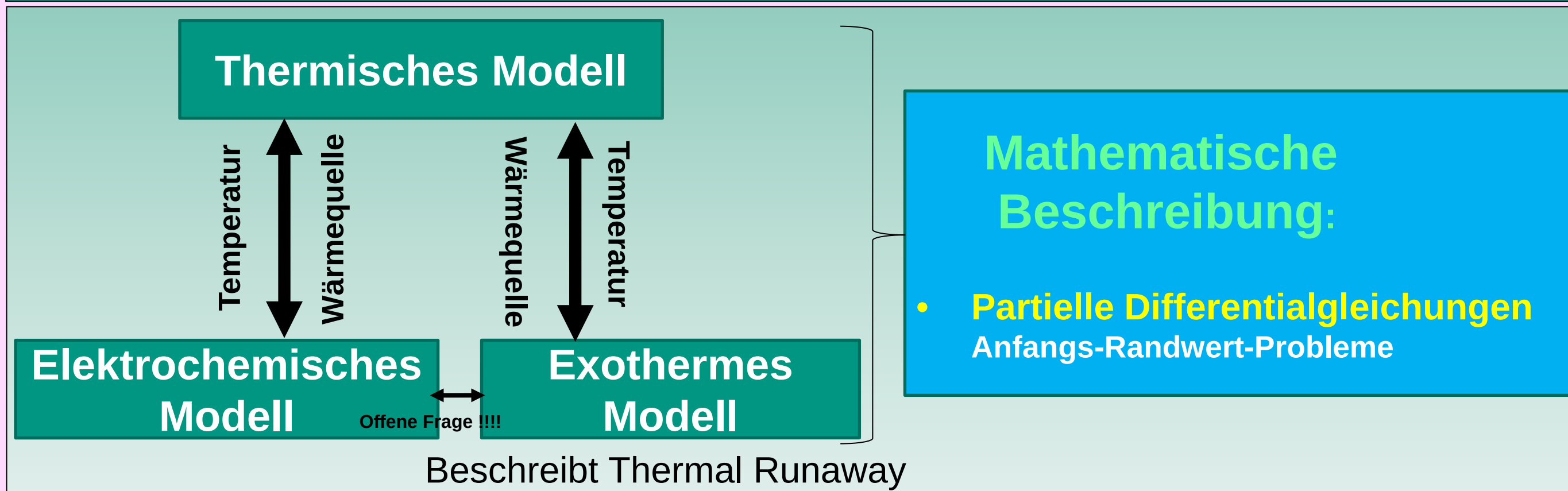


Modellierung und experimentelle Validierung des thermischen Runaways in zylindrischen Li-Ionen Batterien

Andreas Melcher, Carlos Ziebert, Boxia Lei, Wenjiao Zhao,
Jing Luo, Magnus Rohde, Hans Jürgen Seifert

Schema der thermischen Modellierung eines Thermal Runaway bei Li-Ionen Batterien



Gleichungsbasierte thermische Modellierung:

Inhomogene Wärmeleitungsgleichung:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + Q_{gen}$$

Anfangs- und Randbedingungen

$$T(\mathbf{x}, t=0) = T_0(\mathbf{x}), \forall \mathbf{x} \in \Omega$$

$$\mathbf{n} \cdot (\kappa \nabla T) = -h(T - T_{env}) - \epsilon \sigma (T^4 - T_{env}^4), \forall \mathbf{x} \in \partial\Omega$$

Konvektion Strahlung

Inhomogenität: Wärmequellen

$$Q_{gen} = Q_{electrochem} + Q_{exotherm}$$

ρ Dichte, c_p spezifische Wärmekapazität, κ Wärmeleitfähigkeit, Q_{gen} erzeugte Wärme,
 $\mathbf{n}$ Normalenvektor, h Wärmetransferkoeffizient, T_{env} Umgebungstemperatur, ϵ Emissivität der Zelloberfläche, σ Stefan-Boltzmann-Konstante ($= 5,670373 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$)

Modellierung der Wärmequellen:

Elektrochemische Wärmequelle aus Newman-, Reduced-Order- oder ECM-Modell

$$Q_{electrochem} = Q_{Joule} + Q_{rev} + Q_{irrev} + Q_{Ohm}$$

Joulesche Wärme: $Q_{Joule} = U \cdot I$ reversible Wärme: $Q_{rev} = I \cdot T \cdot \frac{\partial U_{eq}}{\partial T}$

Ohmsche Wärme: $Q_{ohm} = I^2 \cdot R_{in}$ irreversible Wärme: $Q_{irrev} = (U_{eq} - U) \cdot I$

U Zellspannung, I Strom, R_{in} Innenwiderstand der Zelle, U_{eq} Gleichgewichtsspannung der Zelle (OCV)

Exotherme Wärmequelle aus Verbrennungsmodell/Solid-Fuel-Modell

$$Q_{exotherm} = Q_{sei} + Q_{pe} + Q_{ne} + Q_{ele}$$

- $T > T_1$: Zersetzung des Solid Electrolyte Interface in einer exothermen Reaktion $\Rightarrow Q_{SEI}$
- $T > T_2$: Exotherme Reaktion zwischen den eingelagerten Lithium-Ionen in der negativen Elektrode und dem Elektrolyten $\Rightarrow$ Reduktion des Elektrolyten an der negativen Elektrode $\Rightarrow Q_{NE}$
- $T > T_3$: Exotherme Reaktion zwischen aktiven Partikeln an der positiven Elektrode und dem Elektrolyten $\Rightarrow$ Schnelle Sauerstofffreisetzung $\Rightarrow Q_{PE}$
- $T > T_4$: Exotherme Zersetzung des Elektrolyten $\Rightarrow Q_{ELE}$

Verbrennungsmodell/Solid-Fuel-Modell: Allgemeine Formulierung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (d_i \nabla c_i) - R_i, i \in \{sei, pe, ne, ele\}$$

$$R_i(T, c_i) = k_i(T) \cdot f_i(c_i)$$

$$k_i(T) = A_i \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right)$$

$$f_i(c_i) = c_i^{m_i} (1 - c_i)^{n_i} (-\ln(1 - c_i))^{p_i}$$

$$Q_i = q_i \cdot R_i$$

+ Anfangs- und Randbedingungen

Vereinfachung: Constant Fuel Modell

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$$

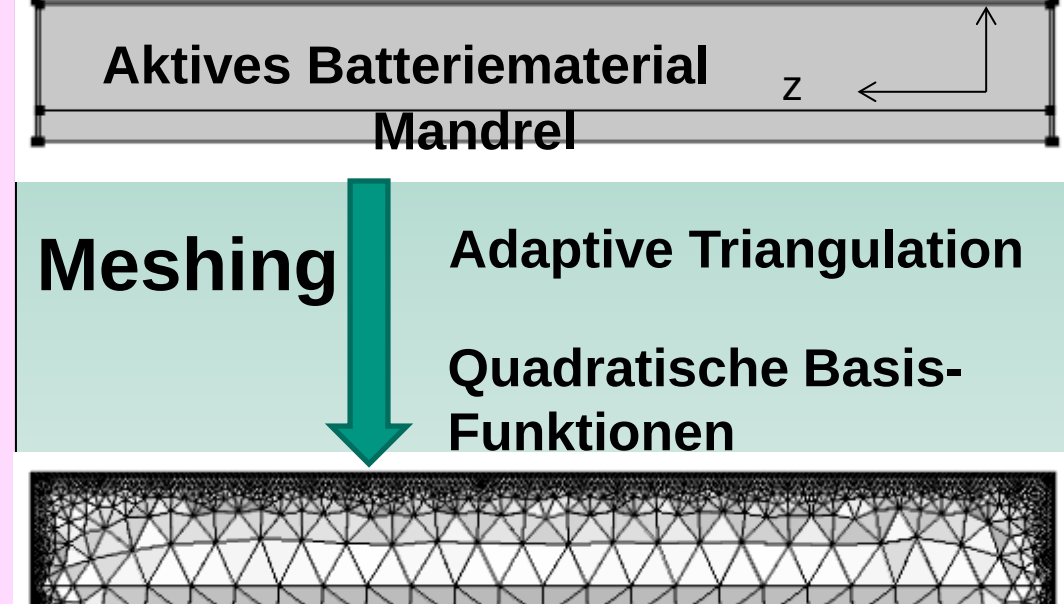
$$c_i = const = c_{i,0}$$

$$f(c_i) = const = \tilde{c}_i$$

c_i Li-Ionen-Konzentration, d_i Diffusionskoeffizient, A_i Frequenzfaktor,
 $E_{a,i}$ Aktivierungsenergie, R allgemeine Gaskonstante $= 8.314462 \text{ J/mol K}$

Simulation einer 18650 Zelle mit einer LiCoO₂ Kathode in Comsol Multiphysics:

Geometrie: Axial-symmetrisches
Pseudo 2D-Modell

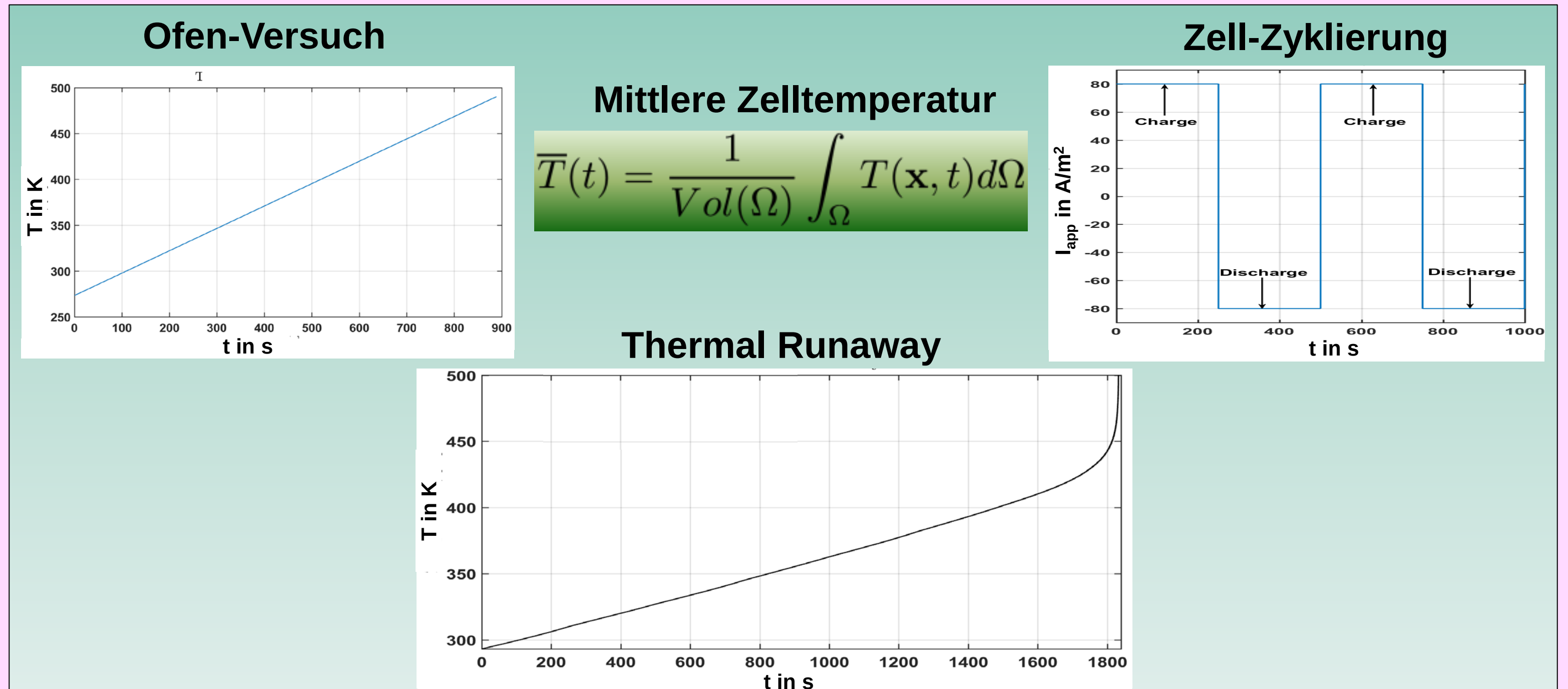


- Exothermes Modell: Constant Fuel Model
- Zeitintegration: BDF 15
- Räumliche Diskretisierung: FEM
- Ofen-Versuch
- Zell-Zyklierung

Simulationsergebnisse:

- Temperaturfeld in Zeit und Raum
- Mittlere Temperatur der Zelle
- Temperaturprofile

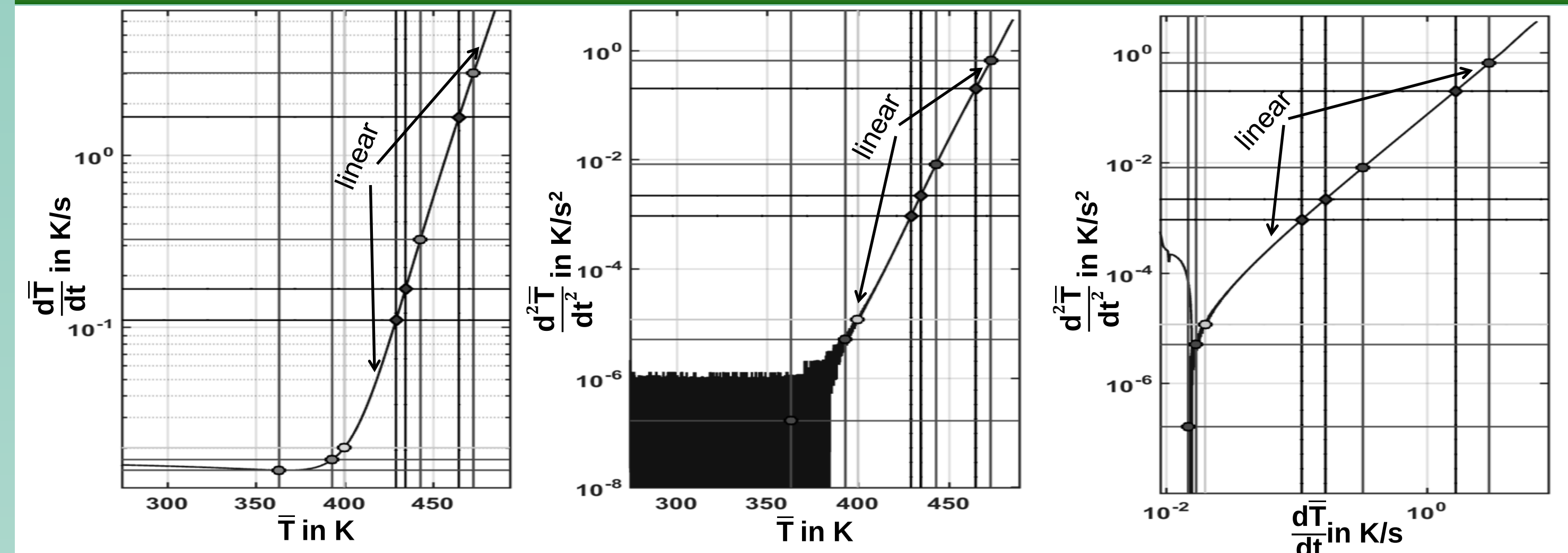
Simulationsergebnisse:



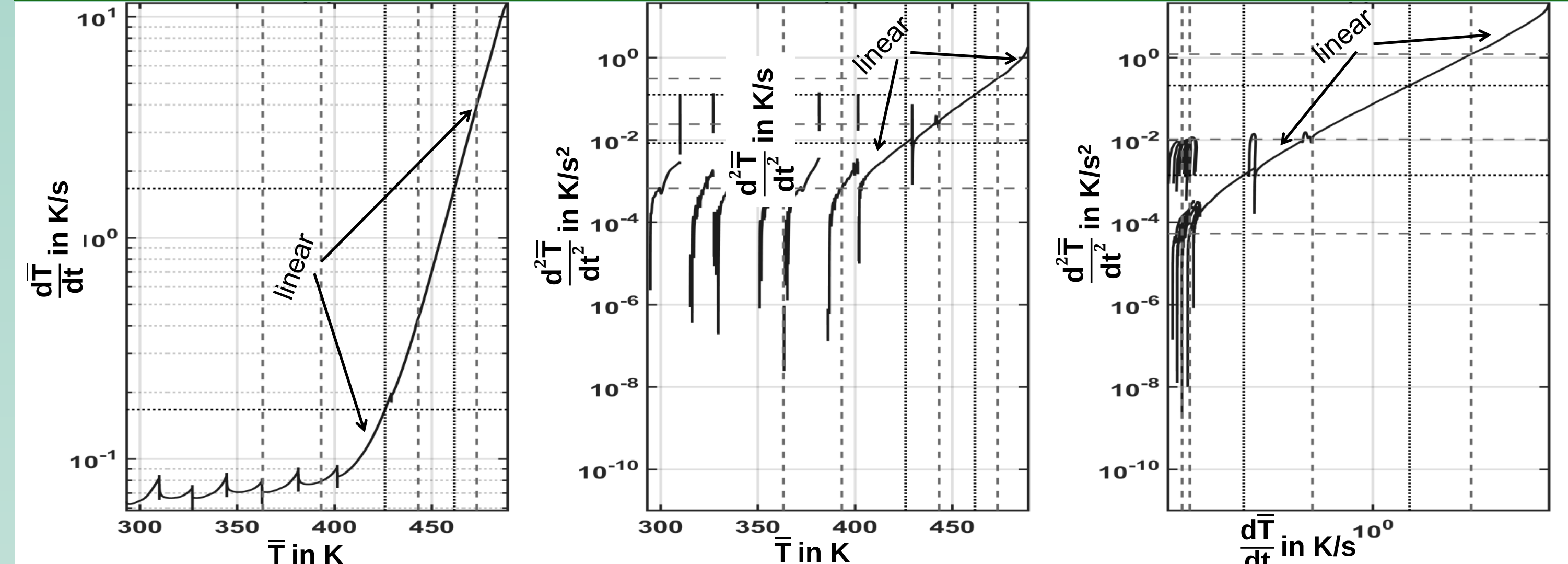
Klassifizierung des Thermal Runaway

Phasenraum $\left(\bar{T}, \frac{d\bar{T}}{dt}, \frac{d^2\bar{T}}{dt^2} \right) \in \Omega_3 \in \mathbb{R}^3$

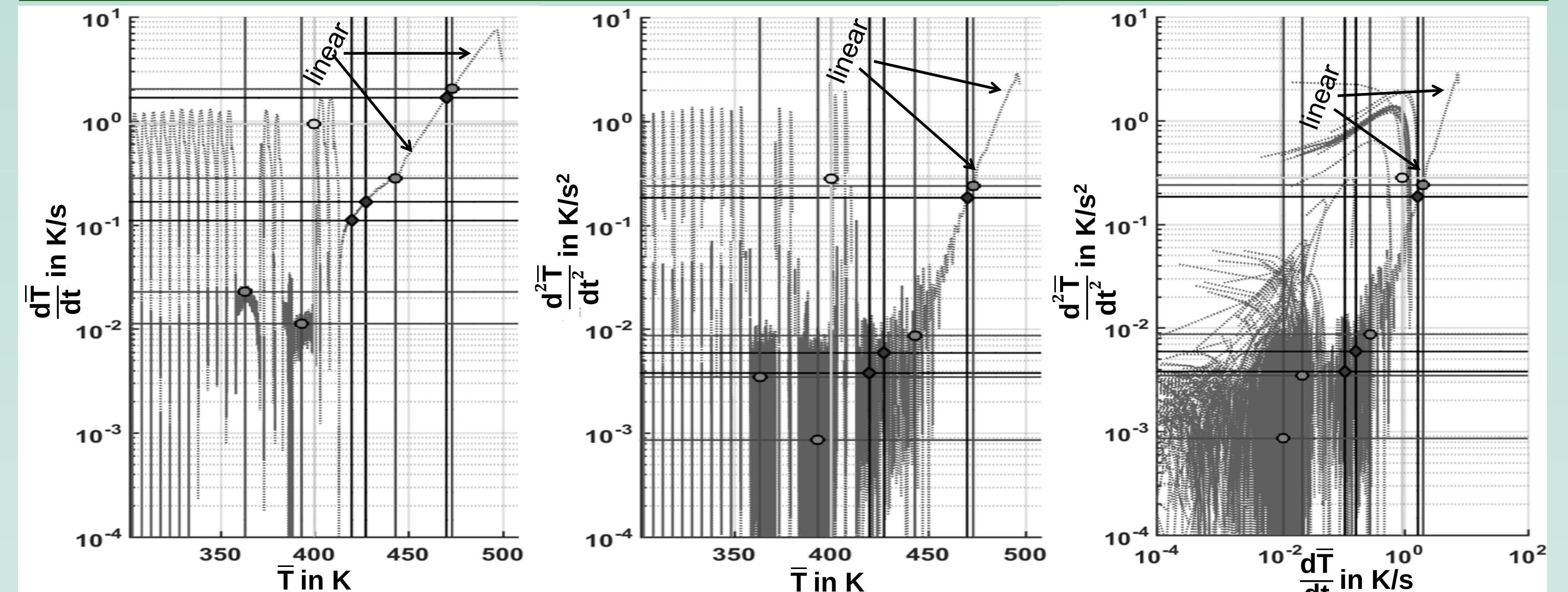
Simulation eines Ofen-Versuches



Simulation einer Zell-Zyklierung



Heat-Wait-Seek Experiment im Accelerating Rate Calorimeter (ARC)



Klassifizierung:

