ex} bezeichnet den Wärmeaustausch der Zelle mit der Umgebung.

Im folgenden wird auf die einzelnen Terme der Energiebilanz eingegangen.

Chemische Energie Q_{chem} umfasst alle möglichen chemischen Reaktionen, die bei einem Thermal-runaway eines Akkus auftreten können, z.B. die Auflösung der Elektroden, die Auflösung der Elektrolytschutzschicht oder Reaktionen zwischen Elektrolyt und Elektroden. Für jede einzelne Reaktion gilt folgende Gleichung für Q_{chem} :

$$Q_{chem} = \frac{dH}{dt} = \Delta H M^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

ΔH ist die Reaktionsenthalpie, M ist die Masse des Reaktionsmittels, n ist die Reaktionsordnung, E_a ist die Aktivierungsenergie und R ist die Gaskonstante.

Verlustleistung

$$P = I^2 R = \frac{U^2}{R} \quad (6)$$

Die Verlustleistung hängt vom inneren Widerstand R der Zelle und von der darüberfließenden Stromstärke I ab. Alternativ kann man sie auch über den Spannungsabfall U am Leitungswiderstand berechnen.

Wärmeaustausch Wärmekonvektion ist der beste Möglichkeit für die Zelle Wärme abzugeben, sofern ihre Temperatur höher als die der Umgebung ist.

$$Q_{ex} = hA(T_{Oberfläche} - T_{Umgebung}) \quad (7)$$

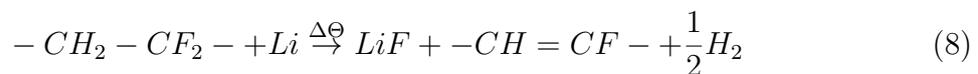
Hier ist h der Wärmeübertragungskoeffizient und A ist die Oberfläche des Akkus. Dies ist auch die wesentliche Gleichung für die Wärme, welche die Zelle beim absichtlichen Erwärmen aufnimmt.

2.7 Gasentstehung

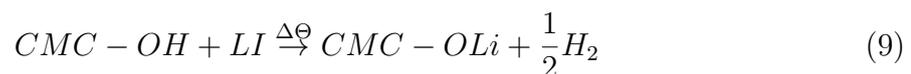
Bei einem Thermal-runaway kommt es auch zur Gasentwicklung innerhalb der Zelle. Dies Gase können austreten und sind mitunter sehr gefährlich. Folgend werden einige Reaktionen beschrieben, die Ursache für die Gasentstehung bei einem Thermal-runaway einer Lithium-Ionen-Zelle haben können.

Entstehung von H₂

Ein möglicher Vorgang in der Zelle, bei der Wasserstoff entstehen kann, ist eine Reaktion von Lithium mit dem Bindemittel des Elektrolyten. Dieses besteht aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Carboxymethyl-Cellulose (CMC) [9]. Ab 230 °C lösen sich Graphitpartikel von der Anode und exponieren das Lithium dem Elektrolyten [10]. Ab 260 °C reagiert PVDF mit Lithium [11]. Im folgenden bezeichnet $\xrightarrow{\Delta\ominus}$ eine exotherme Reaktion.



Ab 250 °C kann eine ähnliche Reaktion mit CMC passieren [12].

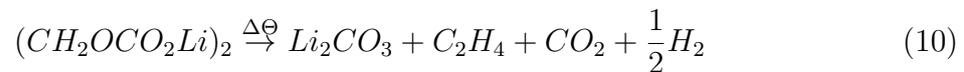


Wasserstoffmoleküle sind unpolar, das bedeutet sie besitzen kein permanentes Dipolmoment, wodurch es kaum zu anziehenden bzw. abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen kommt. Deswegen liegt der Siedepunkt -252.7 °C und der Schmelzpunkt -259.1 °C bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Unpolare Gase lösen sich nicht gut in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Wasser. Zudem ist der gasförmige Wasserstoff bei Zimmertemperatur geruchs-, geschmacks- und farblos. Wasserstoff ist das

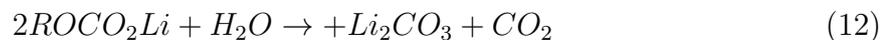
Element mit der geringsten Dichte (0,0899 g/L), welche im Vergleich zu Luft (1,3 g/L) ca. 14 mal geringer ist. Aufgrund der hohen Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle (ein Resultat ihrer geringen Masse), hat Wasserstoff ein großes Diffusionsvermögen sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit. Bei niedrigen Temperaturen ist Wasserstoff wenig reaktiv, nur in Verbindung mit Sauerstoff reagiert das Gas nach einer Zündung explosiv (Knallgasexplosion), auch mit Chlorgas reagiert er heftig. Erst bei höheren Temperaturen ist Wasserstoff reaktionsfreudiger. [8]

Entstehung von CO₂

Die Materialien im Elektrolyt und in der Grenzschicht zwischen Anode und Elektrolyt bieten viele Möglichkeiten zur CO₂-Entwicklung. Die Grenzschicht kann sich durch thermische Reaktionen zersetzen [13, 14].

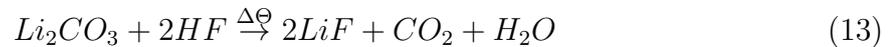


Es kann auch zu einer Reaktion mit Flusssäure oder Wasser kommen [15] - [19].

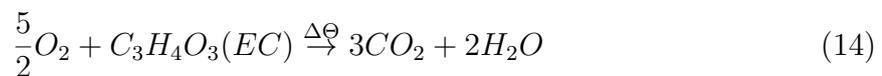


Li₂CO₃ kann unter Reaktion mit HF auch CO₂ entwickeln [14, 20], wobei Li₂CO₃ einerseits in der Kathode vorkommt, als auch durch eine Elektronenreduktion von Ethylen-carbonat (welches im Elektrolyten vorkommt) entstehen kann [21]. Das R in *ROCO₂Li* steht für all jene chemische Verbindungen die zusammen mit *OCO₂Li* bzw. mit einer

OH-Gruppe eine stabiles Molekül bilden können.



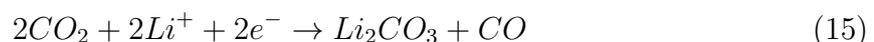
Bei gewissen Metalloxidkathoden kann es bei 300 °C zu Schäden und in Folge dessen zur Freisetzung von Sauerstoff kommen [22]. Mit Sauerstoff können darauf die Carbonat-basierenden Elektrolytlösungen verbrennen [18, 23, 24].



Kohlenstoffdioxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Es schmeckt schwach säuerlich. Im Gegensatz zu Kohlenstoffmonoxid ist es in verdünnter Form ungefährlich. Ein Anteil von 3-5% der Atemluft bewirkt jedoch schon eine schnellere Atmung, höhere Konzentrationen können tödlich enden. Mit Kohlenstoffdioxid können Flammen erstickt werden, hierzu sind Konzentrationen von 8 bis 10 % in der Luft notwendig. [8]

Entstehung von CO

Eine Möglichkeit bei der Kohlenmonoxid entstehen kann, ist die Reduktion von CO₂ mit eingelagertem Lithium bei der Anode [16, 25, 26].



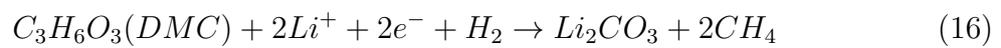
Kohlenstoffmonoxid ist ein giftiges, farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das auch keine Atemnot auslöst. Symptome einer akuten Vergiftung sind Euphorie und Gleichgültigkeit, gefolgt von Kopfschmerzen, Benommenheit, Bewusstlosigkeit und Tod. Kohlenstoffmonoxid ist deswegen giftig, da es mit dem roten Blutfarbstoff Hämoglobin chemisch reagiert, sodass das Blut Sauerstoff nicht mehr ungestört transportieren kann (0,1 Vo-

lumsprozent Kohlenmonoxid in der Atemluft führt nach längerem Einatmen zum Tode, geringere Dosen verursachen chronische Schäden an Herz und Nerven.)

Die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Sauerstoff verläuft exotherm. Daher kann Kohlenstoffmonoxid auch als Brennstoff herangezogen werden. Aber auch bei Mischung mit Luft entstehen explosionsgefährliche Gemische. Im Gegensatz zum Kohlenstoffdioxid ist es viel reaktionsfähiger. Es reagiert unter Hitze mit Nichtmetallen wie Wasserstoff, Schwefel und Chlor und mit Metallen, wobei sich giftige Metallcarbonyle bilden. [8]

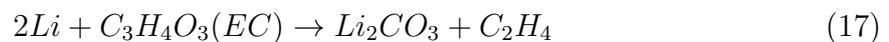
Entstehung von CH_4

Unter Vorhandensein vom H_2 kann durch Reduktion des Elektrolyts zu Lithiumcarbonat Methan entstehen [27] - [29].



Entstehung von C_2H_4

Ethylen kann bei der Reduktion von Ethylencarbonat bei der aufgeladenen Anode entstehen [21, 24, 29, 30].



bzw.

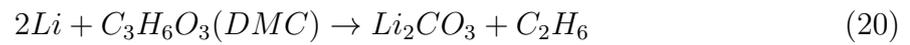


Auch bei der Zersetzung der Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Anode kann es zu Ethylenentwicklung kommen [13]



Entstehung von C_2H_6

Ähnlich wie bei der Entstehung von Ethylen, kann sich Ethen bei der Reduktion von DMC bei der Anode bilden [21, 24, 30].



3 Aufbau des Teststandes

Ziel der Arbeit ist es verschiedene Lithium-Ionen-Akkus im Bezug auf ihren Aufbau und ihre thermischen Eigenschaften zu untersuchen. Dazu werden die einzelnen Zellen in einem Druckreaktor erhitzt, wobei der Druck- und Temperaturverlauf gemessen wird. Die dabei austretenden Gase werden mittels Gaschromatographie analysiert.

Zur Temperaturmessung werden Type K Thermoelemente verwendet, wobei die Temperatur einerseits direkt an der Zelle gemessen wird, sowie außerhalb an einer Isolierfolie und im Druckreaktor. Mit einem Manometer kann der Relativdruck während des Erhitzens beobachtet werden und in weitere Folge kann daraus die entstehende Gasmenge bestimmt werden. Zudem soll Gas aus dem Druckreaktor abgeleitet werden. Ein Teil des Gases soll direkt für die Gaschromatographie verwendet werden. Des weiteren soll das Gas durch destilliertes Wasser geleitet werden, um diverse Ionenkonzentrationen messen zu können. Letztendlich soll der Rest des Gases in einer Kühlfalle kondensieren. Das Kondensat bietet auch Möglichkeiten der Nachuntersuchung. In Abb. 4 ist dieser Aufbau skizziert.

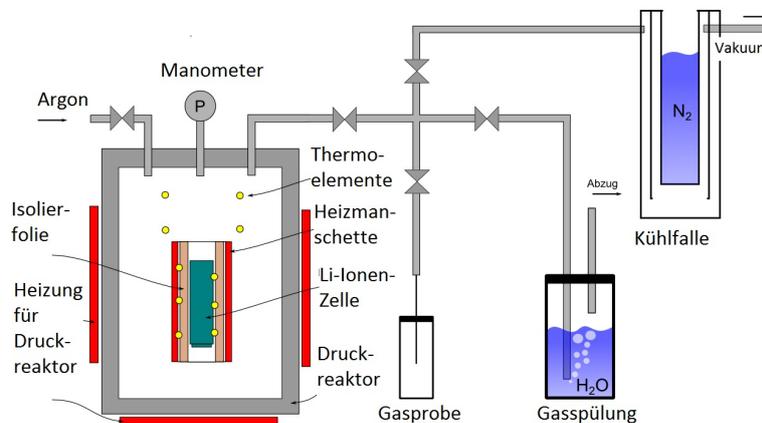


Abbildung 4: Skizze des Versuchsaufbaus [7].

Im Zug der Masterarbeit wurde der Aufbau, der diese Aufgaben erfüllen kann, realisiert. Er wurde am Institut für Chemische Technologie von Materialien, im Labor für

Brennstoffzellen, in einem neu angeschafften Abzug aufgebaut und ist in Abb. 5 zu sehen.



Abbildung 5: Übersicht des Teststandes

Druckreaktor Kernstück des Teststandes ist ein, bei 200°C auf über 100 bar ausgelegter Druckreaktor mit 2.7l Fassungsvermögen. In diesem dicken Stahlzylinder können die Versuche sicher ablaufen, so dass keine Gefahr für umstehende Personen gegeben ist. Der Druckreaktor ist oben und unten mit massiven Flanschen verschließbar. Am oberen Flansch befinden sich, wie in Abb. 6 zu sehen, spezielle Bohrungen. Diese dienen zur Durchführung von Thermoelemente und Heizleitungen sowie zum Anschluss eines Manometers und eines Überdruckventils. Außerdem führen zwei Gasleitungen über diese Bohrungen in den Druckreaktor hinein.

In Abb. 7 sieht man den Druckreaktor vollständig angeschlossen. Bei Markierung 1 befindet sich eine Gasleitung, die über ein Ventil an einer Argongasflasche angesteckt ist. Damit kann der Druckreaktor mit Argon geflutet werden um eine inerte Umgebung



Abbildung 6: Druckreaktor mit Flansch. Die mit gelben Teflonband abgedichteten Bohrungen in der Mitte dienen zur Durchführung der Thermoelemente und der Heizleitungen sowie zum Anschluss des Manometers und des Überdruckventils.

für die Versuche zu garantieren. Die kupfernen Kabeln bei Markierung 2 sind die Anschlüsse für die Heizmanschette bzw. für die Spannungsmessung der Zelle im Reaktor. Bei Markierung 3 befindet sich das Überdruckventil, das ab einem Druck von 50 bar im Druckreaktor diesen zu entlüften beginnen würde. Dieser Druck wird bei den Versuchen aber bei weitem nicht erreicht, weshalb das Überdruckventil als überdimensionierte Vorsichtsmaßnahme dient. Das Manometer, das den Relativdruck im Druckkessel misst

ist bei Markierung 4 zu sehen und deckt einen Bereich von -1 bis 5 bar ab, dies reicht für die Versuche vollkommen aus. Die grün-weißen Kabeln bei Markierung 5 sind Typ K Thermoelemente die zur Temperaturmessung der Zell- und Umgebungstemperatur verwendet werden. Bei Markierung 6 befindet sich die Gasleitung in Richtung Vakuumpumpe, über die das Ventgas zur Nachuntersuchung geleitet wird. Die Gasleitungen sind mit einer Heizwicklung umhüllt, die dafür sorgt, dass das Gas auf dem Weg zur Vakuumpumpe nicht vorzeitig kondensiert.



Abbildung 7: Vollständig angeschlossener Druckreaktor. 1 - Gasleitung für Argon 2 - Anschlüsse für die Heizung 3 - Überdruckventil 4 - Manometer zur Relativdruckmessung. 5 - Typ K Thermoelemente 6 - Gasleitung für Ventgas.

Probenhalter Auf der Innenseite des oberen Flansches befinden sich vier weitere Bohrungen (siehe Abb. 8). Diese dienen zur Befestigung des Probenhalters (siehe Abb. 9).

Die Lusterklemme bei Markierung 1 dient zum Anstecken der Stromversorgung für die Heizmanschetten bei Markierung 2. Bei Markierung 3 befinden sich Keramikstecker für die Thermoelemente. Wegen der Keramikstecker und des modularen Aufbaus des Probenhalters ist dieser von der Befestigung am Flansch abnehmbar. Dies vereinfacht den Aus- und Einbau der Lithium-Ionen-Zellen nach jedem Versuch. Der Probenhalter ist für Versuche an Zellen des Typs 18650 ausgelegt. Das sind Lithium-Ionen-Rundzellen mit 18 mm Durchmesser und 65 mm Höhe. Am Probenhalter sind drei Thermoelemente angebracht, welche die Temperatur der Heizmanschetten messen. Drei weitere Thermoelemente werden direkt an die zu vermessende Lithium-Zelle geschweißt, bevor diese in Isolationsfolie gewickelt und in die Heizmanschetten eingespannt wird. Weitere vier Thermoelemente befinden frei im Druckreaktor.



Abbildung 8: Innenseite des oberen Flansches mit einem Teil des Probenhalters.

Gasleitungen Die Gasleitung (Markierung 6) in Abb. 7 mündet über ein Ventil in eine Kreuzung. In eine Richtung ist es möglich, über eine Injektionsnadel das Ventgas

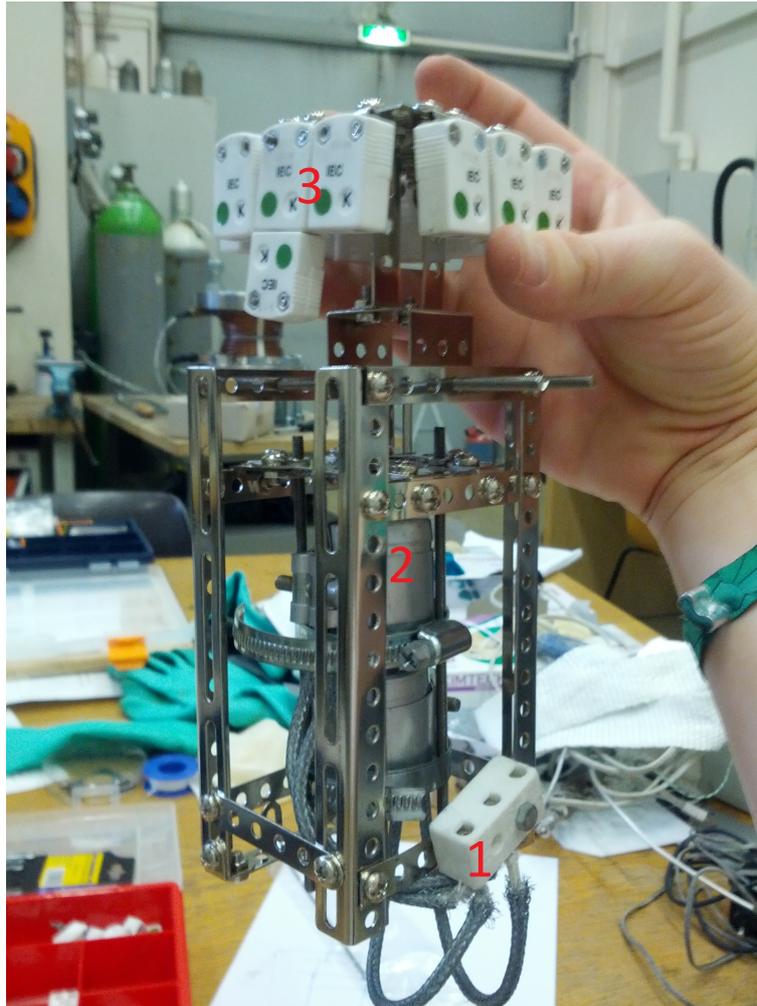


Abbildung 9: Erster Aufbau des Probenhalters. Die Lusterklemmer bei 1 dient zum Anstecken der Stromversorgung für die Heizmanschetten bei 2. Bei 3 befinden sich Keramikstecker für die Thermoelemente.

der Zellen in eine Phiolen zu leiten. Damit kann später eine Untersuchung am Gaschromatographen durchgeführt werden. Eine andere Richtung führt über eine Kühlfalle zur Vakuumpumpe, mit der nach jedem Versuch das Gas abgesaugt werden kann. In der Kühlfalle (Abb. 10) kondensiert dabei ein Teil des Gases und das Kondensat kann hier für spätere Untersuchungen abgelassen werden. Der dritte Weg führt zu einer Wasserflasche, durch die man das Gas durchblubbern lassen kann. Später kann man z.B. die Konzentration der Fluorionen darin bestimmen.



Abbildung 10: Mit flüssigen Stickstoff gefüllte Kühlfalle in der während des Absaugvorgangs durch die Vakuumpumpe ein Teil des Ventgases kondensiert.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Zellcharakterisierung

Um mehr über die zu untersuchenden Zellen zu erfahren werden die Lithium-Ionen-Zellen freigelegt, ihre Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie sowie mittels Emissionsspektroskopie bestimmt und ihre einzelnen Bestandteile vermessen und abgewogen. Die verschiedenen Lithium-Ionen-Zellen sollen am, in Abschnitt 3 beschriebenen Teststand, auf ihre Thermal-runaway Verhalten untersucht werden. Ein Typ wird detaillierter bei unterschiedlichen Heizraten und Ladezuständen betrachtet.

4.1.1 Zelltypen

Die getesteten Lithium-Ionen-Zellen sind 18650er-Rundzellen. Das sind zylindrische Zellen mit 18 mm Durchmesser und 65 mm Höhe. Sie unterscheiden sich vor allem in ihren Kathodenmaterialien. Diese sind LiFePO_4 (LFP), $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ (NMC), sowie eine Mischung aus $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ und LiCoO_2 (LCO/NMC).

4.1.2 Zusammensetzung

Die Zellen werden auf Aufbau und Zusammensetzung untersucht. Vor allem an dem Verhältnis der für die Kathoden verwendeten Materialien ist man interessiert, da sich die Zellen darin am meisten unterscheiden.

Alle drei Zelltypen werden komplett entladen. Die entladenen Zellen werden geöffnet, indem der Pluspol vorsichtig abgesägt wird (siehe Abb. 11) und die Ummantelung, ähnlich wie bei einer Banane, geschält wird (siehe Abb. 12).

Ist die Ummantelung weg, kann man die Wicklung aus Anode, Kathode und Separator



Abbildung 11: Lithium-Ionen-Zelle mit entferntem Pluspol.

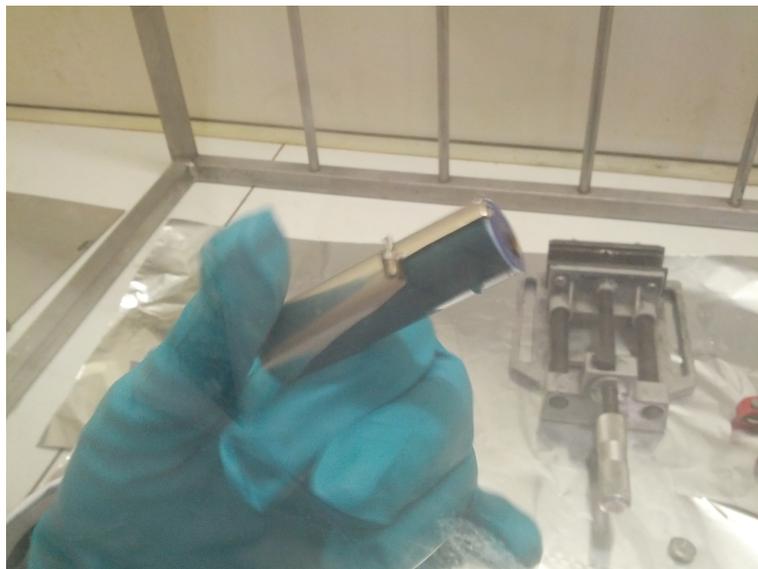


Abbildung 12: Eine Lithium-Ionen-Zelle bei der die Ummantelung gerade abgeschält wird.

entnehmen und damit weitere Tests durchführen (siehe Abb. 13).

Zur Bestimmung des Elektrolyts werden die Wicklungen in eine Lösung von CH_2Cl_2

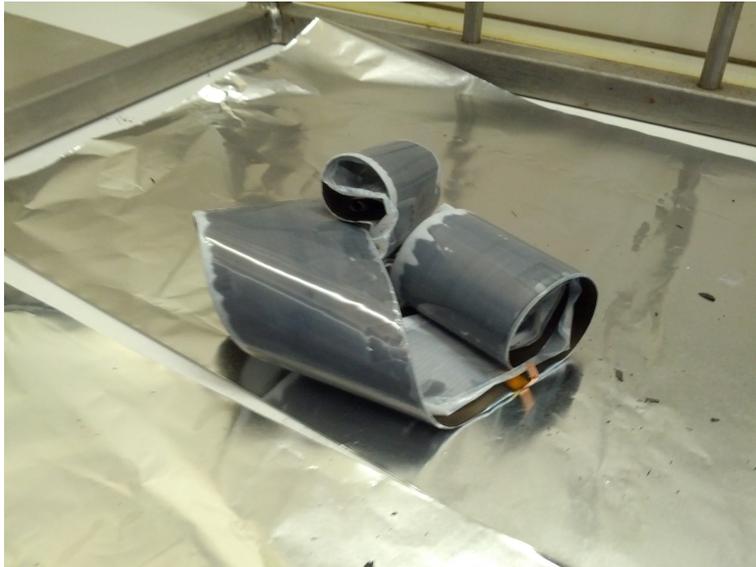


Abbildung 13: Das Innere einer Lithium-Ionen-Zelle. Kathode, Anode und Separator fest zusammengewickelt.

gelegt und diese anschließend mittels Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie analysiert. Die Bestandteile der Elektrolyte sind Kohlenwasserstoffe in unterschiedlichen Verhältnissen. Die Hauptbestandteile sind Dimethylcarbonat (DMC), Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Polycarbonate (PC).

Zur Bestimmung des aktiven Materials der Kathode und Anode werden die Wicklungen aufgerollt und im Abzug getrocknet. Dabei verdampfen die flüchtigen Elektrolytreste. Die Elementaufteilung des Kathodenmaterials wird mit optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma gemessen (ICP-OES). Außerdem werden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop gemacht und die Ergebnisse der Emissionsspektrometrie mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (SEM-EDX) verglichen, sowie die Elemente der Anode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 ersichtlich. Bei der Zelle mit einem LCO/NMC-Gemisch als Kathode, besteht dieses aus 67 % LCO und 33 % NMC. Mittels EDX wurde hier noch die genaue Zusammensetzung eines NMC-Partikels analysiert. Diese bestehen zur Hälfte aus Nickel und zu je einem Viertel aus

Tabelle 1: Elementaufteilung der Kathode der einzelnen Zellen

	LFP	NMC	LCO NMC	
ICP-OES Ergebnisse	mol%	mol%	mol%	
Fe	49			
P	51			
Ni		46		15
Mn		44		9
Co		10	67	9
SEM-EDX-Ergebnisse	mol%	mol%	mol%	
Ni				50
Mn				25
Co			100	25

Mangan und Cobalt.

Im Folgenden werden Aufbau, Zusammensetzung und Eigenschaften der einzelnen Zellen noch kurz getrennt voneinander betrachtet. Für die Massenaufteilung der Komponenten werden die Zellen wieder getrocknet und die Masse des Elektrolyts ergibt sich aus der Massendifferenz von frischer Zelle zu getrockneter Zelle. Die Wicklungen werden einzeln abgewogen. Die Dicke des Separators wird mit Mikrometerschraube bestimmt. Die Dicke von Kathode und Anode wird mittels Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops bestimmt.

LFP-Zelle Das Kathodenmaterial dieser Zelle ist LiFePO_4 . Die Materialien sind günstig, leicht erhältlich und unbedenklich. Dadurch ist sie eine sichere Zelle mit hoher Energiedichte. Der Nachteil ist die relativ geringe Betriebsspannung von 3.3 Volt sowie eine vergleichsweise geringe Kapazität. In Abb. 14 ist eine Aufnahme der Kathode mit einem Rasterelektronenmikroskop zu sehen. An den markierten Stellen werden Röntgenspektren zur Materialbestimmung aufgenommen. Die Spektren sind im Anhang ab Seite 60 zu finden. In Tab. 2 sieht man die geometrische Aufteilung der Komponenten der Zelle. In Abb. 15 ist deren Gewichtsverteilung gegenübergestellt.

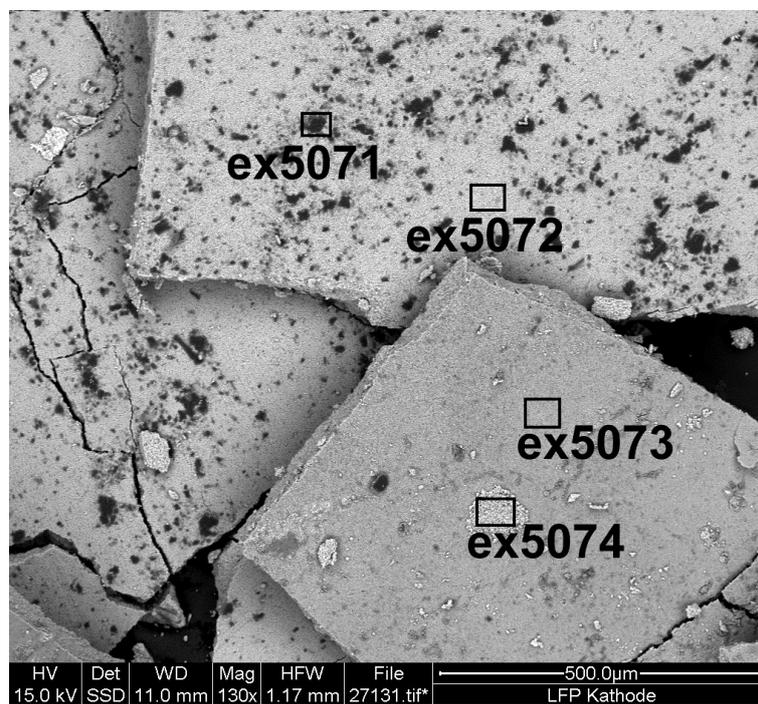


Abbildung 14: Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop von der Kathode einer LFP-Zelle. An den markierten Stellen werden Röntgenspektren zur Materialbestimmung aufgenommen.

Tabelle 2: Geometrische- und Massenaufteilung der LFP Zelle.

	m[g]	A[cm ²]	d[μm]	V[cm ³]
Separator	1.2	942	19	1.8
Kathode (Al-Folie)	1.7	403	16	0.6
Kathode (aktives Material)	18.3	715	91	6.5
Anode (Cu-Folie)	2.9	402	8	0.3
Anode (aktives Material)	8.1	739	81	6.0
Elektrolyt	4.6			
Gehäuse	7.5			
Summe	44.4			15.2

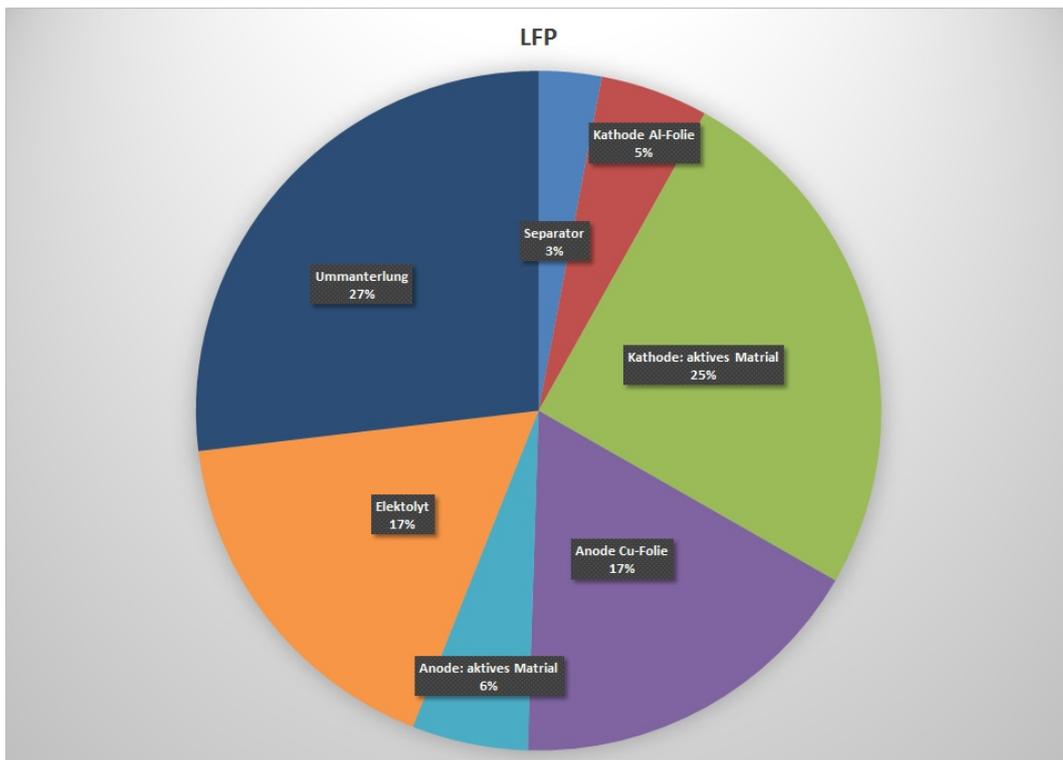


Abbildung 15: Gewichtsverteilung der LFP-Zelle.

LCO/NMC-Zelle Die LCO/NMC-Zelle hat als aktives Kathodenmaterial eine Mischung aus LiCoO_2 und $\text{Li}(\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_2$. Die Mischung soll einen guten Kompromiss zwischen adäquater Zellsicherheit und hoher Kapazität bieten. Abb. 16 zeigt ein Rasterelektronenmikroskopbild der Kathode. Die dazugehörigen Spektren der markierten Bereiche sind im Anhang ab Seite 63 zu finden. In Tab. 4 sieht man die geometrische Aufteilung der Komponenten der Zelle. In Abb. 17 ist deren Gewichtsverteilung gegenübergestellt.

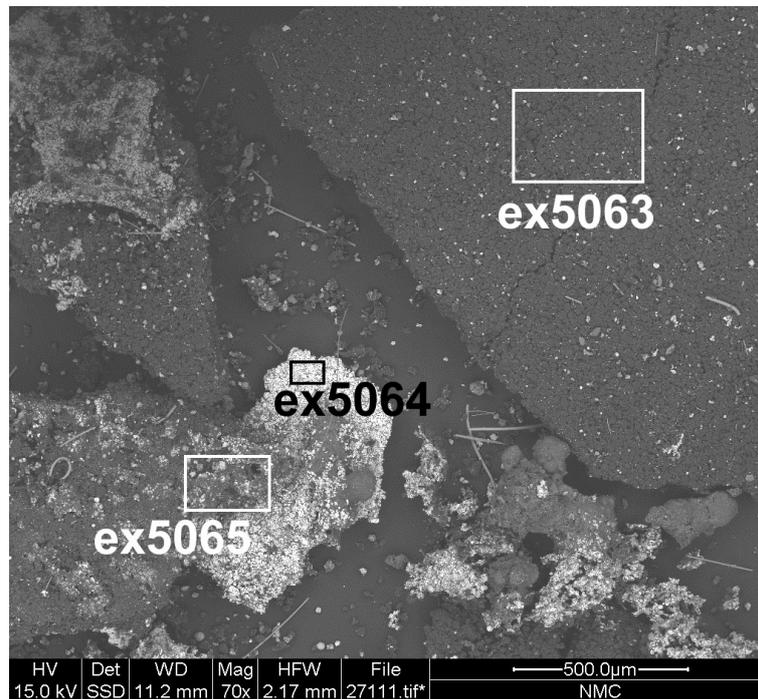


Abbildung 16: Aufnahme eines Rasterelektronenmikroskops von der Kathode einer NMC/LCO-Zelle. An den markierten Stellen werden Röntgenspektren zur Materialbestimmung aufgenommen.

Tabelle 3: Geometrische- und Massenaufteilung der LCO/NMC Zelle.

	m[g]	A[cm ²]	d[μ m]	V[cm ³]
Separator	1.2	940	20	1.9
Kathode (Al-Folie)	2.0	396	19	0.7
Kathode (aktives Material)	9.8	793	70	5.5
Anode (Cu-Folie)	6.7	396	17	0.7
Anode (aktives Material)	2.1	793	50	4.0
Elektrolyt	6.7			
Gehäuse	10.5			
Summe	38.9			12.8

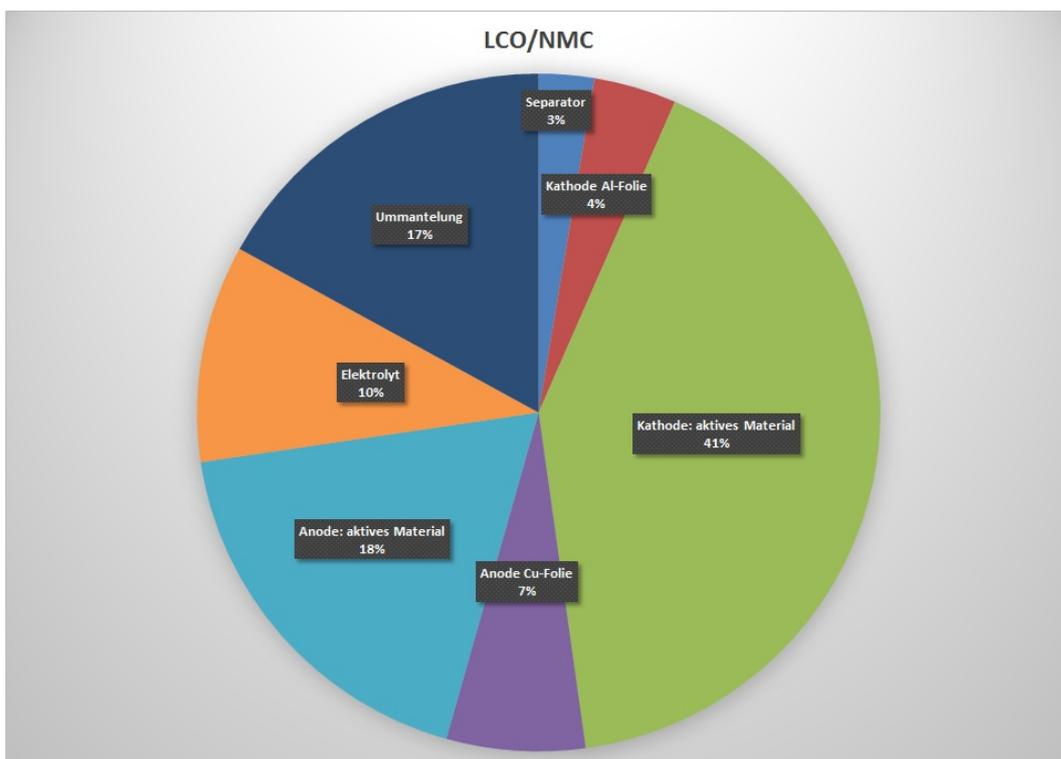


Abbildung 17: Gewichtsverteilung der LCO/NMC-Zelle.

NMC-Zelle Die Zelle hat eine $\text{Li}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ Kathode. Je nach Anteilen von Nickel, Mangan und Cobalt würden sich die Eigenschaften der Zelle ändern. Cobalt ist ein teures Material und ist gemeinsam mit Nickel umweltschädlich. Die Kapazität ist höher als bei der LFP-Zelle und auch die Betriebsspannung liegt mit 3.6 Volt etwas höher. Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme ist in Abb. 18 zu sehen. Die Spektren, die an den markierten Stellen aufgenommen wurden, sind im Anhang ab Seite 62 ersichtlich. In Tab. 3 sieht man die geometrische Aufteilung der Komponenten der Zelle. In Abb. 19 ist deren Gewichtsverteilung gegenübergestellt.

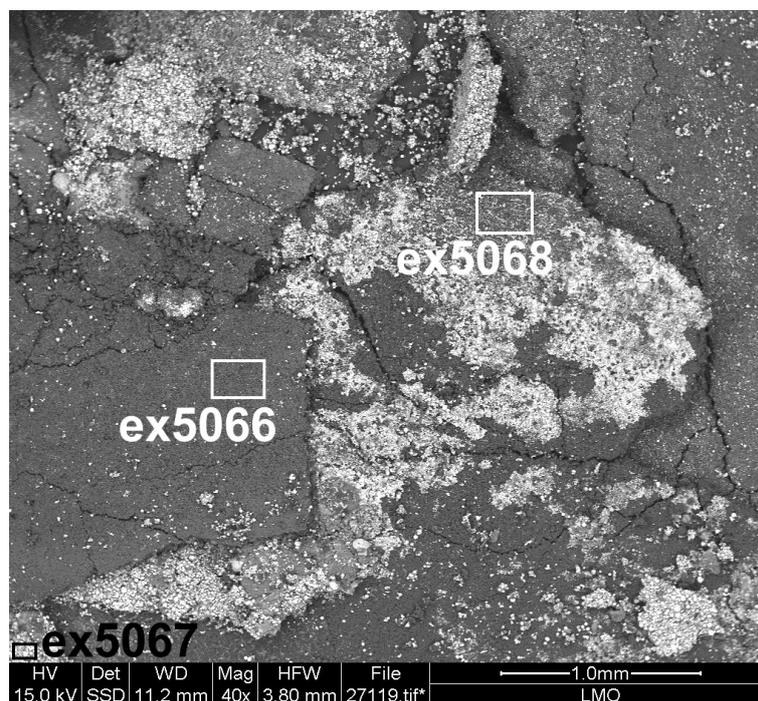


Abbildung 18: Aufnahme eines Rasterelektronenmikroskops von der Kathode einer NMC-Zelle. An den markierten Stellen werden Röntgenspektren zur Materialbestimmung aufgenommen.

Tabelle 4: Geometrische- und Massenaufteilung der NMC Zelle.

	m[g]	A[cm ²]	d[μm]	V[cm ³]
Separator	1.4	944	23	2.2
Kathode (Al-Folie)	3.1	389	30	1.1
Kathode (aktives Material)	11.3	654	67	4.4
Anode (Cu-Folie)	7.5	418	20	0.8
Anode (aktives Material)	6.2	695	60	4.2
Elektrolyt	4.4			
Gehäuse	9.2			
Summe	43.1			12.7

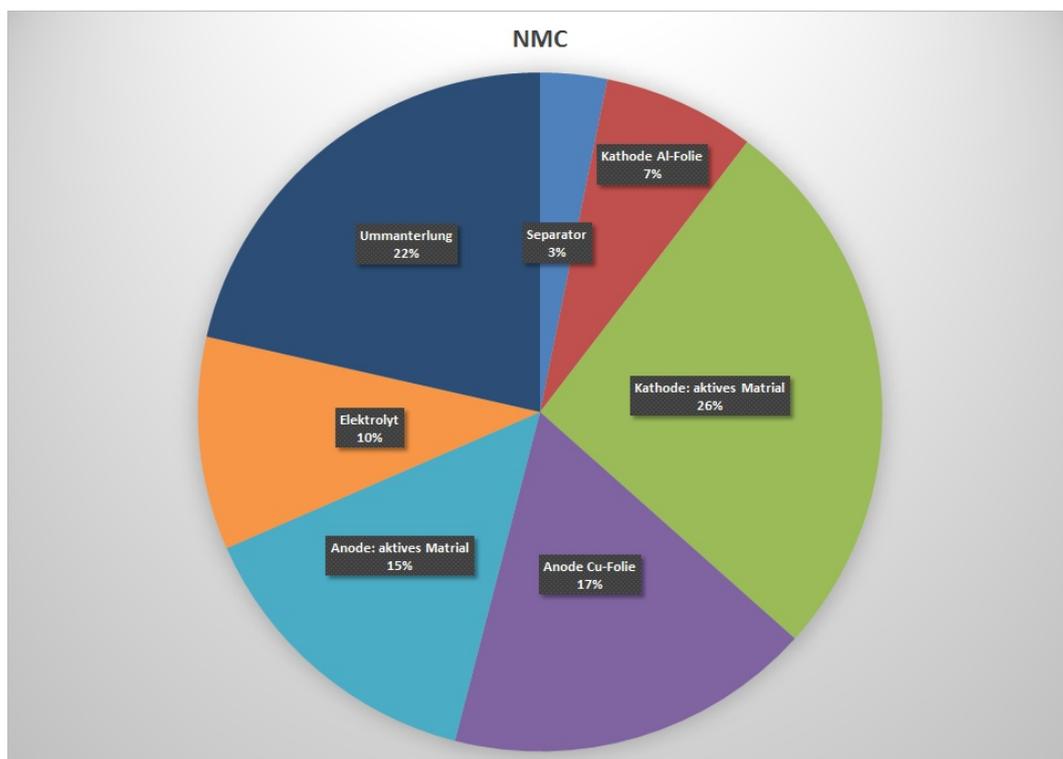


Abbildung 19: Gewichtsverteilung der NMC-Zelle.

4.2 Thermal-runaway-Versuch

4.2.1 Durchführung

Laden der Zelle Die zu untersuchende Lithiumzelle wird mit konstanter Spannung geladen. Während des Ladevorgangs sinkt der Ladestrom, auf Grund der immer geringer werdenden Potentialdifferenz zwischen Akku und Ladegerät, bis er annähernd null erreicht hat. Bei 100% SOC (State of Charge) haben LFP-Zellen eine Ladeschlussspannung von 3.5 Volt, LMO/NMC-Zellen 4.2 Volt und NMC-Zellen 4.1 Volt.

Einbauen der Zelle Die jeweilige Zelle wird mit sichtbarer Seriennummer fotografiert, ihre Plastikummantelung entfernt, die Überlänge der Kontakte abgezwickelt und abgewogen. Drei Thermoelemente werden mittels Punktschweißgerät an die Zelle geschweißt und diese mit Mineralwolle eingewickelt und in die Heizmanschetten des Probenhalter eingebaut. Die Thermoelemente werden auf Funktionstüchtigkeit getestet und die Spannung der Zelle wird noch einmal gemessen, da sich der endgültige Spannungswert erst einige Zeit nach dem Aufladen einstellt. Der Probenhalter wird unter dem oberen Flansch montiert, die Keramikstecker werden verbunden und die Heizleitungen werden angeschlossen. Der Druckreaktor wird verschlossen, wobei darauf geachtet wird, dass keine Kabel eingeklemmt werden oder andere Beschädigungen am Probenhalter entstehen. Mittels Labview werden die Temperatur- und Drucksignale überprüft. Der Druckreaktor wird zwei mal mit Schutzgas (Argon) gespült und evakuiert. Währenddessen wird auch eine Gasampule mit Schutzgas gespült.

Heizen der Zelle Wenn im Druckreaktor wieder Normaldruck herrscht, wird die Heizplatte, die den unteren Flansch des Druckreaktors heizt, und die Stromversorgung der Heizmanschetten eingeschaltet. Die Heizrate kann über die Spannung des Netzgeräts eingestellt werden, das die Heizmanschetten betreibt. Ab einer bestimmten Temperatur, der Onset-Temperatur, beginnt die Zelle von selbst Wärme zu produzieren bis sie irgend-

wann durchgeht. Wenn die Zelle durchgegangen ist, werden etwa 20 Minuten abgewartet, um den Abkühlungsverlauf der Zellen noch aufzeichnen zu können. Danach kann mit der Nachbearbeitung begonnen werden. Dazu wird die Spannung der Heizmanschetten erhöht, um Rückstände möglichst gut ausheizen zu können. Außerdem werden die Heizwicklungen der Gasleitungen auf $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, um eine mögliche Kondensation des Gases darin zu verhindern.

Gasprobenentnahme und Ausheizen des Druckreaktors Über eine Kanüle, welche an einem Ende der Gasleitungen angebracht ist, wird die Gasampulle mit Ventgas zur späteren Untersuchung am Gaschromatographen gespült. Die Kühlfalle wird evakuiert und mit flüssigen Stickstoff befüllt. Wenn die Kühlfalle abgekühlt ist, kann das Ventil zum Druckreaktor vorsichtig geöffnet werden und das Ventgas langsam durch die Kühlfalle in Richtung Vakuumpumpe strömen. Nach etwa einer Stunde kann man die Heizungen ausschalten.

Ausbau der Zelle Am nächsten Tag, wenn die Kühlfalle enteist ist, kann das erhaltene Kondensat umgefüllt und für spätere Untersuchungen eingekühlt werden. Der Druckreaktor wird geöffnet und der Probenhalter ausgebaut. Die Zelle wird vom Isoliermaterial befreit, fotografiert und abgewogen. Der Probenhalter wird gereinigt und etwaige beschädigte Thermoelemente für einen neuen Versuch ausgetauscht. In Abb. 20 sieht man die durchgegangene Zelle noch im Probehalter befindlich, sowie im ausgebauten Zustand.

4.2.2 Thermal-runaway am Beispiel einer LFP-Zelle

Um die Vorgänge beim Aufheizen einer Lithium-Ionen-Zelle zu veranschaulichen wird ein Versuch an einer Lithium-Eisenphosphat-Zelle im Detail besprochen. Wie oben beschrieben werden drei Thermoelemente an die Zelle geschweißt und mit Isolationswolle in die Heizmanschetten eingebaut. Wenn der Probenhalter im Druckreaktor eingebaut ist, die-



(a) Zelle im Probenhalter

(b) Ausgebaute Zelle

Abbildung 20: Lithium-Ionen-Zelle nach einem erfolgreichen Thermal-runaway-Versuch.

Der Reaktor wird nach dem Verschluss, mehrmals mit Schutzgas gespült und wieder auf Normaldruck gebracht ist, kann mit dem Aufheizen begonnen werden. Die Spannung der Heizmanschetten wird so eingestellt, dass mit einer Heizrate von $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ gewärmt wird. Ab einer Temperatur von etwa $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ geht die Zelle in den Thermal-runaway. Sie heizt sich in kurzer Zeit von selbst auf $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Der Temperaturverlauf ist in Abb. 21 abgebildet. Die roten Kurven werden von den Thermoelementen gemessen, welche direkt an die Zelle geschweißt sind, und geben die Zelltemperatur wieder. Zwischen Isolierwolle und Heizmanschette befinden sich die Thermoelemente welche die blauen Temperaturkurven aufzeichnen. Die Thermoelemente welche frei im Druckreaktor hängen, messen die Raumtemperatur, deren Temperaturverlauf durch die grünen Kurven gegeben ist.

Während des Thermal-runaway gaszt die Zelle aus. Die Gasmenge wird über das ideale Gasgesetz errechnet: $n = \frac{pV}{R\Theta_{gas}} - n_0$. V ist das Volumen des Druckreaktores (0.0027 m^3), R ist die Gaskonstante, p ist der gemessene Druck, Θ_{gas} ist die gemessene Gastemperatur und n_0 ist die Gasmenge zu Beginn des Versuchs. Bei diesem Versuch entsteht eine Gasmenge von nicht ganz 0.17 mol (in Abb. 22 ersichtlich).

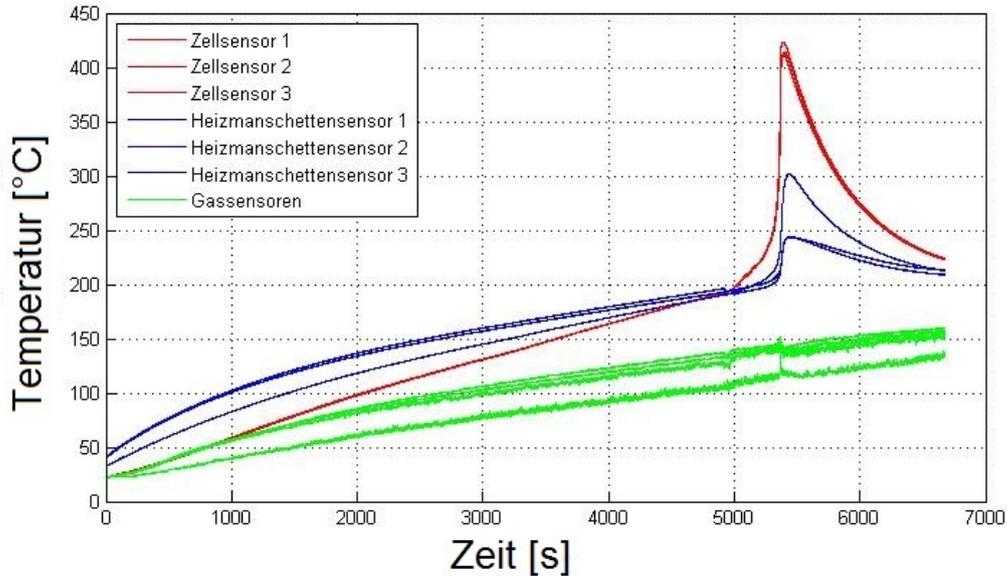


Abbildung 21: Temperaturverlauf eines Thermal-runaway Versuchs. Die roten Kurven werden von den Thermoelementen gemessen, welche direkt an die Zelle geschweißt sind und geben die Zelltemperatur wieder. Zwischen Isolierwolle und Heizmanschette befinden sich die Thermoelemente welche die blauen Temperaturkurven aufgezeichnen. Die Thermoelemente, die frei im Druckreaktor hängen messen die Raumtemperatur, deren Temperaturverlauf durch die grünen Kurven gegeben ist.

Es kommt auch vor, dass eine Zelle bereits vor dem Thermal-runaway leicht ausgast, jedoch verschließt sie sich danach wieder und der Großteil der Ausgasung passiert während des Thermal-runaway. Dass die Gasmenge in Abb. 22 kurz nachdem sie ihr Maximum erreicht hat, abnimmt, ist durch die Kondensation von einem Teil des Gases an den Reaktorwänden zu erklären.

Um die exotherme Reaktion mit ihrem drastischen Temperaturanstieg zu veranschaulichen, sieht man in Abb. 23 einen Plot der Heizrate über der Zelltemperatur. Bis zur Onset-Temperatur bei 193 °C bleibt die Heizrate konstant, da nur die Heizmanschetten Wärme liefern. Danach steigt die Heizrate exponentiell an, da die Zelle selber mehr Wärme produziert, als sie abführen kann, dies ist an der halbwegs gleichmäßigen Steigung

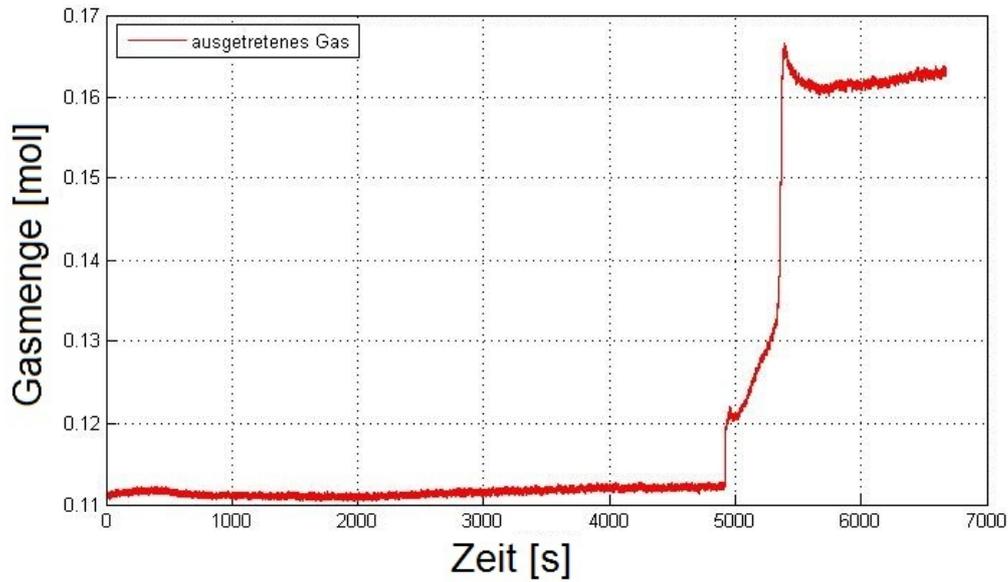


Abbildung 22: Durch das Ausgasen der Zelle erreichte Gasmenge. Die Zelle beginnt sich zum Zeitpunkt des Thermal-runaways zu öffnen.

im halblogarithmischen Plot zu erkennen.

Ein Foto der Zelle nach dem Versuch ist in Abb. 24 zu sehen. Die Zelle hat sich am Pluspol geöffnet und ist dort ausgegast. Die schwarzen Rückstände, die auf dem Foto zu sehen sind, stammen vom Kohlenstoff der Anode. Die Zelle ist kaputt und keinstenfalls mehr funktionstüchtig.

Nach diesem Prinzip erfolgen alle weiteren Tests an den verschiedenen Lithium-Ionen-Zellen. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt behandelt.

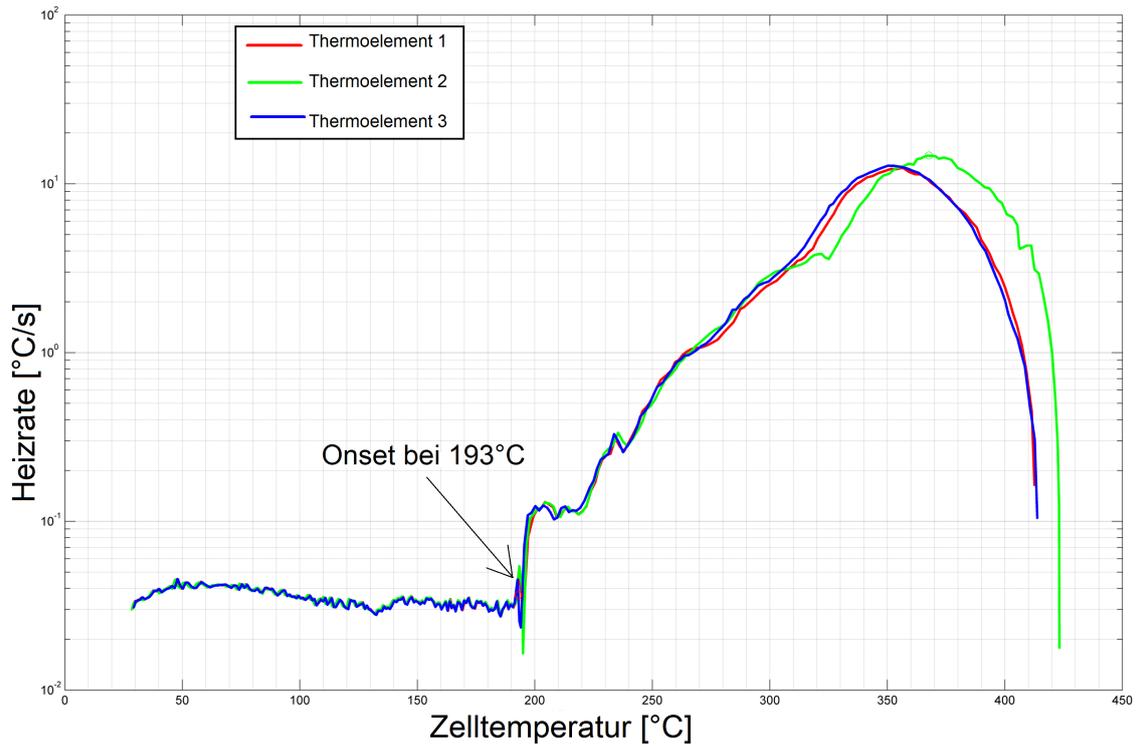


Abbildung 23: Heizrate über Zelltemperatur. Bis 193 °C kommt die Wärme nur von den Heizmanschetten. Danach heizt sich die Zelle von selbst.



Abbildung 24: Zerstörte LFP-Zelle nach dem Thermal-runaway.

5 Auswertung

Um reproduzierbare Ergebnisse liefern zu können, wird der Versuch mehrmals durchgeführt. Auch die NMC- und die LCO/NMC-Zellen werden auf diese Weise in den Thermal-runaway gebracht. In Abb. 25 ist der Temperaturverlauf beim Thermal-runaway der drei Zellen zu sehen. Die Zelle mit der LCO/NMC-Kathode erreicht mit über $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ die höchste Temperatur. Die Zelle mit der reinen NMC-Kathode erreicht eine Temperatur von über $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die LFP-Kathoden eine Temperatur um die $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Es lässt sich eine Abhängigkeit der erreichten Temperatur von der Kapazität der Zelle vermuten. Die LCO/NMC-Zellen haben mit 2.6 Ah eine weit höhere Kapazität als die NMC-Zellen (1.6 Ah) oder die LFP-Zellen (1.2 Ah). Ein anderer Grund für die unterschiedlichen Temperaturen liegt an der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Zellen. Bei den blauen Kurven der NMC-Zellen und bei einigen der roten Kurven der LFP-Zellen ist vor dem Thermal-runaway eine kurze Abnahme der Temperatur zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Zellen bereits vor dem Thermal-runaway leicht ausgasen können und das austretende Gas durch den Joule-Thomson-Effekt abkühlt.

Die Menge des ausgetretenen Gases wurde von allen Zellen berechnet. Auch hier zeigt sich eine Abhängigkeit zur Kapazität der Zelle (Abb. 26): Die LCO/NMC Kathoden mit 2.6 Ah weisen die größte Gasentwicklung auf, gefolgt von den reinen NMC-Zellen mit 1.6 Ah und den LFP-Zellen mit 1.2 Ah . Dass die Gasmenge, nachdem das Maximum erreicht ist, wieder abnimmt, liegt an der Kondensation des Gases an der etwas kälteren Reaktorwand.

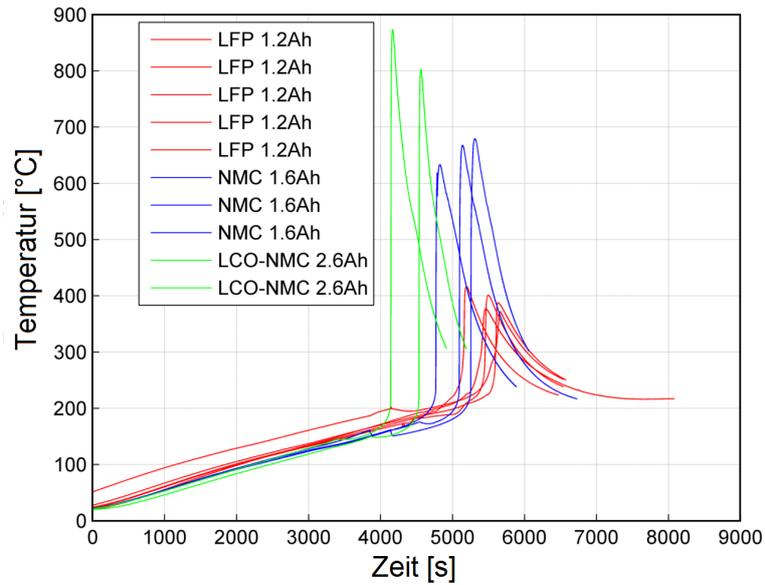


Abbildung 25: Temperaturverlauf beim Thermal-runaway von Lithium Akkus mit Lithiumeisenphosphat-Kathode (LFP), Nickelmangancobaltoxid-Kathode (NMC) und einer Kathode aus einer Mischung aus NMC und Lithiumcobaltoxid (LCO).

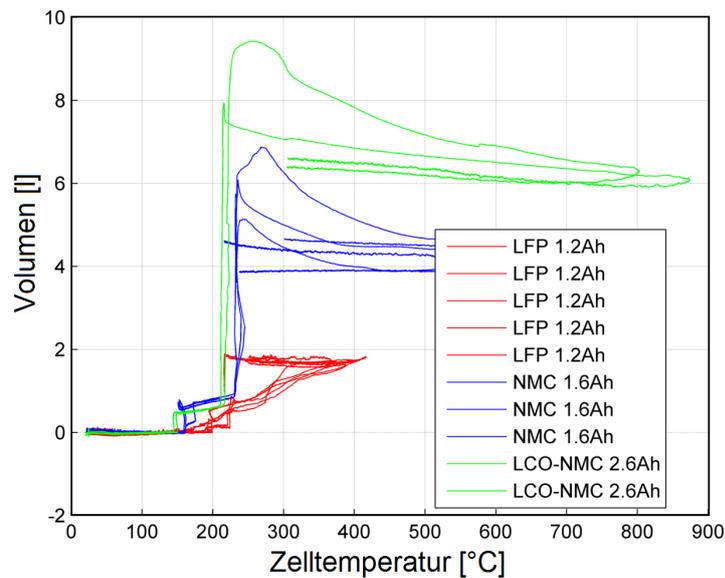


Abbildung 26: Austretende Gasmenge in Abhängigkeit der Temperatur beim Thermal-runaway von LFP, LCO und NMC/LCO-Zellen.

Tabelle 5: Zusammensetzung der austretenden Gasmischung der einzelnen Zellen

		LCO/NMC	NMC	LFP
Produziertes Gas	mmol	270 ± 40	150 ± 30	52 ± 7
Ausgasdauer	s	0.8	0.2	30
H ₂	mol%	30.0	30.8	31.6
CO ₂	mol%	24.9	41.2	54.5
CO	mol%	27.6	13.1	3.8
CH ₄	mol%	8.6	6.8	2.9
C ₂ H ₄	mol%	7.7	8.2	4.7
C ₂ H ₆	mol%	1.2	0.0	0.3

5.1 Gasanalyse

Die Gasmischung der Zellen wurde mittels Gaschromatographen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zu sehen. Die Hauptbestandteile sind H₂ und CO₂. Der Wasserstoff macht das Gasgemisch stark brennbar und es herrscht die Gefahr einer Knallgasreaktion, wenn es sich mit dem Sauerstoff der Atmosphäre mischt. Auch CO und geringe Teile an CH₄, C₂H₄ und C₂H₆ sind zu finden. Dadurch ist das Gas außerdem giftig.

Das meiste Gas produzierten die LCO/NMC-Zelle. Sie produzierte doppelt soviel CO wie die NMC-Zelle und neunmal soviel wie die LFP-Zelle, dafür nur etwas halb soviel CO₂. Dies lässt darauf schließen, dass hier verstärkt die Reaktion aus Gleichung 15 auftritt.

5.2 Thermal-runaway von LFP-Zellen mit unterschiedlichen

Heizraten

Die LFP-Zellen werden mit unterschiedlichen Heizraten in den Thermal-runaway geschickt. Wie zu erwarten, gelangen die Zellen welche mit höherer Heizrate erwärmt werden schneller in den Thermal-runaway. Die genauen Zeiten und erreichten Temperaturen sind in Abb. 27 zu sehen. Es lässt sich auch ein geringer Anstieg der erreichten Tempe-

ratur bei höheren Heizraten erkennen. Die Zelle öffnet sich bei höherer Heizrate früher (siehe Abb. 28). Bei der doppelt so hohen entstandenen Gasmenge bei der geringsten Heizrate (Abb. 29) dürfte es sich um eine Sonderheit der speziellen LFP-Zelle handeln. Bei den Plots der Heizraten über der Zelltemperatur (Abb. 30 und 31) ist ersichtlich, dass die Zellen unabhängig von der Heizrate bei etwa gleichen Temperaturen in den Thermal-runaway gelangen.

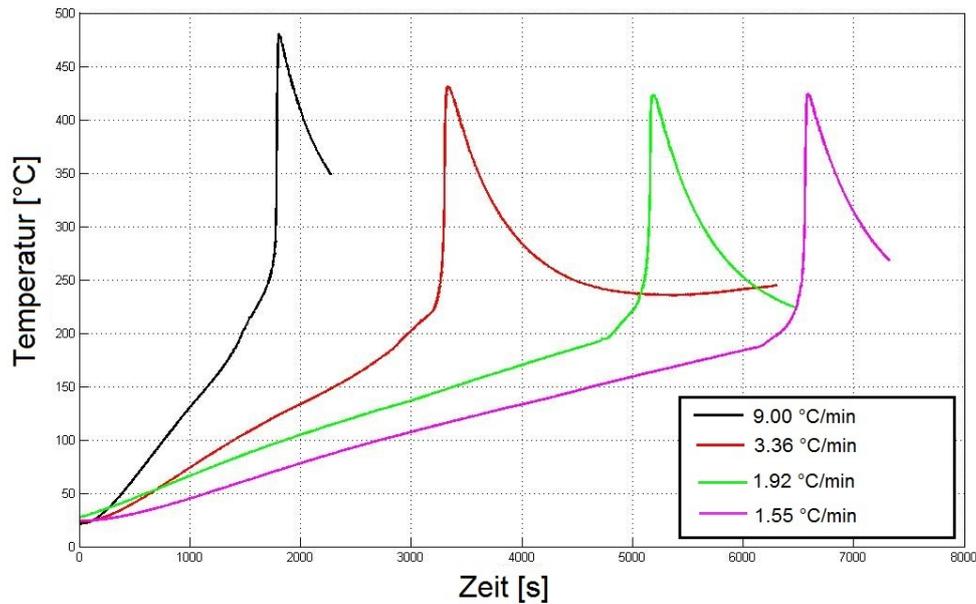


Abbildung 27: Temperatur-Zeit-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP-Zellen mit unterschiedlichen Heizraten.

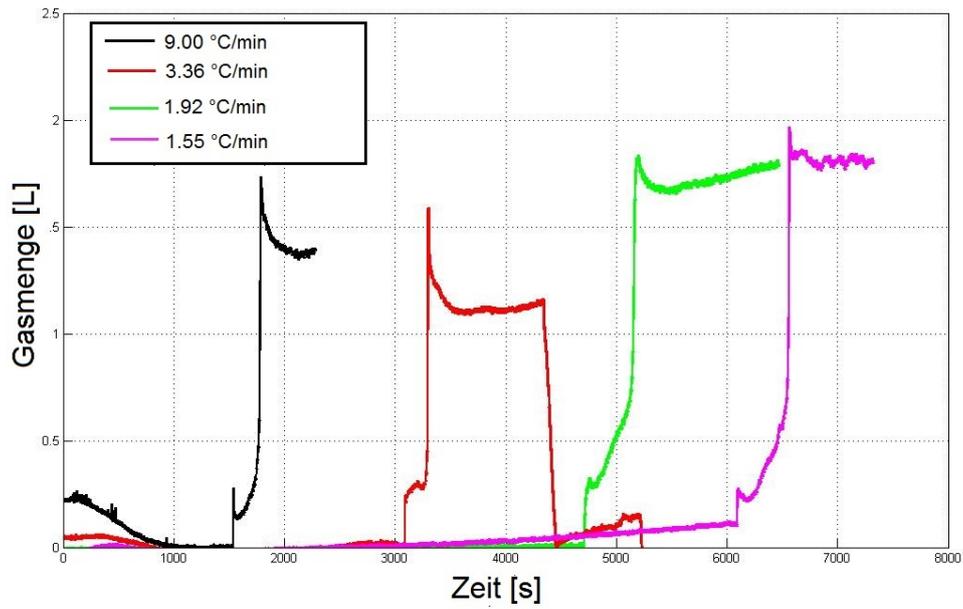


Abbildung 28: Gasmenge-Zeit-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP-Zellen mit unterschiedlichen Heizraten.

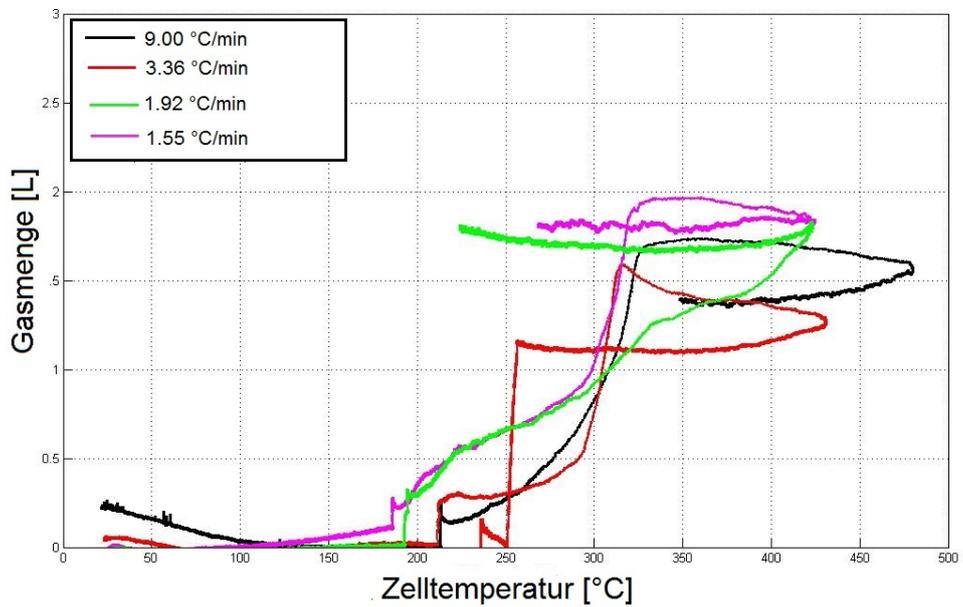


Abbildung 29: Gasmenge-Zelltemperatur-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP-Zellen mit unterschiedlichen Heizraten.

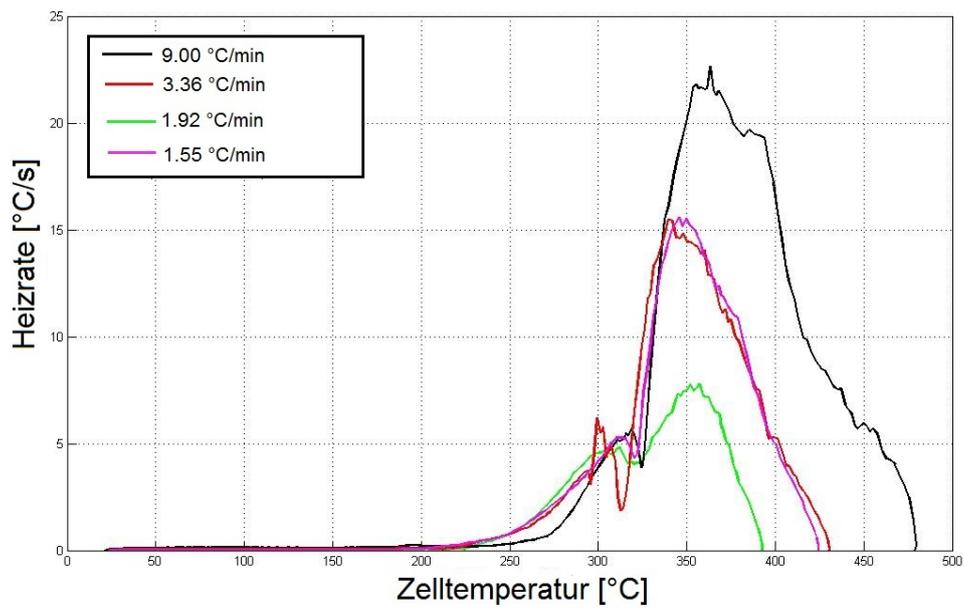


Abbildung 30: Heizrate-Zelltemperatur-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP-Zellen mit unterschiedlichen Heizraten.

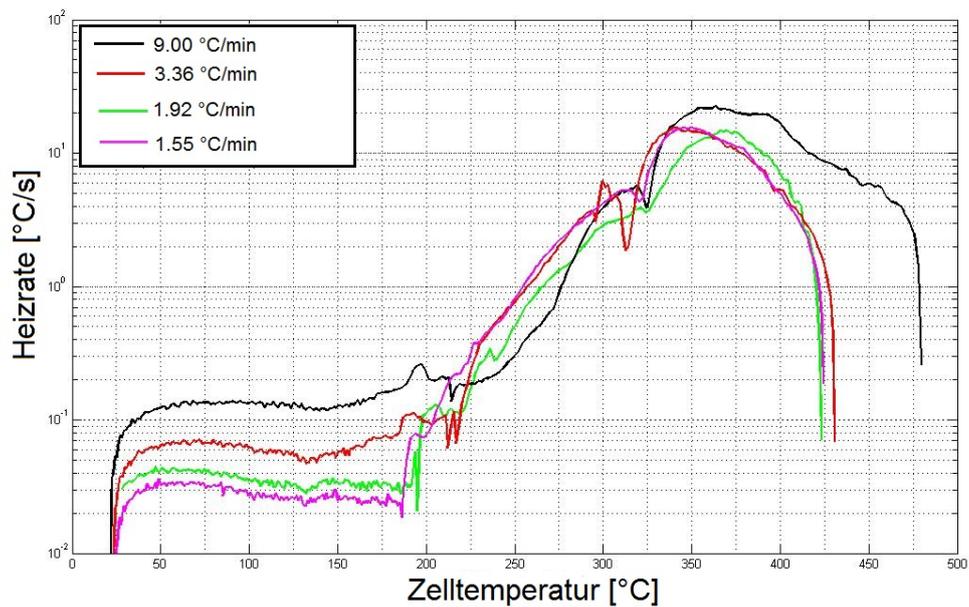


Abbildung 31: Halblogarithmisches Heizrate-Zelltemperatur-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP-Zellen mit unterschiedlichen Heizraten.

5.3 Thermal-runaway von LFP-Zellen mit unterschiedlichen SOC

Der Thermal-runaway Versuch wurde mit unterschiedlich stark aufgeladenen LFP-Zellen durchgeführt. Dabei werden Zellen mit 0, 25, 50, 75, 100, 115 und 130 % SOC (State of Charge) vorbereitet. Bei einem SOC von unter 50 % ist zu wenig elektrisches Potential für einen Thermal-runaway vorhanden, wie man in Abb. 32 sehen kann. Außerdem ist zu erkennen, dass die Zellen früher in den Thermal-runaway gelangen, wenn der SOC höher ist. Auch die erreichte Temperatur steigt mit dem SOC an.

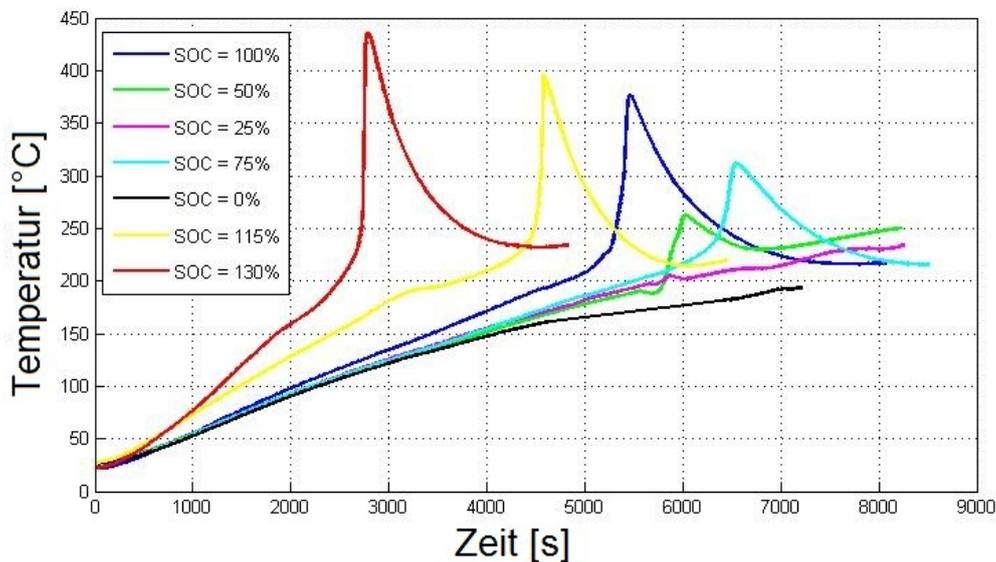


Abbildung 32: Temperatur-Zeit-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP-Zellen mit unterschiedlichen SOC.

In Abb. 33 ist die ausgetretene Gasmenge in Abhängigkeit von der Zeit zu sehen. Da Zellen mit höherem SOC früher in den Thermal-runaway gelangen, gasen sie auch früher aus. Es ist eine höhere Gasentwicklung bei höheren SOC Werten festzustellen. Die entladene Zelle zeigt ein eigenartiges Verhalten. Sie öffnet sich bereits relativ früh und gast über einen langen Zeitraum konstant aus. Hier dürfte es zu einer extrem kleinen Beschädigung auf der Kathodenseite der Edelstahlummantelung gekommen sein, über

die das Gas diesen langen Zeitraum ausgasen konnte. Im Normalfall öffnet sich die Berstscheibe am Pluspol und fast das gesamte Gas entweicht auf einmal. Die vertikale Linie zu Beginn beim gelben Graphen liegt daran, dass das Druckmessgerät erst während der Messung angeschlossen wurde.

Bei dem Diagramm der Gasmenge über der Zelltemperatur in Abb. 34 erkennt man wieder, dass mit höherem SOC mehr Gas entsteht. Außerdem ist zu erkennen, dass sich die Zellen annähernd bei der gleichen Temperatur öffnen.

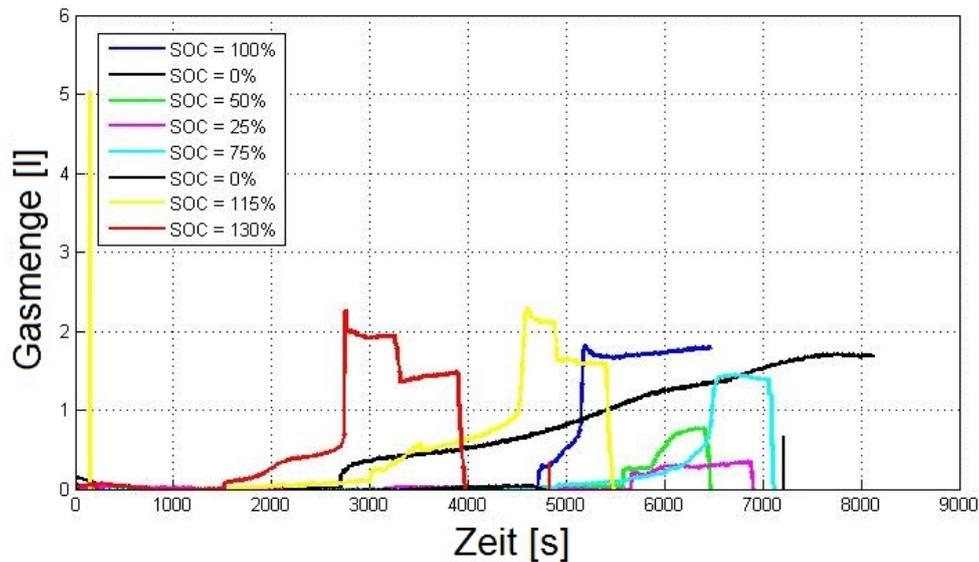


Abbildung 33: Gasmenge-Zeit-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP-Zellen mit unterschiedlichen SOC.

Auch die Heizrate ist abhängig vom SOC wie in Abb. 35 und 36 ersichtlich. Je höher der SOC, desto schneller produziert die Zelle Wärme.

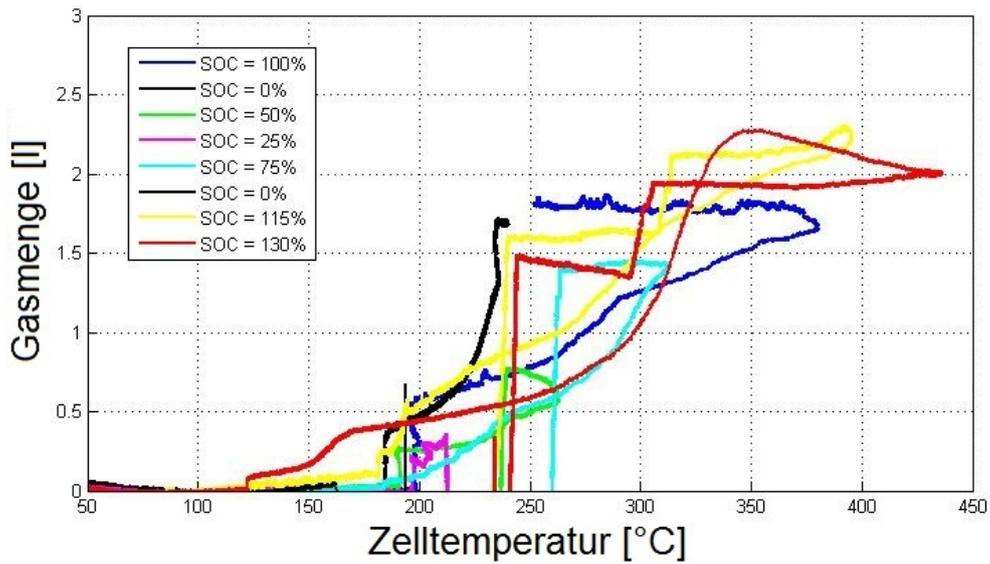


Abbildung 34: Gasmenge-Zelltemperatur-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP-Zellen mit unterschiedlichen SOC.

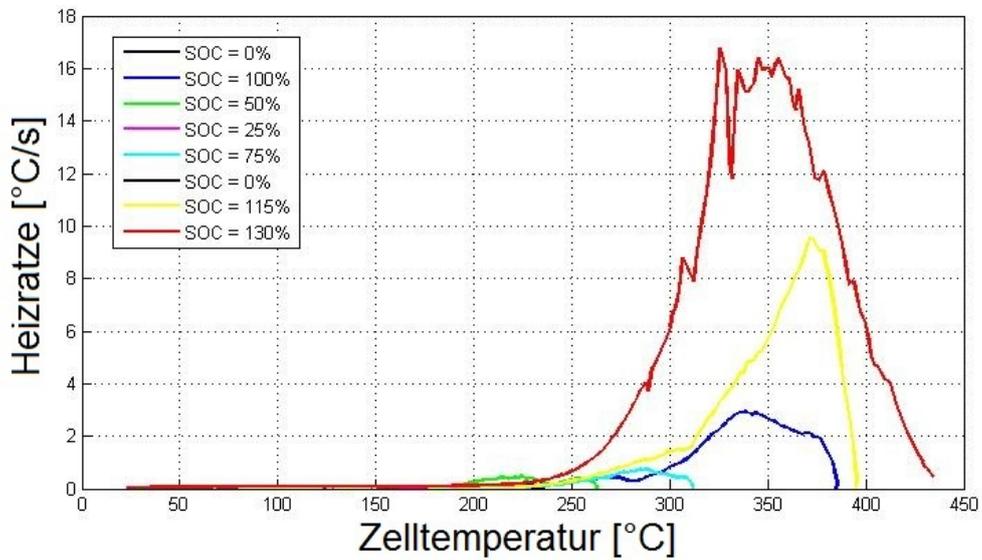


Abbildung 35: Heizrate-Zelltemperatur-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP-Zellen mit unterschiedlichen SOC.

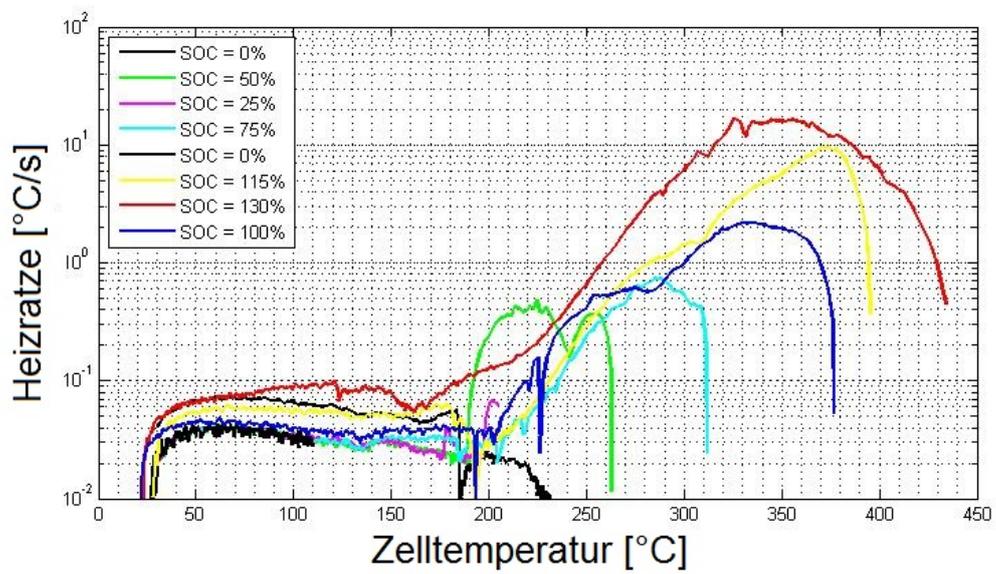


Abbildung 36: Halblogarithmisches Heizrate-Zelltemperatur-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP-Zellen mit unterschiedlichen SOC.

5.3.1 Überladen der Zellen

Bei den überladenen Zellen wurde wie sonst auch auf 100 % SOC mit konstanten Strom geladen. Dabei wurde mit einem Zyklus geladen, bei dem 30 Sekunden lang ein Strom von 100 mA angelegt wurde, worauf 40 Sekunden pausiert wurde, um die Leerlaufspannung ablesen zu können. Dieser Zyklus wurde solange wiederholt, bis die Zellen eine Spannung von 3.5 V erreicht haben. Um beim Überladen keine Personen zu gefährden werden die Zellen dann in den Druckreaktor geschlossen und das Laden wurde dort, mit dem gleichen Zyklus fortgesetzt. Die Ladekurve der auf 130 % SOC geladenen Zelle ist in Abb. 37 ersichtlich. Sie beginnt bei weniger als 3.5 V, da die Zelle nach dem Laden einige Zeit braucht, bis sie ein Gleichgewicht erreicht hat, dies hat Spannungssenkungen zur Folge. Nach dem Überladen werden die Zellen wie gewohnt in den Thermal-runaway geschickt.

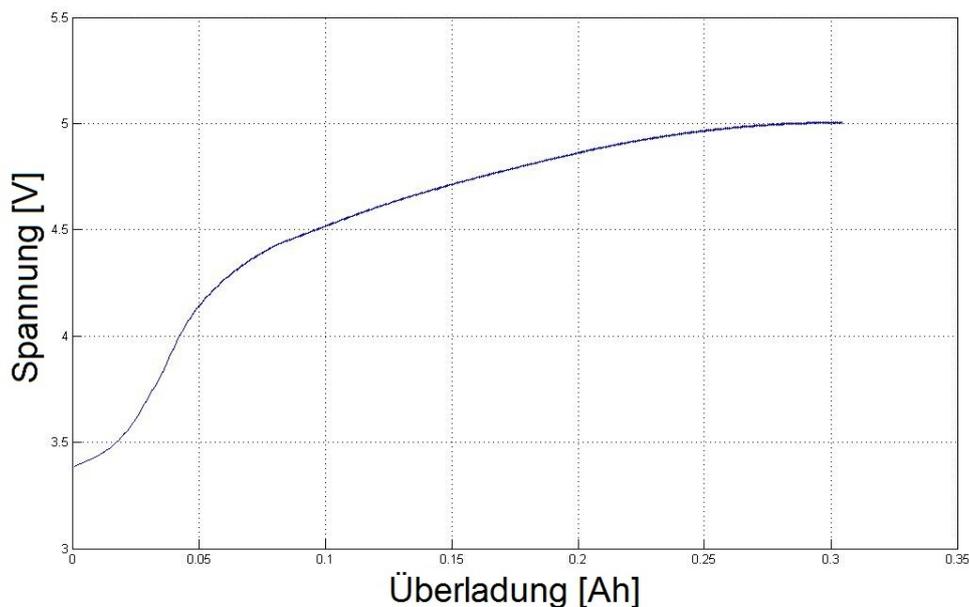


Abbildung 37: Überladekurve der auf 130 % SOC aufgeladenen LFP-Zelle.

6 Zusammenfassung

Die LFP-Zelle unterscheidet sich in ihrem Verhalten etwas von der NMC- und der LCO/NMC-Zelle. In Abbildung 38 ist zu erkennen, dass die LFP-Zelle etwa $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ später die Onsettemperatur erreicht. Sie erreicht nach dem Thermal-runaway eine geringere Maximaltemperatur (etwa $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) als die anderen Zellen $700\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$. In Abbildung 39 sind die Temperaturverläufe der 3 Zellen während des Thermal-runaways ersichtlich. Im Gegensatz zu den 101 der LCO/NMC-Zelle und den 51 der NMC-Zellen tritt aus der LFP-Zelle mit 21 weniger Gas aus der Zelle aus (siehe Abbildung 40). Dies geschieht außerdem über einen Zeitraum von etwa 20 s, wo hingegen bei der LCO/NMC- als auch der NMC-Zelle der Gasaustritt instantan erfolgt.

Bei den Heizraten- und den SOC-Versuchen der LFP-Zelle ist festzustellen, dass sich die Maximaltemperatur nach einem Thermal-runaway mit höherem SOC und mit höherer Heizrate auch erhöht. Die Onsettemperatur bleibt unabhängig von der Heizrate. Die Ausgasung erfolgt mit höherem SOC früher.

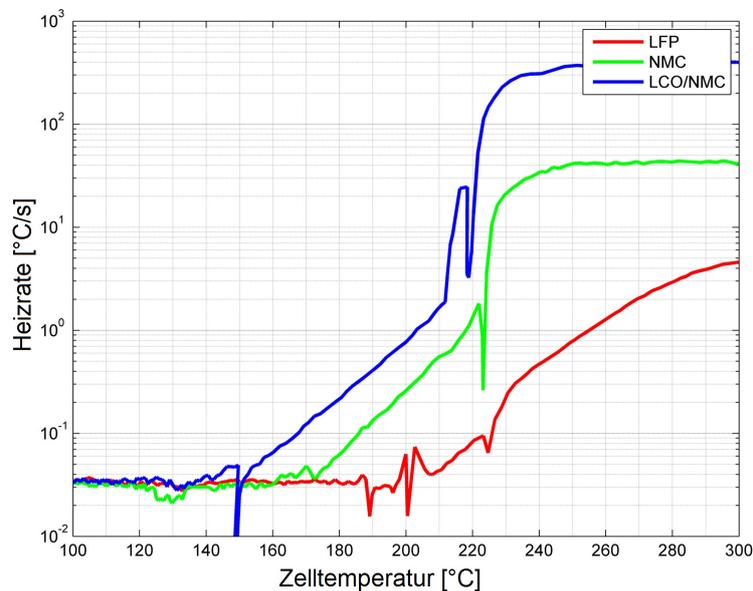


Abbildung 38: Halblogarithmisches Heizrate-Zelltemperatur-Diagramm beim Thermal-runaway Versuch von LFP, NMC und LCO/NMC-Zellen.

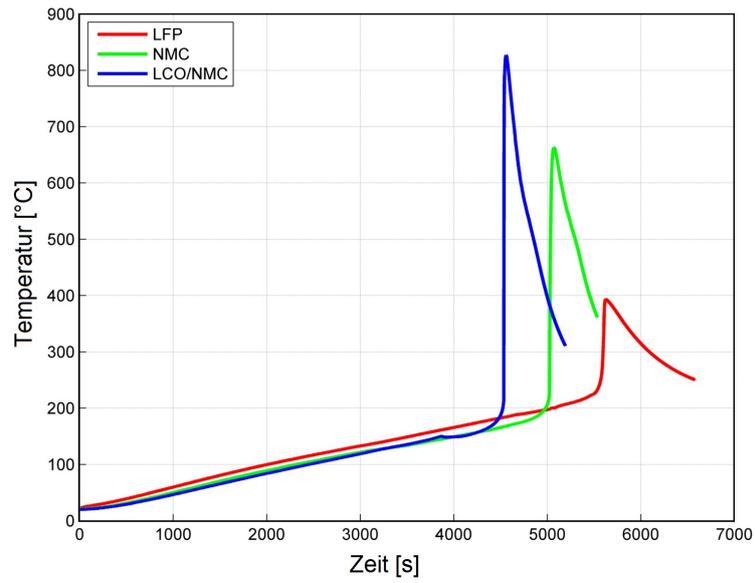


Abbildung 39: Temperaturverläufe der drei verschiedenen Zellen während des Thermal-runaways.

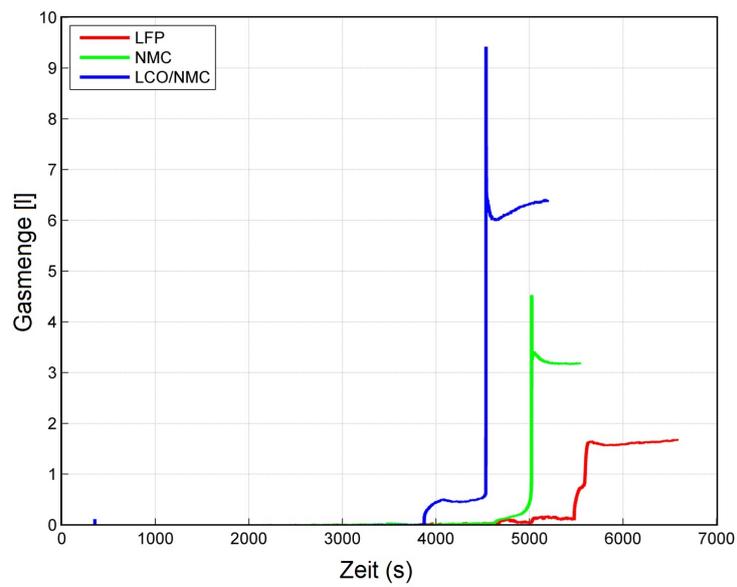


Abbildung 40: Austretende Gasmenge während des Thermal-runaways der drei Zellen.

7 Unsicherheitsanalyse

7.1 Temperatur

Thermoelemente Zur Temperaturmessung werden Typ K Thermoelemente der Toleranzklasse 1 verwendet. Diese haben bis zu $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Unsicherheit von $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und zwischen $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Unsicherheit von 0.004 mal der gemessenen Temperatur. Bei der Maximaltemperatur der NMC/LCO-Zellen von knapp $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt würde das einer Unsicherheit von $3.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ entsprechen.

Ortsabhängigkeit und Reproduzierbarkeit Die Temperatur ist ortsabhängig und die drei Thermoelemente die die Temperatur direkt an der Zelle messen liefern drei unterschiedliche Ergebnisse. Weiters kann man keine hundertprozentige Reproduzierbarkeit der Messanordnung gewährleisten, da sich die Zellen teilweise unterschiedlich verhalten und z.B. bei unterschiedlichen Temperaturen ausgasen, sich unterschiedlich öffnen bzw. auch unterschiedlich in den Probenhalter eingebaut werden.

7.2 Druck, Stoffmenge und Gasvolumen

Der Hersteller des Druckmessgeräts gibt eine Genauigkeit von 0.25 % an. Die Stoffmenge, die beim Ausgasen der Zelle entsteht, wird nach dem idealen Gasgesetz berechnet: ($n = \frac{pV}{RT_{gas}}$), wobei hier n die Stoffmenge, p der Druck, R die universelle Gaskonstante und T_{gas} die Gastemperatur ist. Mit der Unsicherheit für die Temperatur $dT = 0.004 * T_{gas}$ und für den Druck $dp = 0.0025 * P$ kann man darauch die Unsicherheit für die Stoffmenge dn berechnen: $dn = \frac{dP * V}{R * T_{gas}} + \frac{p * v * dT}{T^2}$.

Das entstehende Gasvolumen wird mit der idealen Gasgleichung bei normalen Druckbedingungen berechnet: $V = \frac{nRT_{gas}}{100000}$ ($100000\text{ Pa} = 1\text{ bar}$). Der Fehler dV dazu ergibt sich nach: $dV = \frac{n * V * dT}{100000} + \frac{dn * V * T_{gas}}{100000}$. Bei hohen Unsicherheiten liegt damit die Ungenauigkeit des Gasvolumens bei ungefähr 0.06 l.

Literatur

- [1] <http://batteryuniversity.com/partone-5-german.htm> aufgerufen am [17.01.2013]
- [2] <http://batterydata.com/> aufgerufen am [17.01.2013]
- [3] http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries aufgerufen am [17.01.2013]
- [4] R. A. Meyers, Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, 2012
- [5] D. Linden, T. B. Reddy, Handbook of Batteries 3rd edition, McGraw-Hill Handbooks
- [6] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst, S. Ulrich, Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotenzial in Hybrid, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen, Forschungszentrum Karlsruhe, 2009
- [7] A. Goloubkov, D. Fuchs, Thermal-runaway experiments on consumer Li-Ion batteries with metal-oxide and iron-phosphate cathodes, RSC Advances, 2014, 4, 3633-3642
- [8] Chemie, Das Basiswissen der Chemie, Charles E. Mortimer, Ulrich Müller, 10., überarbeitete Auflage, 2010 Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart
- [9] J.-H. Lee, U. Paik, V. a. Hackley and Y.-M. Choi, Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152, A1763.
- [10] O. Haik, S. Ganin, G. Gershinsky, E. Zinigrad, B. Markovsky, D. Aurbach and I. Halalay, Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158, A913.
- [11] A. D. Pasquier, Journal of The Electrochemical Society, 1998, 145, 472.

- [12] W. Haiyan, A. Tang and W. Kelong, *Chinese Journal of Chemistry*, 2011, 29, 27-32.
- [13] M. N. Richard and J. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146, 2068.
- [14] M. Onuki, S. Kinoshita, Y. Sakata, M. Yanagidate, Y. Otake, M. Ue and M. Deguchi, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155, A794.
- [15] J.-S. Hong, H. Maleki, S. A. Hallaj, L. Redey and J. R. Selman, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145, 1489.
- [16] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, Y. E. Ely, I. Weissman, O. Chusid and O. Abramson, *Journal of Power Sources*, 1995, 54, 76-84.
- [17] D. Aurbach, *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, 142, 2882.
- [18] W. Kong, H. Li, X. Huang and L. Chen, *Journal of Power Sources*, 2005, 142, 285-291.
- [19] D. Aurbach, *Journal of The Electrochemical Society*, 1991, 138, 3529.
- [20] C. Doh, D. Kim, J. Lee, D. Lee, B. Jin, H. Kim, S. Moon, Y. Hwang and A. Veluchamy, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2009, 30, 783
- [21] G. Gachot, P. Ribière, D. Mathiron, S. Grugeon, M. Armand, J.-B. Leriche, S. Pilard and S. Laruelle, *Analytical chemistry*, 2011, 83, 478-85.
- [22] I. Belharouak, W. Lu, D. Vissers and K. Amine, *Electrochemistry Communications*, 2006, 8, 329-335.
- [23] G. G. Botte and T. J. Bauer, *Journal of Power Sources*, 2003, 119-121, 815-820.
- [24] R. Spotnitz and J. Franklin, *Journal of Power Sources*, 2003, 113, 81-100.

- [25] a. D. Pasquier, F. Disma and T. Bowmer, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145, 472.
- [26] S. E. Sloop, J. B. Kerr and K. Kinoshita, *Journal of Power Sources*, 2003, 119-121, 330-337.
- [27] K. Kumai, *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82, 715-719.
- [28] J.-s. Shin, C.-h. Han, U.-h. Jung, S.-i. Lee, H.-J. Kim and K. Kim, *Journal of Power Sources*, 2002, 109, 47-52.
- [29] H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani and M. Yamachi, *Journal of Power Sources*, 1997, 68, 311-315.
- [30] G. Gachot, S. Grugeon, G. G. Eshetu, D. Mathiron, P. Ribière, M. Armand and S. Laruelle, *Electrochimica Acta*, 2012, 83, 402-409.
- [31] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun and C. Chen, *Journal of Power Sources* 208, 2012, 210-224.

8 Anhang

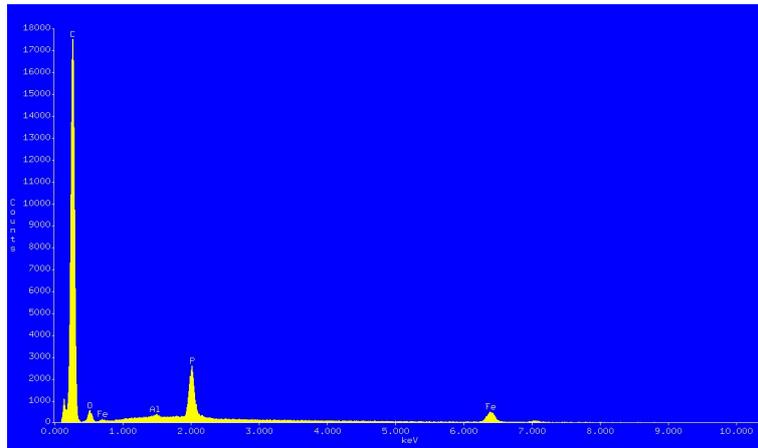


Abbildung 41: Röntgenspektrum der Stelle ex5071 in Abb. 14. LFP-Kathode. Betriebsspannung: 15 keV. Aufnahmezeit: 80 Sekunden. Der ausgeprägte Kohlenstoffpeak deutet auf eine Verunreinigung an dieser Stelle hin (siehe Abbildung 14).

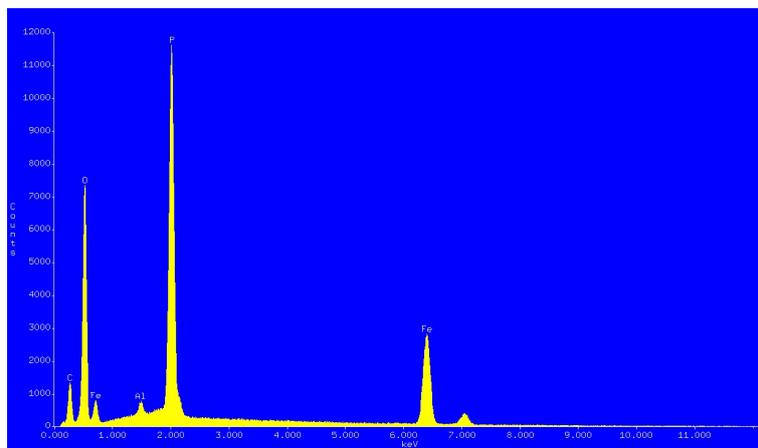


Abbildung 42: Röntgenspektrum der Stelle ex5072 in Abb. 14. LFP-Kathode. Betriebsspannung: 15 keV. Aufnahmezeit: 80 Sekunden. Die ausgeprägten Peaks von Phosphor (P), Eisen (Fe) und Sauerstoff (O), weisen darauf hin, dass es sich in der Tat um eine LFP-Kathode handelt.

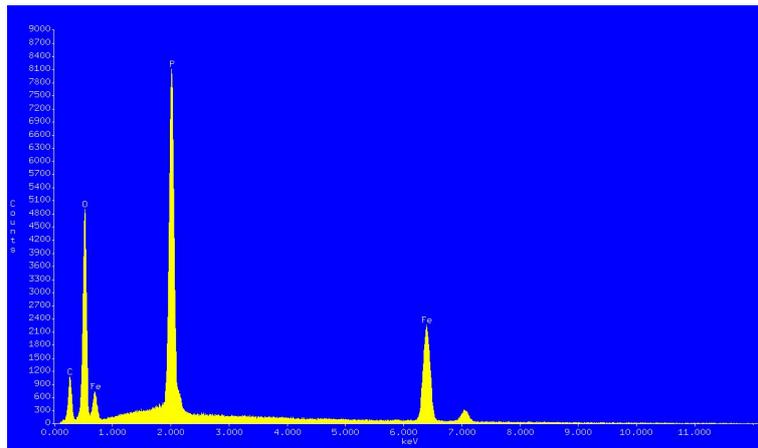


Abbildung 43: Röntgenspektrum der Stelle ex5073 in Abb. 14. LFP-Kathode. Betriebsspannung: 15 keV. Aufnahmezeit: 70 Sekunden. Die ausgeprägten Peaks von Phosphor (P), Eisen (Fe) und Sauerstoff (O), weisen darauf hin, dass es sich in der Tat um eine LFP-Kathode handelt.

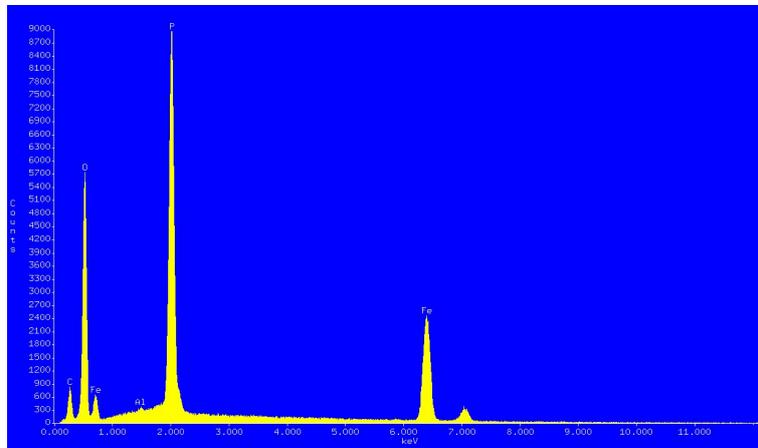


Abbildung 44: Röntgenspektrum der Stelle ex5074 in Abb. 14. LFP-Kathode. Betriebsspannung: 15 keV. Aufnahmezeit: 69 Sekunden. Die ausgeprägten Peaks von Phosphor (P), Eisen (Fe) und Sauerstoff (O), weisen darauf hin, dass es sich in der Tat um eine LFP-Kathode handelt.

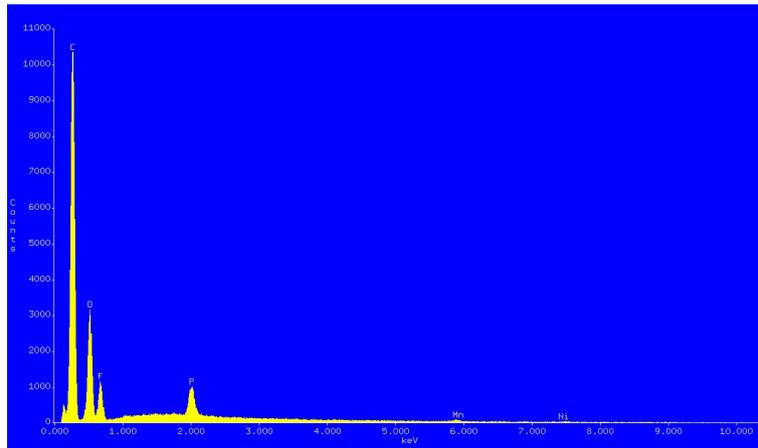


Abbildung 45: Röntgenspektrum der Stelle ex5066 in Abb. 18. NMC-Kathode. Betriebsspannung: 15 keV. Aufnahmezeit: 90 Sekunden. Der ausgeprägte Kohlenstoffpeak deutet auf eine Verunreinigung an dieser Stelle hin (siehe Abbildung 18)

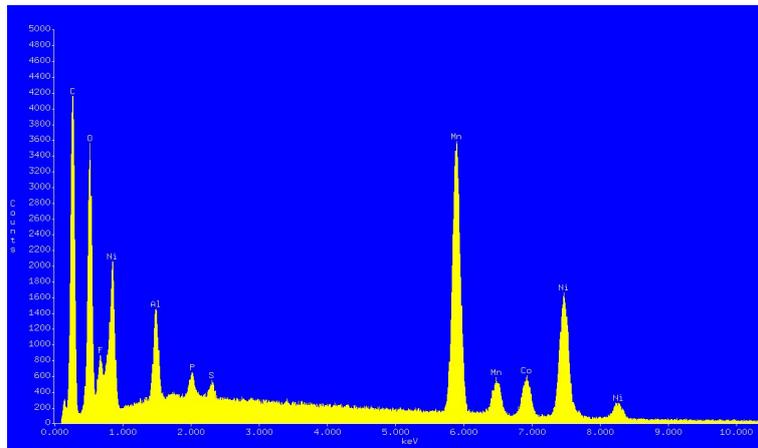


Abbildung 46: Röntgenspektrum der Stelle ex5067 in Abb. 18. NMC-Kathode. Betriebsspannung: 15 keV. Aufnahmezeit: 100 Sekunden. Hier erkennt man die zu erwartenden Peaks von Mangan (Mn), Cobalt (Co) und Nickel (Ni). Der noch immer vorhandene Kohlenstoffpeak stammt von Verunreinigungen. Der Aluminiumpeak stammt aus der Aluminiumfolie unter der Kathodenbeschichtung.

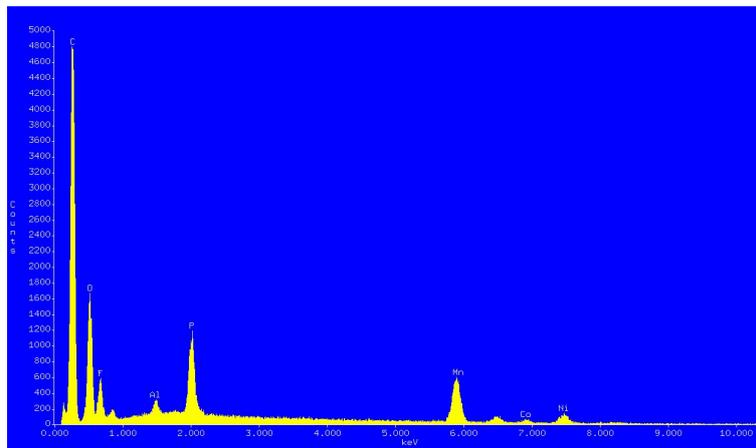


Abbildung 47: Röntgenspektrum der Stelle ex5068 in Abb. 18. NMC-Kathode. Betriebsspannung: 15 keV. Aufnahmezeit: 60 Sekunden. Auf Grund höherer Verunreinigung (C-Peak) sind die Mn-, Co-, und Ni-Peaks nicht sehr ausgeprägt.

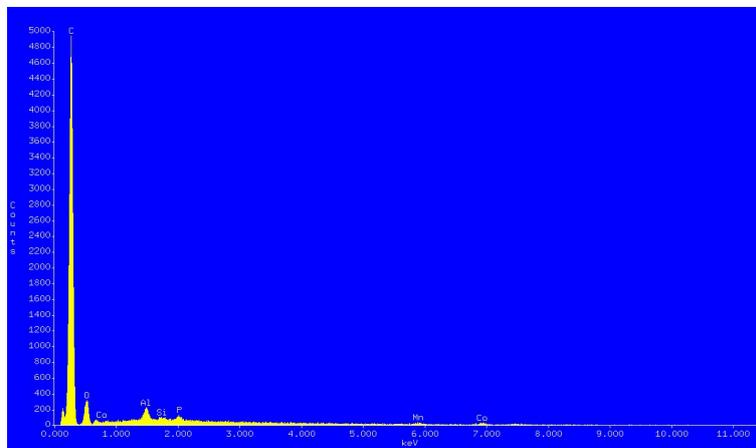


Abbildung 48: Röntgenspektrum der Stelle ex5063 in Abb. 16. LCO/NMC-Kathode. Betriebsspannung: 15 keV. Aufnahmezeit: 67 Sekunden. Der ausgeprägte Kohlenstoffpeak deutet auf eine Verunreinigung an dieser Stelle hin.

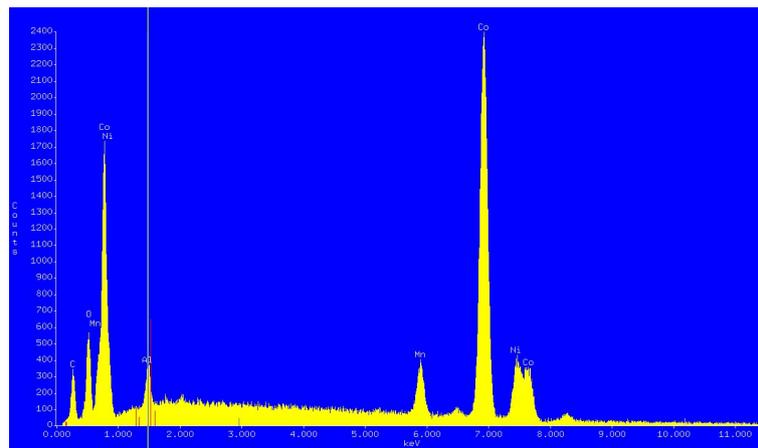


Abbildung 49: Röntgenspektrum der Stelle ex5064 in Abb. 16. LCO/NMC-Kathode. Betriebsspannung: 15 keV. Aufnahmezeit: 92 Sekunden. Die erwartenden Peaks von Cobalt (Co), Mangang (Mn), Nickel (Ni) und Sauerstoff (O) sind gut zu erkennen. Auf Grund des höheren Cobalt-Anteils gegenüber der NMC-Kathode sind diese Peaks ausgeprägter.

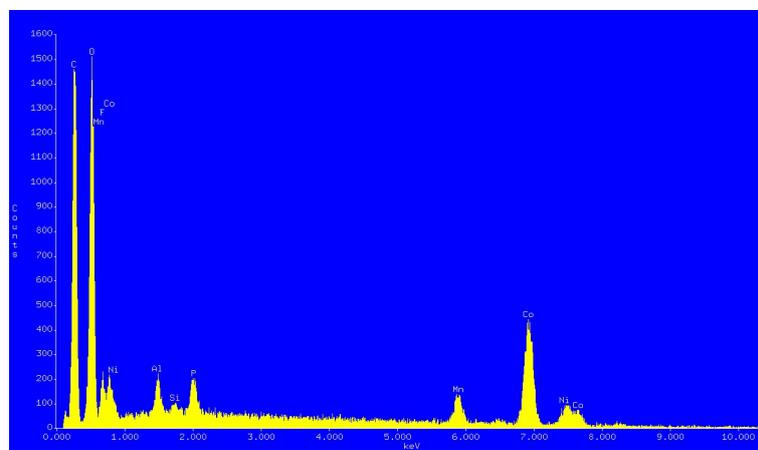


Abbildung 50: Röntgenspektrum der Stelle ex5065 in Abb. 16. LCO/NMC-Kathode. Betriebsspannung: 15 keV. Aufnahmezeit: 100 Sekunden. Auf Grund höherer Verunreinigung (C-Peak) sind die Mn-, Co-, Ni- und O-Peaks nicht sehr ausgeprägt.