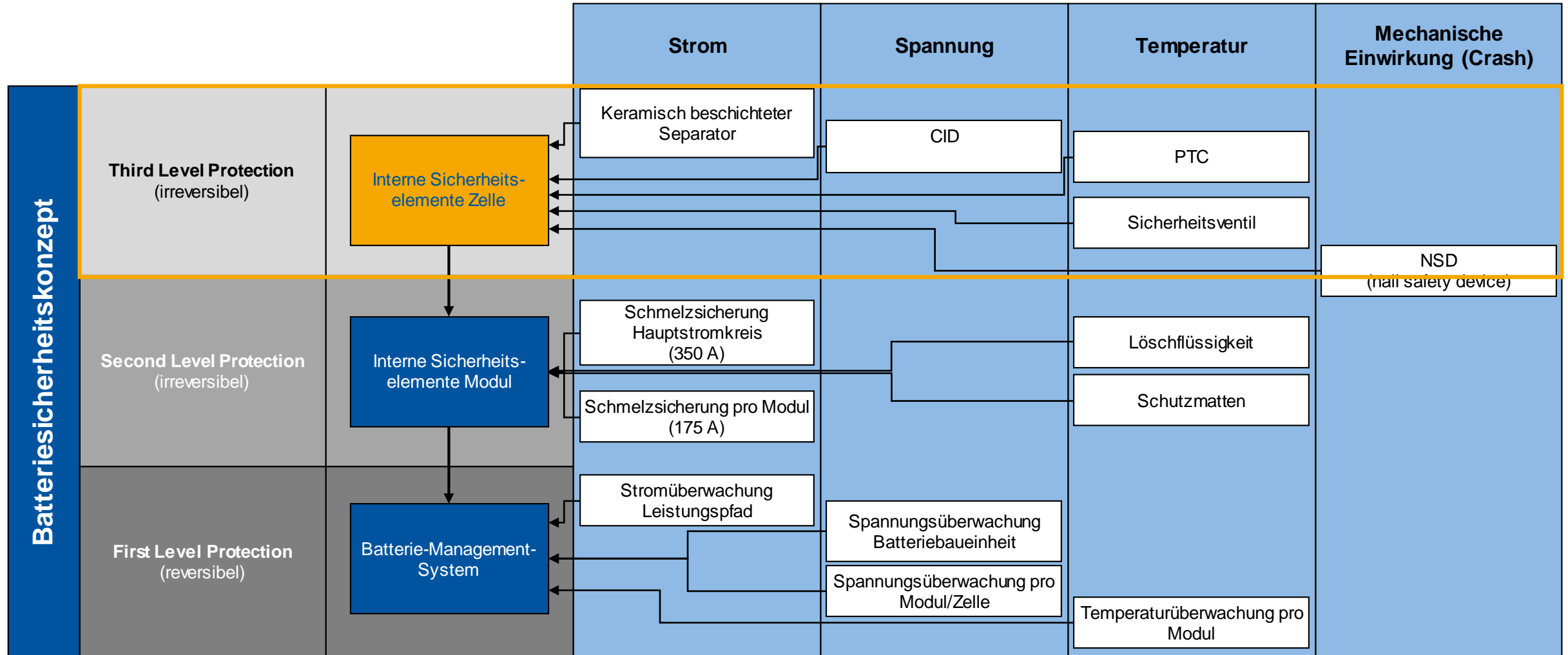


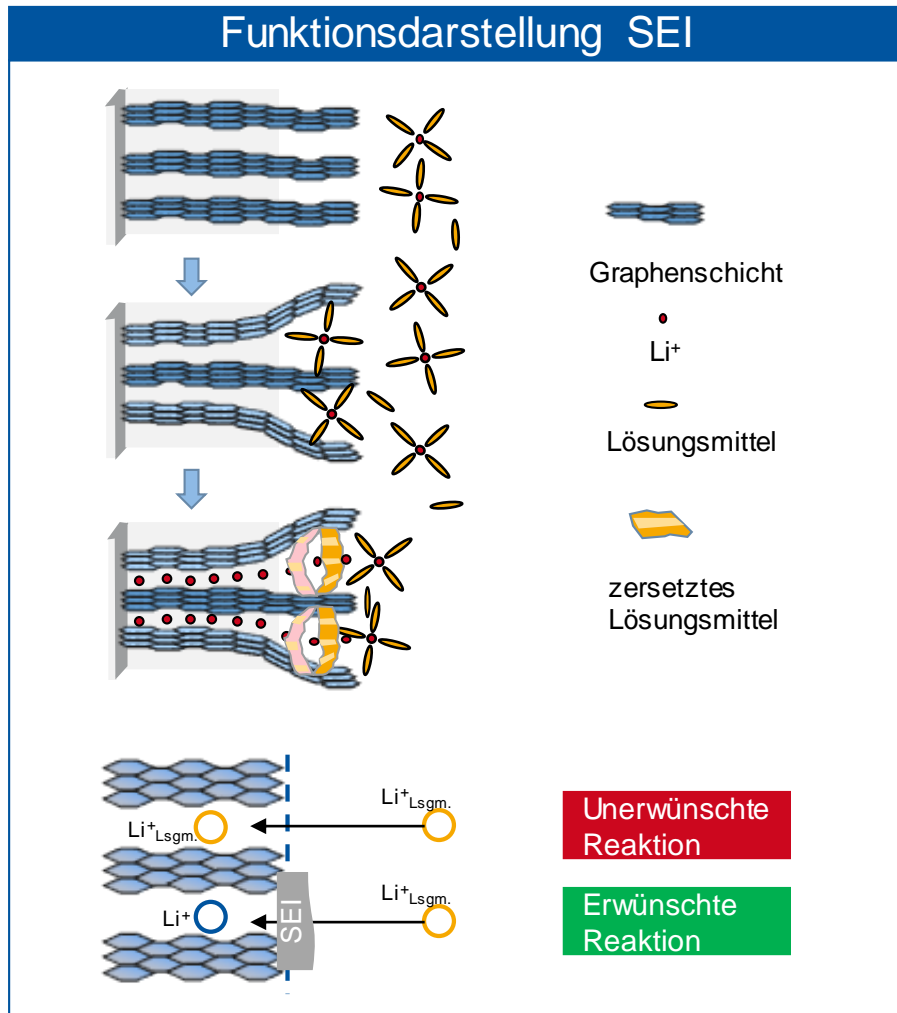
Zur Reduzierung des Gefährdungspotenzials wird für jedes Batteriesystem ein umfangreiches Sicherheitskonzept entwickelt



Quelle: i.A.a. Battery University (2016)

Interne Sicherheitselemente der Zelle

Gefährdungspotenzial und Eigensicherheit der Anode



Quelle: Abb. i.A.a. German (2014)

Sicherheit - Anode

- Bei der Formation, der sog. Erstladung der Zellen, bildet sich die **Solid Electrolyte Interphase (SEI)** aus
- Diese übernimmt eine **Schutzfunktion für den Elektrolyten und die Anode**
- Der Elektrolyt wird vor weiterer Zersetzung durch den kathodischen Strom geschützt
- Bei der Anode wird die Exfoliation durch solvatisierte Li⁺-Ionen verhindert
- Bei einem Anstieg der Zelltemperatur auf >80° C kommt es zu Reaktionen in der SEI und diese wird zerstört, wodurch die Elektrolytreduktion fortgesetzt wird
- Durch den Einsatz von Additiven im Elektrolyten und einer optimierten Formationsprozedur kann der Aufbau der SEI gefördert werden

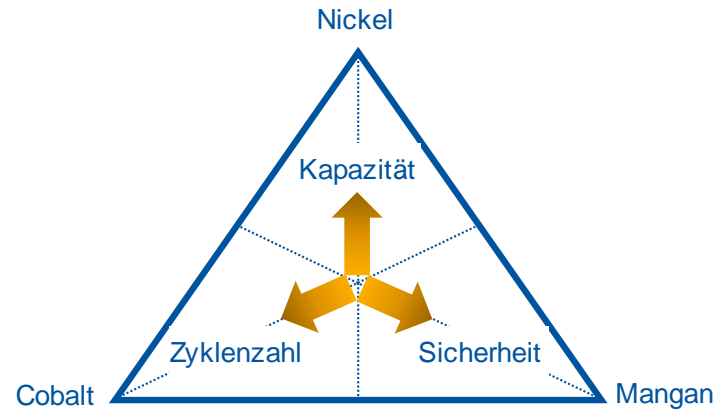
Die SEI übernimmt eine tragende Rolle bei der Zellsicherheit.

Interne Sicherheitselemente der Zelle

Gefährdungspotenzial und Eigensicherheit der Kathode



Rohstoffbasierte Sicherheit



Vergleich von Aktivmaterialien

LCO	LMO	NMC	NCA	LFP
--	++	-	-	++

Sicherheit - Kathode

- Die Instabilität der Wirtsstruktur und die Sauerstofffreigabe stellen das potenzielle Sicherheitsrisiko dar
- **Wirtsstruktur:** Durch die annähernd gleichen Radien von Lithium- und Nickel-Ionen, kommt es bei einem hohen Nickelanteil zu einer Kationenvermischung. Dabei besetzen vermehrt die Ni^{2+} -Ionen die Plätze der Li^{+} -Ionen und schränken damit die Diffusion der Lithium-Ionen ein
- **Sauerstofffreigabe:** Sauerstoffbildung ist ein entscheidender Prozess beim Thermal Runaway. Hierdurch wird die Lösbarkeit behindert
- Die bei der Zersetzung entstehenden Materialien sind gesundheitsschädlich
- Die Bildung einer CEI ist wissenschaftlich umstritten

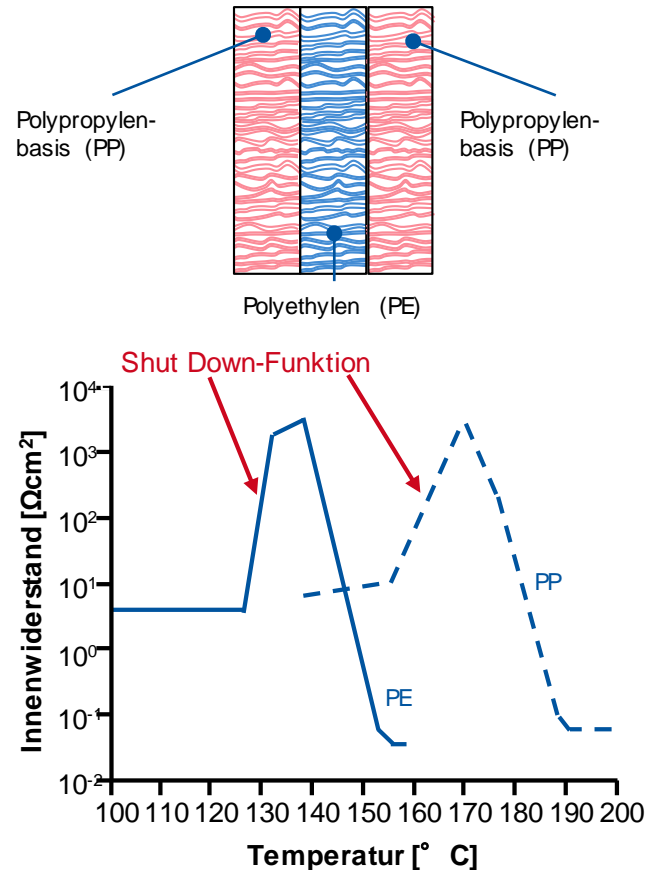
Ein zu hohes chemisches Sauerstoffpotential und ein zu hoher Nickelanteil, steigern das Sicherheitsrisiko.

Interne Sicherheitselemente der Zelle

Steigerung der Sicherheit durch den Separator



Trilayer-Separatoren



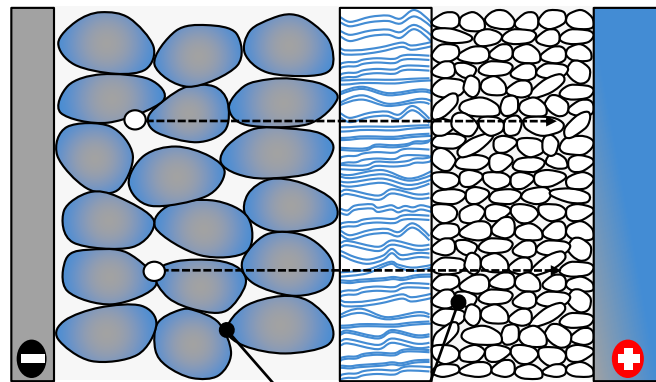
Separator

- Separatoren sorgen für die elektrische Isolierung der beiden Elektroden und sind i.d.R. Polyolefin-basiert
- In Abhängigkeit des Material-Schmelzpunktes (PE ca. 130° C, PP ca. 160° C) kann es bei einer Erhitzung der Zelle zu einem Kurzschluss kommen
- Die intrinsische Sicherheit einer Lithium-Ionen-Batterie kann durch die Verwendung von sog. **Trilayer-Separatoren** verbessert werden. Dabei wird bspw. eine Schicht PE von zwei Schichten PP flankiert
- Durch den **niedrigeren Schmelzpunkt von PE** werden bei Erhitzung der Zelle, die **Poren der PP-Schicht geschlossen** und der Ionentransport blockiert
- Weitere Ansätze sind die Verwendung keramischer Separatoren (bspw. SEPARION)

Durch die geeignete Auswahl des Separators kann die intrinsische Sicherheit der Zelle gesteigert werden.



Elektrolyt in der Zelle



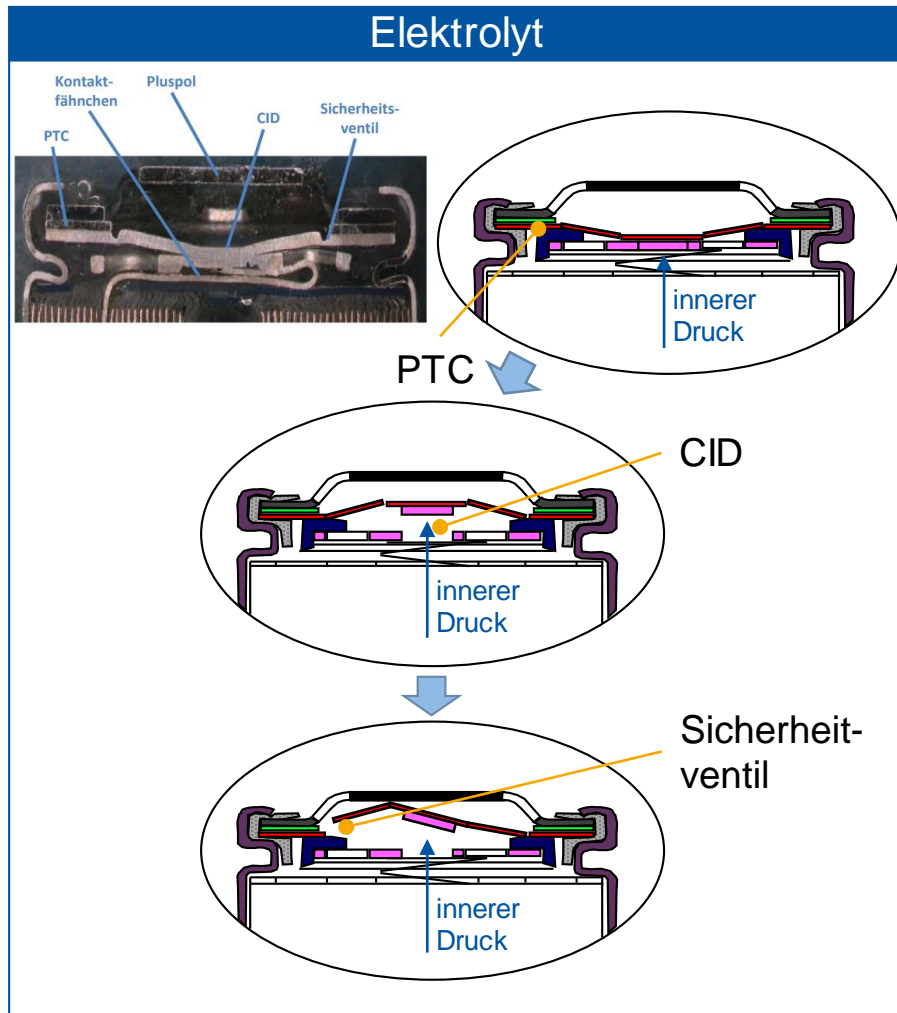
Elektrolyt (flüssig)

Elektrolyte

- Elektrolyte basieren auf Leitsalz LiPF_6 gelöst in einer Mischung organischer Carbonate (EC, DMC, DEC)
- **Thermische Zersetzungstemperatur** liegt elektrolytspezifisch bei ca. 250-300° C
- Der Wassergehalt spielt eine tragende Rolle bei der thermischen Stabilität. Geringe Mengen können die thermische Zersetzung zu niedrigeren Temperaturen verschieben. Parallel reagiert Wasser mit dem Leitsalz
- Mithilfe von **Additiven** kann bspw. **die Entflammbarkeit reduziert und die thermische Stabilität erhöht** werden

Physikalisch chemische Eigenschaften der Lösungsmittel

Substanz	Abkürzung	Siedepunkt [°C]	Flammpunkt [°C]	Zündtemperatur [°C]	Explosionsgrenze [%]
Dimethylcarbonat	DMC	90	16	465	10-25
Ethylen-carbonat	EC	250	150	465	3-16
Propylen-carbonat	PC	240	135	510	>2



Quelle: Abb. i. A. a. Bauer (2015); Foto: Batteryinternet.eu Jochen Mahliß (2016)

Potenzielle Sicherheitselemente

PTC (Positive Temperature Coefficient)

- Sollten während des Lade-/Entladevorgangs hohe Ströme oder Temperaturen erreicht werden, erhöht das PTC seinen Widerstand und reduziert damit reversibel den Stromfluss

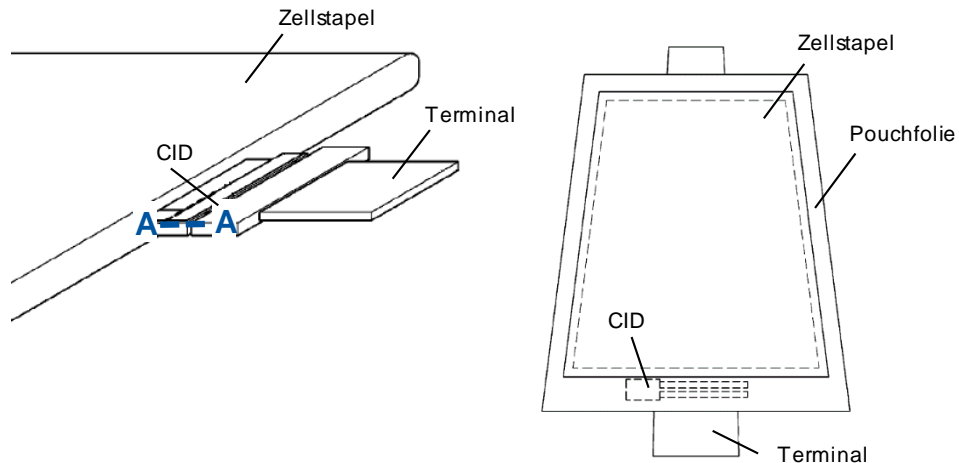
CID (Current Interrupt Device)

- Bei Überschreiten eines vorgegebenen inneren Drucks der Zelle trennt das CID die Verbindung zwischen der Kathode und der Kontaktierung
- Dadurch kommt es zur irreversiblen Trennung der Verbindung zwischen der Zelle und dem Stromkreis
- Das CID kann durch Überladung, Überhitzung, internem Kurzschluss und/ oder signifikante Zellüberentladung aktiviert werden

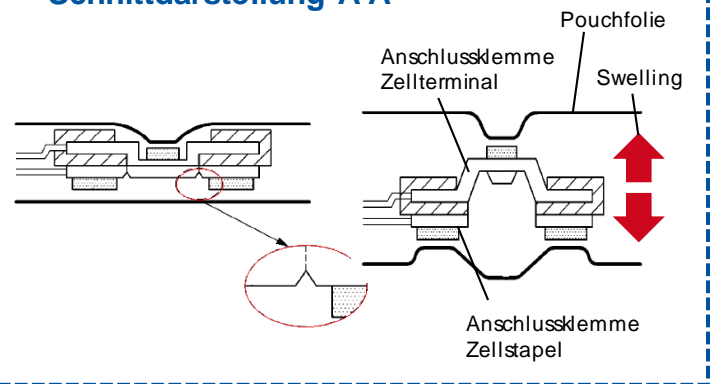
Sicherheitsventil (Degasing-Element)

- Bei sprunghaftem Anstieg des internen Drucks bricht die Sollbruchstelle (alternativ öffnet die Membran) im Zellgehäuse und das Gas kann entweichen

Ausführungen



Schnittdarstellung A-A



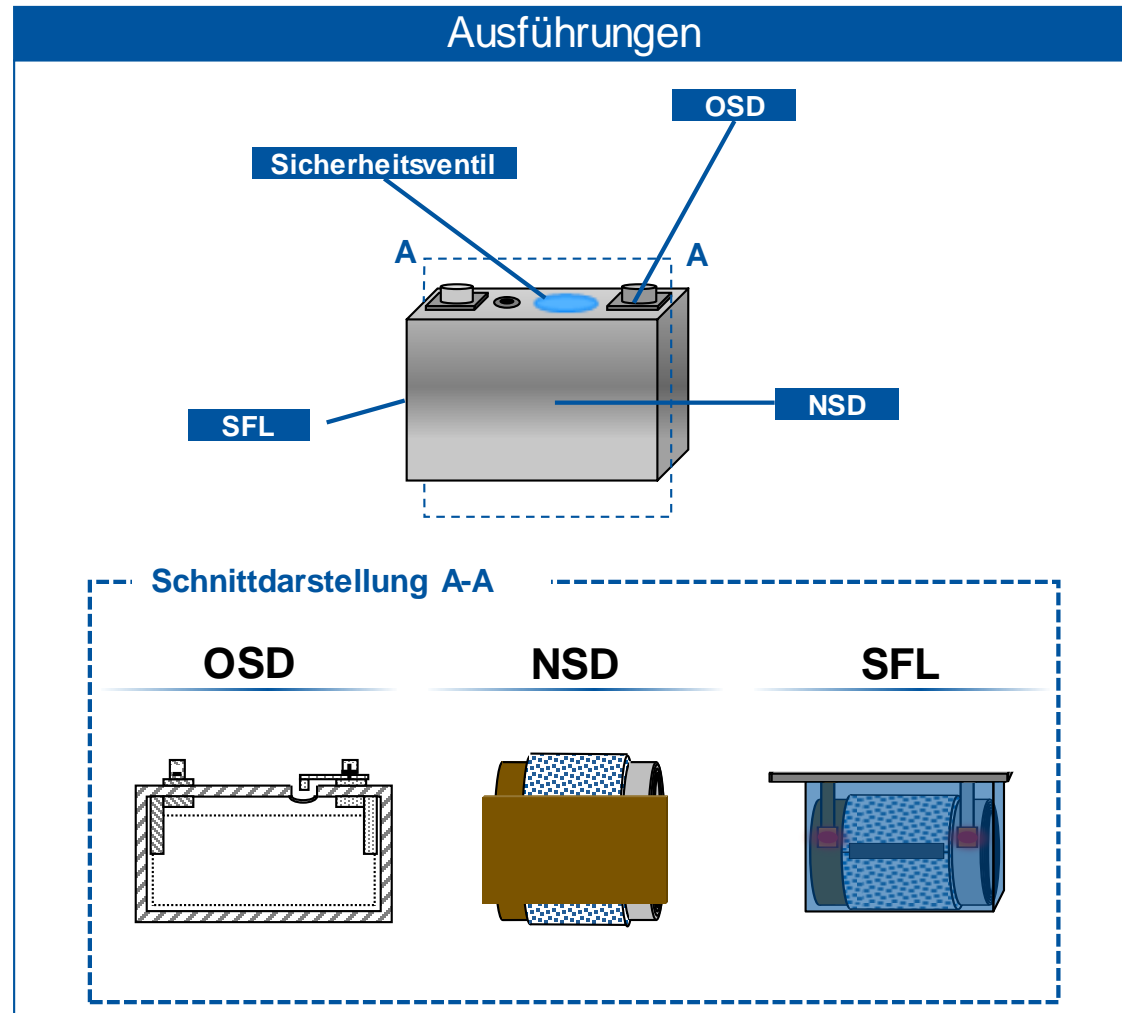
Quelle: Abb. i.A.a. Bauer (2015)

Potenzielle Sicherheitselemente

- Für Zellen mit hohen Energiedichten sind **integrierte Sicherheitselemente** in der Pouchzelle von großer Bedeutung, da das Risiko in der Zelle mit dem **Energieinhalt** steigt
- Durch Gasbildung bei Überladung oder bei abnormalen Reaktionen wird die **elektrische Verbindung** zwischen dem Zellstapel und dem Zellterminal durch die **Expansionskraft** der aufgeblähten Zelhülle unterbrochen
- Die elektrische Verbindung zwischen Zellstapel und Terminal wird durch die Ausdehnung der Pouchfolie **irreversibel** unterbrochen

Interne Sicherheitselemente der Zelle

Sicherheitselemente in der prismatischen Zelle



Quelle: Abb. i.A.a. Bauer (2015)

Potenzielle Sicherheitselemente

OSD (Overcharge Safety Device)

- Bei Überschreiten eines vorgegebenen inneren Druckes der Zelle wird der Stromfluss unterbrochen (vgl. CID). Allerdings wird die Zelle hier kurzgeschlossen bis eine Sicherung den Strom unterbricht

Sicherheitsventil (Degasing-Element)

- Bei sprunghaftem Anstieg des internen Drucks bricht die Sollbruchstelle im Zellgehäuse und das Gas kann entweichen

NSD (Nail Safety Device)

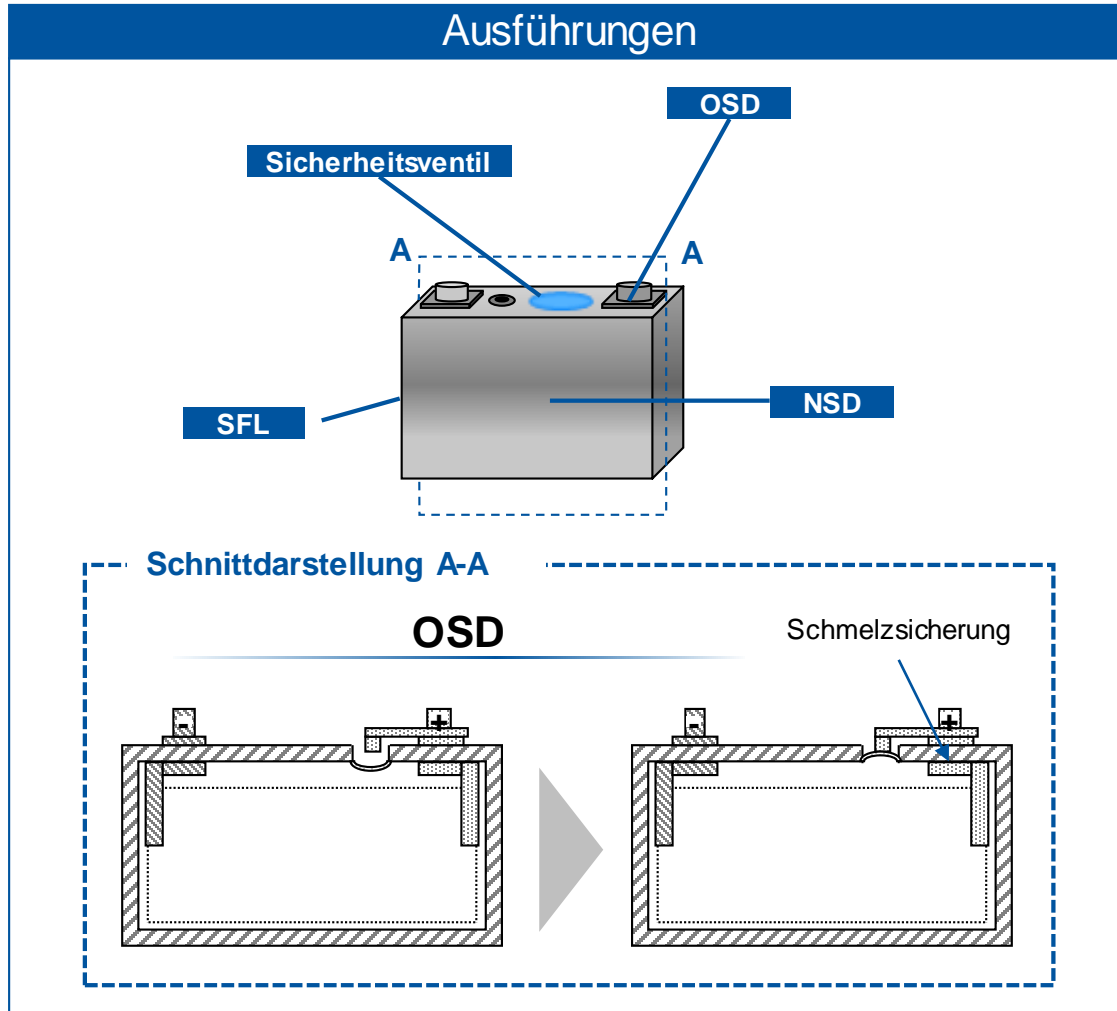
- Bei einem lokalen Kurzschluss wird die Wärme von einer Kupferplatte aufgenommen

SFL (Safety Functional Layer)

- Schützt das Elektroden-Separator-Paket und sorgt für die elektrische Isolierung gegenüber dem Gehäuse

Interne Sicherheitselemente der Zelle

Sicherheitselemente in der prismatischen Zelle



Potenzielle Sicherheitselemente

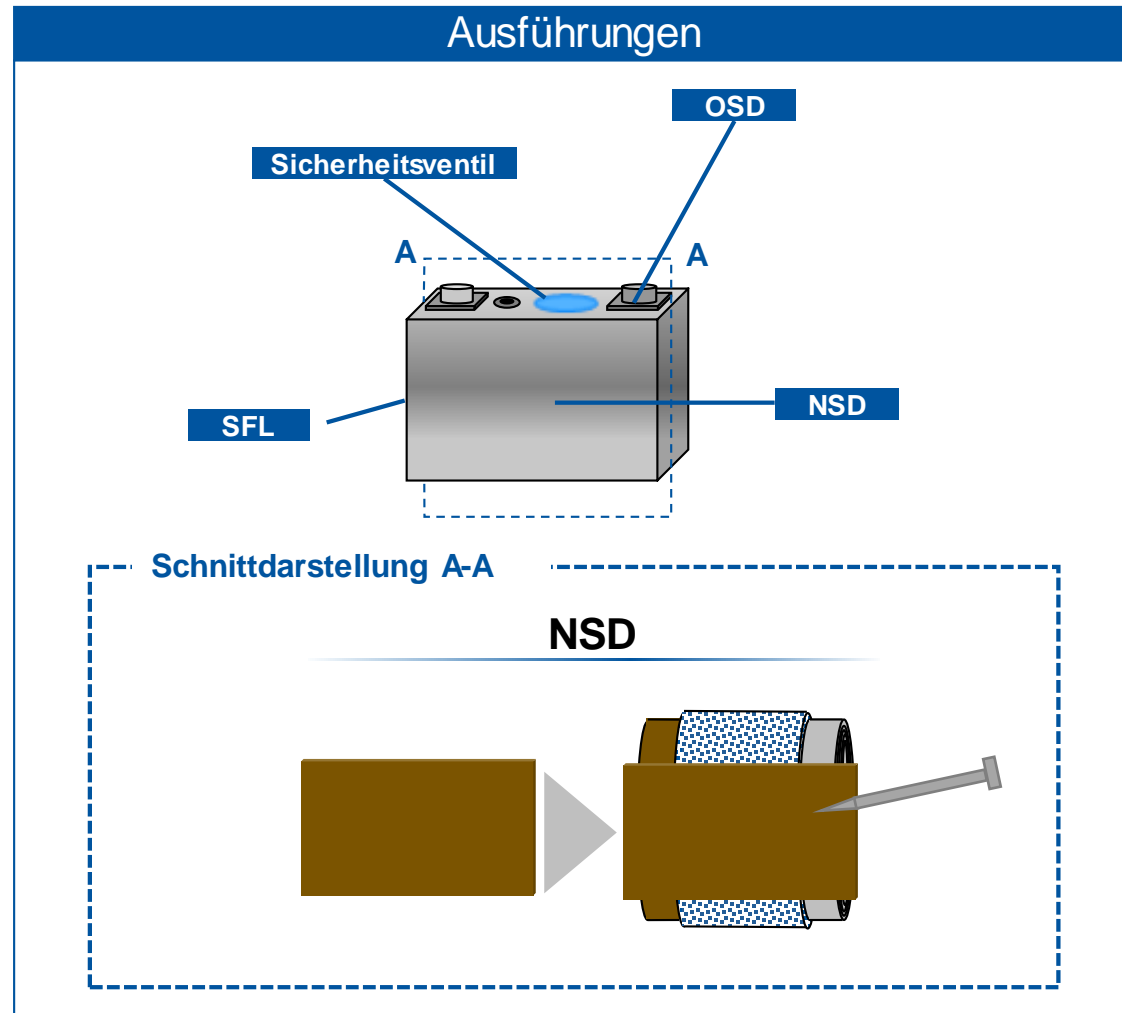
Over Charge Safety Device (OSD):

- Entsteht in der Zelle, bspw. durch ein fehlerhaftes Ladegerät eine Überladung, entsteht innerhalb des Gehäuses ein Überdruck
- Die Überladungsschutzeinrichtung wölbt sich nach außen, sodass das Plus-Terminal mit dem Gehäuse kontaktiert wird und ein Kurzschluss entsteht
- Durch den Kurzschluss schmilzt die Schmelzsicherung und die elektrische Verbindung zwischen Kathoden-Stromsammeler und Plus-Terminal wird unterbrochen
- In Abhängigkeit des Herstellers werden unterschiedliche Lösungskonzepte umgesetzt

Quelle: i.A.a. Robert Bosch GmbH (2014)

Interne Sicherheitselemente der Zelle

Sicherheitselemente in der prismatischen Zelle



Quelle: Abb. i.A.a. Bauer (2015)

Potenzielle Sicherheitselemente

Nail Safety Device (NSD):

- Bei einem Kurzschluss in einem kleinen Bereich (bspw. Nagel-Test) fließt der gesamte Strom durch diesen kleinen Kurzschluss und es können lokal kritische Temperaturen erreicht werden (bspw. PE Separator $T > 130^{\circ}\text{C}$), sodass der Separator schmilzt und der Kurzschluss sich ausweitet
- Die Kupferfolie dient dazu, die lokal entstehende Wärme aufzunehmen und auf die gesamte Zelle zu verteilen bzw. selbst aufzunehmen
- Beim Einsatz von keramischen Separatoren ist die Cu-Folie wegen der besseren thermischen und mechanischen Eigenschaften des Keramik obsolet. Die NSD Cu-Folie wird somit nur mit PE oder PP basierten Separatoren wird

Ihr Ansprechpartner am PEM der RWTH Aachen



Mario Kehrer, M.Sc.

**Group Lead Battery Engineering
PEM der RWTH Aachen**

Mobil : +49 151/ 46 17 46 09
Mail: M.Kehrer@pem.rwth-aachen.de