

Charakterisierung des Thermal-Runaway-Verhaltens

Sicherheitstests von Natrium-Ionen-Batterien

A. Herrmann, B. Späth, S. Shu, N. Kisseler, A. Kampker

ZUSAMMENFASSUNG Das thermische Durchgehen („Thermal Runaway“) von Batterien stellt eine zentrale Sicherheitsproblematik dar, da die Zellen durch unkontrolliertes Erhitzen in Brand geraten und explodieren können. Neben konventionellen Lithium-Ionen-Batterien rücken auch Natrium-Ionen-Batterien in den Fokus der Industrie, wobei es bis dato nur wenige Analysen zu deren Sicherheitsverhalten gibt. Ziel dieser Veröffentlichung ist die Charakterisierung der Sicherheit von Natrium-Ionen-Batterien unter externer Wärmezufuhr bei einem Ladezustand von 50 %.

STICHWÖRTER

Engineering, Produktentwicklung, Sicherheit

Characterization of Thermal Runaway Behavior – Safety Testing of Sodium-Ion Batteries

ABSTRACT The thermal runaway of batteries is a key safety issue, as the cells can catch fire and explode due to uncontrolled heating. In addition to conventional lithium-ion batteries, the industry is focusing on sodium-ion batteries, the safety behavior of which has so far been the subject of only a few analyses. The aim of this publication is to characterize the safety of sodium-ion batteries under external heat supply at a 50 % state of charge.

1 Einleitung

Natrium-Ionen-Batterien (NIB) werden immer interessanter als Alternative zu Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Getrieben durch die hohen Preise von Lithiumcarbonat im Jahr 2022, wurden NIB als kostengünstige, wenn auch leistungsschwächere Alternative zu LIB bei vielen Anwendungen gehandelt. Seitdem ist der Lithium-Preis um 87,5 % gesunken, wodurch der Kostenvorteil zunächst minimiert und das potenzielle Einsatzgebiet kleiner wurde [1]. In den potenziellen Einsatzgebieten können NIB aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften eine Alternative zu LIB sein. So kommt bei der Anwendung in stationären Speichern die geringere Energiedichte nicht so stark zum Tragen, während die Vorteile in Form von höherer Temperaturfestigkeit, hohen C-Raten und einem erhöhten Sicherheitsniveau zur Geltung kommen. Die C-Rate ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von Strom zu Zellkapazität beschreibt [2]. Vor allem bei stationären Speichern in Privathaushalten, sogenannten Heimspeichern, ist die Sicherheit des Systems von höchster Bedeutung. Entstehende Personenschäden hätten weitreichende Folgen und sind unter allen Umständen zu vermeiden. Um dies zu gewährleisten, muss die Sicherheit der NIB gründlich untersucht und charakterisiert werden. [3]

Für die Sicherheit von Batteriezellen ist der Thermal Runaway (TR) von größter Bedeutung. Dieses Phänomen beschreibt die eigenständige Erhitzung einer Batteriezelle, die zunächst eine erhöhte Gasentwicklung nach sich zieht und schließlich in der explosionsartigen Freisetzung von Energie, zumeist in Form von Flammen, gipfelt. Während dieses thermischen Durchgehens

entstehen hohe Temperaturen und es werden Gase sowie Partikel freigesetzt, die für Mensch und Umwelt potenziell schädlich sind. Zudem können die hohen Temperaturen zu einer Kettenreaktion von TR in einem Batteriesystem und damit zur „Propagation“ führen. [4]

2 Grundlagen von Natrium-Ionen-Batterien

Wie bei konventionellen LIB gibt es auch bei NIB unterschiedliche Materialien für die Kathode, die Anode und den Elektrolyten. Bei der Kathode kommen vor allem geschichtete Übergangsmetallocide, polyanionische Verbindungen und Preußischblau-Analogen (PBA) zum Einsatz. Der Vorteil der Übergangsmetallocide liegt in hohen Kapazitäten, sie neigen jedoch zur Sauerstofffreisetzung bei hohen Potenzialen [5]. Polyanionische Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität [6] und PBA durch eine hohe Zyklenstabilität sowie eine günstige Herstellung aus [7].

Aufseiten der Anode ist das konventionelle Material von bisherigen LIB, das Grafit, aufgrund des größeren Ionenradius von Na^+ eher ungeeignet [8]. Stattdessen kommt meist Hartkohlenstoff (HC) zum Einsatz, der durch Pyrolyse beispielsweise aus Biomasse hergestellt werden kann [5, 9]. Beim Elektrolyten werden hauptsächlich organische Flüssigelektrolyte genutzt – häufig auf Karbonat- oder Etherbasis. Letztgenannte fördern eine stabile Solid Electrolyte Interface (SEI)-Bildung auf HC-Anoden [7]. Auch ionische oder polymere Elektrolyte sind denkbar, befinden sich jedoch noch in der Entwicklung [8].

3 Grundlagen des TR-Verhaltens von Natrium-Ionen-Batterien

Die Ursachen des Thermal Runaway sind vielfältig. Dazu gehören Kurzschlüsse, elektrische Überladung und mechanische Beschädigung. Jede Ursache führt zu unterschiedlichem TR-Verhalten. Um Sicherheitstests effektiv vornehmen zu können, ist ein tiefgehendes Verständnis des TR-Prozesses unerlässlich. Ein typischer TR-Prozess umfasst mehrere aufeinanderfolgende thermische Reaktionen, die den Elektrolyten, die Anode, die Kathode und die Separatoren der NIB betreffen.

Der Prozess lässt sich in drei Phasen gliedern [10, 11]: Die erste Phase wird als Vorphase (Pre-stage) bezeichnet. Zu dieser Zeit überhitzen externe oder interne Ursachen die Batterie. Zu den äußeren Ursachen zählen hauptsächlich zu hohe Umgebungstemperaturen oder Überladung. Interne Ursachen hängen hingegen vor allem mit den Batteriematerialien zusammen, etwa durch die Bildung von Natrium-Dendriten, das strukturelle Versagen des Kathodenmaterials oder die Korrosion der Stromableiter. Zusätzlich tragen Reaktionen an den Grenzflächen zwischen Elektrolyten und Elektroden zur Überhitzung bei.

Die zweite Phase ist die Wärmeakkumulationsphase (Heat accumulation stage). Zu dieser Zeit steigt die Zelltemperatur aufgrund exothermer chemischer Kettenreaktionen rasch an. Zuerst beginnt die SEI-Schicht zu zerfallen. Insbesondere anorganische Bestandteile, beispielsweise ROCO_2Na (R steht für Alkylgruppen), reagieren empfindlich auf Temperaturerhöhungen und lassen bei ihrer Zersetzung gasförmige Stoffe frei, was die Zelltemperatur zusätzlich erhöht. [12] Daraufhin kommt es zu direkten Reaktionen zwischen der Anode und dem Elektrolyten, da die Anodenoberfläche nach dem Zerfall der SEI freigelegt wird. Ein Beispiel ist die heftige Reaktion zwischen einer Natriumanode und Propylencarbonat (PC, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$), wobei große Mengen an Wärme und brennbarer Gase entstehen. [3] Anschließend beginnt bei weiterem Temperaturanstieg auch die Kathode (Na_xMO_2), thermisch instabil zu werden, und sie zersetzt sich. Diese Reaktion setzt ein erhebliches Maß an Wärme sowie Sauerstoff frei, der den Druck im Inneren der Batterie weiter erhöht und zusätzlich mit der Anode und dem Elektrolyten reagiert, was den Temperaturanstieg zunehmend verstärkt. [13]

Die dritte Phase besteht im thermischen Durchgehen (Thermal abuse stage). Wenn sich ausreichend Wärme und Sauerstoff in der Batterie angesammelt haben, tritt schließlich der eigentliche TR ein. Dies geschieht, sobald die Temperaturanstiegsrate von mehr als $10^\circ\text{C}/\text{min}$ erreicht wird [14]. Am Ende dieses Prozesses wird die Struktur der Natrium-Ionen-Batterie schwer beschädigt, was letztlich zu ihrem vollständigen Versagen führt.

Mehrere Studien haben das thermische Verhalten von NIB mit einem Accelerating Rate Calorimeter (ARC) untersucht. *Mei et al.* [15] verglichen prismatische NIB-Zellen mit Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) und Nickel-Cobalt-Mangan (NCM) in der Zusammensetzung NCM523 anhand charakteristischer Parameter wie Selbsterwärmung, Entgasen und thermischem Durchgehen. Die NIB zeigte eine ähnliche Stabilität wie LFP und eine verlängerte Zeitspanne für Frühwarnmaßnahmen. *Zakharchenko et al.* [16] analysierten Pouchzellen mit polyanionischer Kathode. Die Ergebnisse zeigten eine geringere Reaktionsintensität und bestätigten, dass das thermische Durchgehen überwiegend durch die Zersetzung der Anode und des Separators ausgelöst wird. *Yue et al.* [17] untersuchten zylindrische Zellen und bewerteten

das Gefährdungspotenzial. Die NIB lag in ihrem Risiko zwischen LFP und NCM, profitierte jedoch deutlich von verbesserter Wärmeabfuhr. *Robinson et al.* [18] kombinierten ARC mit mikroskopischer Analyse und untersuchten das Verhalten von NIB beim thermischen Durchgehen. Dabei stellten sie fest, dass NIB zwar einem ähnlichen TR-Mechanismus wie LIB folgen, jedoch langsamer reagieren und stärkere strukturelle Deformationen aufweisen.

4 Ansatz zur Charakterisierung des TR-Verhaltens bei Na-Ionen-Batterien

Allgemein gibt es zahlreiche Möglichkeiten, das Thermal-Runaway-Verhalten von Natrium-Ionen-Batterien zu charakterisieren, beginnend mit der Art und Weise der Initiierung über die äußeren Rahmenbedingungen bis hin zur Art der aufgezeichneten Messdaten. Wie bereits gesehen, gibt es verschiedene Arten, ein thermisches Durchgehen der Zellen herbeizuführen: So kann ein Überladen, eine Überhitzung oder auch eine Nagelpenetration den gewünschten Effekt hervorrufen.

Eine Alternative zur externen Wärmezufuhr stellt die Heat-Wait-Seek-Methode dar, die von *Mei et al.* [15] und *Yue et al.* [17] genutzt wurde. Dabei wird in einem Kalorimeter sukzessive die Umgebungstemperatur erhöht und nach jeder Erhöhung gewartet, ob die Batteriezelle sich selbst erhitzt. Ist dieser Fall gegeben, wird die Temperatur nicht weiter erhöht.

Im Vergleich ist die Belastung für die Batteriezellen bei der externen Wärmezufuhr höher als bei der Heat-Wait-Seek-Methode, da stetig externe Wärme zugeführt wird, obwohl die Batteriezelle bereits selbst Wärme erzeugt. Außerdem stellt die externe Wärmezufuhr die Belastung während eines TR für eine Batteriezelle in einem Modul realitätsgetreuer dar. Falls eine benachbarte Batteriezelle bereits brennt, sind die anderen Batteriezellen stetiger Wärmezufuhr ausgesetzt. Aus diesen beiden Gründen wird die externe Wärmezufuhr als Trigger genutzt.

Im Folgenden wird die Methodik der Charakterisierung mit Hilfe eines thermischen Teststands einer Einzelzelle dargestellt. Im Rahmen der Untersuchung werden fünf Rundzellen des Formats 18650 genutzt. Die eingesetzten Zellen besitzen eine Nennspannung von 3 V, eine Kapazität von 1500 mAh, ein zylindrisches Format und ein Gewicht von 39 g. Die allgemeine Methodik lässt sich, wie in **Bild 1** zusammengefasst, in die fünf Schritte „Eingangskontrolle“, „Zyklisierung“, „Testvorbereitung“, „Testdurchführung“ und „Testauswertung“ unterteilen.

1. Eingangskontrolle: Zunächst werden die Batteriezellen auf Transportschäden und Unversehrtheit untersucht. Dazu werden nach einer ersten visuellen Inspektion die wichtigsten Zellparameter gemessen und validiert beziehungsweise dokumentiert. Darunter fallen neben den Datenblattinformationen unter anderem die Zellspannung oder auch die geometrischen Abmessungen zum Abgleich mit dem Datenblatt.
2. Zyklisierung: Um ein chemisches Einpendeln der Zellen zu ermöglichen und die Funktionalität vergleichbar zum Anwendungsfall zu gewährleisten, werden die Zellen zunächst mehrere Male nach einem definierten Protokoll zyklisiert. Dazu werden die Zellen mit jeweils 1 C für 20 Zyklen geladen und anschließend wieder entladen. Zwischen den Lade- und Entladezyklen wird jeweils eine Minute pausiert.
3. Testvorbereitung: Die zyklisierten Zellen werden nun auf die eigentliche Testung vorbereitet. Dazu wird zunächst der SOC

Methodische Umsetzung der „Thermal Runaway“-Charakterisierung



Bild 1. Methodische Umsetzung. Grafik: PEM der RWTH Aachen

(State of Charge) festgelegt. Im vorliegenden Fall werden die Zellen bei einem SOC von 50 % getestet, wofür die Zellen mit 0,5 C auf das entsprechende Spannungsniveau entladen werden. Im Anschluss werden die Zellen auf die definierte Starttemperatur von 20 °C vorkonditioniert, um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Heizmatte wird so angebracht, dass die Batteriezelle bis auf einen Spalt von 8 mm umschlossen wird. Schließlich werden die Temperatursensoren vom Typ K T_{center} in der seitlich auf halber Höhe der Zelle, T_{top} seitlich auf Höhe des Terminals und T_{air} 10 mm überhalb der Zelle positioniert (Bild 2).

4. Testung: Die eigentliche Testung fand im „Battery Testing Center“ des Lehrstuhls „Production Engineering of E-Mobility Components“ (PEM) der RWTH Aachen statt. Die dortige Infrastruktur ermöglicht das Testen von Batteriezellen und Modulen in Testkammern, die speziell für Sicherheitstests und mögliche TR ausgelegt sind. Dazu wurden die Zellen jeweils in den Kammern positioniert und mit der Temperaturauswertung sowie der Stromversorgung der Heizmatten verbunden. Nach Testbeginn wurde die Temperatur der drei Sensoren kontinuierlich mit fünf Hertz geloggt und die Heizleistung auf 50 W eingestellt. Durch die Wärmezufuhr wurde die Zelle stetig erwärmt. Grundsätzlich existieren zwei relevante Temperaturpunkte während des Versuchs. Das erste thermische Ereignis ist das Venting der Zelle, bei dem die ersten Gase das Zellgehäuse verlassen. Nach dem weiteren Erwärmen der Zelle findet im Zuge des zweiten thermischen Ereignisses der TR mit dem thermischen Durchgehen der Zelle statt. Das Abbruchkriterium der Wärmezufuhr ist der TR der Zelle.
5. Testauswertung: Für die Testauswertung wurden die aufgezeichneten Temperaturdaten zur Charakterisierung des TR-Verhaltens genutzt. Wie bereits beschrieben, werden die

Testaufbau

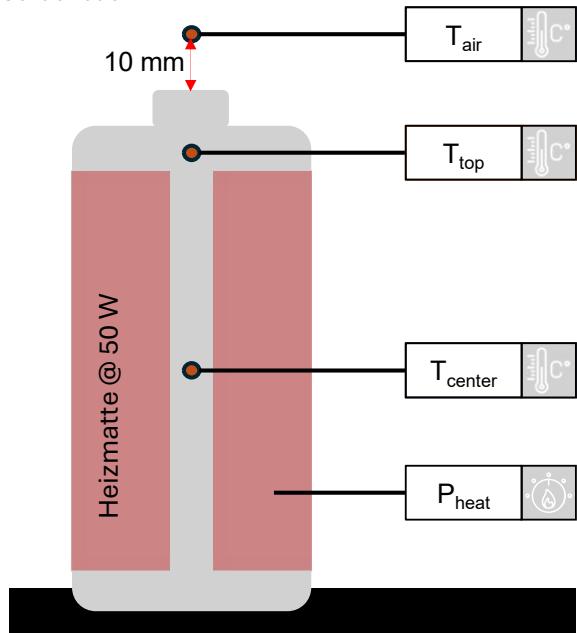


Bild 2. Sensorpositionierung an der Zelle. Grafik: PEM der RWTH Aachen

spezifischen Auslösetemperaturen der thermischen Ereignisse abgeleitet. Für die Auswertung wurden folgende Parameter genutzt: die Starttemperatur des Ventings ($T_{onset,Venting}$), die Starttemperatur des TR ($T_{onset,TR}$) und die Maximaltemperatur der Zelle während des Versuchs (T_{max}).

5 Ergebnisse und Ableitung des Sicherheitsverhaltens

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Versuchs dargestellt und die Temperaturen der Zellen ausgewertet. Dabei ist zu beachten, dass bei manchen Zellen eine Ruptur des Zellgehäuses auftrat. Dadurch sind diese nicht durch das dafür vorgesehene Vent ausgegast, sondern unkontrolliert zur Seite.

Während des Heizvorgangs stieg die Temperatur konstant an. Dabei nahm T_{center} stärker zu als T_{top} . Der Grund ist die Position des mittleren Temperatursensors. Da er näher an der Heizmatte anlag, war die externe Wärmezufuhr an dieser Stelle am höchsten. Die Temperaturkurve von T_{air} stieg langsamer an. Zudem ließen sich leichte Schwankungen beim Temperaturanstieg der Luft feststellen. Diese Schwankungen sind Folge der Positionierung des Sensors, da die aufsteigende, erhitzte Luft nicht die ganze Zeit auf die gleiche Weise am Sensor vorbeiströmte. Der konstante Temperaturanstieg wurde nach 676 s unterbrochen (siehe Punkt 1 in Bild 3).

Zu diesem Zeitpunkt öffnete das Vent der Batteriezelle und es entwichen Gase. Zusätzlich zum Gas wurden auch Teile der Isolation der Jelly Roll ausgestoßen. Das Venting ist sehr prägnant in allen drei Messkurven zu erkennen. T_{center} und T_{top} sanken schlagartig ab, trotz konstanter Heizrate. In diesem Fall entwich durch das Venting so viel Energie in Form von Gas, dass die Temperatur in der gesamten Batterie sank. Die Temperatur von T_{top} nahm

Temperatur einer Zelle ohne Ruptur

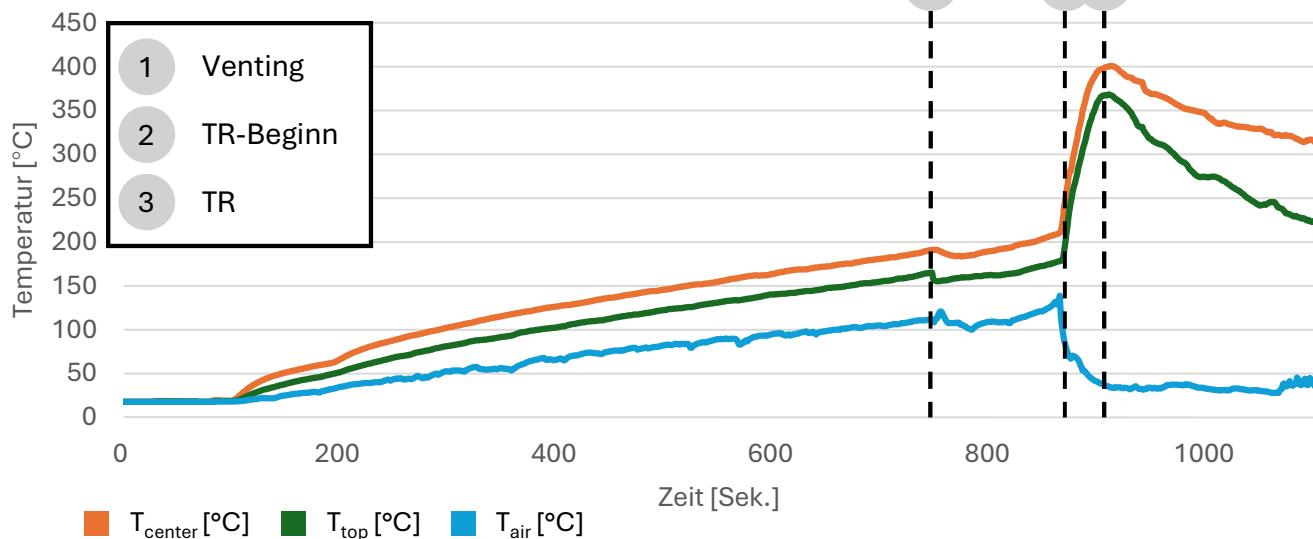


Bild 3. Exemplarische Temperaturdaten des Versuchs. Grafik: PEM der RWTH Aachen

stärker ab als T_{center} , da die Messung direkt am Vent erfolgte und dort die Energie durch das Venting unmittelbar freigesetzt wurde. Dagegen konnte das Gas und somit die Energie aus der Mitte der Batteriezelle aufgrund der Jelly Roll nicht so schnell entweichen, was zu einem verlangsamen Abfall von T_{center} führte. Die Temperatur von T_{air} stieg dagegen während des Ventings an. Das entweichende Gas wies eine erhöhte Temperatur auf und führte somit zum kurzzeitigen Anstieg der Temperatur.

Im Anschluss an das Venting strömte weiterhin Gas aus der Batteriezelle, das als weißer Rauch erkennbar war. Gleichzeitig stiegen die Temperaturkurven von T_{center} und T_{top} wieder an. Zu diesem Zeitpunkt war die eingebrachte Wärmeenergie durch das Heizelement größer als die freigesetzte Energie durch das ausströmende Gas. T_{air} sank unmittelbar nach dem Venting wieder, allerdings auf ein Niveau, das leicht unter dem lag, das vor dem Venting existierte. Eine mögliche Erklärung ist, dass während des Ventings die freigesetzte Energie den Großteil der Wärme abgeführt hat und die gesunkene Temperatur der Batterie während des Ventings nicht über genügend Energie verfügte, um das freigesetzte Gas wieder auf das Ausgangsniveau aufzuheizen. Nach kurzer Zeit stieg aber auch diese Temperatur wieder an. Hervorzuheben ist, dass alle drei Temperaturkurven nach dem Venting einen steileren Anstieg verzeichneten als vor dem Venting. Dieser Zeitpunkt liegt in der Phase des TR, bei dem die Zellchemie zu reagieren beginnt und eigene Wärme produziert.

157 s nach dem Venting kam es zum TR-Event. Dieser äußerte sich durch eine Explosion ohne Flammen, bei der das Vent sowie Teile der Jelly Roll mitausgestoßen wurden. Die verbleibenden Reste der Jelly Roll in der Batteriezelle glühten für einen kurzen Augenblick. Die Temperaturkurven von T_{top} und T_{center} stiegen zu diesem Zeitpunkt schlagartig an. T_{air} nahm bis zum Zeitpunkt des TR zwar ebenfalls zu, wich zum Zeitpunkt des TR im Verhalten aber eindeutig von den anderen beiden Messpunkten ab. T_{top} hatte beim TR eine Onset-Temperatur von 179,5 °C und erreichte in der Spitzte 367,1 °C. Anschließend sank die Temperatur trotz anfänglich aufrechterhaltener Heizleistung kontinuierlich ab. T_{center} erreichte eine Maximaltemperatur von 400,8 °C, wobei die

Onset-Temperatur bei 212,2 °C lag. Auch in diesem Fall wurde anfangs die Heizleistung aufrechterhalten, dennoch sank die Temperatur kontinuierlich. Hier machte sich die größere Entfernung des Sensors T_{top} zum Heizelement bemerkbar, da die Temperatur nach dem TR schneller sank, als die Temperatur von T_{center} .

T_{air} ließ zwar ebenso auf den TR schließen, allerdings auf eine andere Weise als die beiden Messreihen an der Batteriezelle. Waren die Messreihen der Batteriezelle von einem klaren Zeitpunkt gekennzeichnet, zu dem die Temperatur schlagartig stieg, fehlte ein solcher bei T_{air} . Stattdessen stieg T_{air} kontinuierlich und schneller als vor dem Venting, um dann beim TR abrupt einzubrechen. Dieses Verhalten wurde durch die Explosion herbeigeführt und hing zudem mit der Positionierung des Sensors zusammen. Im Moment der Explosion strömte das heiße Gas an dem Sensor vorbei. Durch den starken Impuls des Gases wurde die Position des Sensors geändert. Die Distanz zu der Batteriezelle vergrößerte sich und der Sensor befand sich nicht mehr im Zentrum des austretenden Gasstroms. Die geänderte Position erklärt den schlagartigen Abfall der Temperatur nach dem TR. Außerdem liegt die Vermutung nahe, dass die Temperatur des Gases höher als der Messwert war, da der Sensor nicht die ganze Zeit im Zentrum des Gasstroms war. Dies müsste in weiteren Arbeiten genauer untersucht werden.

Bei zwei der fünf Zellen trat eine Ruptur des Zellengehäuses während des TR auf. In diesem Fall entwich das Gas aus der Seitenwand der Batteriezelle. Dies wirkte sich auf die Temperaturverläufe aus. Wie in **Bild 4** zu erkennen, war der Anstieg der Temperatur T_{top} und T_{center} zu Beginn des TR identisch zu den bereits vorgestellten Verläufen. Allerdings wurde eine geringere Maximaltemperatur erreicht. Aufgrund der Ruptur entwich auf einen Schlag mehr Energie, welche notwendig wäre, um die Temperatur weiter zu erhöhen. Die Ruptur führte auch dazu, dass die Temperaturverläufe während und nach dem TR keinen konstanten Gradienten aufwiesen, sondern eine hohe Variation der Gradienten vorlag.

Der Verlauf von T_{air} wich ebenfalls ab. Der größte Unterschied bestand darin, dass der gesamte Temperaturverlauf starke

Temperatur einer Zelle mit Ruptur

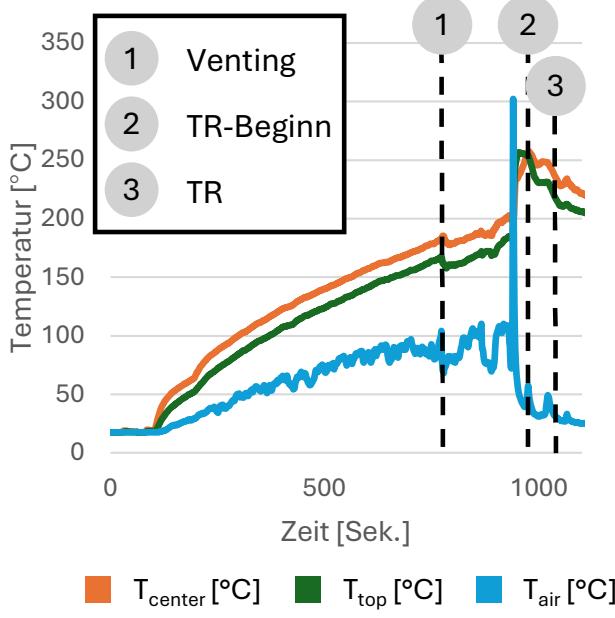


Bild 4. Exemplarische Temperaturdaten für Batteriezelle mit Ruptur.

Grafik: PEM der RWTH Aachen

Schwankungen aufwies. Dies war sowohl vor als auch nach dem Venting der Fall. Dabei zeigt sich künftiges Analysepotenzial für die weitere Untersuchung. Sollte ein Zusammenhang zwischen dem fehlerhaften Verhalten der Batteriezellen während des TR und dem Temperaturverlauf existieren, wäre das eine gute Möglichkeit, fehlerhafte Batteriezellen zu identifizieren.

Nach dem Venting sank die Temperatur zunächst und erreichte anschließend zwei lokale Maxima, zwischen denen die Temperatur wieder auf die Ausgangstemperatur zurückfiel. Kurz vor dem TR fiel die Temperatur wieder von den lokalen Maxima, um in der Folge schlagartig auf 304 °C zu steigen. Diese Spitze wurde für einen sehr kurzen Zeitraum erreicht, wonach die Temperatur wieder schlagartig abnahm, um dann konstant auf das Niveau der Umgebungstemperatur zu sinken. Dieses Absinken wurde dabei von zwei kurzen Ausschlägen unterbrochen.

Das Verhalten der Temperaturkurve vor dem Venting lässt sich nicht eindeutig erklären. Eine mögliche Ursache kann die Positionierung des Temperatursensors sein. Jedoch waren alle Temperatursensoren auf die gleiche Weise angebracht und nur die drei standardmäßig ausgasenden Zellen zeigten ein anderes Verhalten. Daher besteht die Möglichkeit, dass sich die Ruptur der Batteriezellen auf diese Weise ankündigt. Dieses Verhalten muss in zukünftigen Analysen genauer untersucht werden.

Der schlagartige Anstieg der Temperatur während des TR kann zwei Ursachen haben. Eine mögliche Erklärung ist die Ruptur. Da mehr Gas auf einen Schlag freigesetzt wird, wird dieses auch vom Temperatursensor kurzzeitig erfasst. Eine andere Möglichkeit ist, dass während des TR Teile der ausgestoßenen Jelly Roll den Sensor berühren. Dies muss in weiteren Arbeiten genauer untersucht werden. Die leichten Anstiege der Temperaturkurve hingegen, die auftreten während die Temperatur sich der Umge-

Einfluss der Ruptur auf maximale Temperaturen während des „Thermal Runaway“

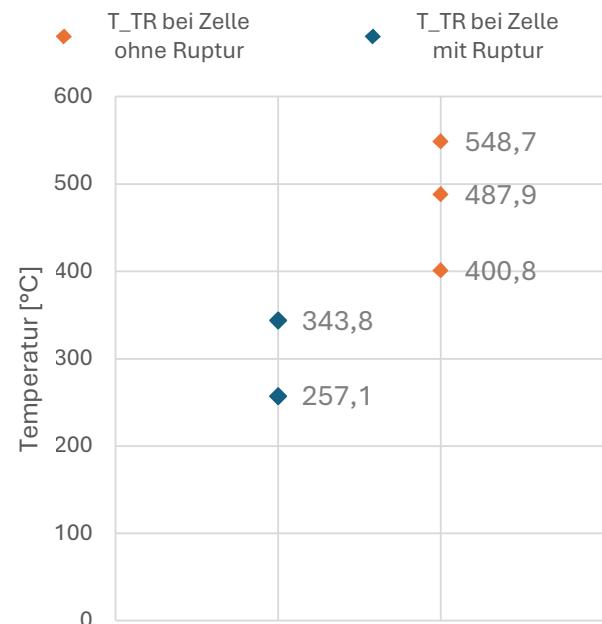


Bild 5. Einfluss der Ruptur auf die maximale Temperatur.

Grafik: PEM der RWTH Aachen

bungstemperatur annähert, sind durch Gasströme zu erklären, die wegen der Ruptur unkontrolliert auftreten und erfasst werden.

Bei der nachstehenden Diskussion der charakteristischen Temperaturen wird folgende Annahme getroffen: Wie schon beschrieben, zeigen T_{top} und T_{center} unterschiedliche Verläufe. Konkret liegt die Temperatur T_{center} höher als T_{top} . Für die weitere Betrachtung wird T_{center} genutzt, da die Zelldefekte (beispielsweise interne Kurzschlüsse oder die Zersetzung der Materialien, die zu einem TR führen) von der maximalen Temperatur der Batteriezelle und nicht von der niedrigsten beeinflusst werden.

In Bild 5 ist erkennbar, dass die zwei Arten des TR-Verhaltens einen großen Einfluss auf die erreichte Maximaltemperatur der Zellen haben. Die Temperaturen der Batteriezellen mit Ruptur lagen um bis zu 250 °C unter denjenigen ohne Ruptur. Es sei aber darauf hingewiesen, dass die niedrigste Maximaltemperatur der Zellen ohne Ruptur bei 410 °C und die höchste Maximaltemperatur der Zellen mit Ruptur bei 360 °C lag. Die anderen Zellen ohne Ruptur erreichten eine Temperatur jenseits von 500 °C. Aus diesem Grund werden die Maximaltemperaturen der Batteriezellen mit Ruptur nicht in der Gefährdungsbeurteilung betrachtet. Es ist davon auszugehen, dass mit zunehmender Industrialisierung die Häufigkeit der Rupturen abnehmen wird. Trotzdem kann es für den Hersteller aktuell von Interesse sein, das Verhalten der fehlerhaften Zellen weiter zu charakterisieren, um die Fehlerquellen ausfindig zu machen und sie zu eliminieren.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt dargelegt, gibt es zwei charakteristische Temperaturen bei der Erhitzung der Zellen: die Starttemperatur des Ventings ($T_{onset,Venting}$) und die Starttemperatur des TR ($T_{onset,TR}$). Die Temperatur, bei der das Venting auftritt sowie diejenige, bei der der TR ausgelöst wird, sind nicht stark von der Ruptur des Gehäuses abhängig, da die Messwerte der Batteriezellen mit Ruptur nicht die Extrema bilden. Für eine

Analyse der Starttemperaturen der thermischen Ereignisse

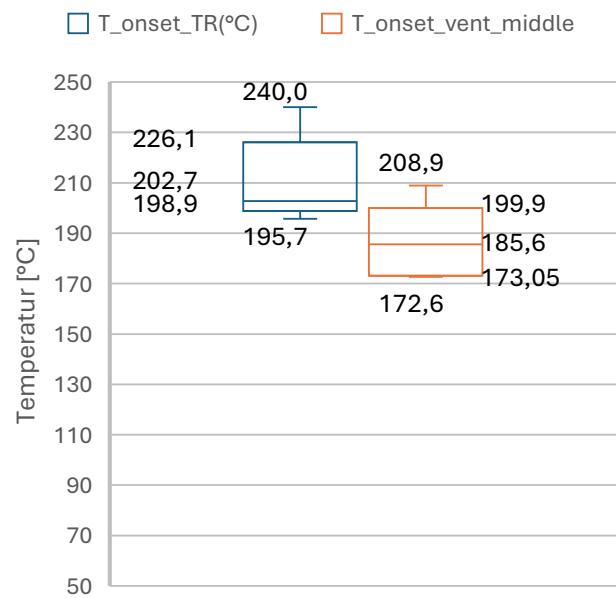


Bild 6. Analyse der thermischen Ereignisse. *Grafik: PEM der RWTH Aachen*

endgültige Bewertung muss dieser Zusammenhang in Zukunft tiefer untersucht werden. Die Temperaturen sind in **Bild 6** dargestellt.

Die Temperatur beim Auslösen des Ventings hat einen Median von 185,6 °C, ein Maximum von 208,9 °C und ein Minimum von 172,6 °C. Der Median der Temperatur, bei welcher der TR stattfindet, liegt bei 202,7 °C; das Maximum liegt bei 240 °C und das Minimum bei 195,7 °C. Bei der Verteilung der Temperaturen ist aber auffällig, dass sich drei Werte im Bereich von 198,9 °C bewegen und es zwei Ausreißer nach oben gibt. Beim Vergleich der Starttemperaturen von Venting und TR fällt auf, dass die Differenz im Mittelwert lediglich 24 °C beträgt. Abhängig von der Heizrate, kann dies dazu führen, dass kurz nach dem Venting auch der TR stattfindet.

Eine Auffälligkeit während des TR im Vergleich zu anderen Versuchen wie *Li et al.* [19], welche die Tests bei einem SOC von 100 % vorgenommen haben, ist, dass bei einem SOC von 50 % keine Flammen entstehen. Bei einem SOC von 100 % ist das hingegen der Fall. Dies lässt darauf schließen, dass der SOC einen Einfluss auf das TR-Verhalten von NIB hat. Ein ähnliches Phänomen lässt sich bei NMC811-Batteriezellen feststellen [20]. Dieses Phänomen muss in künftigen Arbeiten genauer untersucht werden, auch im Hinblick auf die Auswirkungen niedriger SOC von unter 50 %.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit Methoden der Heat-Wait-Seek-Methode ist nur bedingt möglich. Dies hat zwei Gründe. Zum einen kann es sein, dass die Elektrodenmaterialien Unterschiede aufweisen, wobei die entsprechenden Auswirkungen auf das TR-Verhalten noch nicht ausreichend erforscht sind. So haben *Yue et al.* [17] zwar 18650-NIB für die Untersuchungen verwendet, allerdings weicht die Kapazität mit 1300 mAh von den in dieser Arbeit betrachteten Werten ab. Des Weiteren wurden die Untersuchungen mit einem SOC von 100 % vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der SOC einen großen

Einfluss auf das TR-Verhalten hat. Daher kann ein Vergleich der Temperaturen nicht angestellt werden.

Anhand der Ergebnisse kann eine erste Ableitung und Einschätzung des Sicherheitsverhaltens der NIB im Vergleich zu den lithiumbasierten Alternativen NMC und LFP erfolgen. Allerdings muss an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen werden, dass dies eine erste Einschätzung ist. Sie muss in zukünftigen Arbeiten abschließend bestätigt werden.

Für den Vergleich mit NMC wird die hochdotierte Variante NMC811 verwendet, da diese signifikante Vorteile bei der Energiedichte gegenüber LFP aufweist und häufig in der Industrie zum Einsatz kommt. Maßgeblich ist dabei die erreichte Maximaltemperatur der Batteriezellen, da diese zur Thermal Propagation führen kann. Vergleicht man die in dieser Arbeit gemessenen Maximaltemperaturen der Batteriezellen, die keine Ruptur aufwiesen, mit den in der Literatur bestimmten Werten für die lithiumbasierten Alternativen, erhält man nachstehende Reihenfolge: NMC811 hat die höchste Maximaltemperatur bei 800 °C [21]. Gemessen wurde diese Temperatur mit prismatischen Zellen, die einen externen Wärmeeintrag als Trigger nutzten. LFP liegt im Bereich von etwa 500 °C [22]. Dieser Wert wurde bei 21700-Batteriezellen mit der Accelerating Rate Calorimetry gemessen. Die gemessenen Maximaltemperaturen der NIB liegen ebenso in dieser Größenordnung. Somit lässt sich schlussfolgern, dass die Gefährdung hinsichtlich der Maximaltemperatur bei LFP und NIB ähnlich hoch ist.

Des Weiteren ist die Temperatur von Bedeutung, bei welcher der TR stattfindet. Hier ist ein hoher Wert von Vorteil, da auf diese Weise der TR schwerer ausgelöst wird. Auch hier hat NMC ein schlechteres Sicherheitsverhalten, da die Onset-Temperatur bei 179 °C liegt [20]. Diese Temperaturen wurden bei 21700-Batteriezellen mit externem Wärmeeintrag als Trigger gemessen. LFP liegt mit einer Onset-Temperatur von 195 °C leicht höher als NIB [15]. Diese Messungen wurden bei prismatischen Batteriezellen mit der Accelerating Rate Calorimetry gemessen. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte liegen mit 198 °C leicht höher. Allerdings gibt es auch Zellen mit einer Temperatur von 240 °C, was ein deutlicher Unterschied zur Onset-Temperatur von LFP ist. In künftigen Arbeiten sollte untersucht werden, ob es sich dabei nur um eine Abweichung handelt oder ob dieses Verhalten reproduzierbar ist.

Die Temperatur, bei der das Venting auftritt, ist gleichfalls von Bedeutung, da die freigesetzten Gase ebenfalls die Propagation begünstigen können und sie, je nach Zusammensetzung, für Mensch und Umwelt schädlich sind. Betrachtet man die Onset-Temperatur des Ventings, fällt auf, dass LFP den niedrigsten Wert aufweist, da bereits bei 150 °C das Venting beginnt. NIB-Zellen liegen bei 185,6 °C und NMC bei 125 °C [20]. Daher scheinen auch in diesem Bereich die NIB überlegen zu sein. Die zusätzlich eingebrachte Wärmeenergie während der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche können außerdem einen Einfluss auf die Auslösetemperatur haben. Daher muss in zukünftigen Arbeiten auch dieser Zusammenhang eingehend untersucht werden.

Abschließend lässt sich feststellen, dass auf Basis der drei betrachteten charakteristischen Punkte für den TR NIB sicherer scheinen als NMC und leichte Vorteile gegenüber LFP aufweisen. Für eine umfassende Bewertung müssen allerdings noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden, wobei vor allem die Analyse des freigesetzten Gases von Interesse ist.

6 Fazit und Ausblick

Der vorgestellte Teststand-Aufbau sowie die daraus resultierenden Ergebnisse haben einen Eindruck des Sicherheitsverhaltens von Natrium-Ionen-Batteriezellen bei externem Wärme-eintrag vermittelt. Dazu wurden fünf NIB im 18650-Format mithilfe von externem Wärmeeintrag in den TR geführt und die Temperaturdaten aufgezeichnet. Es zeigte sich, dass zwei der fünf Batteriezellen während des TR eine Ruptur des Gehäuses erlitten und bei den restlichen dreien das Vent bei einer Explosion ohne Feuer geöffnet hat. Die Ruptur hatte einen starken Einfluss auf die gemessene Maximaltemperatur. Die Onset-Temperatur des TR und die Onset-Temperatur des Ventings wurden hingegen nicht beeinflusst. Die erreichte Maximaltemperatur betrug im Mittel etwa 480°C. Die Onset-Temperatur für das Venting lag im Median bei 185,6°C und für den TR im Median bei 198,9°C.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich jedoch nicht verwenden, um die Trigger-Methoden des externen Wärmeeintrags mit der Heat-Wait-Seek-Methode zu vergleichen, da sich keine geeignete Gegenüberstellung auf Basis von Literaturdaten treffen lässt.

Anhand der erreichten Maximaltemperatur und der Onset-Temperaturen wurde ein Vergleich der Sicherheitscharakteristik zu LFP und NMC angestrebt. Im Vergleich zu konventionellen LIB auf LFP-Basis scheinen NIB eine leicht bessere Sicherheitscharakteristik zu haben. Gegenüber NMC scheinen NIB weitaus sicherer, vor allem aufgrund der geringeren Maximaltemperaturen während des TR. Eine abschließende Beurteilung muss in zukünftigen Arbeiten durch Tests mit gleichen Randbedingungen durchgeführt werden. Im Rahmen der vorgenommenen Tests wurde zunächst der SOC von 50 % analysiert. In weiteren Testreihen ist eine Vielzahl von SOC geplant, um auch die Abhängigkeit des Ladezustands in Bezug auf das TR-Verhalten zu prüfen.

FÖRDERHINWEIS

Na.Ion.NRW (EFRE-20800353) mit finanzieller Unterstützung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Europäischen Union.

LITERATUR

- [1] Statista: Preisentwicklung für Lithiumcarbonat in den Jahren 2012 bis 2024. Stand: 2025. Internet: de.statista.com/statistik/daten/studie/1323981/umfrage/preisentwicklung-fuer-lithiumcarbonat/. Zugriff am 24.07.2025
- [2] Sawicki, M.; Shaw, L. L.: Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries. *RSC Advances* 65 (2015) 5, pp. 53129–53154
- [3] Wang, Y.; Ou, R.; Yang, J. et al.: The safety aspect of sodium ion batteries for practical applications. *Journal of Energy Chemistry* 95 (2024), pp. 407–427
- [4] Feng, X.; Ouyang, M.; Liu, X. et al.: Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Materials* 10 (2018), pp. 246–267
- [5] Hu, P.; Aifantis, K. E.: Sodium-Ion Batteries. In: Kumar, R.; Aifantis, K.; Hu, P. (Hrsg.): *Rechargeable Ion Batteries*. Hoboken, New Jersey/ USA: Wiley 2023, pp. 269–298
- [6] Deb, D.; Sai Gautam, G.: Critical overview of polyanionic frameworks as positive electrodes for Na-ion batteries. *Journal of Materials Research* 37 (2022) 19, pp. 3169–3196
- [7] Yu, Y.: Sodium-ion batteries. *Energy storage materials and technologies*. Weinheim: Wiley-VCH 2022
- [8] Xie, M.; Wu, F.; Huang, Y.: *Sodium-Ion Batteries*. Berlin: De Gruyter 2022
- [9] Moon, H.; Innocenti, A.; Liu, H. et al.: Bio-Waste-Derived Hard Carbon Anodes Through a Sustainable and Cost-Effective Synthesis Process for Sodium-Ion Batteries. *ChemSusChem* 16 (2023) 1, e202201713
- [10] Velumani, D.; Bansal, A.: Thermal Behavior of Lithium- and Sodium-Ion Batteries: A Review on Heat Generation, Battery Degradation, Thermal Runaway – Perspective and Future Directions. *Energy & Fuels* 36 (2022) 23, pp. 14000–14029
- [11] Liu, K.; Liu, Y.; Lin, D. et al.: Materials for lithium-ion battery safety. *Science advances* 4 (2018) 6, eaas9820
- [12] Yang, C.; Xin, S.; Mai, L. et al.: Materials Design for High-Safety Sodium-Ion Battery. *Advanced Energy Materials* 11 (2021) 2, doi.org/10.1002/aenm.202000974
- [13] Wang, Y.; Feng, X.; Huang, W. et al.: Challenges and Opportunities to Mitigate the Catastrophic Thermal Runaway of High-Energy Batteries. *Advanced Energy Materials* 13 (2023) 15, doi.org/10.1002/aenm.202203841
- [14] Bates, A. M.; Preger, Y.; Torres-Castro, L. et al.: Are solid-state batteries safer than lithium-ion batteries? *Joule* 6 (2022) 4, pp. 742–755
- [15] Wu, X.; Song, K.; Zhang, X. et al.: Safety Issues in Lithium Ion Batteries: Materials and Cell Design. *Frontiers in Energy Research* 7 (2019), doi.org/10.3389/fenrg.2019.00065
- [16] Mei, W.; Cheng, Z.; Wang, L. et al.: Thermal hazard comparison and assessment of Li-ion battery and Na-ion battery. *Journal of Energy Chemistry* 102 (2025), pp. 18–26
- [17] Zakharchenko, T. K.; Nikiforov, D. I.; Serdyukov, G. D. et al.: Thermal Runaway of Na-Ion Batteries with Na 3 V 2 O 2 (PO 4) 2 F Cathodes. *Batteries & Supercaps* 8 (2025) 2, doi.org/10.1002/batt.202400386
- [18] Yue, Y.; Jia, Z.; Li, Y. et al.: Thermal runaway hazards comparison between sodium-ion and lithium-ion batteries using accelerating rate calorimetry. *Process Safety and Environmental Protection* 189 (2024), pp. 61–70
- [19] Robinson, J. B.; Finegan, D. P.; Heenan, T. M. M. et al.: Microstructural Analysis of the Effects of Thermal Runaway on Li-Ion and Na-Ion Battery Electrodes. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* 15 (2018) 1, doi.org/10.1115/1.4038518
- [20] Li, Z.; Cheng, Z.; Yu, Y. et al.: Thermal runaway comparison and assessment between sodium-ion and lithium-ion batteries. *Process Safety and Environmental Protection* 193 (2025), pp. 842–855
- [21] Abbott, K. C.; Biston, J. E.; Gill, J. et al.: Comprehensive gas analysis of a 21700 Li(Ni0.8Co0.1Mn0.1O2) cell using mass spectrometry. *Journal of Power Sources* 539 (2022), #231585
- [22] Schöberl, J.; Ank, M.; Schreiber, M. et al.: Thermal runaway propagation in automotive lithium-ion batteries with NMC-811 and LFP cathodes: Safety requirements and impact on system integration. *eTransportation* 19 (2024), # 100305, doi.org/10.1016/j.etran.2023.100305
- [23] Ohneseit, S.; Finster, P.; Floras, C. et al.: Thermal and Mechanical Safety Assessment of Type 21700 Lithium-Ion Batteries with NMC, NCA and LFP Cathodes—Investigation of Cell Abuse by Means of Accelerating Rate Calorimetry (ARC). *Batteries* 9 (2023) 5, #237

Adrian Herrmann, M. Sc. 
a.herrmann@pem.rwth-aachen.de

Benedikt Späth, M. Sc. 
b.spaeth@pem.rwth-aachen.de

Production Engineering of E-Mobility Components (PEM)
of RWTH Aachen University
RWTH Aachen University
Bohr 12, 52072 Aachen
www.pem.rwth-aachen.de

LIZENZ



Dieser Fachaufsatz steht unter der Lizenz Creative Commons Namensnennung 4.0 International (CC BY 4.0)