



Koninklijke Marine

Thermal runaway bij lithium-ion batterijen

Onderzoek naar de ontwikkeling van
warmte en gassen tijdens een thermal
runaway

LTZ3(TD) T.H. (Tom) Wien

Nederlandse Defensie Academie
Faculteit Militaire Wetenschappen

Thermal runaway bij lithium-ion batterijen

Onderzoek naar de ontwikkeling van warmte en gassen tijdens een thermal runaway.

door

LTZ3(TD) T.H. (Tom) Wien

Een afstudeerverslag voor het behalen van de bachelor Militaire Systemen en Technologie
bij de Nederlandse Defensie Academie.

Studentnummer:	380262	
Datum ingeleverd:	Dinsdag 19 april, 2022	
Plaats:	Den Helder	
Begeleiders:	KLTZ(TD) dr. ir. R.D. Geertsma,	NLDA
	Dr. ir. A.M. Homborg,	NLDA
	Ir. N.H.D. Gartner	DMO

Afbeelding voorkant [1]



Nederlandse Defensie Academie
Faculteit Militaire Wetenschappen

Samenvatting

Batterijen spelen op dit moment een grote rol bij een onderzeeboot en zullen met de vervanging van de Walrus-klasse alleen maar belangrijker worden. Lithium-ion batterijen hebben drie keer de energiedichtheid ten opzichte van loodzuur batterijen en daardoor zou het onderwater bereik van een onderzeeboot ook drie keer groter kunnen worden. Om dit te realiseren moet deze techniek wel veilig geacht worden. Kijkend naar lithium-ion batterijen is een groot risico een thermal runaway die o.a. kan ontstaan door temperatuurverhoging in de batterij. Het gevolg hiervan kan een ontbranding en ontploffing zijn van de batterij cel wat resulteert in het vrijkomen van warmte en gassen. Voor een onderzeeboot kunnen deze warmte en gassen grote gevolgen hebben.

Tijdens deze scriptie is onderzocht welke fases een thermal runaway heeft en hoeveel warmte en gas hierbij vrijkomt. Dit is gedaan met een thermisch en gas model. Om ervoor te zorgen dat de warmte en gassen die hierbij ontstaan veilig afgevoerd kunnen worden, is gekeken naar een koelsysteem voor een onderzeeboot en wat benodigd is om een thermal runaway te beheersen. Om dit te analyseren is een koelsysteem geschetst en gemodelleerd om zo verschillende scenario's van een thermal runaway te behandelen.

Uit de resultaten blijkt dat de warmte van een thermal runaway afgevoerd kan worden met een water stroom door een koel kanaal zo lang als er geen interne kortsluiting plaatsvindt. Het moment dat een interne kortsluiting plaatsvindt, komt er te veel warmte vrij en zal de batterij module onderwater gezet moeten worden om alles te koelen. Conceptueel is behandeld hoe de gassen afgevoerd kunnen worden in een onderzeeboot. Daarbij kan gebruik gemaakt worden van een pomp of een compartiment om overdruk te realiseren ten opzichte van het zeewater.

De inzichten die in dit werk worden gepresenteerd kunnen tot zekere hoogte als generiek worden beschouwd. Ook bij de keuze voor andere typen batterijen of bij andere ontwerpdetails waarbij thermal runaway een potentieel risico vormt, blijven de basisprincipes uit dit werk van waarde.

Summary

Batteries currently play a major role in a submarine, and this importance will increase with the change to sustainable energy. Lithium-ion batteries have three times the energy density of lead-acid batteries and therefore increase the submerged range of a submarine. In order to realize this, this technique must be considered safe. Looking at lithium-ion batteries, a major risk is a thermal runaway that can arise due to an increase in temperature in the battery. An ignition and explosion of the battery cell could be the effect, resulting in the release of heat and gases. This heat and gas can have major consequences for a submarine.

During this thesis, the phases of a thermal runaway and the amount of heat and gas were investigated. This was done with a thermal and gas model. To ensure that the generated heat and gases can be safely controlled on a submarine, a cooling system was simulated. The simulated results show that the heat from a thermal runaway can be dissipated with a water flow as long as the internal short circuit doesn't take place. The moment an internal short circuit occurs, too much heat is released and the battery module will have to be submerged in water to cool everything. Conceptually is discussed how the gases can be controlled in a submarine. A pump or a compartment can be used to achieve overpressure in relation to the seawater.

Inhoudsopgave

Samenvatting	1
Summary	1
1. Inleiding	3
1.1 Onderzoeksvraag	4
1.2 Leeswijzer	4
2 Literatuur	5
2.1 <i>Thermal runaway</i> fases	5
2.2 Warmte generatie TR	8
2.3 Gas generatie TR	11
3 Methode	17
3.1 Overzicht model	17
3.2 Warmte bepaling	18
3.3 Gas bepaling	22
3.4 Koeling	26
3.5 Gas afvoeren onderzeeboot	32
3.6 Model validatie	32
4 Resultaten	36
4.1 Overzicht invloed resultaten	36
4.2 Temperatuur resultaten	36
4.3 Gas resultaten	39
5 Discussie	41
6 Conclusie	42
7 Aanbevelingen	43
8 Model aanpassingen	44
8.1 Warmte model	44
8.2 Gas model	45
Referenties	i

1. Inleiding

Onderzeeboten kunnen heimelijk opereren en worden daarom ingezet voor de bescherming van vlootverbanden, inlichtingen vergaring en het afzetten of oppikken van special forces. Voor Nederland, de NAVO en de EU is dit een belangrijk strategisch voordeel omdat ze ingezet kunnen worden om de belangen en het grondgebied te beschermen. Mede hierdoor is de vervanging van de 4 Walrusklasse-onderzeeboten aankomende jaren het grootste materiële project binnen Defensie [2].

De missies die uitgevoerd kunnen worden met een onderzeeboot hangen af van de actieradius en hierdoor is de voortstuwing van groot belang. Er zijn twee gebruikelijke mogelijkheden voor de voortstuwing van een onderzeeboot, namelijk diesel-elektrisch of nucleair. Nederland heeft gekozen voor een diesel-elektrische voortstuwing. In vergelijking met een nucleaire onderzeeboot heeft deze vele voordelen zoals bijvoorbeeld het stil kunnen opereren. Om dit te realiseren wordt gebruik gemaakt van een batterij welke energie levert aan de boot. De batterij wordt weer opgeladen door de dieselmotoren omdat deze na verloop van tijd opraakt. Het inzetten van de dieselmotoren heeft alleen het gevolg dat de onderzeeboot veel signatures uitzendt zoals geluid en warme uitlaatgassen. Daarnaast moet de onderzeeboot gaan snuiveren waarbij die vlak onderwater zijn snuivermast uitsteekt om de lucht te verversen. Voor het geheim optreden van een onderzeeboot is dit niet gewenst en dus moet dit zoveel mogelijk vermeden worden [3].

Een mogelijke oplossing is door gebruik te maken van een *air independent power* (AIP) systeem. Hiermee kan een niet nucleaire onderzeeboot zonder atmosferische zuurstof opereren waardoor deze niet hoeft te snuiveren. De onderzeeboot kan hierdoor heimelijker opereren, maar het implementeren van een AIP-systeem maakt een onderzeeboot wel groter en complexer wat resulteert in een lagere *Mean Submerged Speed*. Tijdens de inzet is dit nadelig waardoor blijkt dat een AIP niet alle problemen van de diesel generator kan oplossen [4].

Naast AIP-onderzeeboten wordt er ook onderzoek gedaan naar onderzeeboten die volledig varen op een batterij en waarbij de diesel dus niet aanwezig is. Dit lost het probleem van signatures op, maar de batterij technologie is daar op dit moment nog niet gereed voor. De energiedichtheid en de veiligheid van een batterij zijn nog niet op het gewenste niveau en kunnen op dit moment nog niet voor de actieradius zorgen die gewenst is voor expeditionair optreden [5].

Batterijen spelen op dit moment een grote rol bij een onderzeeboot en zullen in de toekomst alleen maar belangrijker worden. De techniek zal daarom veilig toegepast moeten worden zodat problemen vermeden worden. Kijkend naar lithium-ion batterijen is een groot risico een *thermal runaway* (TR) die kan ontstaan door temperatuurverhoging in de batterij. Het gevolg hiervan kan een ontbranding en ontploffing zijn van de batterij. In het geval van een elektrisch voertuig kunnen de gevolgen nog beperkt blijven door deze aan de kant van de weg uit de laten branden [6], maar voor een onderzeeboot is het afvoeren van energie en gassen niet zo gemakkelijk. Dit moet dus voorkomen worden en om het risico beter in beeld te krijgen, zal deze scriptie zich focussen op de beheersbaarheid van de TR bij een batterij. Het doel hierbij is om meer inzicht te krijgen over een TR en zo de veiligheid van o.a. een onderzeeboot te verbeteren.

1.1 Onderzoeksvraag

Het 100% voorkomen van een TR is niet mogelijk en dus zal er ook gekeken moeten worden hoe een TR beheerst kan worden. In deze scriptie zal ervan uitgegaan worden dat een TR heeft plaatsgevonden in een enkele NMC-batterij cel. Er is gekozen voor een NMC-batterij omdat deze een hoge energiedichtheid heeft en op thermisch gebied niet de meest veilige batterij is. Op die manier wordt qua veiligheid naar het slechtste scenario gekeken waardoor ook voor andere batterijen de veiligheid gegarandeerd kan worden. Daarnaast wordt dit type batterij veel in de industrie gebruikt. Bij deze cel zal er gekeken worden hoe de warmte en gassen die ontstaan gecontroleerd kunnen worden zodat grote schade voorkomen kan worden. Om dit te bereiken is de volgende onderzoeksvraag opgesteld:

"Hoe kunnen de geproduceerde warmte en gassen van één cel beheerst worden tijdens het optreden van een *thermal runaway*?"

Om deze vraag te beantwoorden zijn er verschillende deelvragen opgesteld. De informatie die daarbij wordt opgedaan kan toegepast worden om de hoofdvraag te beantwoorden. De deelvragen zijn:

- "Welke fases heeft een *thermal runaway*?"
- "Hoeveel warmte komt er vrij bij verschillende fases van een *thermal runaway*?"
- "Hoeveel en welke gassen komen er vrij bij verschillende fases van een *thermal runaway*?"
- "Hoe kunnen de door de *thermal runaway* geproduceerde warmte en gassen afgevoerd worden?"

1.2 Leeswijzer

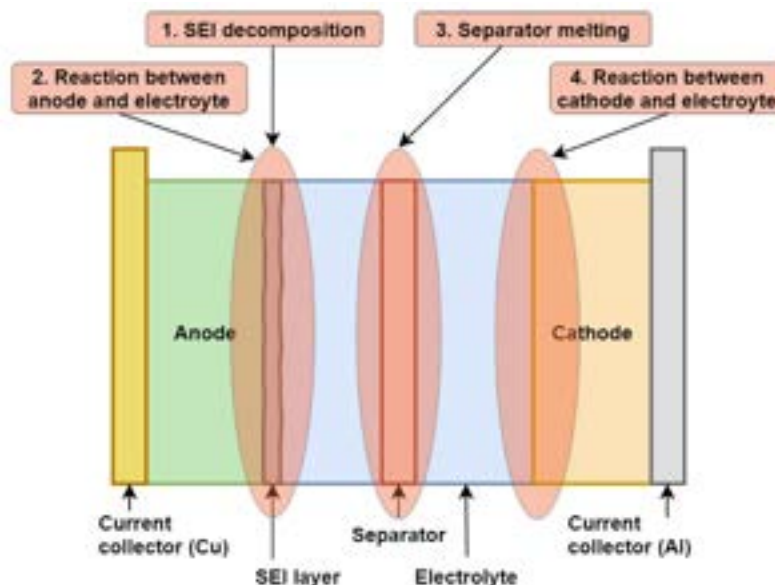
Om antwoord te krijgen op de hierboven gestelde vragen is als eerste literatuuronderzoek gedaan naar de fases, de warmte en de gassen bij een TR. Aan de hand van deze informatie wordt de methode besproken en uitgelegd hoe het gebruikte model is opgesteld. De resultaten van dit model worden daarna besproken en er zal een discussie volgen over de resultaten en het gebruikte model. Met het literatuuronderzoek en de resultaten kan antwoord gegeven worden op de hoofdvraag en deelvragen wat gedaan zal worden in de conclusie. Als laatste zullen nog aanbevelingen gegeven worden voor aanvulling op dit werk en mogelijk verder onderzoek naar een TR.

2 Literatuur

2.1 Thermal runaway fases

In [6,7] worden de drie stadia van een batterij besproken die leiden tot een TR. In stadium 1 opereert de batterij in normale omstandigheden en zal er warmte ontstaan door het (ont)laden van de batterij. Dit komt door de interne weerstand van de batterij. Als deze warmte resulteert in een stijging van de temperatuur van de batterij zal stadium 2 kunnen aanbreken. Hierbij zullen andere chemische reacties plaatsvinden die voor extra warmte zorgen. De temperatuur van de batterij zal daardoor nog meer toenemen. Wanneer er genoeg warmte en gassen beschikbaar zijn voor verbranding begint stadium 3 en is een ontbranding van de batterij vrijwel niet te voorkomen. De verbranding in het laatste stadium kan resulteren in de ontploffing van de batterij.

Binnen stadia 2 wordt er algemeen beschouwd ([6-9]) dat er 4 verschillende fases plaatsvinden die kunnen zorgen voor extra warmte generatie. Als eerste zal de *solid-electrolyte interface* (SEI) ontleden waardoor er een reactie zal ontstaan tussen de anode en het elektrolyt. De extra warmte generatie zal ervoor zorgen dat de separator gaat smelten. De temperatuur zal toenemen waardoor als laatste de kathode gaat reageren met het elektrolyt. Deze fases zijn te zien in figuur 1. Ren D. et al. stellen in [10] dat in fase 4 ook nog een reactie zal plaatsvinden tussen de kathode en anode. Deze redoxreactie ontbreekt in figuur 1 en daarom zou fase 4 moeten zijn: Kathode reacties met de anode en het elektrolyt.

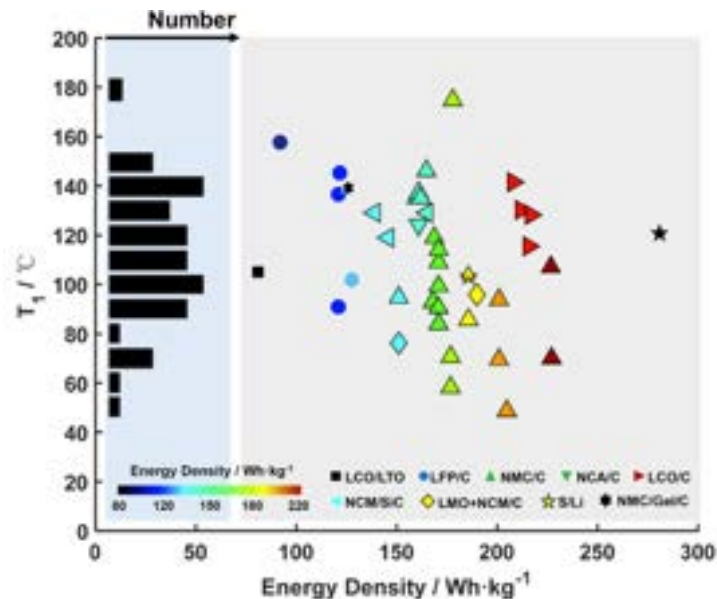


Figuur 1: De vier fases tijdens een *thermal runaway* [9].

2.1.1 Fase 1: Ontleding *solid-electrolyte interface*

Tijdens fase 1 zal de SEI beginnen te ontleden. De SEI ontstaat tijdens de eerste laadcyclus van een lithium-ion batterij (LIB) welke uitgevoerd wordt in de fabriek. Hierbij gaat de anode (grafiet) een reactie aan met de lithium ionen en het elektrolyt waardoor de SEI wordt gevormd. Tijdens deze eerste cyclus wordt 5-10% van het lithium in de batterij gebruikt waardoor de batterij capaciteit ook 5-10% daalt. De SEI zorgt ervoor dat het elektrolyt geen reactie aan kan gaan met de anode, maar dat de lithium ionen nog wel door de SEI kunnen bewegen [11].

Het snelle opwarmen in stadium 2 begint volgens Ma S. et al. in [8] door de ontbinding van de SEI wat begint bij een temperatuur van 60 °C. Gartner beschrijft dezelfde stap en temperatuur in [9], maar Feng X. et al. stellen in [6] dat de reactie begint bij een temperatuur tussen de 80 – 120 °C. Dit verschil is mogelijk te verklaren door het gebruik van een ander type batterij.



Figuur 2: Relatie tussen T_1 en de energiedichtheid van LIB's [12].

Feng X. et al. hebben in [12] de data van honderden *accelerating rate calorimetry* (ARC) testen geanalyseerd. Vanuit deze data hebben ze drie karakteristieke temperaturen opgesteld die belangrijke punten aangeven in een TR. T_1 is de temperatuur waarbij de SEI begint te ontleden en de waarden hiervan zijn geplott in figuur 2 ten opzichte van verschillende batterijen en verschillende energie dichtheden. In [13] wordt gesteld door Koch S. et al. dat een hogere energiedichtheid leidt tot een lagere T_1 .

De lithium ionen die tussen de grafiet lagen zitten, kunnen een reactie aangaan met het elektrolyt wanneer de SEI begint te ontleden. Deze reactie zorgt ervoor dat de SEI opnieuw gegenereerd wordt en zolang als er genoeg SEI gegenereerd wordt zal de SEI niet volledig ontleden. De gebalanceerde reactie tussen het ontleden en genereren van de SEI gebeurt volgens [6] tussen een temperatuur van 120 – 250 °C. Tijdens de reactie blijft volgens Feng X. et al. de dikte van de SEI op een stabiel niveau.

2.1.2 Fase 2: Reactie anode en elektrolyt

Ondanks dat de SEI opnieuw gegenereerd wordt, zullen er scheuren in de SEI ontstaan. Deze zorgen ervoor dat de anode in contact komt met het elektrolyt [12]. De reactie tussen de anode en het elektrolyt (An-Ele) is een exothermische reactie waardoor extra warmte generatie zal plaats vinden [9,12]. De anode gaat met de oplossingen van het elektrolyt reacties aan, maar kan daarnaast ook een reactie aangaan met de binder van het elektrolyt. Afhankelijk van de oplossingen en het type binder kunnen hier verschillende reacties plaatsvinden [14,15]. Over het algemeen beginnen deze reacties bij een temperatuur tussen de 100°C en 120°C [6,9] en worden deze pas volledig onderbroken wanneer de grafiet structuur volledig begint te ontleden op 250 °C [6]. Hierbij zullen verschillende gassen vrijkomen afhankelijk van welke oplossingen/binder er aanwezig is. Denk hierbij aan gassen zoals methaan en ethaan welke de temperatuur nog meer verhogen [9].

2.1.3 Fase 3: Smelten separator

Door de extra warmte generatie zal bij een bepaalde temperatuur de *separator* beginnen te smelten. Doordat het smelten een endothermisch proces is, zal de snelheid van de temperatuur toename afnemen. Ook zal de weerstand van de batterij toenemen, omdat de gaten in de *separator* beginnen te sluiten tijdens het smelten waardoor de lithium ionen minder gemakkelijk er doorheen kunnen. [6] De temperatuur waarbij de *separator* smelt verschilt afhankelijk van het materiaal waarvan de separator is gemaakt. Een polyethyleen (PE) separator begint te smelten op 130 – 140 °C volgens [6,8], maar polypropyleen (PP) op 170 °C [6] en polyimide (PI) op 200 °C [6]. Het toepassen van keramische lagen kan het smelten van de separator verbeteren tot een temperatuur van 200 – 260 °C.

Het gevolg van het smelten van de separator is een elektrische connectie tussen de anode en kathode genaamd een *internal short circuit* (ISC). Door een ISC kan tot wel 70% van de cel energie vrij komen binnen 60 seconden wat resulteert in significante temperatuur verhoging [9]. Mocht de temperatuur waarbij de separator smelt hoger zijn dan de temperatuur waarbij de kathode begint te ontleden dan hoeft een ISC niet plaats te vinden tijdens een TR. De warmte generatie zal hierdoor significant minder zijn [6]. Door Feng X. et al. wordt in [16] gesteld dat niet een volledige ISC hoeft plaats te vinden als de separator begint met smelten. Er zullen eerst micro ISC plaatsvinden totdat de separator zijn volledige integriteit verliest en dan zal pas een volledige ISC plaatsvinden.

Over het algemeen wordt gedacht dat de ISC de grootste bijdrage levert aan de warmte generatie bij een TR, maar door Feng X. et al. wordt in [12] gesteld dat de ISC een bijdrage van 9% heeft aan de totale warmte generatie. De ISC zorgt er wel voor dat de redoxreactie tussen de anode en de kathode tot stand komt. Deze reactie zorgt voor 74% van de totale warmte generatie, maar dus niet de ISC zelf. Feng X. et al. doen in 2021 hier verder onderzoek naar en komen dan tot dezelfde conclusie. Daarnaast stellen ze dat de hoeveelheid warmte die door de ISC gegenereerd wordt, afhangt van de batterij weerstand tijdens de ISC. Een hogere weerstand zal tot minder warmte generatie leiden door de ISC [10].

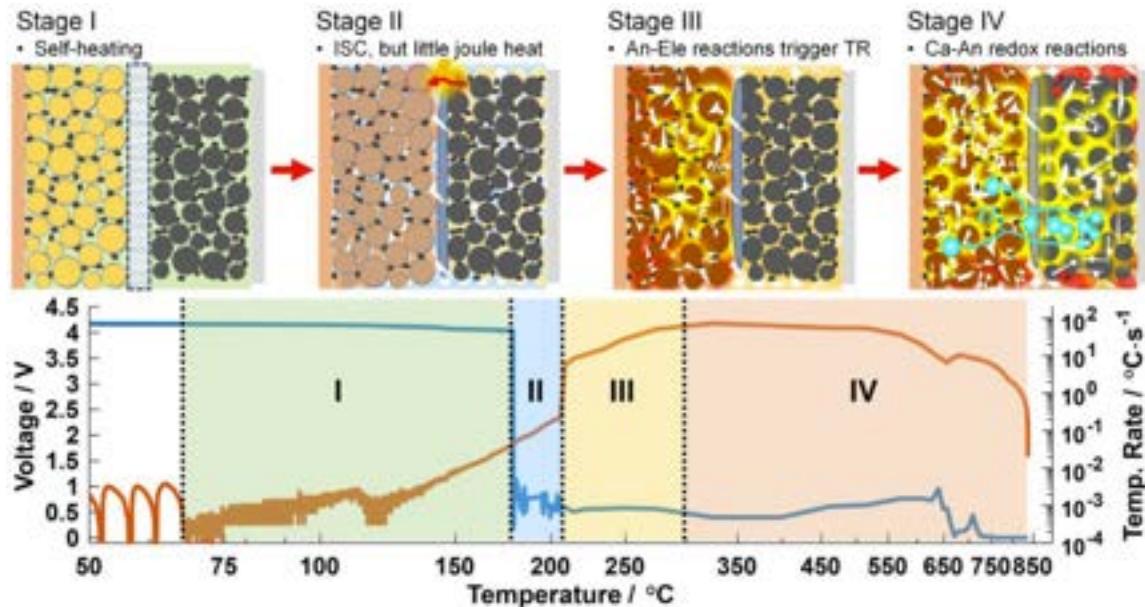
Door het smelten van de separator en de mogelijke plaatsgevonden ISC zal de temperatuur gaan toenemen. De An-Ele reacties zullen toenemen door deze temperatuurverhoging waardoor nog meer warmte gecreëerd wordt [10].

2.1.4 Fase 4: Reacties met de kathode

Door de warmte toename zal de kathode gaan ontleden waardoor het een exothermische reactie aan kan gaan met het elektrolyt (Ka-Ele). Tijdens de ontleding van de kathode zal er extra warmte en zuurstof vrij komen wat ervoor zorgt dat de verbranding zelfvoorzienend blijft tot de energie van de batterij op is. De temperatuur waarbij deze reactie begint verschilt per type batterij en is afhankelijk van welk materiaal de kathode gemaakt is. Gartner stelt in [9] dat de reactie pas kan plaatsvinden vanaf een temperatuur van 180 °C. In [7] wordt LiCoO_2 als voorbeeld genomen en dit ontleedt pas op 180 °C. Hiermee komen deze twee bronnen overeen, maar door Ma S. et al. wordt in [8] gesteld dat de kathode pas ontleedt vanaf 240 °C. [6] geeft als aanvulling dat de volgende materiaal volgorde een indicatie geeft over de thermische stabiliteit: $\text{LFP} > \text{LMO} > \text{NCM111} > \text{NCA} > \text{LCO}$ met LFP als het meest stabiele door de sterke $\text{P}=\text{O}$ covalente binding bij de $(\text{PO}_4)^{3-}$ structuur.

2.2 Warmte generatie TR

2.2.1 Warmte generatie per fase



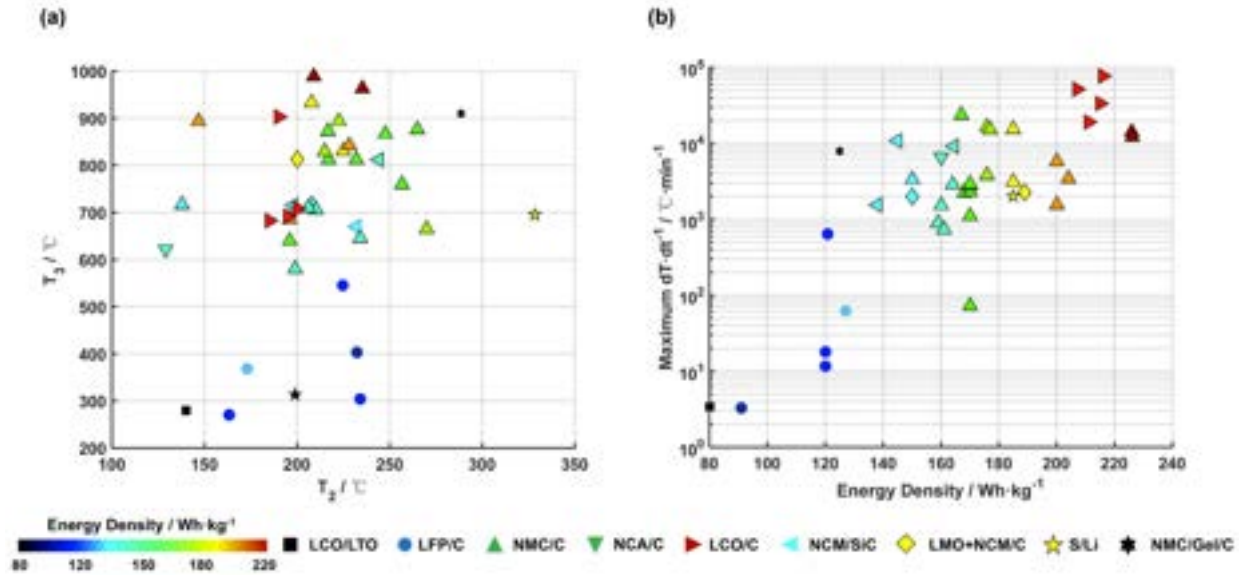
Figuur 3: 1) Zelf opwarming door het ontleden van de SEI, 2) ISC treedt op door het smelten van de separator, 3) Warmte generatie door de An-Ele reacties neemt toe door de verhoogde temperaturen, 4) An-Ka redox reactie resulteert tot snel bereik van maximale temperatuur tijdens TR [10].

Door Ren D. et al. is in [10] een overzicht gemaakt over hoe de verschillende fases de temperatuur tijdens een TR beïnvloeden. Dit overzicht is te zien in figuur 3 en is gebaseerd op een NMC111 batterij. Hoe Ren D. et al. de fases noemen komt niet volledig overeen met de fases in figuur 1, maar toch zijn deze er wel in terug te vinden. Fase 1 begint met het ontleden van de SEI en er is te zien dat rond een temperatuur van 120°C de snelheid waarmee de temperatuur verandert toe neemt. Op 120°C begint namelijk de An-Ele reactie. Door deze versnelling in de temperatuur verandering heeft de temperatuur een exponentieel verband. In fase 2 (eerder fase 3 genoemd) gaat de PE separator met keramische laag kapot en zal er een ISC plaatsvinden. Hierdoor zal de spanning meteen dalen. In fase 3 zullen de An-Ele reacties nog sneller plaatsvinden waardoor nog meer warmte gegenereerd wordt. Dit wordt in [10] gezien als het moment dat de TR getriggerd wordt. Als de temperatuur ver genoeg gestegen is zal in fase 4 de An-Ka redox reactie plaatsvinden. Hierdoor zal de temperatuur nog verder omhoog gaan totdat de maximale temperatuur tijdens TR wordt bereikt.

Door Ren D. et al. wordt gesteld dat de An-Ele reacties in fase 3, en de An-Ka reactie in fase 4 de grootste bijdrage leveren aan de totale warmte generatie tijdens de TR. Daarbij wordt vermeld dat de Ka-Ele reacties een veel kleinere bijdrage hebben aan de warmte generatie. Dit was volgens hen te verklaren doordat de oplossingen in het elektrolyt al verdampt waren voordat er zuurstof vrijkwam bij de kathode op 250 °C [10].

2.2.2 Temperatuur karakteristieken

Om de temperatuur van een TR in beeld te krijgen, worden er door Feng X. et al. in [12] 3 temperatuur karakteristieken opgesteld. T_1 is de temperatuur waarbij de SEI begint te ontleden. T_2 wordt gezien als de temperatuur waarbij de TR wordt getriggerd. Dit is de temperatuur waarbij de temperatuur toename snelheid ($dT * dt^{-1}$) van geleidelijk naar snel gaat. In [12] wordt gesteld dat T_2 geen sterke relatie heeft met de het smelten van de separator wat wel verwacht kan worden. In [10] stellen ze dat het lastig te bepalen is wat precies het kantelpunt T_2 activeert, maar dat het wel gerelateerd is aan drie situaties: 1) warmte generatie door de ISC, 2) reacties tussen de anode en het elektrolyt, 3) ontleding van de kathode waarbij zuurstof vrijkomt. T_3 is de maximale temperatuur die tijdens de TR wordt bereikt. Deze is van belang voor de propagatie tussen de verschillende cellen. Als een TR getriggerd wordt dan is T_3 de temperatuur die de cel maximaal bereikt. Deze temperatuur bepaalt de temperatuur gradiënt tussen de cel met de TR en de omliggende cellen. De waardes van T_3 en T_2 van de verschillende batterijen zijn te zien in figuur 4(a). Als laatste wordt door Feng X. et al. de maximale temperatuur toename snelheid bepaald. De maximale temperatuur toename snelheid geeft de intensiteit aan van de batterij tijdens de TR en deze wordt geplot in figuur 4(b) [12].

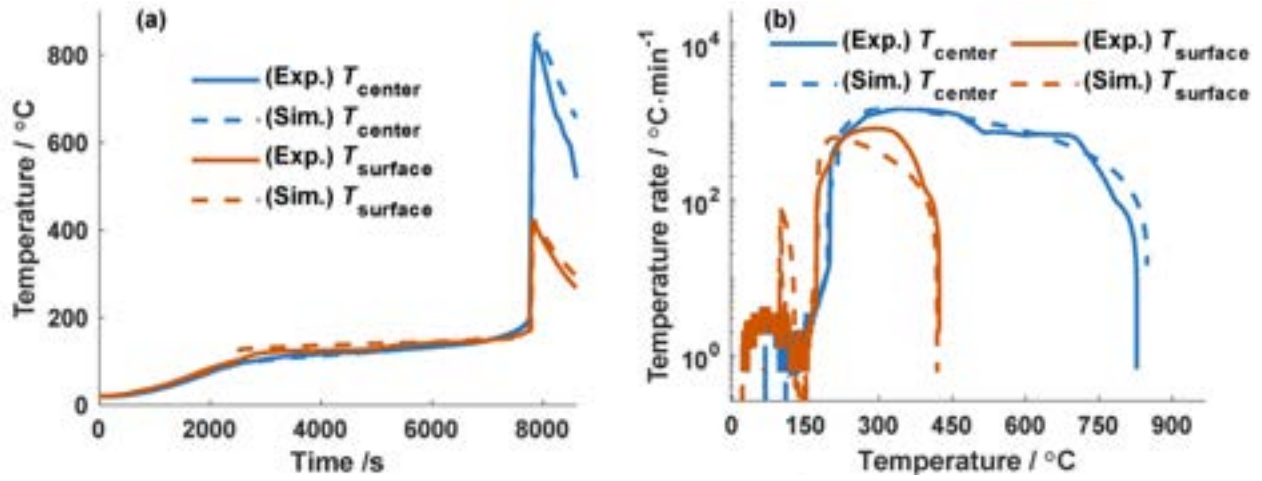


Figuur 4: (a) T_3 ten opzichte van T_2 , (b) maximale $dT * dt^{-1}$ ten opzichte van energiedichtheid [12].

Ook wordt aan de hand van de temperatuur karakteristieken in [12] een formule opgesteld voor de warmte generatie tijdens de volledige TR. Deze is te zien in formule 1, waarbij ΔH_{TR} de warmte generatie is tijdens de TR in [J], M de massa is van de cel in [kg] en C_P de specifieke warmte capaciteit in [J/kg * K] is.

$$\Delta H_{TR1} = M * C_P * \Delta T_1 = M * C_P * (T_3 - T_1) \quad (1)$$

In [17] worden vergelijkbare temperatuur karakteristieken gedefinieerd. Chen J. et al. stellen dat T_1 de onset temperatuur is waarbij de batterij zichzelf gaat verwarmen. In hun model is dit wanneer de $dT * dt^{-1}$ hoger is dan 0,02 °C/min. T_2 is de onset temperatuur van de TR en in het model is dit bij een $dT * dt^{-1}$ van 20 °C/min. Ook hierbij is T_3 de maximale temperatuur tijdens de TR. Met een model en een experiment hebben Chen J. et al. het temperatuur verloop tijdens een TR geplot dat te zien is in figuur 5. Hierbij is gekeken naar de temperatuur in het midden van de batterij en aan het oppervlakte. Het temperatuur verloop komt overeen met figuren in [12].



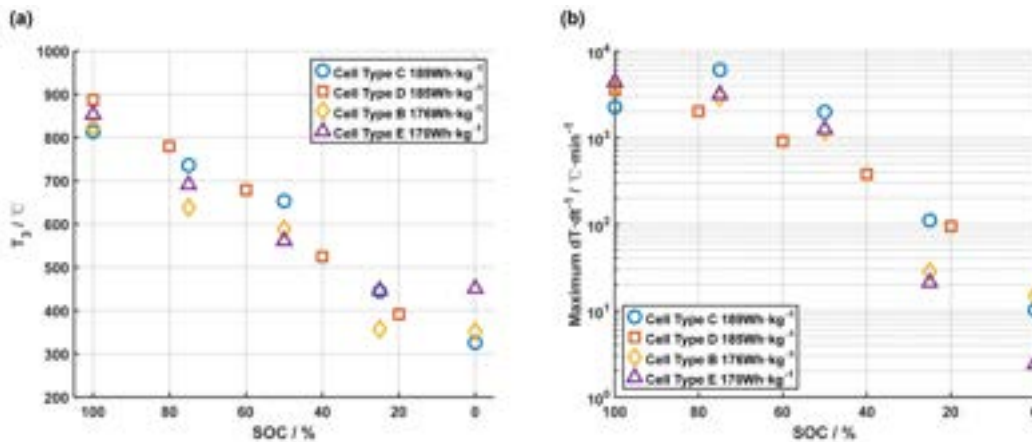
Figuur 5: (a) temperatuur tijdens een TR in de loop van de tijd, (b) $dT * dt^{-1}$ ten opzichte van de temperatuur [17].

In het voorbeeld van figuur 5 is te zien dat de temperatuur toename versnelt na 7800 seconden. Er wordt dan op korte tijd veel warmte gegenereerd en daardoor zal de koeling instaat moeten zijn om dan in korte tijd meer warmte op te nemen. Om deze warmte te berekenen wordt in [12] de volgende formule gebruikt:

$$\Delta H_{TR2} = M * C_P * \Delta T_2 = M * C_P * (T_3 - T_2) \quad (2)$$

2.2.3 Invloed *state of charge*

De *state of charge* (SOC) kan invloed hebben op de maximale temperatuur van een TR. In figuur 6 (a) wordt de maximale temperatuur T_3 tijdens de TR geplot ten opzichte van verschillende SOC waarden. Daarbij is gekeken naar vier verschillende NMC batterijen waarvan de gegevens te vinden zijn in tabel 1. Zoals gesteld wordt in [12] heeft de SOC een lineair verband met de maximale temperatuur kijkend naar de pouch cellen. In figuur 6 (b) is de maximale temperatuur toename snelheid geplot ten opzichte van verschillende SOC waarden. Wanneer de $dT * dt^{-1}$ logaritmisch wordt geplot dan lijkt ook een lineair verband te zien bij de pouch cellen. Voor (a) en (b) geldt dat wanneer de SOC lager wordt de waarden voor T_3 en maximale $dT * dt^{-1}$ afnemen [12]. Hieruit kan geconcludeerd worden dat het slechtste scenario bij een TR optreedt bij een SOC van 100%. De resultaten uit [12] komen overeen met de resultaten die gevonden zijn in [18].



Figuur 6: (a) Relatie T_3 en SOC, (b) Maximale $dT * dt^{-1}$ ten opzichte van de SOC [12].

Tabel 1. Specificaties cel data figuur 6 [12].

Cel type	Formaat	Capaciteit/Ah	Kathode
B	Pouch	24	$\text{Li}_2(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$
C	Pouch	32,5	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{LiNiO}_2$
D	Pouch	30	$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$
E	Prismatisch	25	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$

2.3 Gas generatie TR

2.3.1 Materialen in NMC batterijen

Voordat bepaald kan worden welke gassen er ontstaan, zal er gekeken moeten worden naar welke stoffen er te vinden zijn in NMC batterijen. Verschillende stoffen zullen namelijk verschillende reacties aangaan en tot andere resultaten leiden. In tegenstelling tot de warmte generatie is er daarom geen literatuur onderzoek gedaan naar de gas generatie in het algemeen bij batterijen. Dat zou een te uitgebreid onderzoek worden en er is daarom alleen gekeken naar de gas productie bij NMC batterijen tijdens een TR.

LIB's zijn opgebouwd uit een anode, kathode en een elektrolyt. De anode van een NMC batterij bestaat uit grafiet dat veel voorkomend is bij LIB's. Over het algemeen is dit MCMB (meso-carbon micro breads) [15,19]. De kathode van een NMC batterij bestaat uit Lithium (Li), Nikkel (Ni), Mangaan (Mn) en Kobalt (Co). De verhouding tussen de laatste drie materialen kan verschillen. De meest voorkomende NMC batterijen zijn NMC111, NMC442, NMC532, NMC622 en NMC811. NMC111 geeft hierbij aan dat de verhouding gelijk is tussen Ni, Mn en Co (meestal $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ ten opzichte van Li). De andere types moeten gelezen worden als: NMC622 = $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$ [20]. Naast de NMC materialen worden ook binders gebruikt om de structuur van de anode en kathode te verbeteren. Algemene binder materialen zijn polyvinylidenefluoride (PVDF) en carboxymethyl cellulose (CMC) [14].

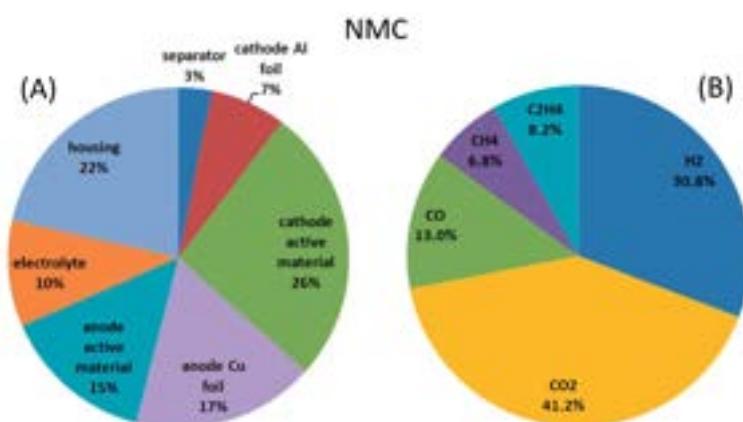
Door Wang H. et al. wordt in [21] uitgelegd wat de invloed is van de hoeveelheid Ni, Mn en Co in een NMC batterij. Co zorgt voor meer stabiliteit in de gelaagde structuur van het materiaal en verbetert de circulatie eigenschappen van het materiaal. De functie van Mn is het materiaal thermisch en qua gelaagde structuur stabiel maken. Daarnaast is dit materiaal ook een stuk goedkoper waardoor de kosten van de batterij verminderd worden. Een toename van Ni zorgt voor een hogere energiedichtheid van de batterij, maar zal ook ervoor zorgen dat de kathode actiever wordt. Hierdoor zal de thermische stabiliteit afnemen waardoor de TR bij lagere temperaturen zal plaatsvinden (lagere T_1) en de TR ook hogere temperaturen zal bereiken (hogere T_3). De hoeveelheid Ni heeft hierdoor een grote invloed op hoe de TR eruit ziet terwijl Co en Mn een minder grote invloed hebben.

Het elektrolyt van een batterij kan verschillende stoffen bevatten. Over het algemeen bevat een elektrolyt een geleidend zout en verschillende organische oplossingen. Voor het geleidende zout wordt meestal lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) gebruikt wat in vergelijking met andere zouten de beste eigenschappen heeft. Denk hierbij aan een lagere geleidbaarheid, een lagere dissociatie constante en een lagere ionische mobiliteit ten opzichte van andere zouten [18]. Qua organische oplossingen zijn er verschillende typen terug te vinden in huidige batterijen welke meestal in combinatie met elkaar gebruikt worden. De meest voorkomende zijn: dimethyl carbonaat (DMC), ethyl methyl carbonaat (EMC), ethylene carbonaat (EC), diethyl carbonaat (DEC), propylene carbonaat (PC) en ethyl acetaat (EA) [24].

2.3.2 Gassen bij een NMC batterij

Door Golubkov A. et al. werd in [14] de gas generatie onderzocht tijdens een TR bij o.a. een NMC batterij met een grafiet anode en een kathode met een samenstelling van $\text{Li}(\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,10})\text{O}_2$. Naast de anode en kathode moet ook gekeken worden naar de stoffen die in het elektrolyt te vinden zijn. Deze kunnen namelijk tijdens de TR ook voor specifieke gassen zorgen. In het elektrolyt zaten de volgende oplossingen: DMC, EMC, EC en PC waarbij de mol verhouding (7:1:1:1) was. Daarnaast bevatte het elektrolyt LiPF_6 geleidend zout.

Tijdens de TR werden vijf gassen gedetecteerd namelijk: H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , en C_2H_4 . De verhouding hier tussen is te zien in figuur 7(b) waarbij te zien is dat H_2 en CO_2 de grootste percentages bevatten. In figuur 7(a) wordt een massa verdeling gegeven van de grote onderdelen van de NMC batterij waarmee een schatting gemaakt kan worden over de bijdrage van elke onderdeel [14].



Figuur 7: (a) massa verdeling van de grootste componenten bij de NMC batterij (m%), (b) gassen die werden gedetecteerd tijdens de TR (mol%) [14].

In [13] werd door Koch S. et al. een gas onderzoek gedaan naar 51 NMC batterijen tijdens een TR. Deze batterijen hadden een grafiet anode en een $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ kathode. Het elektrolyt bevatte LiPF_6 als geleidend zout en had oplossingen van EC, DMC, EMC en DEC. De capaciteit van de geteste batterijen lag tussen de 20 en 81 Ah. Tijdens de TR werden verschillende gassen gedetecteerd, maar 7 gassen droegen bij aan 99% van het totale gas volume. Naast de 5 gassen die ook in [14] werden gedetecteerd waren dit C_2H_6 en C_3H_6 . De percentages van deze gassen zijn te zien in tabel 2.

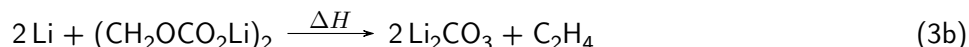
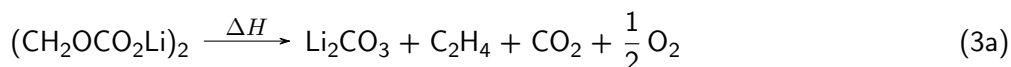
Naast deze twee bronnen is er in [25] ook een experiment gedaan door Yuan L. et al. naar de gassen die tijdens een TR ontstaan. Daarbij is onderzoek gedaan naar twee NMC batterijen. De percentages hiervan zijn ook weergegeven in tabel 2. Kijkend naar alle percentages uit verschillende bronnen is te zien dat er grote verschillen zijn tussen de gas verhoudingen. Een reden hiervoor kan zijn dat NMC batterijen verschillende stoffen kunnen bevatten of dat verhoudingen tussen de stoffen verschillen. Daarom zal experimenteel onderzoek altijd benodigd zijn om zekerheid te geven over de gassen die tijdens een TR bij een specifieke batterij ontstaan.

Tabel 2. Gedetecteerde gasen tijdens de TR van een NMC batterij, de daarbij behorende percentages en bij welke reacties deze gevormd worden

Gas naam	Notatie	% [14]	% [13]	% 1 [25]	% 2 [25]	Reactie nummers
Waterstof	H ₂	30,8	22,27	12,39	12,54	7a, 7b
Koolstofdioxide	CO ₂	41,2	36,56	13,22	19,91	3a, 4d, 6, 10a, 10b, 10c, 10d
Koolstofmonoxide	CO	13,0	28,38	30,30	28,06	3c, 11a, 11b, 11c, 11d
Methaan	CH ₄	6,8	5,26	10,50	12,90	5d, 5e
Etheen	C ₂ H ₄	8,2	5,61	0,10	0,16	3a, 3b, 5a
Ethaan	C ₂ H ₆	0	0,99	0,16	0,21	5c, 5e
Propeen	C ₃ H ₆	0	0,52	0	0	5b
Ethyn	C ₂ H ₂	0	0	0,0026	0,0027	Nog onbekend

2.3.3 Ontleden SEI

Door Spotniz R. en Fanklin J. worden in [15] verschillende gas productie reacties gegeven. Als eerste nemen zij aan dat een SEI bestaat uit stabiele componenten (zoals Li₂CO₃) en metastabiele componenten (zoals (CH₂O–CO₂Li)₂). Deze metastabiele componenten zullen tijdens het ontleden van de SEI een exothermische reactie aangaan waarbij ze veranderen naar stabiele componenten. Er zijn twee mogelijke reacties waarbij in ieder geval etheen ontstaat. De reacties zien er als volgt uit:



Daarnaast kan tijdens het opnieuw genereren van de SEI laag bij een EC oplossing CO₂ vrijkomen [14]. De CO₂ die hierbij en bij reactie 3a ontstaat kan met reactie 3c omgezet worden tot CO wanneer CO₂ een reactie aangaat met het opgesloten lithium in de anode. Deze reactie heeft volgens [13] maar een kleine bijdrage aan de totale CO productie.



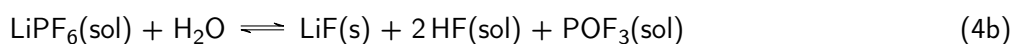
2.3.4 Reactie anode en elektrolyt

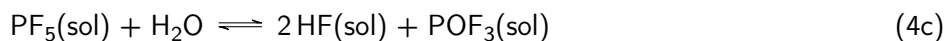
Door het ontleden van de SEI zullen An-Ele reacties tot stand komen. Het elektrolyt kan verschillende oplossingen en binders bevatten waardoor verschillende reacties kunnen plaatsvinden. Als eerste zal gekeken worden naar geleidende zouten dan naar verschillende oplossingen en als laatste naar de binders.

Als LiPF₆ aanwezig is in het elektrolyt kan dit er toe resulteren dat er giftig waterstoffluoride ontstaat in de cel. De aanwezigheid van waterstoffluoride zorgt voor andere chemische reacties in andere fases dan wanneer dit niet aanwezig is. Volgens Xu K. wordt in [22] gesteld dat op kamertemperatuur een evenwicht reactie bestaat voor LiPF₆ welke te zien is in reactie 4a. In het geval dat de temperatuur toeneemt zal reactie 4a zich steeds meer verplaatsen naar de rechterkant [22].

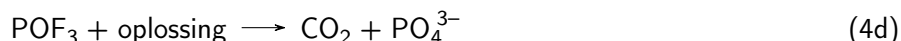


In het geval dat er vocht (H₂O) aanwezig is zullen twee reacties plaatsvinden die resulteren in HF. Hieruit volgen volgens Xu K. in [22] de volgende formules:

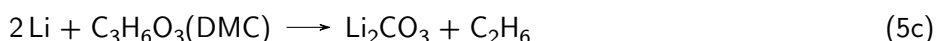
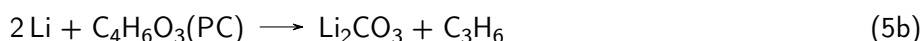
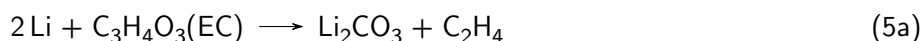




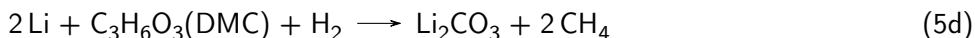
Hierbij zal dus waterstoffluoride ontstaan, maar daarnaast ook POF_3 . POF_3 kan een reactie aangaan met oplosingen in het elektrolyt waarbij koolstofdioxide en fosfaat vrijkomt. [14] geeft hiervoor de volgende vergelijking:



Ook zal de anode gaan reageren met oplossingen in het elektrolyt. Welke reacties daarbij optreden hangt af van welke oplossingen er gebruikt worden in het elektrolyt. In [15] wordt door R. Spotnitz en J. Franklin gesteld dat de oplossingen in het elektrolyt een reactie aangaan met de opgesloten lithium ionen waardoor o.a. de volgende reacties kunnen plaatsvinden:

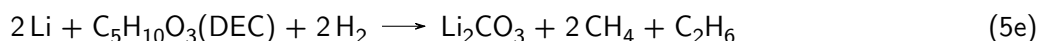


Kijkend naar reactie 5c zou afgevraagd kunnen worden waarom er in het onderzoek van [14] geen ethaan gedetecteerd wordt ondanks dat DMC aanwezig is. Een mogelijk antwoord hierop is dat wanneer H_2 aanwezig is een andere reactie kan optreden bij DMC namelijk:

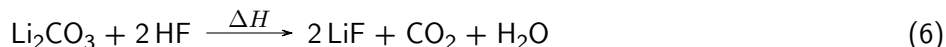


Voor DEC ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$) is geen formule opgesteld vanuit de literatuur. Yang C. et al. hebben in [19] wel onderzoek gedaan naar DEC en detecteerden in hun massa spectroscopie testen dat grote hoeveelheden van CO , CH_4 en C_2H_6 aanwezig waren in DEC gassen. Het aanwezige CO zou te verklaren zijn vanwege de lineaire structuur (acyclic) van DEC. Hierdoor kan deze opgebroken worden in twee stukken $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ en een stuk CO . Het $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ zal volgens [19] oplossen waardoor alleen CO als gas vrij zal komen.

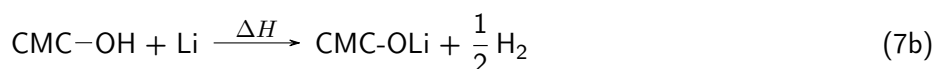
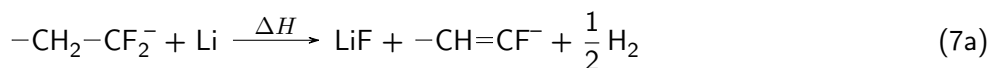
Met alleen deze redenatie kan er geen CH_4 en C_2H_6 gedetecteerd worden dus zal er ook nog een andere reactie moeten optreden waarbij deze twee gassen vrijkomen. Kijkend naar de reacties van lithium met andere elektrolyt oplossingen (5a, 5b, 5c, 5d) kan de volgende reactie opgesteld worden voor DEC waarbij H_2 benodigd is om tot de gedetecteerde gassen te komen:



In bovenstaande reactievergelijkingen 5 komt Li_2CO_3 uit de reacties. Volgens C. Doh et al. in [26] zorgt de aanwezigheid van waterstoffluoride uit reacties 4b of 4c ervoor dat Li_2CO_3 omgezet wordt tot CO_2 en H_2O . Dit is te zien in reactie 6:



Naast de oplossingen van het elektrolyt kan de anode ook een reactie aangaan met de binder. Hierbij kan waterstof ontstaan, maar de reactie verschilt afhankelijk van welk type binder aanwezig is in de batterij. Golubkov A. et al. stellen in [14] dat reactie 7a plaatsvindt bij een PVDF binder wanneer de temperatuur hoger is dan 260°C . In het geval van een CMC binder treedt reactie 7b op vanaf 250°C . Deze temperaturen komen overeen met het ontleden van de grafiet structuur op 250°C . In het geval van beide type binders is de reactie exothermisch.



2.3.5 Ontleden elektrolyt

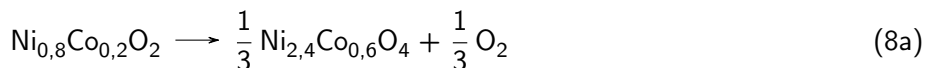
Doordat in het elektrolyt organische stoffen worden gebruikt, kunnen deze gaan ontleden wanneer de temperatuur hoog genoeg is. Hier kunnen ook gassen bij ontstaan. De literatuur hierover lijkt alleen nog niet duidelijk te zijn en sommige bronnen spreken zich soms tegen [15]. Dit zou kunnen door de complexe chemische processen die ontstaan wanneer verschillende combinaties van organische stoffen gebruikt worden. Denk hierbij aan bijvoorbeeld het opdelen van de koolstofketens [19,22].

Omdat er nog weinig duidelijkheid is over de gassen bij combinaties van verschillende organische oplossingen zal gekeken worden naar individuele organische oplossingen. Hierover is namelijk meer informatie te vinden al ontbreekt hier soms ook nog duidelijkheid. In het geval van EC wordt door Golubkov A. et al. gesteld dat dit kan ontleden vanaf 263 °C waarbij CO₂ vrijkomt [14]. Dit komt overeen met de massa spectroscopie testen in [19], al detecteren Yang C. et al. ook kleine hoeveelheden van CO, C₂H₄, C₂H₆ en CH₄. Door Spotniz R. et al. wordt in [15] gesteld dat EC kan ontleden tot ethyleen oxide (C₂H₄O) en CO₂. Dit is het tegenovergestelde proces als hoe EC in eerste instantie gemaakt wordt [23]. Hierdoor kan gesteld worden dat er een mol CO₂ vrijkomt per mol EC.

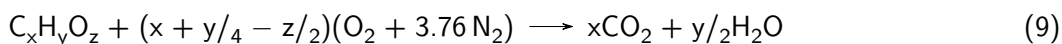
In het geval van DEC detecteren Yang C. et al. grote hoeveelheden van CO, CH₄ en C₂H₆. De reactie tussen de anode en het elektrolyt kan de stoffen CH₄ en C₂H₆ verklaren, maar niet CO. Deze stof is te verklaren doordat volgens Yang C. et al. DEC kan ontleden in twee stukken C₂H₅O en een stuk CO. Het C₂H₅O zal oplossen waardoor alleen CO als gas vrij zal komen. Hierdoor wordt gesteld dat voor elke mol DEC er ook een mol CO zal vrijkomen bij het ontleden van de elektrolyt.

2.3.6 Reacties kathode

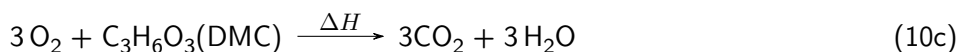
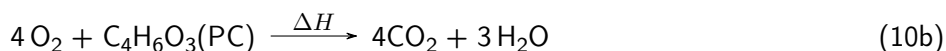
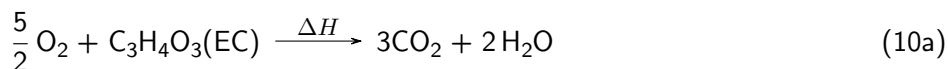
Op hoge temperaturen kan het materiaal in de kathode ontleden. Hierbij komt zuurstof vrij. Twee mogelijke reacties, welke uit [15] zijn gehaald, zijn hieronder weergegeven voor nikkel + kobalt en mangaan. Deze stoffen zijn beide terug te vinden in een NMC batterij.



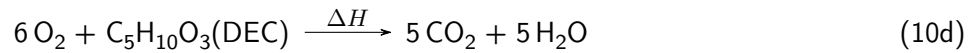
De zuurstof die vrijkomt van de kathode kan met het elektrolyt reageren tot koolstofdioxide en water. Afhankelijk van welke oplossingen er in het elektrolyt zitten kan deze reactie vergelijking anders zijn. In [24] wordt een algemene formule opgesteld voor complete verbranding en deze reactie ziet er als volgt uit:



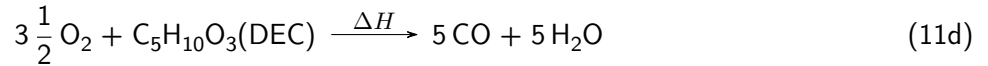
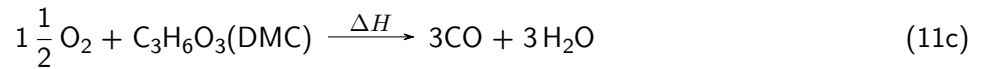
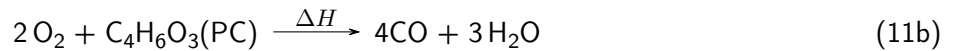
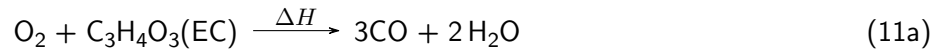
Door Golbukov A. et al. worden Ka-Ele reacties gezien als de dominante CO₂ producerende reacties van een NMC batterij [14]. Zij geven hierbij een reactie vergelijking voor EC. Daarnaast worden voor EC, PC en DMC deze reacties gegeven door Spotniz R. et al. in [15] welke overeen komen met reactievergelijking 9.



Door gebruik te maken van reactievergelijking 9 kan een reactievergelijking opgesteld worden voor DEC. Deze ziet er dan als volgt uit:



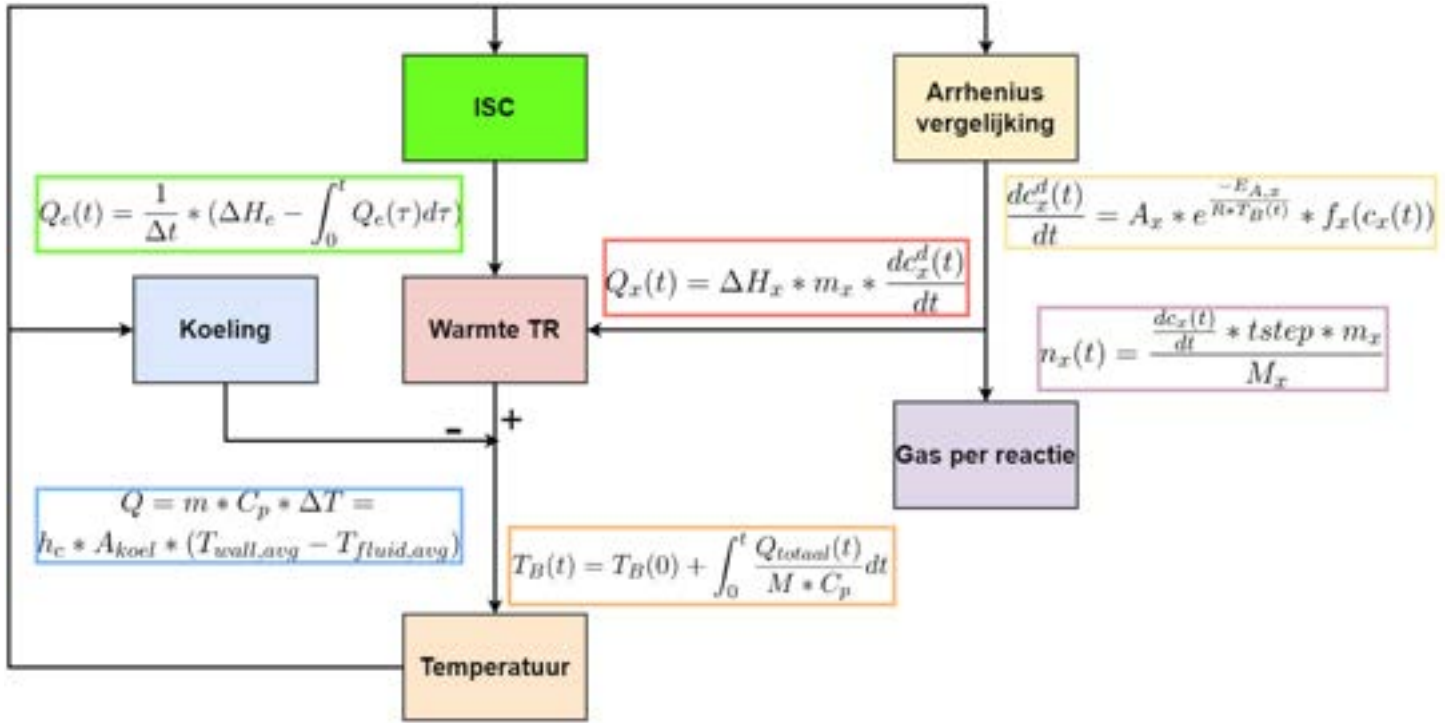
Reacties 10a, 10b en 10c zouden alle drie in plaats van CO_2 ook CO kunnen vormen volgens [13]. Dit zou dan komen doordat er te weinig zuurstof beschikbaar is voor de volledige reactie met de oplossingen. In [6] worden deze reacties gegeven welke als volgt eruit zien:



Wanneer er sprake is van een LCO/NMC batterij is er Li_2CO_3 aanwezig in de kathode. Door Doh C. et al. wordt in [26] gesteld dat hierdoor reactie 6 kan plaatsvinden aan de kant van de kathode waardoor nog meer CO_2 en H_2O gevormd kan worden.

3 Methode

3.1 Overzicht model



Figuur 8: Schematische weergave van de belangrijkste onderdelen en formules in het model

Om te bepalen hoeveel warmte en gassen er vrijkomen bij een thermal runaway is een model opgesteld. In figuur 8 is een overzicht te zien van de belangrijkste onderdelen binnen dit model. Het model begint als de temperatuur van de batterij gelijk is aan de onset temperatuur van de TR. De hoeveelheid warmte en gas die ontstaat bij een TR, wordt bepaald door de snelheid waarmee de verschillende reacties in de verschillende fases van de TR plaatsvinden. De snelheid van de verschillende reacties kan bepaald worden met de Arrhenius vergelijking. Aan de hand van de concentratie verandering van de reacties kan bepaald worden hoeveel gas en warmte er per reactie vrijkomt. Naast deze warmte kan er ook nog warmte vrijkomen van een ISC, maar dit gebeurt pas vanaf de onset temperatuur van de ISC. De warmte kan geheel of gedeeltelijk afgevoerd worden door koeling. Als de koeling onvoldoende is, loopt de temperatuur op waardoor de snelheid van de reacties zal veranderen. Ook kunnen er andere reacties optreden, met name als de stijgende temperatuur leidt tot een nieuwe fase van de TR.

In tabel 3 is een overzicht te zien van de verschillende reactievergelijkingen die gebruikt zijn in het model en leiden tot gassen. Daarbij is te zien welke reactievergelijkingen horen bij welk onderdeel van het model. Voor de anode geldt dat wanneer de temperatuur hoger wordt dan 260°C een andere reactie wordt gebruikt. In het geval van het elektrolyt is niet een volledige reactievergelijking gegeven omdat deze ontbreekt vanuit de literatuur. De x staat daarom voor overige stoffen die niet resulteren tot een gas. De laatste drie onderdelen (Li_2CO_3 , $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ en $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$) worden alleen toegepast als Li_2CO_3 of O_2 vrijkomt uit eerdere reactievergelijkingen. De details van al deze gebruikte vergelijkingen, en de reden waarom hiervoor is gekozen, wordt verder in dit hoofdstuk uitgelegd.

Tabel 3 Gebruikte reactievergelijkingen in het model

Onderdeel	Reactievergelijkingen voor NMC(EC,DEC)
SEI	$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2 \xrightarrow{\Delta H} \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $2 \text{Li} + (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2 \xrightarrow{\Delta H} 2 \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$
Anode ($T < 260^\circ\text{C}$)	$2 \text{Li} + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{EC}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ $2 \text{Li} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{DEC}) + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2 \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$
Anode ($T > 260^\circ\text{C}$)	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2^- + \text{Li} \xrightarrow{\Delta H} \text{LiF} + -\text{CH}=\text{CF}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$
Elektrolyt	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{EC}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{x}$ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{DEC}) \rightarrow \text{CO} + \text{x}$
Kathode 1	$\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Kathode 2	$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{3} \text{Ni}_{2,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_4 + \frac{1}{3} \text{O}_2$
Li_2CO_3	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HF} \xrightarrow{\Delta H} 2 \text{LiF} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\frac{5}{2} \text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{EC}) \xrightarrow{\Delta H} 3 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $6 \text{O}_2 + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{DEC}) \xrightarrow{\Delta H} 5 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	$\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{EC}) \xrightarrow{\Delta H} 3 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $3 \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{DEC}) \xrightarrow{\Delta H} 5 \text{CO} + 5 \text{H}_2\text{O}$

In dit hoofdstuk behandelen we eerst het model voor warmte ontwikkeling en gasontwikkeling en daarna de verschillende mogelijkheden om de batterij te koelen. Door de koeling in het model aan te passen kunnen verschillende scenario's berekend worden. Hiermee kan voor verschillende scenario's berekend worden hoeveel koeling benodigd is om een TR te beheersen en hoeveel gassen ontwikkeld worden bij die scenario's.

3.2 Warmte bepaling

In [18,32,33] worden thermische modellen uitgelegd voor een TR. Om deze modellen te valideren is door de auteurs experimenteel onderzoek gedaan en is gebruik gemaakt van twee verschillende test methodes namelijk een EV-ARC (extended-volume accelerated rate calorimetry) test en een penetratie test. Bij een EV-ARC test wordt de batterij belast totdat er warmte gedetecteerd wordt die ontstaat door reacties in de cel. Op dat moment wordt de kamer temperatuur gecontroleerd zodat een adiabatische omgeving gecreëerd wordt. Hierdoor kan puur gekeken worden naar de warmte die ontstaat door de reacties in de batterij en hoe deze resulteren in een TR [33]. Ook is een penetratie test uitgevoerd waarbij de batterij vanaf het begin gepenetreerd wordt. Hierdoor zal meteen een ISC plaatsvinden waardoor in korte tijd veel energie zal vrijkomen.

3.2.1 Temperatuur berekening

Voor het thermische model moet de temperatuur van de batterij berekend worden. Niet alleen geeft de temperatuur informatie over de situatie van de batterij, maar de temperatuur beïnvloedt ook welke reacties plaatsvinden. Door middel van de volgende formule kan de temperatuur bepaald worden:

$$T_B(t) = T_B(0) + \int_0^t \frac{dT_B(\tau)}{d\tau} dt \quad (12)$$

Hierbij is $T_B(t)$ de temperatuur van de batterij op een bepaald tijdstip, $T_B(0)$ de temperatuur op tijdstip 0 en $\frac{dT_B(\tau)}{d\tau} dt$ bepaald hoeveel de temperatuur toeneemt over een bepaalde tijd. Het laatste kan bepaald worden aan de hand van de volgende formule:

$$\frac{dT_B(\tau)}{d\tau} = \frac{Q_{totaal}(t)}{M * C_p} \quad (13)$$

M [g] is hierbij de massa van de batterij en C_p [J/g * K] is de specifieke warmte capaciteit van de batterij. Hier geldt dat $Q_{totaal}(t)$ [J/s] de totale warmte is die gegenereerd wordt tijdens de TR op een bepaald tijdstip. Om deze te bepalen kan aan de hand van verschillende reacties de warmte per reactie bepaald worden. Q_{totaal} zou dan op de volgende manier bepaald worden:

$$Q_{totaal}(t) = Q_1(t) + Q_2(t) + \dots + Q_e(t) \quad (14)$$

Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen warmte die ontstaat door de chemische reacties ($Q_1(t), Q_2(t) \dots$) en andere warmte bronnen ($Q_e(t)$).

3.2.2 Warmte chemische reacties

Volgens [18,32,33] kan de warmte per chemische reactie bepaald worden door gebruik te maken van verschillende formules en waarden. Om de warmte te bepalen die vrijkomt op een tijdstip wordt gebruik gemaakt van de volgende formule:

$$Q_x(t) = \Delta H_x * m_x * \frac{dc_x^d(t)}{dt}, (T_B(t) > T_{onset,x}) \quad (15)$$

Hierbij staat x voor de verschillende reacties die kunnen plaatsvinden. Voor deze reacties geldt een T_{onset} wat inhoudt dat de reactie pas optreedt wanneer de temperatuur van de batterij hoger is dan deze temperatuur. $Q_x(t)$ [J/s] is de warmte generatie van een bepaalde reactie op een bepaald tijdstip, ΔH_x [J/g] is de enthalpie van de chemische reactie, m_x [g] is de massa van de reagerende stof bij reactie x en $\frac{dc_x^d(t)}{dt}$ [1/s] is de ontledings snelheid van de genormaliseerde concentratie van de reagerende stof in reactie x. Deze laatste term kan bepaald worden door middel van de volgende formule waarbij gebruik gemaakt is van de Arrhenius vergelijking:

$$\frac{dc_x^d(t)}{dt} = A_x * e^{\frac{-E_{a,x}}{R * T_B(t)}} * f_x(c_x(t)), (T_B(t) > T_{onset,x}) \quad (16)$$

Hierbij geldt dat A_x [1/s] de frequentie factor is, $E_{a,x}$ [J/mol] de activerings energie, R [J/molK] de moleculaire gas constante is en $T_B(t)$ [K] de temperatuur van de batterij is op dat moment. $f(c_x(t))$ wordt in [33] de mechanisme functie genoemd en deze kan bepaald worden aan de hand van de volgende vergelijking waarbij gebruik gemaakt is van de Sestak-Berggren vergelijking:

$$f_x(c_x(t)) = (c_x(t)^{n_{x,1}} + p_x) * (1 - c_x(t))^{n_{x,2}} \quad (17)$$

n_1 , n_2 en p_x zijn reactie specifieke constanten. Deze formule is in [32] omgeschreven naar een vergelijkbare vorm, maar in plaats van p_x is er gebruik gemaakt van een correctie term ($g_x(t)$) waardoor de formule er op de volgende manier uit ziet:

$$f_x(c_x(t)) = c_x(t)^{n_{x,1}} * (1 - c_x(t))^{n_{x,2}} * g_x(t) \quad (18)$$

$c_x(t)$ is de concentratie van de reagerende stof op een bepaald tijdstip en kan bepaald worden aan de hand van de volgende formule:

$$c_x(t) = c_x(0) - \int_0^t \frac{dc_x(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (19)$$

Waarbij $c_x(0)$ de concentratie is op tijdstip 0. Hier wordt de geïntegreerde concentratie verandering snelheid af gehaald om de concentratie op tijdstip t te bepalen. Een speciaal geval hierbij is de SEI welke opnieuw gegenereerd kan worden als de anode aan het ontleden is. Hierdoor ziet de concentratie verandering snelheid er als volgt uit:

$$\frac{dc_x(t)}{dt} = \frac{dc_x^d(t)}{dt} - \frac{dc_x^g(t)}{dt} \quad (20)$$

$\frac{dc_x^d(t)}{dt}$ is de al eerder genoemde ontledings snelheid en er geldt dat $\frac{dc_x^g(t)}{dt}$ de generatie snelheid is. In de hierboven besproken formules zijn er verschillende waardes die reactie specifiek zijn. Deze zullen in de meeste gevallen experimenteel bepaald moeten worden omdat deze verschillen per batterij.

3.2.3 Warmte ISC

Naast deze chemische warmte reacties is er ook nog een andere bron die zorgt voor warmte. De bronnen [18] en [32] maken hierbij gebruik van dezelfde formule, maar hebben een andere reden voor deze warmte. [18] verwijt deze warmte aan de reactie tussen de anode en de kathode terwijl [32] stelt dat deze warmte komt door de ISC die plaatsvindt. Vanuit de literatuur lijkt hier dus nog geen duidelijkheid over te zijn, maar omdat meerdere bronnen ([6,32,34]) spreken over een ISC wordt ervan uitgegaan dat dit de reden is. Hierbij geldt de volgende formule [32]:

$$Q_e(t) = \frac{1}{\Delta t} * (\Delta H_e - \int_0^t Q_e(\tau) d\tau), (T_B(t) > T_{onset,e}) \quad (21)$$

Door het ISC zal er in korte tijd veel energie vrij komen. De totale hoeveelheid energie die dan vrijkomt is de term ΔH_e . Δt is de tijd van de ISC en in deze tijd zal de totale hoeveelheid energie vrij komen. Deze twee termen zijn daardoor in de formule twee constanten. Voor Δt wordt gesteld dat dit de gemiddelde ISC tijd is wat gelijk staat aan 10 seconden bij een EV-ARC test en 5 seconden bij een penetratie test [32]. De hoeveelheid opgeslagen elektrische energie van een batterij kan bepaald worden door de capaciteit van de batterij te vermenigvuldigen met de nominale spanning. Deze berekening geldt bij een SOC van 100%, maar bij lagere SOC zal er minder energie opgeslagen zitten in de batterij. Bij lagere SOC zal minder energie vrijkomen tijdens een ISC, maar de relatie tussen de energie en SOC is niet een lineair verband. Om dit verband te bepalen is meer onderzoek benodigd [6]. In [32] wordt gesteld dat de berekende energie via deze aanpak niet overeenkomt met de experimentele resultaten voor de EV-ARC test en de penetratie test. In het geval van de EV-ARC test zal een gedeelte van de elektrische energie al eerder vrijkomen door temperatuur degradatie voordat de onset temperatuur bereikt wordt waardoor ΔH_e lager zal liggen. Om hiervoor de ΔH_e te bepalen moet als eerste bepaald worden hoeveel energie er vrijkomt tijdens de volledige TR wat te berekenen is met vergelijking 1. Deze energie komt niet volledig vrij tijdens een ISC omdat een gedeelte al vrij komt tijdens de chemische reacties. De totale chemische energie kan bepaald worden met de volgende formule [32]:

$$\Delta H_{chemisch} = \sum(c_{x,0} * \Delta H_x * m_x) \quad (22)$$

De energie die vrijkomt tijdens een ISC, kan dan bepaald worden door de chemische energie af te halen van de totale energie die vrijkomt tijdens een TR.

In het geval van de penetratie test zal ΔH_e hoger liggen omdat de cut off spanning 0V zal zijn vanwege de energie die in korte tijd vrij gelaten wordt. Als gerekend wordt met de nominale spanning is de cut off

spanning niet 0V. Hierdoor moet de capaciteit niet vermenigvuldigd worden met de nominale spanning maar met de piekspanning (welke hoger ligt) om ΔH_e te krijgen bij penetratie van de batterij.

3.2.4 Modelleren thermische formules

In het geval van formule 12 en 19 is er sprake van een integraal in de formule. Deze kan niet zomaar geprogrammeerd worden en daarom zal deze eerst omgeschreven moeten worden naar een programmeerbare formule. Hierbij is gebruik gemaakt van de Euler methode welke het volgende stelt [35]:

$$y_n = y_{n-h} + h * y'_{n-h} \quad (23)$$

Hierin is y de berekende waarde en h de tijdstap. Dit kan toegepast worden op de formules 12 en 19 waardoor deze er als volgt gaan uitzien:

$$T_B(t) = T_B(t - tstep) + \frac{dT_B(t - tstep)}{dt} dt * tstep \quad (24a)$$

$$c_x(t) = c_x(t - tstep) - \frac{dc_x(t - tstep)}{dt} dt * tstep \quad (24b)$$

Om formule 21 te programmeren moet ook deze eerst omgeschreven worden naar een programmeerbare functie waar de integraal niet aanwezig is. Hiervoor is gebruik gemaakt van de volgende relatie [35]:

$$\frac{d}{dx} \int_a^x f(t) dt = f(x) \quad (25a)$$

Door deze toe te passen op formule 21 kan een afleiding bepaald worden welke als volgt eruit ziet:

$$Q_e(t)' = \frac{-1}{\Delta t} * Q_e(t) \rightarrow Q_e(t)' + \frac{1}{\Delta t} * Q_e(t) = 0 \quad (25b)$$

Deze formule kan verder geschreven worden door gebruik te maken van een integratie factor. De integratie factor ($I(x)$) kan gebruikt worden wanneer de volgende type differentiaal vergelijking opgelost moet worden [35]:

$$y' + P(x)y = K(x) \quad (26a)$$

Waarbij de integratie factor er als volgt uit ziet [35]:

$$I(x) = e^{\int P(x) dx} \quad (26b)$$

Door de integratie factor te vermenigvuldigen met formule 26a kan deze opgelost worden. Dit wordt toegepast voor de formule voor $Q_e(t)$ en daarna wordt deze weer geïntegreerd. Dit ziet er als volgt uit:

$$I(t) = e^{\int \frac{1}{\Delta t} dt} = e^{\frac{t}{\Delta t}} \quad (27a)$$

$$e^{\frac{t}{\Delta t}} * Q_e(t)' + \frac{e^{\frac{t}{\Delta t}}}{\Delta t} * Q_e(t) = 0 \xrightarrow{\text{product_regel}} (e^{\frac{t}{\Delta t}} * Q_e(t))' = 0 \quad (27b)$$

$$(e^{\frac{t}{\Delta t}} * Q_e(t))' = 0 \xrightarrow{\text{int}} e^{\frac{t}{\Delta t}} * Q_e(t) = C_1 \rightarrow Q_e(t) = C_1 * e^{-\frac{t}{\Delta t}} \quad (27c)$$

Om de constante C_1 te bepalen wordt in de originele formule 21 een randvoorwaarde bepaald. Wanneer $t = 0$ geldt dat $Q_e(0)$ gelijk is aan $\frac{\Delta H_e}{\Delta t}$ waardoor dit de waarde is voor C_1 . Door dit toe te passen kan de formule opgesteld worden die gebruikt is in het model. Deze formule ziet er als volgt uit:

$$Q_e(t) = \frac{\Delta H_e}{\Delta t} * e^{-\frac{t}{\Delta t}} \quad (28)$$

Om de parameters van de Arrhenius vergelijking te bepalen zijn experimentele testen nodig. In [32] zijn deze testen uitgevoerd voor een NMC batterij. De resultaten van deze testen zijn als parameters gebruikt in het model. De waardes voor deze parameters zijn hieronder weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Waardes voor het thermisch model [32]

x	ΔH_x [J/g]	m_x [g]	$C_{x,0}$ [-]	$n_{x,1}$ [-]	$n_{x,2}$ [-]
SEI	257	100,58	0,15	1	0
Anode	1714	100,58	1	1	0
Separator	-233,2	17,6	1	1	0
Kathode, 1	77	179,12	0,999	1	1
Kathode, 2	84	179,12	0,999	1	1
Elektrolyt	800	108	1	1	0
x	$T_{onset,x}$ [°C]	A_x [1/s]	$E_{a,x}$ [J/mol]	$\frac{dc_x^g(t)}{dt}$ [1/s]	$g_x(t)$ [-]
SEI	80*	$1,667 * 10^{15}$	$1,3508 * 10^5$	$5 * \frac{dc_{anode}^d(t)}{dt}$	1
Anode	80*	$0,035(T < 260^\circ C), 5(T > 260^\circ C)$	$3,3 * 10^4$	0	$exp(-C_{SEI}(t))$
Separator	120	$1,5 * 10^{50}$	$4,2 * 10^5$	0	1
Kathode, 1	180	$1,75 * 10^9$	$1,1495 * 10^5$	0	1
Kathode, 2	220	$1,077 * 10^{12}$	$1,5888 * 10^5$	0	1
Elektrolyt	140	$3 * 10^{15}$	$1,7 * 10^5$	0	1

*Waardes die zijn aangepast ten opzichte van [32]. Dit is gedaan omdat tot deze temperatuur de warmte ontwikkeling niet significant genoeg is. Daarnaast volgt uit de literatuur dat een temperatuur van 80°C meer overeenkomt met de onset temperatuur van een TR dan de 50°C die in [32] wordt gesteld.

3.3 Gas bepaling

3.3.1 Berekening aantal mol

Om te bepalen hoeveel gas er vrijkomt bij een batterij zal gekeken worden naar de hoeveelheid mol die reageert bij de reacties. Het aantal mol kan berekend worden door gebruik te maken van de warmte die per tijdstip ontstaat door een bepaalde reactie. Deze warmte is namelijk het resultaat van de chemische reacties. Vanuit het thermisch model is de term $Q_x(t)$ en hiermee kan bepaald worden hoeveel concentratie van een reagerende stof per tijdseenheid aan het reageren is. Aan de hand van de volgende formule kan dan bepaald worden hoeveel mol van een stof er op een tijdstip reageert:

$$n_x(t) = \frac{Q_x(t) * tstep}{\Delta H_x * M_x} = \frac{[J/s] * [s]}{[J/g] * [g/mol]} \quad (29)$$

Hierin is $n_x(t)$ het aantal mol dat reageert van stof x op tijdstip t. $Q_x(t)$ is de warmte die ontstaat, ΔH_x is de enthalpie van de chemische reactie en M_x is de molaire massa van stof x. Om te bepalen wat de totale hoeveelheid mol is die reageert per stof moeten alle waardes van $n(t)$ gesommeerd worden voor alle tijdstippen. In [32] wordt de enthalpie gebruikt voor het thermisch model en dus is deze bekend. Voor het aantal mol moet daarom nog wel de molaire massa bepaald worden. Deze wordt berekend door te kijken naar de molecuulformules en de daarbij behorende atoommassa's bij elkaar op te tellen. In sommige gevallen is de term $\Delta H_x * M_x$ bekend vanuit de literatuur waardoor niet altijd benodigd is de molaire massa te berekenen.

Zoals te zien is in tabel 4 zijn er 6 verschillende reacties (x) die gebruikt worden in het thermisch model. Dit zijn de SEI, anode, separator, kathode 1, kathode 2 en elektrolyt. Voor de kathode zijn er twee verschillende thermische reactie vergelijkingen opgesteld door [32]. De reden hiervoor is te halen uit het onderzoek van Kim H. et al. in [36]. Daarin zijn DSC (differential scanning calorimetry) testen gedaan voor NMC batterijen waaruit

bleek dat NMC batterijen twee exothermische pieken hebben tijdens een DSC test. Vanwege deze twee pieken worden er ook twee vergelijkingen opgesteld namelijk kathode 1 en kathode 2.

In het geval van de SEI kan formule 29 niet gebruikt worden om te bepalen hoeveel gassen er vrijkomen. Een gedeelte van het SEI zal namelijk terug genereren waardoor niet alles omgezet wordt tot een gas. Om toch te bepalen hoeveel gassen hierbij vrijkomen zal gebruik gemaakt worden van een andere formule namelijk:

$$n_x(t) = \frac{\frac{dc_x(t)}{dt} * tstep * m_x}{M_x} = \frac{[1/s] * [s] * [g]}{[g/mol]} \quad (30)$$

Hierbij is $\frac{dc_x(t)}{dt}$ de concentratie verandering snelheid en m_x de massa van x. Door gebruik te maken van de concentratie verandering snelheid wordt er gecompenseerd met het terug genereren van de SEI laag. Hierdoor kan deze formule wel toegepast worden voor de SEI laag. Deze formule geeft dezelfde waardes als formule 29 wanneer deze wordt toegepast op andere thermische vergelijkingen van de TR.

Voordat bepaald kan worden hoeveel mol er reageert zal eerst bepaald moeten worden welke chemische reacties plaats vinden bij de verschillende x. In [32] wordt niet precies gegeven welke reacties dit zijn, maar aan de hand van de waardes in tabel 4 en verschillende bronnen kan wel bepaald worden welke reacties waarschijnlijk plaats vinden.

3.3.2 SEI

Kijkend naar de SEI is volgens tabel 4 sprake van $\Delta H = 257$ [J/g], $A = 1.667 * 10^{15}$ [1/s] en $E_a = 1.3508 * 10^5$ [J/mol]. Deze waardes komen overeen met de waardes die Spotniz R. et al. in [15] stellen. Hierbij wordt gesteld dat deze waardes horen bij een elektrolyt dat bestaat uit 1 M LiPF₆ in EC:DEC(1:2) en een anode van MCMB grafiet. Daarom zullen de reactievergelijkingen 3a en 3b gebruikt worden omdat deze in [15] gegeven worden. Er wordt bij deze vergelijkingen aangenomen dat deze allebei plaatsvinden waarbij het aantal mol SEI gelijk verdeeld wordt.

Voor de molaire massa van dit onderdeel wordt gekeken naar de metastabiele componenten in de SEI. Deze hebben de volgende molecuulformule: (CH₂O-CO₂Li)₂. De molaire massa is dan gelijk aan (12.011*2+1.008*2+15.999*3+6.94)*2 = 161,95.

Volgens reactie vergelijking 6 zal een gedeelte van Li₂CO₃, dat uit eerdere plaatsgevonden reacties kwam, omgezet worden tot o.a. CO₂. Deze reactie is afhankelijk van hoeveel HF er aanwezig is want anders zal deze reactie niet plaats kunnen vinden. Het HF kan gevormd worden uit een reactie keten die beschreven staat in paragraaf 2.3.4, maar is vooral afhankelijk van de stof LiPF₆. Omdat deze stof gelimiteerd is in hoeveelheid en er veel eisen benodigd zijn om HF te krijgen vanuit deze stof, wordt aangenomen dat 50% van alle Li₂CO₃ verloopt volgens reactie vergelijking 6. Hoeveel percentage dit daadwerkelijk is, is een grote onzekerheid.

3.3.3 Anode

Voor de anode wordt in tabel 4 gesteld dat $\Delta H = 1714$ [J/g] is, wat ook overeenkomt met de gegevens in [15]. Door Spotniz R. et al. wordt omschreven dat dit ook gaat over een elektrolyt met 1 M LiPF₆ in EC:DEC(1:2) en een anode van MCMB grafiet. Daarom wordt ervan uitgegaan dat dit het elektrolyt en de anode zijn die in de gebruikte batterij van [32] zitten. Ervan uitgaande dat het elektrolyt alleen EC en DEC bevat zal in het gas model gebruik gemaakt worden van formule 5a en 5e met een verhouding van 1:2. Ook is te zien in tabel 4 dat de frequentie factor (A_{anode}) verandert wanneer de temperatuur 260 °C bereikt. Zoals uitgelegd is in paragraaf

2.3.4, stellen Golubkov A. et al. in [14] dat de anode vanaf 260 °C een reactie aangaat met de PVDF binder. Hierdoor wordt aangenomen dat reactie 7a optreedt bij de anode wanneer de temperatuur 260 °C heeft bereikt. Omdat de frequentie factor significant verandert van 0,035 naar 5 wordt aangenomen dat na 260°C alleen nog reactie 7a optreedt bij de anode.

In de hierboven genoemde vergelijkingen moet gekeken worden naar de hoeveelheid lithium dat reageert. Er wordt namelijk aangenomen dat voor de andere stoffen in de vergelijkingen genoeg aanwezig is zodat de reacties kunnen verlopen. Door Spotniz R. et al. wordt beschreven dat een enthalpie van 1714 [J/g] hoort bij het grafiet (C) van de anode. Dit kan dus niet meteen gebruikt worden voor het lithium. Spotniz R. et al. lossen dit op door de reactie enthalpie van lithium op te stellen in [J/mol]. Zij stellen dat bij een waarde van 1714 [J/g] een anode samenstelling hoort van $\text{Li}_{0.8}\text{C}_6$. Er wordt aangenomen dat dit ook geldt voor het model. De molaire massa van $\text{C}_6 = 12.011 * 6 = 72.066$. $1714 * 72.066 = 1.2352e + 05$. Door dit te delen door 0,8 (vanwege de $\text{Li}_{0.8}$) wordt een enthalpie waarde berekend voor Li van $1.544 * 10^5$ [J/mol] wat overeenkomt met de gegeven waarde in [15]. Uit het thermisch model kan bepaald worden hoeveel joule er per tijdseenheid door de anode geproduceerd wordt. Met de enthalpie waarde voor Li kan dan het aantal mol lithium bepaald worden dat reageert per tijdseenheid en daarmee het aantal mol gas.

3.3.4 Separator

Vanuit de literatuur is er geen informatie gevonden over mogelijke gas generatie reacties die plaatsvinden bij het uiteenvallen van de separator. Dit zou kunnen doordat dit de enige endothermische reactie is in een TR, maar het zou ook kunnen dat deze reacties weinig invloed hebben omdat de separator een dun/licht materiaal is. Er wordt daarom aangenomen dat bij de separator geen reacties plaatsvinden die significant bijdragen aan de gas productie tijdens een TR.

3.3.5 Elektrolyt

Zoals eerder is gezegd in paragraaf 2.3.5, is er uit de literatuur nog geen duidelijkheid over welke reacties precies optreden bij het ontleden van het elektrolyt. De beste optie is daarom om te kijken naar het ontleden van afzonderlijke oplossingen en niet naar de combinatie van verschillende oplossingen. Hierover is namelijk wel gedeeltelijke informatie te vinden. Voor EC geldt dat CO_2 vrijkomt waarbij wordt aangenomen dat de verhouding EC: CO_2 1:1 is. Voor DEC geldt dat tijdens het ontleden CO vrijkomt waarbij aangenomen wordt dat de verhouding DEC:CO gelijk is aan 1:1.

Omdat het elektrolyt bestaat uit 1M LiPF_6 in EC:DEC (1:2) wordt de molaire massa op de volgende manier berekend: $M_{\text{elek}} = M_{\text{LiPF}_6} + (1 * M_{\text{EC}} + 2 * M_{\text{DEC}}) / 3$. Hierbij geldt dat $M_{\text{LiPF}_6} = 6.94 + 30.97 + 6 * 18.998 = 151.898$, $M_{\text{EC}} = 3 * 12.011 + 4 * 1.008 + 3 * 15.999 = 88.062$ en $M_{\text{DEC}} = 5 * 12.011 + 10 * 1.008 + 3 * 15.999 = 118.132$. Daardoor is M_{elek} gelijk aan $151.898 + 324.326 / 3 = 260$. Het aantal mol dat met deze waarde volgens formule 29 berekend kan worden, moet dan nog gedeeld worden door 3 om daarna verder te rekenen met de verhouding EC:DEC (1:2) en de daarbij behorende chemische reacties.

3.3.6 Kathode

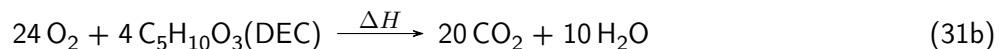
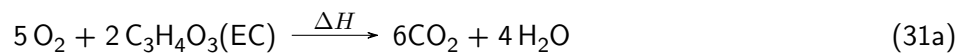
Zoals uitgelegd is bij paragraaf 3.3.1, zijn er twee thermische reacties voor de kathode. Dit komt door de twee exothermische pieken die ontstaan tijdens een DSC test bij een kathode van een NMC batterij. In [36] wordt gesteld dat de volledige ΔH gelijk is aan 161,3 [J/g] voor de twee exothermische pieken. Dit komt overeen met de waardes uit tabel 4 waarbij gebruik is gemaakt van een $\Delta H_{\text{Cat1}} = 77$ [J/g] en $\Delta H_{\text{Cat2}} = 84$ [J/g] (samen 161). Omdat in [36] een NMC111 batterij getest is, wordt aangenomen dat voor het model van [32]

geldt dat dit ook een NMC111 batterij is.

Uit de literatuur kan niet gehaald worden wat precies het verschil is tussen deze twee exothermische pieken. Een mogelijke verklaring zou het verschil kunnen zijn tussen de energie die benodigd is om verschillende bindingen te verbreken. Ni, Mn en Co kunnen andere bindingen hebben en daardoor kan de energie die benodigd is om deze verbinding te verbreken ook anders zijn [37].

Om de gas generatie te bepalen zal daarom een aanname gedaan moeten worden om een onderscheid te maken tussen kathode 1 en kathode 2. Voor kathode 2 geldt dat deze een onset temperatuur heeft van 220 °C volgens tabel 4. Deze waarde is door Feng X. et al. uit bron [37] gehaald en daarbij wordt gesproken over $\text{LiNi}_{1-x}\text{O}_2$. Door Spotniz R. et al. worden reacties 8a en 8b gezien als twee aparte reacties. Hierdoor wordt aangenomen dat voor kathode 1 geldt dat dit reactie 8b is en voor kathode 2 geldt dat dit reactie 8a is. Voor de molaire massa moet dan gekeken worden naar de stoffen $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ en Mn_2O_4 . Hierbij geldt dat de molaire massa's gelijk zijn aan: $0.8 \cdot 58.69 + 0.2 \cdot 58.93 + 2 \cdot 15.999 = 90.736$ en $2 \cdot 54.94 + 4 \cdot 15.999 = 173.876$.

Aan de hand van deze waardes kan berekend worden hoeveel warmte er per mol $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ en Mn_2O_4 vrijkomt. Kijkend naar paragraaf 2.3.6. zijn alleen de reacties waarbij deze stoffen optreden geen exothermische reacties. Deze stoffen ontleden alleen maar tot zuurstof en iets anders. Het zuurstof zal daarna een reactie aangaan met het elektrolyt waarbij wel warmte zal vrijkomen. Om dus te bepalen hoeveel mol gassen er vrijkomen per mol $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ en Mn_2O_4 moet daarom nog een extra berekening gedaan worden. Omdat er nog steeds sprake is van een elektrolyt met EC en DEC wordt bij de kathode gebruik gemaakt van reactievergelijkingen 10a en 10d voor de gas generatie. Om rekening te houden met EC:DEC (1:2) worden de reacties omgeschreven tot de volgende vergelijkingen:



Hieruit volgt dat 29 O_2 leidt tot 26 CO_2 . Vanwege de $\frac{1}{3}\text{O}_2$ bij reactie vergelijking 8a zal daarom 87 mol $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ reageren tot 26 mol CO_2 . Oftewel per mol $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ zal er $\frac{26}{87}\text{CO}_2$ vrijkomen. Bij reactie vergelijking 8b zal $\frac{1}{2}\text{O}_2$ vrijkomen per mol Mn_2O_4 en zal hierbij dus 58 mol Mn_2O_4 leiden tot 26 mol CO_2 . Oftewel per mol Mn_2O_4 zal er $\frac{26}{58}\text{CO}_2$ vrijkomen. Deze waardes zullen gebruikt worden in het model.

Zoals in paragraaf 2.3.6 is gesteld zal er CO kunnen ontstaan als er geen volledige verbranding plaats vindt bij de hierboven beschreven reacties. Daarom is in het model gesteld dat 75% van de reacties volledig zal verbranden en dat 25% van de reacties onvolledig zal verbranden. Bij deze laatste reacties zal dan o.a. CO vrijkomen. De percentages zijn een onzekerheid waarover geen informatie te vinden is in de literatuur.

3.3.7 ISC

Als laatste ontstaat er in het model ook warmte die komt door de ISC. Omdat dit geen chemisch proces is, maar een elektrisch proces, wordt hier aangenomen dat er geen gassen ontstaan. Daarnaast is in de literatuur ook niets te vinden wat erop wijst dat hierbij gassen zouden moeten ontstaan.

3.4 Koeling

3.4.1 Koel methodes

Een *battery management system* (BMS) wordt voor veel batterijen gebruikt om de temperatuur te regelen, maar kan niet altijd een TR voorkomen. Een BMS zal o.a. de stroom regelen en probeert daarmee de batterij in een gezonde staat te houden. Om te bepalen of de batterij in een gezonde staat verkeert, wordt de temperatuur, spanning en stroom van de batterij gemonitord. In het simpele geval kan een BMS, bij een temperatuur stijging, ervoor zorgen dat de batterij niet meer gebruikt kan worden totdat de temperatuur gedaald is. Hiermee zou een TR, door opwarming van de batterij, voorkomen kunnen worden. Gabbar H. et al. stellen alleen in [27] dat de huidige BMS systemen ook verschillende nadelen hebben die voor veiligheidsproblemen kunnen zorgen. Zo hebben huidige BMS gelimiteerde data logging waardoor data over de SOC of de SOH (state of health) ontbreekt. Deze gegevens zijn van belang om de betrouwbaarheid van een batterij te garanderen. Als dit (gedeeltelijk) ontbreekt kan er niet vanuit gegaan worden dat een TR niet kan plaatsvinden en dus zal er gekeken moeten worden naar mogelijke oplossingen voor een TR. De stijgende temperatuur is een katalysator voor een TR en om deze te voorkomen is koelen van de batterij van belang. Maar ook tijdens een TR is koelen van belang zodat de TR beperkt kan blijven.

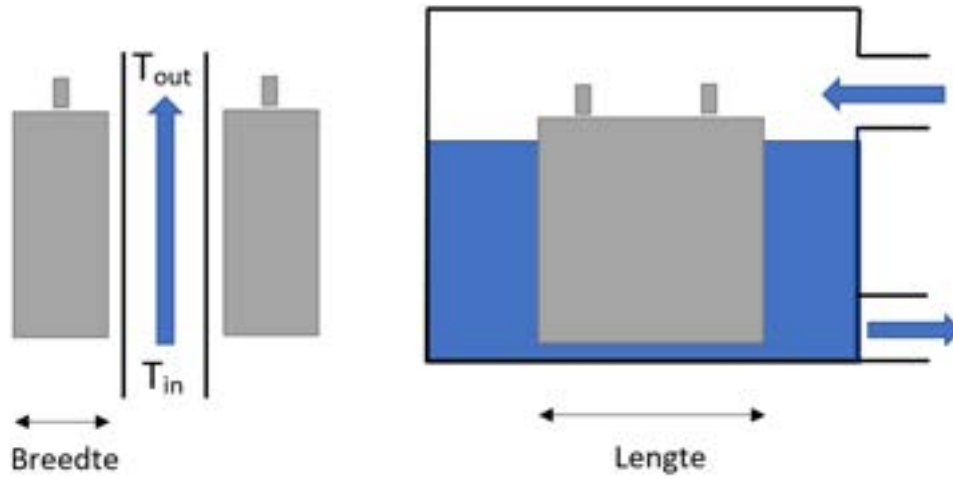
In [28] worden twee koel manieren met elkaar vergeleken namelijk lucht en vloeistof koelen. Vloeistof koeling wordt in de auto industrie vooral gebruikt, maar heeft verschillende nadelen ten opzichte van lucht. Potentiële lekkages, het gewicht van de vloeistof en de complexe koel technieken zijn de voornaamste. Aan de andere kant heeft een vloeistof een hogere warmte overdrachtssnelheid en heeft daardoor een betere koel capaciteit dan lucht. Door Han. T et al. is onderzoek gedaan om het koel rendement van lucht te verbeteren, maar zij concluderen dat luchtkoeling ten opzichte van vloeistof koeling minder presteert.

Voor een onderzeeboot wordt zeewater gebruikt om de warmte af te voeren naar buiten. Het interne koel-systeem geeft deze warmte af aan het zeewater met een warmte wisselaar. Voor het interne koelsysteem wordt dan gebruik gemaakt van zoetwater. Er wordt gebruik gemaakt van water omdat deze een betere koelcapaciteit heeft dan lucht. Zo worden verschillende installaties op de Walrus-klasse onderzeeboten gekoeld met water. Denk hierbij aan bijvoorbeeld de diesels. Vanwege deze redenen zal voor de koeling van de batterij verder gekeken worden naar vloeistof koeling i.p.v. lucht koeling.

3.4.2 Koel opties

Voor het koelen met water kan gekeken worden naar twee verschillende situaties voor een TR. Een schematische weergave van deze situaties is weergegeven in figuur 9. De linker situatie zal koel optie A genoemd worden en de rechter situatie koel optie B.

In het eerste geval (koel optie A) zal het water de batterij kunnen koelen door er langs op te stromen. Het water zal door een buis stromen en de wand van de buis zal door middel van geleiding warmte kunnen opnemen van de wand van de batterij. Er wordt vanuit gegaan dat de buis alle warmte door kan geven van de batterij aan het water. Door middel van convectie zal dan de warmte van de batterij afgevoerd kunnen worden aan het water. Een volume stroom zal dan langs de batterij stromen om zo warmte op te nemen. Omdat het water langs de batterij stroomt zal de temperatuur tussen T_{in} en T_{out} vergelijkbaar zijn. Er zal daarom aangenomen worden dat de temperatuur van het water twee graden toeneemt, wat vergelijkbaar is met het koel scenario in [9].



Figuur 9: Verschillende koel methodes. Links koelen met een volumestroom (zij aanzicht). Rechts koelen door de module onder water zetten (voor aanzicht).

In het tweede geval (koel optie B) zal de batterij tijdens een TR gekoeld kunnen worden door de volledige cel/module onder water te zetten. Het water zal dan geen tot weinig volume stroom hebben waardoor de temperatuur wel kan toenemen tot hogere waardes dan twee graden verschil. Door het volledig onder water zetten van de cel zal ook de volledige module onder water gezet moeten worden. Daardoor zal waarschijnlijk de volledige module niet meer beschikbaar zijn nadat er bij één cel een TR heeft plaatsgevonden. De maximale temperatuur tot waar het water kan koelen is altijd lager dan 100°C anders zal het water gaan verdampen. Maar het is ook vereist dat de temperatuur van het water niet hoger wordt dan de onset temperatuur van een TR. In het geval dat de temperatuur van het water hoger komt dan de onset temperatuur, en de volledige module onder water is gezet, dan is er de mogelijkheid dat meerdere cellen in TR gaan door de hoge omgevingstemperatuur. Daarom ligt de maximale temperatuur van het water lager dan de onset temperatuur waarbij voor veiligheid ook een marge gebruikt zal moeten worden.

3.4.3 Convectie

Om te bepalen hoeveel warmte er gekoeld kan worden met koel optie A moet gekeken worden naar convectie. Convectie beschrijft namelijk hoeveel warmte er overgedragen wordt tussen een vaste stof en een vloeibaar medium. Convectie kan geforceerd of natuurlijk zijn. Bij het stromen van water door een pijp is er sprake van geforceerde convectie. In dit onderzoek zal alleen maar naar geforceerde convectie gekeken worden. Voor convectie kan de volgende formule opgesteld worden [29]:

$$Q = m * C_p * \Delta T = h_c * A_{cooling} * (T_{wall,avg} - T_{fluid,avg}) \quad (32)$$

Hierbij geldt dat Q gelijk is aan de warmte in joule, m de massa is in $[kg]$, C_p de specifieke warmte capaciteit is in $[J/kg * K]$ en ΔT het temperatuurverschil is in $[K]$. Daarnaast is h_c de warmtegeleidingscoëfficiënt in $[W/m^2 * K]$, A_{koel} het oppervlakte van de wand in $[m^2]$, $T_{wall,avg}$ de gemiddelde temperatuur van de wand en $T_{fluid,avg}$ de gemiddelde temperatuur van het medium.

De warmtegeleidingscoëfficiënt kan bepaald worden aan de hand van de volgende formule [29]:

$$h_c = \frac{Nu * k}{L} \quad (33)$$

Hierbij is Nu het nusselt getal in $[-]$, k de thermische geleidbaarheid in $[W/mK]$ en is L de karakteristieke lengte in $[m]$. De thermische geleidbaarheid is een constante die opgezocht kan worden in tabellen en voor de karakteristieke lengte moet gekeken worden naar de buis die gebruikt wordt. Omdat in dit geval gekeken wordt naar een rechthoekige buis is de karakteristieke lengte gelijk aan de hydraulische diameter (D_h). Deze kan berekend worden door te kijken naar de opening van de buis een daarbij de volgende formule toe te passen [29].

$$D_h = \frac{4A_c}{P} = \frac{2 * l * b}{l + b} \quad (34)$$

Hierbij geldt dat A_c het oppervlakte is van de dwarsdoorsnede en P de omtrek is wat vochtig wordt door het medium. Dit kan voor een rechthoek omschreven worden tot een formule waarbij lengte en breedte gebruikt kunnen worden. Hierbij geldt dat l de lengte en b de breedte is van de opening van de buis. Om het Nusselt getal te bepalen moet gekeken worden wat precies de situatie is waarin het medium zich bevindt. De formule kan namelijk verschillen per situatie en is afhankelijk van het Reynolds (Re) en het Prandtl (Pr) getal. In het geval dat er gekoeld wordt, er geldt dat $0.6 < Pr < 100$ en geldt dat $2500 < Re < 1.25 * 10^5$ kan de volgende formule voor het Nusselt getal gebruikt worden [29]:

$$Nu = 0.023Re^{0.8} * Pr^{0.3} \quad (35)$$

Het Prandtl getal kan bepaald worden met de volgende formule [29]:

$$Pr = \frac{C_p * \mu}{k} \quad (36)$$

Hierbij wordt de dynamische viscositeit (μ) in $[kg/m * s]$ vermenigvuldigd met de specifieke warmte capaciteit (C_p) in $[J/Kg * K]$ en gedeeld door de warmtegeleidingscoëfficiënt (k) in $[W/m * K]$. Deze waardes zijn constant voor een medium bij een bepaalde temperatuur en kunnen gevonden worden in tabellen.

Om het Reynolds getal te bereken kan gebruik gemaakt worden van de volgende formule voor een medium in een buis [29]:

$$Re = \frac{\dot{m} * d}{A_c * \mu} \quad (37)$$

Daarbij geldt dat $\dot{m}$ de massa stroom is in $[kg/s]$, d de diameter is van de buis in $[m]$, A het oppervlakte van de dwarsdoorsnede en μ de dynamische viscositeit. De diameter van een rechthoekige buis kan gelijk gesteld worden aan de hydraulische diameter. Om de massa stroom te bepalen moet de snelheid van het medium bekend zijn. In dit geval zal de snelheid gesteld worden in het model. Wanneer de snelheid van het medium bekend is, kan de massa stroom bepaald worden. Met de snelheid en de dwarsdoorsnede kan namelijk bepaald worden hoeveel debiet (Q) er door de buis stroomt. Dat kan met de volgende formule:

$$Q = v * A_c \quad (38)$$

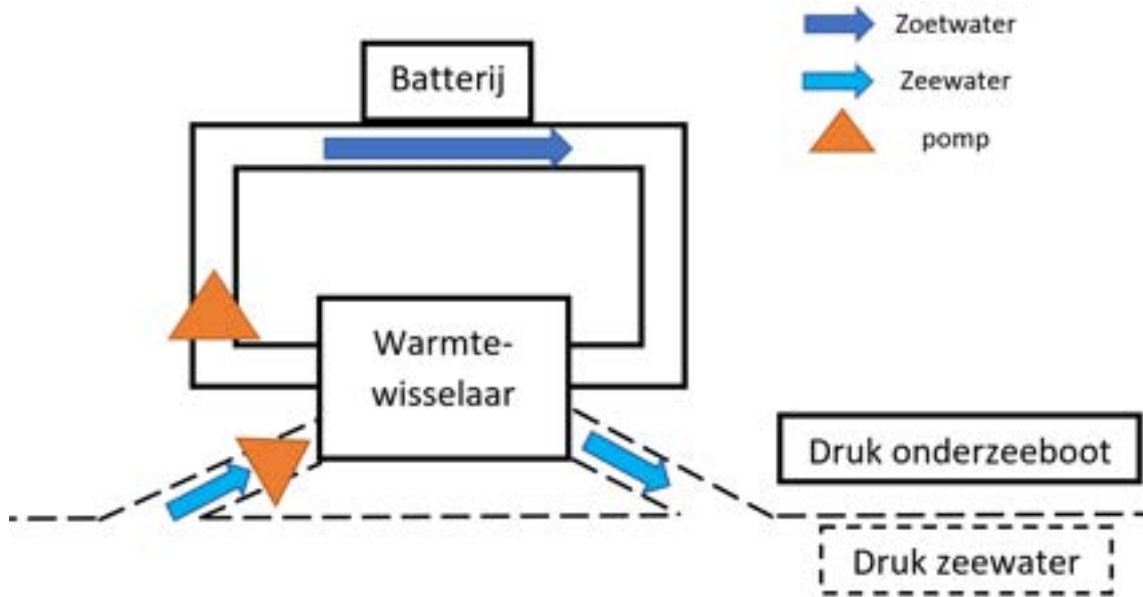
Door gebruik te maken van de dichtheid van het medium kan het debiet omschreven worden tot een massa stroom. Deze kan dan gebruikt worden om met formule 37 het Reynolds getal te bepalen. Het debiet kan op de volgende manier omschreven worden tot de massa stroom:

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{m}{\rho * t} = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (39)$$

In bovenstaande formules wordt gebruikt gemaakt van de dwarsdoorsnede van de buis. In dit geval wordt er gekeken naar een pouch cel en vanuit de industrie worden pouch cellen meestal per plaat gekoeld. Hierdoor kunnen verschillende platen achter elkaar gezet worden en kan tussen deze platen gekoeld worden. Voor een hoge energiedichtheid van de module moeten de koel kanalen klein zijn. Daarom wordt aangenomen dat de kanalen vergelijkbare lengtes hebben met de pouch cellen, maar dat ze 10 keer smaller zijn in de breedte. Het oppervlakte van de buis is dan gelijk aan 10% van het oppervlakte van de batterij.

3.4.4 Koel installatie onderzeeboot

Om ervoor te zorgen dat deze opties gebruikt kunnen worden bij een onderzeeboot zal gekeken moeten worden naar de volledige koel installatie op een onderzeeboot. Het zeewater kan namelijk niet zomaar gebruikt worden om de batterij te koelen omdat er een druk verschil zit tussen het zeewater en de onderzeeboot. Om dit probleem op te lossen zal gebruik gemaakt worden van de volgende conceptuele situatie voor de koelinstallatie van een onderzeeboot:



Figuur 10: Conceptuele weergave voor koelinstallatie onderzeeboot

In figuur 10 is te zien dat de batterij gekoeld wordt met zoetwater. In het geval dat de volledige module onderwater wordt gezet bij koel optie B, kan zoutwater een rol gaan spelen bij het geleiden van elektriciteit en dus moet dit vermeden worden. Daarnaast kan met een intern koel systeem geopereerd worden met de druk van de onderzeeboot en hoeft de batterij installatie niet instaat te zijn om hoge drukken van het zeewater aan te kunnen.

De interne koelinstallatie zal wel de mogelijkheid moeten hebben om warmte af te geven aan een ander systeem zodat er gekoeld kan blijven worden. Dit wordt gedaan door middel van een warmtewisselaar welke in contact staat met het zeewater. De constructie van de warmtewisselaar en het zeewater zal daardoor wel de druk van het zeewater aan moeten kunnen, maar dit geldt niet voor de constructie met het zoete water. Op deze manier kan het zeewater indirect gebruikt worden om de batterij te koelen. Voor een warmtewisselaar geldt de volgende formule [30]:

$$m_c * C_{p,c} * (T_{out,c} - T_{in,c}) = m_h * C_{p,h} * (T_{out,h} - T_{in,h}) \quad (40)$$

De termen die hierin gebruikt worden zijn hetzelfde als die voor formule 32. Daarbij geldt wel dat voor de waarden aan de warme kant van de warmtewisselaar (h) gekeken zal worden naar het zoet water en voor de waarden aan de koude kant (c) gekeken zal worden naar het zeewater. Ook zal er rekening gehouden moeten worden dat er een verschil zitten tussen $T_{out,c}$ en $T_{out,h}$ zodat de warmtewisselaar kan functioneren. Daarbij wordt aangenomen dat $T_{out,h}$ 3°C hoger is dan $T_{out,c}$ en dat het verschil tussen T_{out} en T_{in} 2°C is aan beide kanten [31].

3.4.5 Temperatuur koel water

Om de koeling te modelleren zal gekeken worden naar het gebruik van zoetwater. De warmte die deze koeling kan opnemen zal van de totale gegenereerde warmte van de TR afgehaald worden. Hierdoor zal de temperatuur minder snel stijgen of zelfs dalen tijdens een TR. Op deze manier kan gekeken worden of de warmte van een volledige TR afgevoerd kan worden of dat een volledige TR voorkomen kan worden.

Kijkend naar de formules in paragraaf 3.4.3 zijn er verschillende waardes die bepaald moeten worden om te bepalen hoeveel warmte het water kan opnemen. Veel van deze waardes zijn temperatuur afhankelijk en daarom zal eerst deze temperatuur bepaald moeten worden. De temperatuur die gebruikt kan worden voor het zoetwater is afhankelijk van de temperatuur van het zeewater. Het zoetwater moet namelijk gekoeld worden met een warmte wisselaar zoals te zien is in figuur 10.

Het zeewater komt binnen met een temperatuur (T_{in}) en neemt warmte op tot de temperatuur waarmee het water naar buiten stroomt (T_{out}). Kijkend naar een onderzeeboot zou in het slechts mogelijke scenario T_{in} gelijk zijn aan het warmste zeewater op aarde. Door NASA Earth Observations wordt in [38] gesteld dat in bepaalde gebieden van de wereld de temperatuur van het zeewater 35 °C is. Denk hierbij aan gebieden zoals de Caribische zee, de Indische oceaan en water rondom Indonesië. Dit zijn gebieden waar een onderzeeboot mogelijk kan optreden en dus moet hier rekening mee gehouden worden. Daarnaast zal een onderzeeboot niet per se aan het oppervlakte opereren en dus zou de diepte ook nog een verschil kunnen geven in de temperatuur van het zeewater. De temperatuur van het zeewater daalt grotendeels in het gebied tussen 100 en 1000 meter diepte wat de thermocline wordt genoemd [39]. Boven en onder dit gebied verandert de temperatuur van het zeewater niet significant ten opzichte van de diepte. Er wordt vanuit gegaan dat de onderzeeboot opereert boven een diepte van 100 meter en daarom kan gesteld worden dat in het slechts mogelijke scenario T_{in} gelijk staat aan 35 °C.

T_{out} zal dan gelijk staan aan 37 °C omdat aangenomen wordt dat het water twee graden zal opwarmen ten opzichte van T_{in} . Twee graden opwarmen komt overeen met waardes in [9]. Zoals gesteld in paragraaf 3.4.4 zal de temperatuur van het zoet water gekoeld worden tot 3 graden boven de T_{in} van het zeewater. Dit komt dus neer op 38°C, maar het zoet water zal ook weer 2 graden opwarmen als dit langs de batterij stroomt. De gemiddelde temperatuur ($T_{fluid,avg}$) van het water langs de batterij zal daarom 39°C zijn en op deze temperatuur worden de waardes in het model bepaald.

3.4.6 Koel optie A

Voor koel optie A wordt er gekeken naar een waterstroom door een buis langs de cel. De cel, die gebruikt is in het model, heeft de volgende afmetingen: breedte = 2,6 cm, lengte = 14,8 cm, hoogte = 9,1 cm [32]. Deze kunnen gebruikt worden om de twee gebruikte oppervlakte te bepalen voor het koel proces (A_c en A_{koel}). De snelheid van het water zal variëren in het model om op die manier verschillende scenario's te bepalen. Samen met de cel afmetingen, de temperatuur en een gestelde snelheid van 1 [m/s], kan bepaald worden wat de waardes zijn voor de constanten. Deze zijn weergegeven in tabel 5.

Tabel 5. Waardes die toegepast worden voor de koel situatie.

Term	Waarde	Eenheid	Term	Waarde	Eenheid
A_c	$3,85 * 10^{-4}$	m^2	A_{koel}	0,0135	m^2
ρ	992,63 [40]	kg/m^3	C_p	4180 [41]	$J/kg * K$
k	628,56 [42]	$mW/m * K$	μ	$0,6663 * 10^{-3}$ [43]	$kg/m * s$
Re	$3,29 * 10^4$ eq(37)	[-]	Pr	4,43 eq(36)	[-]
D_h	0,0442 eq(34)	m	Nu	257,5 eq(35)	[-]
H_c	$3,66 * 10^3$ eq(33)	$[W/m^2 * K]$			

Kijkend naar de berekende getallen kan afgevraagd worden of dit logische getallen zijn voor deze situatie. Het Nusselt getal zal volgens [44] bij geforceerde convectie tussen de 100 en 1000 kunnen liggen waardoor een Nusselt getal van 257,5 binnen de grenzen valt. Daarnaast zou H_c volgens [45] tussen de 50 en 10000 kunnen liggen bij geforceerde vloeistof koeling. Een waarde van $3,66 * 10^3$ ligt ook binnen de grenzen waardoor aangenomen kan worden dat de situatie goed berekend is.

3.4.7 Koel optie B

In het geval dat de warmte van de thermal runaway niet gekoeld kan worden met een volumestroom zal gekeken moeten worden naar koel optie B. Daarbij wordt de volledige module onderwater gezet. Het water dat in de module komt zal kunnen opwarmen van $39^\circ C$ (T_{begin}) tot $75^\circ C$ (T_{eind}). Er wordt gekozen voor $75^\circ C$ omdat bij $80^\circ C$ graden de TR begint. Om er voor te zorgen dat andere cellen niet in TR gaan mag deze temperatuur niet bereikt worden en daarom wordt een veiligheidsmarge van $5^\circ C$ gebruikt. Wanneer bekend is hoeveel warmte er vrijkomt tijdens de TR kan met formule 32 bepaald worden hoeveel massa water benodigd is. Samen met de dichtheid van water kan dan bepaald worden hoeveel volume aan water benodigd is.

Om te kijken of dit een realistische oplossing is voor een volledige TR moet gekeken worden naar een bestaande module en of in deze module genoeg ruimte is voor het benodigde water. Daarvoor is gekeken naar een module van EST Floattech en de door hun gebruikte batterij cellen. De gegevens hierover zijn te vinden in [9] en [46]. Door gebruik te maken van formule 1 kan berekend worden hoeveel warmte er vrijkomt bij de TR van één cel. Volgens [9] geldt er voor de cel dat de massa gelijk is $4,2 [kg]$ en dat de specifieke warmte capaciteit $670 [J/KgK]$ is. Omdat dit een NMC cel is zal er gebruik gemaakt worden van een T_1 van $80^\circ C$ (figuur 2) en een T_3 van $800^\circ C$ (figuur 4a). Hieruit volgt dat de vrijgekomen warmte gelijk is aan 2026 kJ wat te zien is in vergelijking 41.

$$Q = m * C_p * (T_3 - T_1) = 4,2 * 670 * (800 - 80) = 2026 kJ \quad (41)$$

Aan de hand van deze warmte en de gegevens van water kan bepaald worden hoeveel massa aan zoetwater benodigd is om alle warmte op te nemen. Dit is te zien in vergelijking 42 waaruit volgt dat 13,4 kg water benodigd is en dus 13,5 liter.

$$m = \frac{Q}{C_p * (T_{eind} - T_{begin})} = \frac{2026000}{4200 * (75 - 39)} = 13,4 kg \rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{13,4}{992,65 * 10^{-3}} = 13,5 L \quad (42)$$

Om te kijken of dit water past in de module zal gekeken worden naar de vrije ruimte in de module. De module van EST Floattech heeft als afmetingen: breedte = 335 mm, lengte = 542 mm en hoogte = 541 mm. De cellen in deze module hebben als afmeting: breedte = 13,7 mm, lengte = 464 mm, hoogte 327 mm. In de module zitten 14 cellen en het gecombineerde volume van deze cellen wordt berekend in formule 43.

$$V_{cellen} = 14 * (0,0137 * 0,464 * 0,327) * 10^3 = 29 L \quad (43)$$

Boven en onder de batterij cellen zal er in de module geen ruimte zijn. Daar zitten aansluitingen, BMS en andere systemen. Voor het totale volume zal daarom de breedte en lengte van de module vermenigvuldigd worden met de hoogte van de batterij cel. Van deze waarde zal V_{cellen} afgehaald worden en het overige volume zal vrij zijn om op te vullen met water. De berekening hiervoor is te zien in formule 44 en daaruit blijkt dat er 30,27 liter volume beschikbaar is. Het volume water dat benodigd is om de TR te koelen kan iets meer dan twee keer in deze ruimte waardoor deze koel optie haalbaar is.

$$V_{vrij} = (0,335 * 0,542 * 0,327) * 10^3 - V_{cellen} = 30,27L \quad (44)$$

3.5 Gas afvoeren onderzeeboot

Tijdens een TR kunnen gassen ontstaan welke op een onderzeeboot voor problemen kunnen zorgen. Als een TR uitbreekt wanneer de onderzeeboot onderwater aan het opereren is, dan kunnen gassen niet zomaar naar buiten gelaten worden door het druk verschil tussen het water en de boot. Er zal eerst een overdruk gerealiseerd moeten worden zodat de gassen buiten de boot gebracht kunnen worden. Daarnaast is te zien in paragraaf 2.3 dat er verschillende gassen vrij kunnen komen tijdens een TR waardoor dit probleem ook niet verwaarloosd mag worden. Er zal daarom gekeken worden hoe conceptueel dit probleem opgelost kan worden.

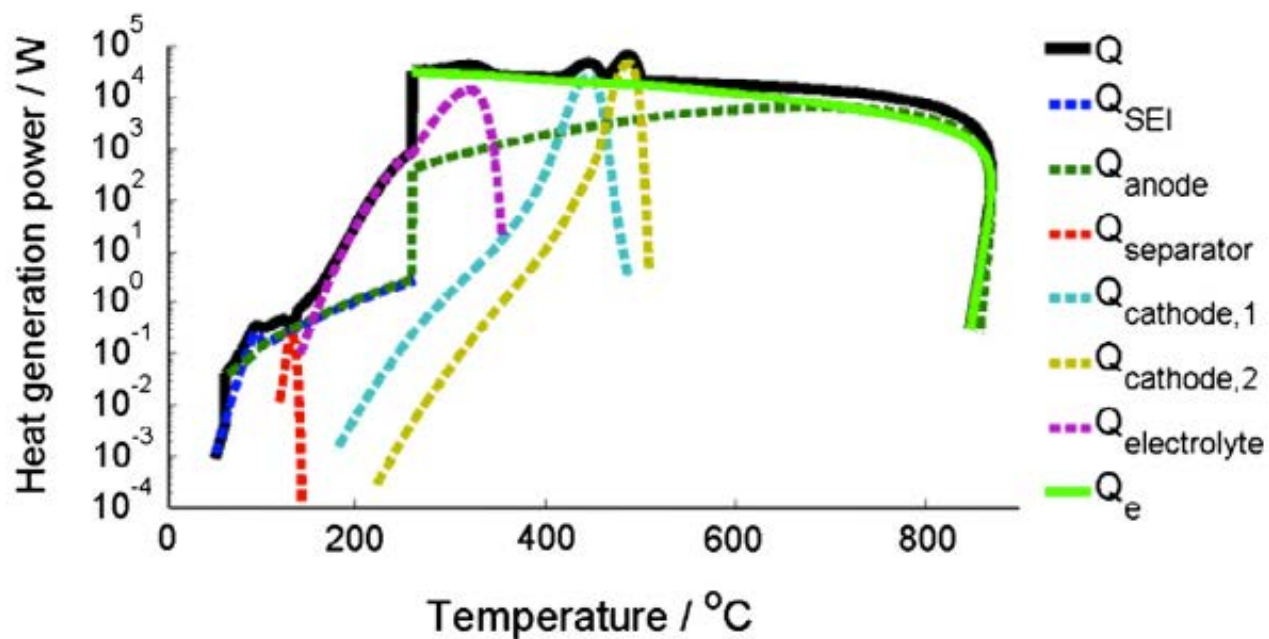
Er zijn twee verschillende manieren hoe de gassen afgevoerd kunnen worden op een onderzeeboot. Als eerst zouden de gassen die vrijkomen bij een TR naar buiten gepompt kunnen worden met een pomp die een groot drukverschil kan overwinnen. De batterij module hoeft hierdoor niet bestand te zijn tegen de druk van het zeewater, maar de pomp zal wel instaat moeten zijn om een drukverschil te overwinnen tussen de druk van de boot en de druk van het zeewater. In het geval dat de onderzeeboot opereert op een diepte van 100 meter zal de druk van het zeewater 10 bar zijn. Als de druk in de onderzeeboot gelijk is aan de atmosferische druk zal de pomp een drukverschil moeten creëren van 9 bar.

In het tweede geval zouden de gassen vanuit de batterij module afgevoerd kunnen worden naar een compartiment waar de gassen tijdelijk worden opgeslagen. Wanneer alle gassen hierin zijn opgeslagen wordt de module afgesloten van het compartiment. Door dan het compartiment onder druk te brengen, en een overdruk te realiseren ten opzichte van het zeewater, kunnen de gassen naar buiten afgevoerd worden. Hiervoor moet het compartiment en de buizen installatie naar buiten wel tegen hoge drukken bestand zijn, maar hoeft de batterij module niet tegen hoge drukken van het zeewater te kunnen. Een nadeel van deze methode is dat er een compartiment beschikbaar moet zijn waar deze gassen in opgeslagen kunnen worden en dat dit compartiment onder druk gezet kan worden. In een onderzeeboot waar ruimte schaars is, is dit niet altijd gewenst.

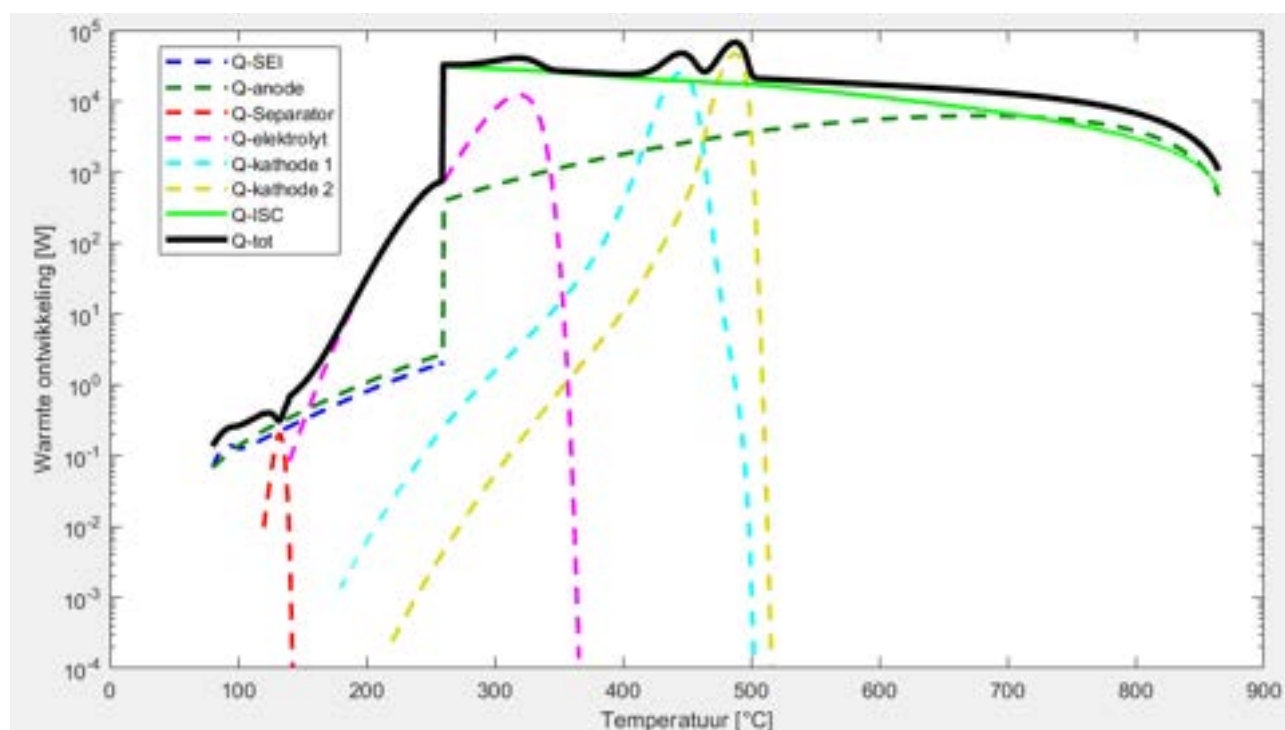
3.6 Model validatie

3.6.1 Thermisch model validatie

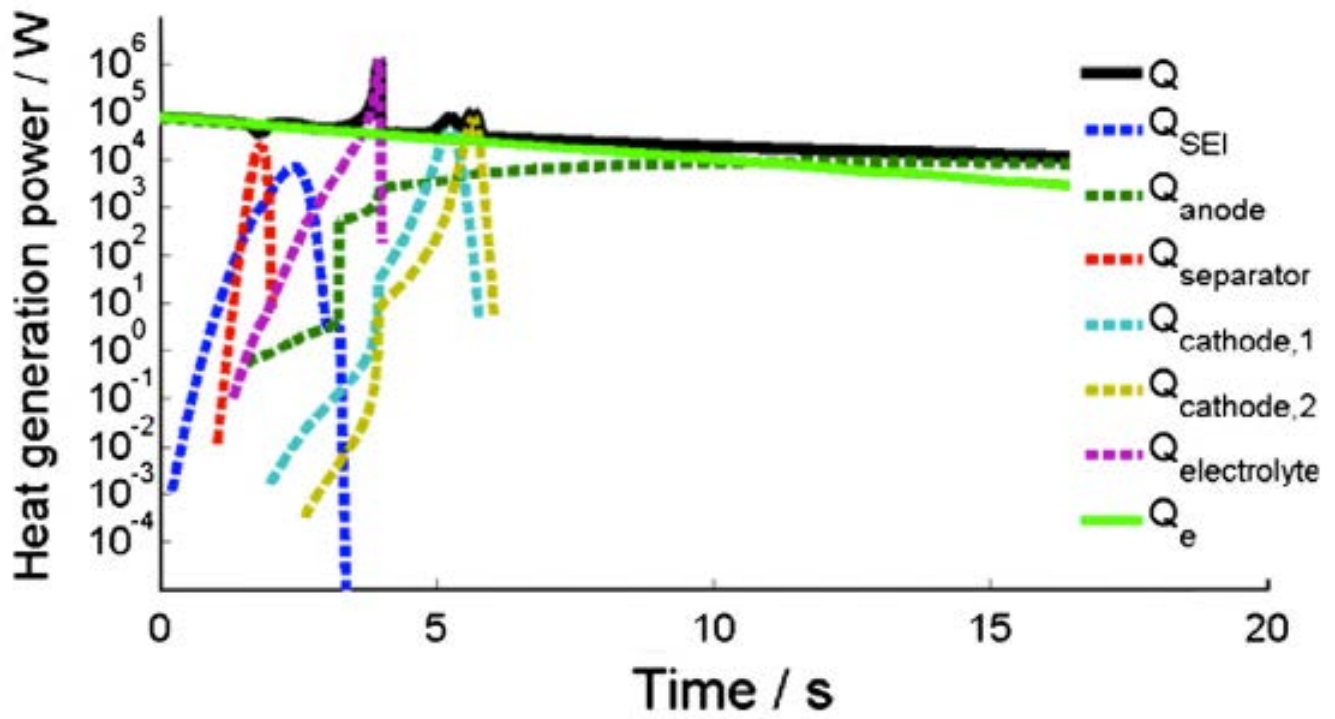
Door Feng X. et al. wordt in [32] het model gevalideerd door middel van experimentele testen. Daarbij vergelijken ze o.a. de warmte ontwikkeling van het model ten opzichte van die van de experimentele testen. Om te valideren of het gebruikte model overeen komt met het model van Feng X. et al. worden de warmte ontwikkeling figuren voor de EV-ARC en penetratie test met elkaar vergeleken. Dit is te zien in figuren 11, 12, 13 en 14. Omdat deze figuren overeen komen, kan geconcludeerd worden dat het model werkend is. De warmte van de separator is een negatief getal omdat het een endothermische reactie is. In dit geval is deze wel positief geploteerd (rode lijn) zodat de figuren daarmee duidelijker worden, maar deze waardes zijn in het model dus wel negatief.



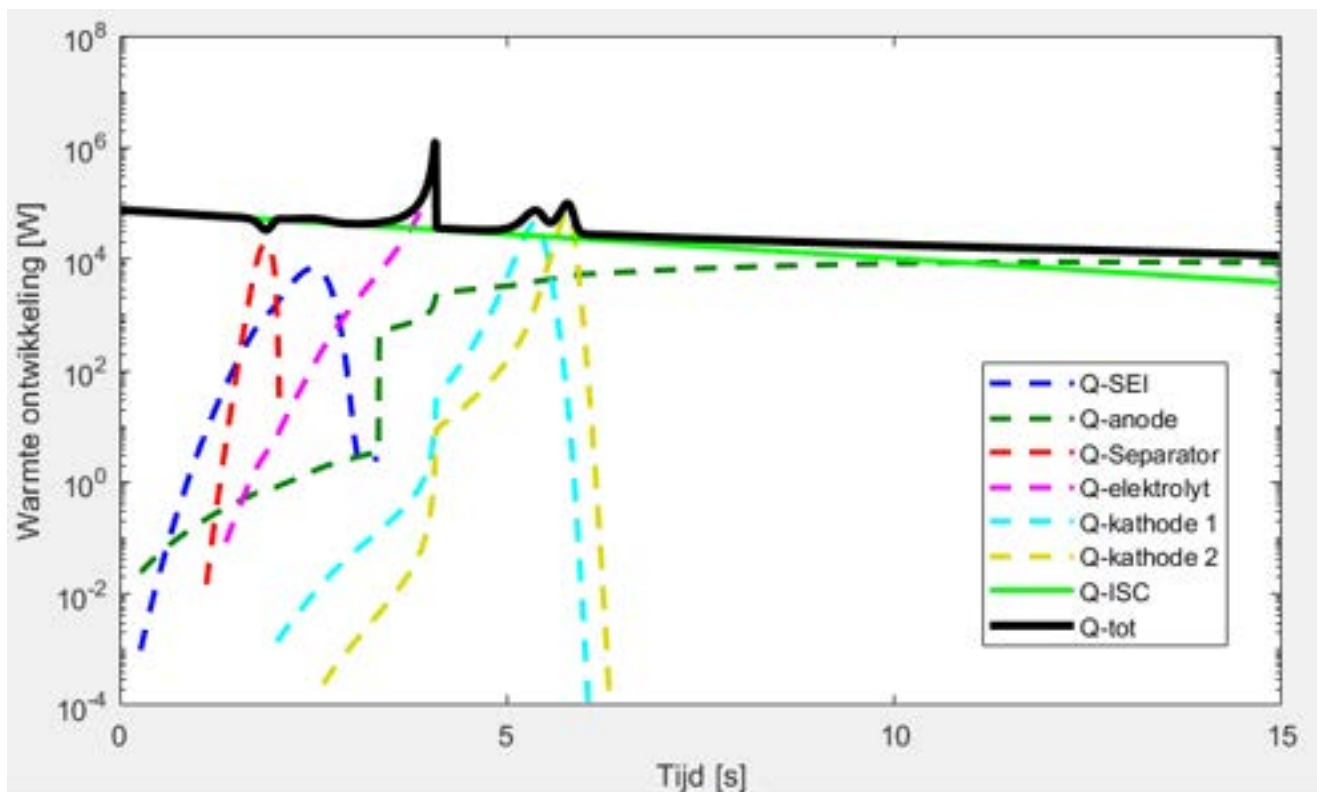
Figuur 11: Warmte ontwikkeling tijdens de EV-ARC test van Feng X. et al. [32].



Figuur 12: Warmte ontwikkeling tijdens de EV-ARC test van het gemaakte model.



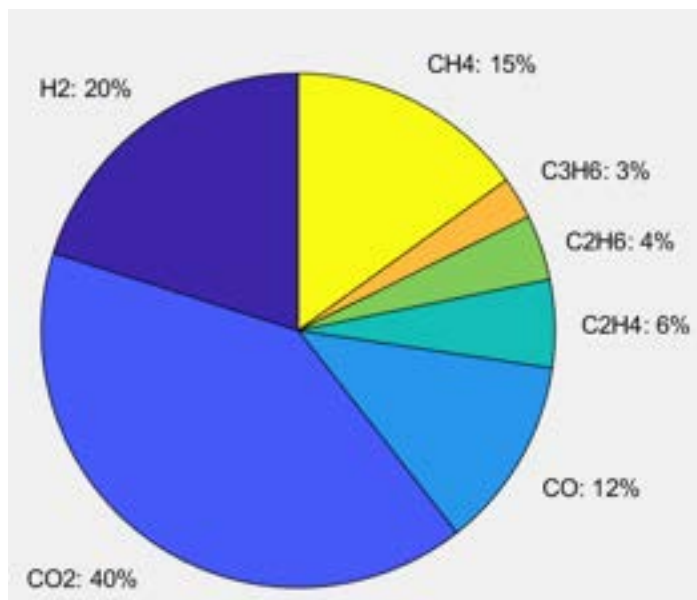
Figuur 13: Warmte ontwikkeling tijdens de penetratie test van Feng X. et al. [32].



Figuur 14: Warmte ontwikkeling tijdens de penetratie test van het gemaakte model.

3.6.2 Gas model validatie

De gassen die ontstaan tijdens een TR kunnen qua type en aantal verschillen per specifieke batterij. Omdat van de gebruikte batterij experimentele gegevens niet bekend zijn, zal daarom een schatting gemaakt moeten worden vanuit de literatuur. Om te valideren of de verdeling van de gassen vergelijkbaar is met experimentele data uit de literatuur zal gekeken worden naar de percentages in tabel 2 en figuur 7. Van figuur 7 is bekend waaruit het elektrolyt bestaat en deze data is gebruikt in het model. In dit elektrolyt zat (DMC:EMC:EC:PC)(7:1:1:1) wat niet vergelijkbaar is met de gebruikte batterij in het model. Daarom is dezelfde aanpak die hierboven beschreven is voor (EC:DEC)(1:2) ook voor (DMC:EMC:EC:PC)(7:1:1:1) gedaan en dit is toegevoegd aan het model. Vanuit het model volgt dan een mol verhouding tussen de gassen welke te zien is in figuur 15.



Figuur 15: Gas verdeling van gesimuleerde TR (mol%)

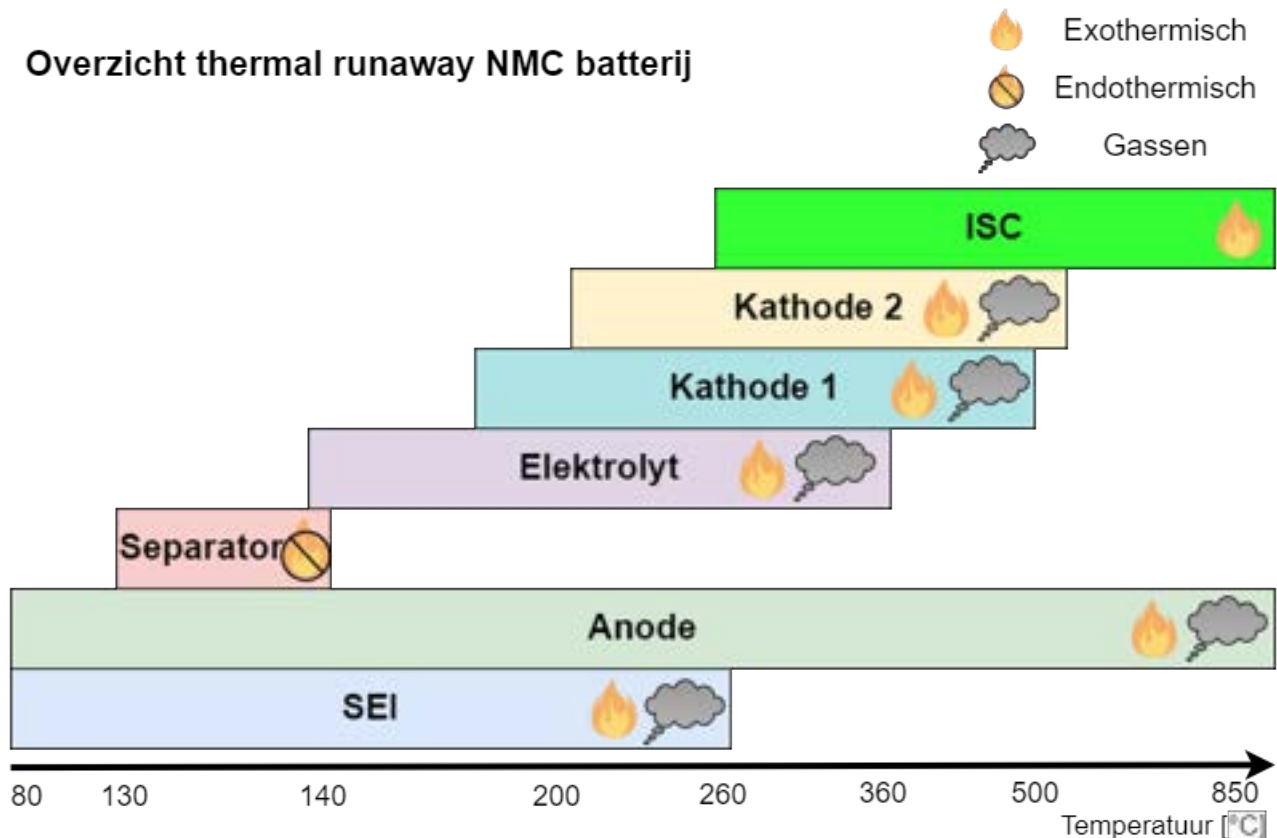
Door Koch S. et al. wordt in [13] gesteld dat het aantal liter gas dat vrijkomt bij een TR bepaald kan worden ten opzichte van de capaciteit van de batterij. Zij stellen dat er tussen de 1,3 en 2,5 liter gas vrijkomt per Ah en dat dit een lineair verband is met het aantal Ah. Voor deze 25 Ah batterij zou dat dus resulteren in 32,5 tot 62,5 liter gas. Voor een ideaal gas geldt dat het volume voor een mol gas gelijk staat aan 24,465 liter. Hierdoor zal het aantal mol dat vrijkomt als gas bij de TR van een 25 Ah batterij tussen de 1,33 en 2,55 liggen. Het aantal mol dat vrijkomt qua gas volgens het model is 2,1813 mol wat binnen deze grenzen ligt.

4 Resultaten

In dit hoofdstuk zullen de resultaten behandeld worden die volgen uit het opgestelde model. Daarbij zal gekeken worden naar verschillende koel scenario's. Als eerste zal een overzicht gegeven worden van de TR bij een NMC batterij en daarna zullen de thermische en gas resultaten behandeld worden.

4.1 Overzicht invloed resultaten

In figuur 16 is een overzicht te zien van de verschillende onderdelen van een TR bij een NMC batterij. Daarbij is te zien welke onderdelen warmte leveren (exothermisch), welke onderdelen warmte opnemen (endothermisch) en waarbij gassen vrijkomen. Ook is te zien tussen welke temperaturen deze onderdelen reageren.

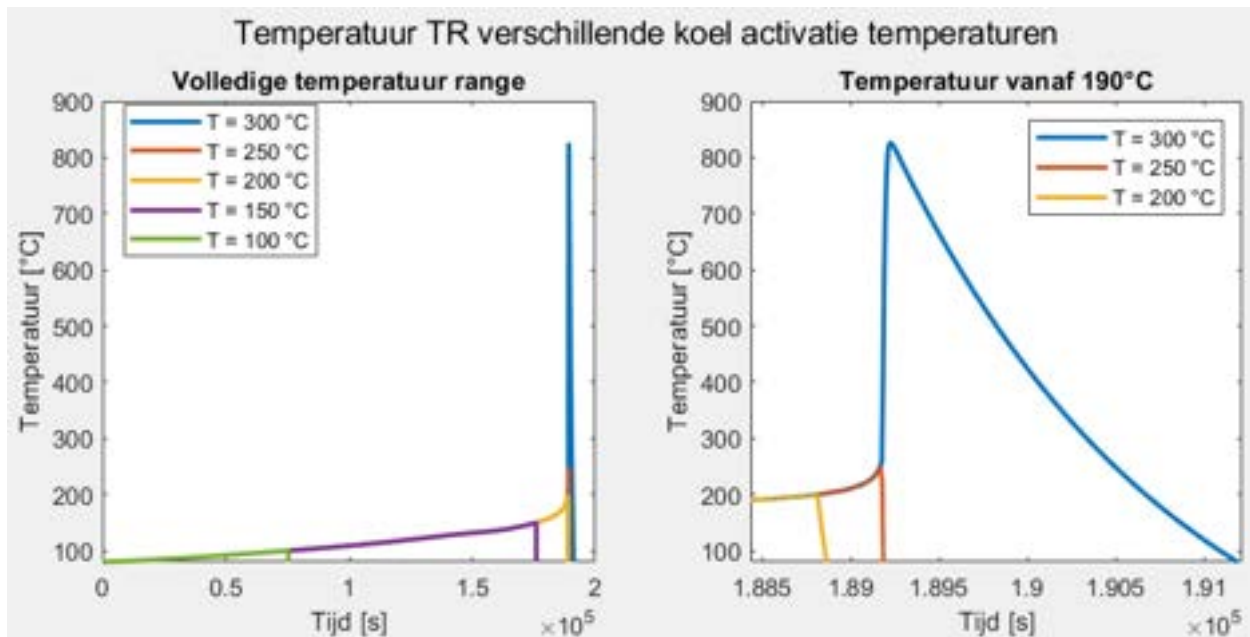


Figuur 16: Overzicht fases TR bij een NMC batterij

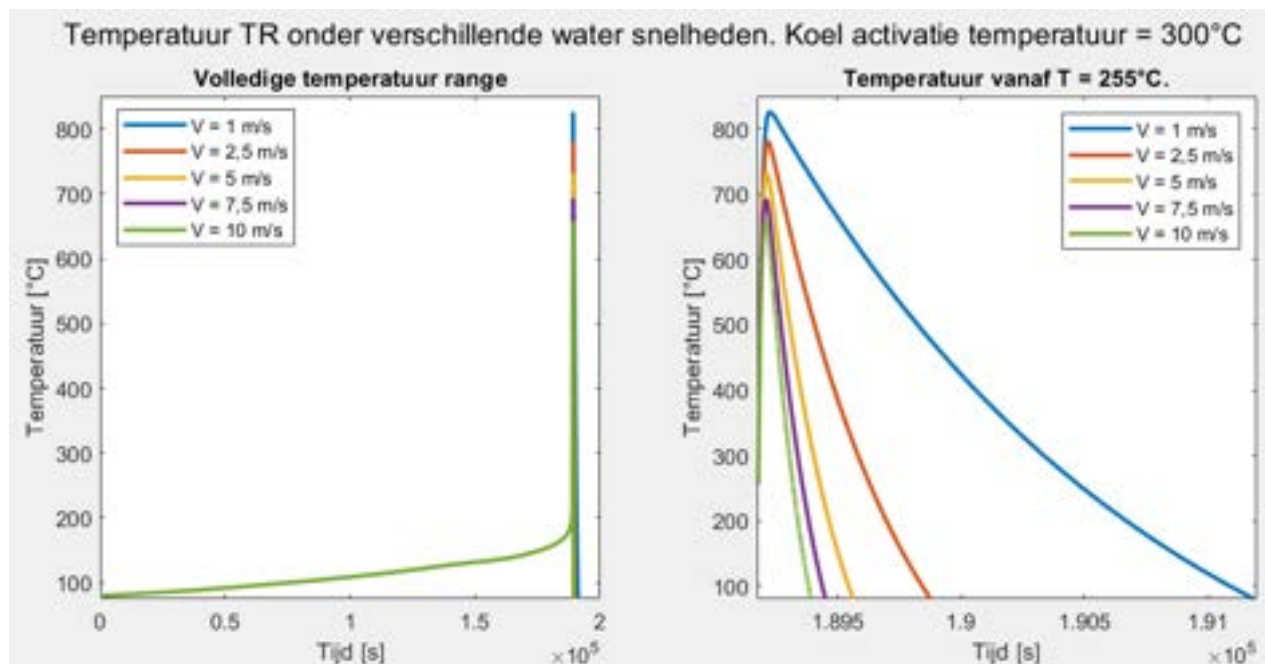
4.2 Temperatuur resultaten

In figuur 17 is het temperatuur verloop te zien bij verschillende koel situaties van koel optie A. Hierbij is gekeken naar de invloed van verschillende koel activatie temperaturen. De snelheid van het water is daarbij in elke situatie gelijk gesteld aan 1 m/s. Dit komt overeen met een debiet dat gelijk is aan $1,39 [m^3/h]$. Kijkend naar de grafieken valt op dat een volledige TR voorkomen kan worden zolang als de koeling wordt ingeschakeld voordat een ISC plaatsvindt (bij 260 °C). Als de koeling later inschakelt dan heeft koel optie A niet genoeg koel capaciteit om een temperatuur stijging te voorkomen.

Ook is te zien dat de temperatuur langzaam stijgt totdat de ISC plaatsvindt. Op dat moment stijgt de temperatuur binnen een paar seconden tot boven de 800 °C. De reden hiervoor is te zien in figuur 12 waarbij vanaf een temperatuur van 260°C de warmte generatie gelijk is aan 3×10^4 [W]. Dit is significant meer dan de warmte generatie voor 260°C. De gestelde koeling in het model heeft niet de koel capaciteit om 3×10^4 [W] te koelen en daardoor zal de temperatuur van de batterij stijgen.



Figuur 17: Temperatuur TR bij verschillende temperaturen waarbij de koeling wordt ingeschakeld

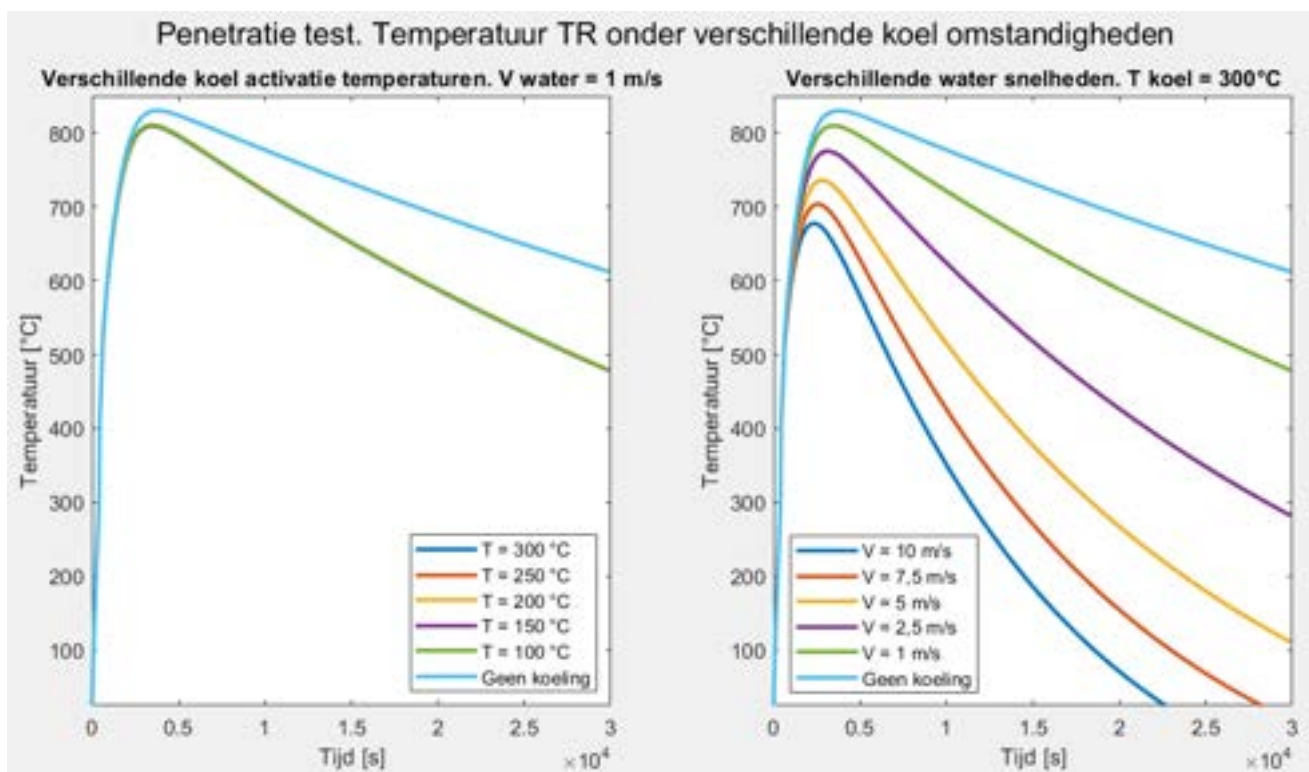


Figuur 18: Temperatuur TR bij verschillende water snelheden van de koeling

In figuur 18 is gekeken naar de invloed van de water snelheid op het temperatuur verloop van de TR. De koeling werd hierbij geactiveerd toen de temperatuur 300 °C bereikte. Op dat moment heeft een ISC plaatsgevonden en zo kan gekeken worden of bij een hogere water snelheid de temperatuur wel beperkt kan blijven. Er is te zien dat een lagere maximale temperatuur wordt bereikt bij een hogere water snelheid. Ook is te zien dat de temperatuur sneller daalt als de snelheid hoger is. Toch komt de temperatuur boven de 600 °C, zelfs bij een water snelheid van 10 m/s, waardoor een temperatuur stijging van de batterij niet voorkomen kan worden.

In figuur 19 is gekeken naar de invloed van koelen bij een penetratie simulatie van de batterij. Bij deze simulatie vindt er meteen een ISC plaats en zal in korte tijd de temperatuur stijgen. Links in figuur 19 is te zien dat er geen invloed is op welke temperatuur de koeling geactiveerd wordt. De temperatuur zal hetzelfde verlopen voor koel activatie temperaturen tussen de 100°C en 300 °C.

Rechts in figuur 19 is de invloed te zien van verschillende water snelheden van de koeling. Net als bij de eerdere simulatie zal een hogere water snelheid resulteren in een lagere maximale temperatuur en snellere temperatuur daling. Ook hierbij stijgt de temperatuur boven de 600 °C bij een water snelheid van 10 m/s.



Figuur 19: Temperatuur onder verschillende koel omstandigheden bij een penetratie test

Uit deze resultaten blijkt dat het koelen van een thermal runaway, voordat een ISC heeft plaatsgevonden, te realiseren is met een water stroom langs de batterij. Als de temperatuur stijging optijd gedetecteerd kan worden door de thermische sensoren dan kan deze situatie beheerst worden. Het moment dat een ISC heeft plaatsgevonden is koelen met een waterstroom niet meer mogelijk en zal de volledige module onderwater gezet moeten worden om alle warmte te beheersen.

4.3 Gas resultaten

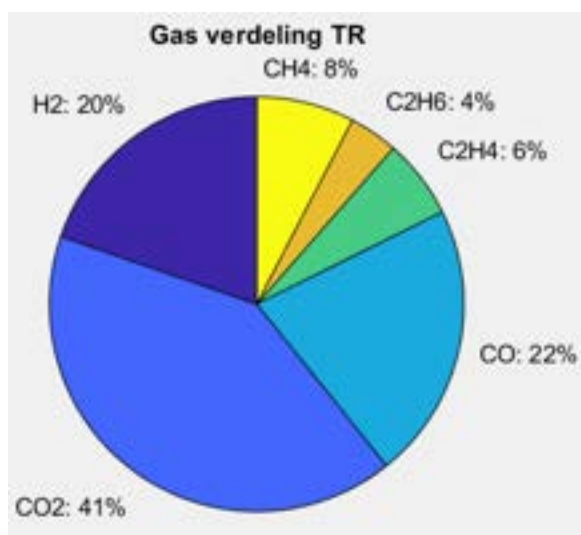
Aan de hand van verschillende koel scenario's is gekeken hoeveel gas er vrijkomt bij een TR. De resultaten hiervan zijn te zien in tabel 6. In het geval dat er geen koeling is zal er voor deze batterij 2,181 mol aan gas vrij komen. In tabel 6 is te zien dat als de koeling eerder geactiveerd wordt er ook minder gas vrijkomt. Helemaal als deze koeling geactiveerd wordt voordat de ISC heeft plaatsgevonden. Ondanks dat de ISC zelf geen gassen produceert, heeft de extra warmte en temperatuur stijging wel een grote invloed op andere chemische reacties.

Het model berekent een aantal mol gas dat vrijkomt, maar om een indicatie te geven hoeveel volume een mol is, kan gesteld worden dat de gassen die vrijkomen een ideaal gas zijn. Hiervoor geldt namelijk dat het volume voor een mol gas gelijk staat aan 24,465 liter [13]. Het aantal liter gas kan dan berekend worden en de waarden hiervan zijn terug te zien in tabel 6. Daarnaast is ook te zien wat de impact is van de koel snelheid, nadat een ISC heeft plaatsgevonden, op de gas productie. Daaruit blijkt dat een hogere koel snelheid geen significante verbetering heeft in de gas productie.

Tabel 6. Aantal mol tijdens een TR bij verschillende koel scenario's

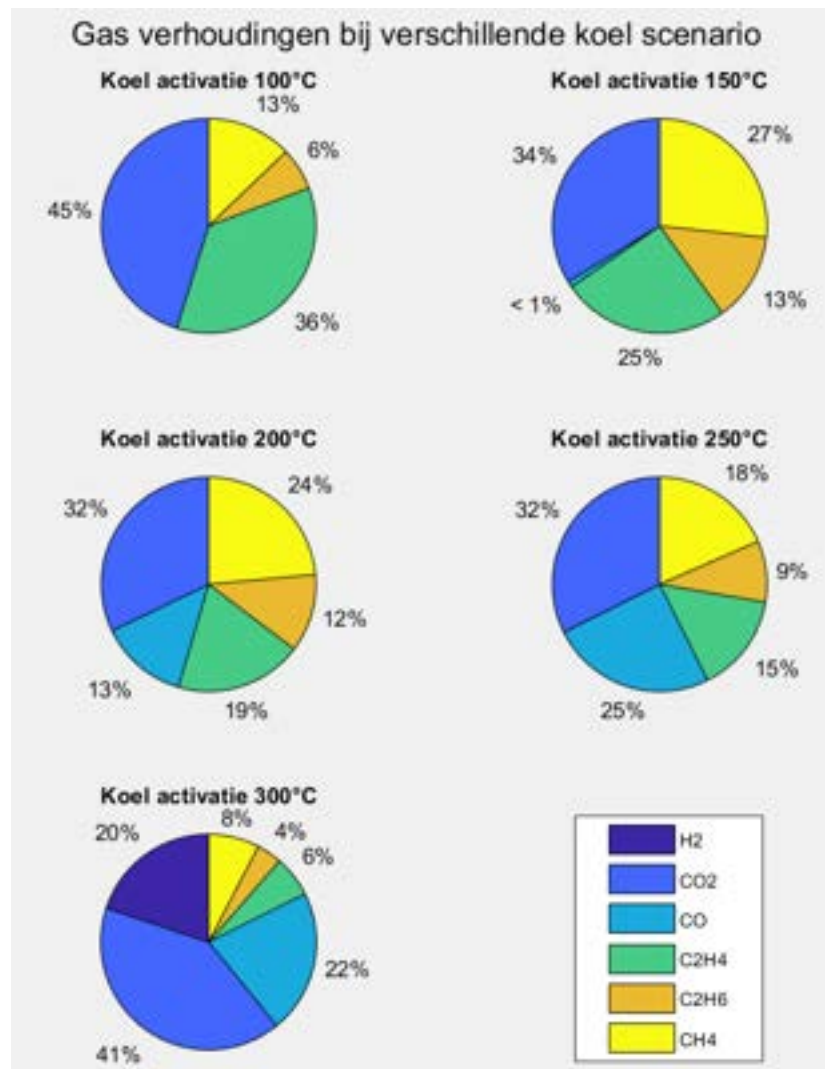
Koel activatie temperatuur ($V = 1 \text{ m/s}$)	mol	liter	Koel snelheid ($T_{\text{koel}} = 260^\circ\text{C}$)	mol	liter
100 °C	0,242	5,92	10 m/s	2,176	53,24
150 °C	0,501	12,26	7,5 m/s	2,180	53,33
200 °C	0,698	17,08	5 m/s	2,181	53,36
250 °C	0,902	22,07	2,5 m/s	2,181	53,36
300 °C	2,181	53,36	1 m/s	2,181	53,36
Geen koeling	2,181	53,36			

In het geval dat er niet gekoeld wordt tijdens een TR zal er 2,181 mol aan gas vrijkomen. De verdeling hiervan is te zien in figuur 20. Daarin is te zien dat CO_2 de grootste bijdrage heeft in de totale gas productie met 41 %. Daarna volgen CO met 22% en H_2 met 20%. De kleinste bijdrage hebben de koolwaterstoffen met 8% CH_4 , 6% C_2H_4 en 4% C_2H_6 , waardoor het totaal aan koolwaterstoffen gelijk is aan 18%.



Figuur 20: Gas verdeling volledige TR (mol%)

In het geval dat er eerder tijdens de TR gekoeld wordt, zal ook de gas productie anders zijn. Niet alleen zal het aantal mol verminderen (zie tabel 6), maar ook de verhouding tussen de verschillende gassen zal veranderen. Als er eerder gekoeld wordt zullen sommige stoffen niet volledig gereageerd hebben of zullen sommige stoffen helemaal niet gereageerd hebben. In figuur 21 is de verhouding te zien tussen de verschillende gassen bij verschillende koel situaties. Er is te zien dat er significante verschillen zitten tussen de verhoudingen van de gassen.



Figuur 21: Gas verdeling bij verschillende koel activatie temperaturen (mol%)

Uit de gesimuleerde resultaten blijkt dat een temperatuur stijging van de batterij voorkomen kan worden als de koeling op tijd wordt ingeschakeld. Zolang als de koeling wordt ingeschakeld voordat de ISC plaatsvindt zal de temperatuur stijging voorkomen worden. Na een ISC blijft er sprake van een significante temperatuurstijging, ook als de koel snelheid verhoogd wordt. Deze temperatuurstijging kan dan alleen nog maar verminderd worden zodat een lagere maximale temperatuur wordt bereikt. Voor de gassen geldt dat hoe eerder de TR gekoeld wordt, hoe minder gassen er gevormd worden. Daarnaast zullen de meeste gassen gevormd worden nadat een ISC heeft plaatsgevonden. Daardoor is het nog meer van belang dat er gekoeld wordt voordat een ISC kan plaatsvinden.

5 Discussie

In het gas model zijn er verschillende aannames gedaan over welke gassen vrijkomen bij de verschillende fases van een TR. De resultaten van het model zijn daarna gevalideerd met waardes uit de literatuur. Vanuit de literatuur zijn er alleen grote verschillen tussen de waardes doordat elke batterij specifieke gassen produceert tijdens een TR. Om het gas model daarom volledig te valideren is experimenteel onderzoek benodigd.

Naast het volledige gas model is er ook nog veel onduidelijkheid over welke gassen vrijkomen bij het elektrolyt. Er is nog weinig onderzoek gedaan naar verschillende organische stoffen in het elektrolyt en de combinatie daarvan. De aannames die daarom gedaan zijn voor het model hebben nog veel twijfels waardoor experimentele resultaten kunnen verschillen met resultaten uit het model.

Ook moet rekening gehouden worden met dat het model gebaseerd is op 1 data set. Mogelijk kan andere experimentele data er toe leiden dat aanpassingen gemaakt moeten worden in het model. Meer experimentele testen zijn daarom benodigd om het model verder te valideren en te verbeteren.

Voor het gebruikte koel model is een koel situatie geschetst en vanuit daar is gekeken of de warmte van een TR afgevoerd kan worden. In dit koel scenario zijn verschillende aannames gedaan zoals de omvang van het koel kanaal en het contact oppervlakte tussen de batterij cel en het koel kanaal. In de praktijk kan het daardoor zijn dat de koel capaciteit lager of hoger ligt dan in het nu gebruikte model waardoor de resultaten kunnen verschillen. Toch wordt verwacht dat dit geen significante verschillen gaat opleveren in de resultaten. Er blijkt namelijk dat er tot een temperatuur van ongeveer 200°C maximaal 100 W aan warmte gegenereerd wordt door de batterij. Tot 260°C is dit 1000 W en na 260°C kan de warmte generatie oplopen tot 40000 W. Deze waardes zijn terug te vinden in figuur 12. 1000 W is een lage warmte generatie en zal in minder gunstige koel situaties ook afgevoerd kunnen worden. 40000 W is daarentegen een hele hoge warmte generatie en er kan afgevraagd worden of er, binnen de mogelijkheden van een onderzeeboot, realistische koel kanalen zijn die deze warmte kunnen afvoeren. Het resultaat dat een volledige TR voorkomen kan worden voor 260°C, maar dat na 260°C een volledige TR niet meer tegen te houden is met deze koel methode, zal daarom waarschijnlijk kloppen.

Daarnaast is in de koel situatie alleen gekeken naar convectie en niet naar de geleiding tussen de buis en de cel wand. Ook is aangenomen dat de warmte die gegenereerd wordt uniform is in de cel en dat er dus geen verschil zit tussen de binnenkant en buitenkant van de cel. In de praktijk is dit niet het geval en kan er een temperatuur verschil zitten tussen de wand en het midden van de cel. Hierdoor kunnen de resultaten wel anders zijn dan in dit model berekend worden.

6 Conclusie

Voor deze scriptie is er onderzoek gedaan naar een thermal runaway (TR) bij een lithium-ion batterij. Een TR is namelijk een groot risico en kan leiden tot een ontbranding en ontploffing van de batterij. Om dit risico in beeld te krijgen is de volgende onderzoeksvraag opgesteld:

"Hoe kunnen de geproduceerde warmte en gassen van één cel beheerst worden tijdens het optreden van een *thermal runaway*?"

Om deze vraag te beantwoorden is er gekeken naar de fases van een TR, hoeveel warmte er vrijkomt, welke en hoeveel gassen er vrijkomen en naar oplossingen om deze warmte en gassen af te voeren bij een onderzeeboot. Daarbij is eerst een literatuur onderzoek gedaan en daarna is een model opgesteld waarbij de warmte en gassen tijdens een TR bepaald worden. Aan de hand van een gemodelleerd koel scenario is gekeken in welke situaties een TR beheerst kan worden. Daarbij is gebruik gemaakt van waterkoeling.

Vanuit de literatuur wordt een TR in vier fases verdeeld. De eerste fase is het ontleden van de SEI gevolgd door reacties tussen de anode en het elektrolyt. De reacties in deze fases zijn exothermisch waardoor de temperatuur zal stijgen en in fase 3 de separator gaat smelten. Door het smelten zullen de anode en de kathode met elkaar in contact komen wat de laatste fase is van de TR. Hierbij zal een *internal short circuit* (ISC) plaatsvinden waarbij de meeste warmte vrijkomt. De temperatuur zal dan in een paar seconden stijgen tot de maximale temperatuur tijdens de TR. Tijdens de TR zullen gassen vrijkomen zoals H_2 , CO_2 , CO , C_2H_4 , C_2H_6 en CH_4 . Hierbij is het totaal aan mol gas dat vrijkomt gelijk aan 2,181 mol.

Als de koeling geactiveerd wordt voordat een ISC heeft plaatsgevonden (voor $260^\circ C$) dan kan de eerste koel optie de warmte van een TR afvoeren. Het moment dat een ISC heeft plaatsgevonden (na $260^\circ C$ of door penetratie) kan koel optie 1 niet meer genoeg warmte afvoeren en zal koel optie 2 toegepast worden. Aan de hand van een module uit de industrie is gekeken of er genoeg water past in de module om alle warmte op te nemen van een TR bij koel optie 2. Daaruit bleek dat er twee keer zoveel ruimte beschikbaar was als water benodigd waardoor koel optie 2 toegepast kan worden om alle warmte van een TR op te nemen. Hierbij wordt wel de gehele module opgegeven.

Er zijn twee mogelijkheden om een drukverschil te creëren tussen de onderzeeboot en het zeewater. Als eerste kan een pomp gebruikt worden die het drukverschil tussen de module en het zeewater kan overwinnen. In het tweede geval wordt het gas tijdelijk opgeslagen in een compartiment totdat al het gas daarin is opgeslagen. Daarna kan dit compartiment onder druk gezet worden om een overdruk te realiseren. Met deze twee mogelijkheden kan het gas op een onderzeeboot naar buiten worden gebracht.

7 Aanbevelingen

In deze scriptie is onderzoek gedaan naar een mogelijke TR bij een LIB. Daarbij zijn verschillende vragen beantwoord, maar bepaalde aspecten zijn nog niet verklaard. In dit hoofdstuk zal daarom aangegeven worden waar verder onderzoek naar benodigd is om een thermal runaway bij een lithium-ion batterij verder in beeld te krijgen.

Vanuit de resultaten blijkt dat het van belang is dat de koeling geactiveerd wordt voordat de ISC plaatsvindt. Omdat een ISC volgt door het smelten van de separator moet de nadruk liggen om de koeling te activeren voordat de separator begint met smelten. In dit onderzoek vond een volledige ISC plaats op een temperatuur van 260°C, maar begon de separator al met smelten op 120°C. Voor de zekerheid zal daarom de koeling al geactiveerd moeten worden voordat de separator kan beginnen met smelten. Het is daarom van belang dat er een goede detectiemethode wordt ontwikkeld om de temperatuur van de batterij te monitoren. Alleen dan kan de koeling optijd geactiveerd worden.

Zoals eerder al gezegd is, is er nog veel onduidelijkheid over welke reacties plaats vinden bij het ontleden van het elektrolyt. Verder onderzoek is hierna benodigd om uit te zoeken welke stoffen vrijkomen bij de chemische reacties en welke stoffen reageren. Hierbij moet niet alleen gekeken worden naar verschillende organische oplossingen afzonderlijk, maar ook naar de combinatie van deze stoffen.

De SOC van de batterij is van grote invloed op hoeveel energie er vrij kan komen tijdens een TR. Bij een lagere SOC is er minder energie dus zal de TR ook minder heftig zijn dan bij een vol opgeladen batterij. Er is alleen nog niet duidelijk wat het verband is tussen lagere SOC en de hoeveelheid energie die vrijkomt. In [12] wordt gesproken over een lineair verband tussen SOC en de maximale temperatuur tijdens een TR, wat ook te zien is in paragraaf 2.2.3, maar door [6] wordt gesteld dat de totale energie van een ISC geen lineair verband heeft ten opzichte van de SOC. Door deze onduidelijkheden is het modelleren van verschillende SOC niet mogelijk zonder verder onderzoek.

In dit onderzoek wordt er gekeken naar één cel die in TR gaat zonder daarbij rekening te houden met omliggende cellen. Om een volledige module veilig te stellen zal ook gekeken moeten worden naar de propagatie tussen verschillende cellen en hoe de warmte van één cel naar een andere cel gaat.

In het model wordt ervan uitgegaan dat de temperatuur van de cel uniform verdeeld is en dat daardoor alle warmte overal gelijk gegenereerd wordt. In de praktijk is dit niet het geval en zal er een temperatuur gradiënt zijn tussen de wand en het midden van de batterij. Ook kan het zo zijn dat de kant van de anode warmer is dan de kant van de kathode. Deze verschillen kunnen een invloed hebben op de resultaten en het is daarom van belang dat onderzoek wordt gedaan naar deze temperatuur verschillen in de batterij cel. Hiermee zou dan een beter beeld gevormd kunnen worden hoe de temperatuur in de batterij veranderd.

De SEI is instaat om tijdens het TR proces terug te genereren. Hierdoor wordt het ontledingsproces van de SEI vertraagd. In het geval dat de SEI volledig ontleden is, maar de separator nog intact is, kan de TR al volledig gekoeld worden en kan de temperatuur van de batterij verlaagd worden. De SEI wordt gemaakt tijdens de eerste laadcyclis van een batterij en dus zou het misschien mogelijk zijn om opnieuw een volledig afgebroken SEI te genereren. Vanuit de literatuur is niet te vinden of dit mogelijk is en hier is dus nog verder onderzoek naar benodigd. Mocht dit mogelijk zijn dan is niet alleen een volledige TR voorkomen, maar dan kan ook de batterij hersteld worden (waarschijnlijk wel met schade).

Voor de koeling van de batterij is gekeken naar water dat langs de cel stroomt. Hier is een koel kanaal voor benodigd tussen de verschillende cellen. Dit verlaagt de energiedichtheid van de totale module wat niet gewenst is. Daarom is ook verder onderzoek benodigd naar andere koel methodes om te kijken of er koel methodes zijn met een hogere koel capaciteit of koel methodes die minder invloed hebben op de energiedichtheid. Blusschuim zou een verbetering kunnen zijn, maar daarvoor zal eerst de koelcapaciteit daarvan bepaald moeten worden. Ook zou blusschuim kunnen helpen bij het controleren van gassen die vrijkomen tijdens een TR.

8 Model aanpassingen

In deze scriptie is er gebruik gemaakt van een model welke gemaakt is voor een specifieke batterij. Dit model kan daardoor niet zomaar gebruikt worden voor andere type batterijen. Hieronder zal uitgelegd worden welke aanpassingen gedaan moeten worden in het model om deze aan te passen voor een andere batterij.

8.1 Warmte model

Voordat gekeken kan worden naar welke waardes aangepast moeten worden, zal voor het thermal runaway model eerst gekeken moeten worden naar wat voor type batterij er gebruikt gaat worden. Mocht dit geen NMC batterij zijn dan zullen er meer aanpassingen gedaan moeten worden dan alleen constanten bepalen.

Zo wordt voor het NMC model gebruik gemaakt van twee thermische reacties voor de kathode. Dit volgt uit de DSC testen voor een NMC kathode waar twee exothermische pieken gedetecteerd worden. Voor een andere batterij kunnen deze kathode DSC testen andere resultaten hebben. Daarnaast kan het ook zo zijn dat tijdens DSC testen voor andere onderdelen van de batterij blijkt dat bijvoorbeeld de anode ook twee exothermische pieken heeft. Hier zal dan ook een extra thermische vergelijking voor opgesteld moeten worden.

Naast het type batterij moet ook gekeken worden naar welk elektrolyt gebruikt wordt. Vanuit de literatuur mist veel informatie over combinaties tussen verschillende elektrolyten en hier is dus verder onderzoek naar benodigd. Vooral de impact van het ontleden van het elektrolyt is iets wat nog niet grondig onderzocht is.

Kijkend naar tabel 4 zijn er verschillende waardes welke nauwkeurig bepaald moeten worden. Door middel van een EV-ARC test kunnen waardes berekend worden voor de frequentie factor, de activerings energie en de enthalpie van de chemische reacties [15,18,32]. Voor de verschillende reacties zijn ook verschillende massa's benodigd. Deze zijn ook te bepalen aan de hand van een DSC test [47]. De onset temperatuur kan ook verschillen per type batterij en zal ook aan de hand van een DSC test bepaald moeten worden [16]. De 3 temperatuur karakteristieken (T_1 , T_2 en T_3) kunnen ook bepaald worden met een EV-ARC test.

Voor de warmte die door het ISC ontstaat zijn er twee termen die batterij afhankelijk zijn. Als eerste is de onset temperatuur afhankelijk van wanneer de separator volledig ontleedt. Dit moment moet experimenteel bepaald worden en kan gedetecteerd worden aan de spanning die in korte tijd daalt (zie figuur 3). De temperatuur van de batterij op dat moment is de onset temperatuur voor de ISC. De hoeveelheid energie die hierbij vrijkomt (ΔH_e) verschilt ook per batterij. Om deze te bepalen kan de aanpak die beschreven staat in paragraaf 3.2.3. gebruikt worden.

8.2 Gas model

Voor het gas model zijn er twee grote punten die verbeterd kunnen worden. Als eerste maakt het huidige gas model in sommige gevallen gebruik van $\Delta H_x * M_x$ waardes die overgenomen zijn vanuit de literatuur. Als specifieker bepaald kan worden wat de ΔH_x is van een stof (met een DSC test zoals in paragraaf 7.1 beschreven staat) en specifieker bepaald kan worden welke stof er reageert (een betere M_x) dan kan deze term ook nauwkeuriger gebruikt worden in het model. Daarnaast maakt het huidige gas model gebruik van een geselecteerd aantal chemische reactie vergelijkingen. Deze vergelijkingen kunnen anders zijn doordat er andere stoffen in de batterij zitten, maar er kunnen ook reactie vergelijkingen ontbreken. Door middel van experimenteel onderzoek zal daarom achterhaald moeten worden welke reacties er nog meer optreden en welke gassen deze opleveren. Vooral voor het ontleden van verschillende elektrolyten zal verder onderzoek benodigd zijn.

Referenties

- [1] "Battery Management for Large-Scale Energy Storage (Part 2)", Nuvation Energy, 2022. [Online]. Available: <https://www.nuvationenergy.com/resources/article/battery-management-large-scale-energy-storage-part2of4>. [Accessed: 05- Apr- 2022].
- [2] Ministerie van Defensie, "Defensie informeert Tweede Kamer over voortgang nieuwe onderzeeboten", Defensie.nl, 2021. [Online]. Available: <https://www.defensie.nl/actueel/nieuws/2021/05/28/defensie-informeert-tweede-kamer-over-voortgang-nieuwe-onderzeeboten>. [Accessed: 21- Jan- 2022].
- [3] J. Karremann, "nucleaire onderzeeboten of kernonderzeeers conventionele of diesel-elektrische", Marineschepen.nl, 2013. [Online]. Available: <https://marineschepen.nl/nucleaire-en-diesel-elektrische-onderzeeboten.html> [Accessed: 21- Jan- 2022].
- [4] D. Stapersma and C. Prins, "The importance of submarine air-independent power for operational agility", 2020. [Accessed 26 January 2022].
- [5] J. Karreman, "Hebben onderzeeboten in de toekomst wel een diesel nodig?", Marineschepen.nl, 2018. [Online]. Available: <https://marineschepen.nl/nieuws/Nevesbu-onderzocht-elektrische-onderzeeboten-221018.html>. [Accessed: 21- Jan- 2022].
- [6] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia and X. He, "Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review", Energy Storage Materials, vol. 10, pp. 246-267, 2018. Available: 10.1016/j.ensm.2017.05.013.
- [7] K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei and Y. Cui, "Materials for lithium-ion battery safety", Science Advances, vol. 4, no. 6, 2018. Available: 10.1126/sciadv.aas9820.
- [8] S. Ma et al., "Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review", Progress in Natural Science: Materials International, vol. 28, no. 6, pp. 653-666, 2018. Available: 10.1016/j.pnsc.2018.11.002.
- [9] N. Gartner, "Thermal behaviour of lithium-ion batteries and the implications on submarine system design", 2022. [Accessed 19 January 2022].
- [10] D. Ren et al., "Investigating the relationship between internal short circuit and thermal runaway of lithium-ion batteries under thermal abuse condition", Energy Storage Materials, vol. 34, pp. 563-573, 2021. Available: 10.1016/j.ensm.2020.10.020.
- [11] The Limiting Factor, How a Lithium Ion Battery Actually Works // Photorealistic // 16 Month Project. <https://www.youtube.com/watch?v=4-1psMHSpKs&t=931s>, 2021.
- [12] X. Feng et al., "Investigating the thermal runaway mechanisms of lithium-ion batteries based on thermal analysis database", Applied Energy, vol. 246, pp. 53-64, 2019. Available: 10.1016/j.apenergy.2019.04.009.
- [13] S. Koch, A. Fill and K. Birke, "Comprehensive gas analysis on large scale automotive lithium-

ion cells in thermal runaway", *Journal of Power Sources*, vol. 398, pp. 106-112, 2018. Available: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.051.

[14] A. Golubkov et al., "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes", *RSC Adv.*, vol. 4, no. 7, pp. 3633-3642, 2014. Available: 10.1039/c3ra45748f.

[15] R. Spotnitz and J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", *Journal of Power Sources*, vol. 113, no. 1, pp. 81-100, 2003. Available: 10.1016/s0378-7753(02)00488-3.

[16] X. Feng et al., "Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry", *Journal of Power Sources*, vol. 255, pp. 294-301, 2014. Available: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.005.

[17] J. Chen et al., "Investigating the thermal runaway features of lithium-ion batteries using a thermal resistance network model", *Applied Energy*, vol. 295, p. 117038, 2021. Available: 10.1016/j.apenergy.2021.117038.

[18] J. Chen et al., "Thermal runaway modeling of LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂/graphite batteries under different states of charge", *Journal of Energy Storage*, vol. 49, p. 104090, 2022. Available: 10.1016/j.est.2022.104090.

[19] C. Yang, Y. Wang and C. Wan, "Composition analysis of the passive film on the carbon electrode of a lithium-ion battery with an EC-based electrolyte", *Journal of Power Sources*, vol. 72, no. 1, pp. 66-70, 1998. Available: 10.1016/s0378-7753(97)02655-4.

[20] "Types of NMC (111, 442, 532, 622, 811) - Electricvehicle.wiki", *Electricvehicle.wiki*, 2021. [Online]. Available: <https://electricvehicle.wiki/technology/types-of-nmc-111-442-532-622-811/>. [Accessed: 07- Feb- 2022].

[21] H. Wang et al., "A comparative analysis on thermal runaway behavior of Li (Ni Co Mn) O₂ battery with different nickel contents at cell and module level", *Journal of Hazardous Materials*, vol.393, p. 122361, 2020. Available: 10.1016/j.jhazmat.2020.122361.

[22] K. Xu, "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries", *ChemInform*, vol. 35, no. 50, 2004. Available: 10.1002/chin.200450271.

[23] J. Comerford, I. Ingram, M. North and X. Wu, "ChemInform Abstract: Sustainable Metal-Based Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates Containing Five-Membered Rings", *ChemInform*, vol. 46, no. 23, p. no-no, 2015. Available: 10.1002/chin.201523278.

[24] G. Eshetu et al., "In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 23, p. 9145, 2013. Available: 10.1039/c3cp51315g.

[25] L. Yuan, T. Dubaniewicz, I. Zlochower, R. Thomas and N. Rayyan, "Experimental study on thermal runaway and vented gases of lithium-ion cells", *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 144, pp. 186-192, 2020. Available: 10.1016/j.psep.2020.07.028.

- [26] C. Doh et al., "Thermal Behavior of Li_xCoO_2 Cathode and Disruption of Solid Electrolyte Interphase Film", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 30, no. 4, pp. 783-786, 2009. Available: 10.5012/bkcs.2009.30.4.783.
- [27] H. Gabbar, A. Othman and M. Abdussami, "Review of Battery Management Systems (BMS) Development and Industrial Standards", *Technologies*, vol. 9, no. 2, p. 28, 2021. Available: 10.3390/technologies9020028.
- [28] T. Han, B. Khalighi, E. Yen and S. Kaushik, "Li-Ion Battery Pack Thermal Management: Liquid Versus Air Cooling", *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, vol. 11, no. 2, 2018. Available: 10.1115/1.4041595.
- [29] J. Holman, *Heat transfer*, 10th ed. New York: McGraw Hill, 2010.
- [30] "TB241E - Fysische Transportverschijnselen", *Eduweb.eeni.tbm.tudelft.nl*, 2022. [Online]. Available: [http://eduweb.eeni.tbm.tudelft.nl/TB241E/?warmtewisselaars#:~:text=Warmtewisselaar%20in%20tegenstroom.&text=%3D%20\(%20%CF%86%20m%20c%20p%20\),beide%20uiteinden%20van%20de%20warmte%20wisselaar.](http://eduweb.eeni.tbm.tudelft.nl/TB241E/?warmtewisselaars#:~:text=Warmtewisselaar%20in%20tegenstroom.&text=%3D%20(%20%CF%86%20m%20c%20p%20),beide%20uiteinden%20van%20de%20warmte%20wisselaar.) [Accessed: 05- Apr- 2022].
- [31] "Defensie Materieel Organisatie, operationele informatie"
- [32] X. Feng et al., "Thermal runaway propagation model for designing a safer battery pack with 25 Ah LiNi Co Mn O₂ large format lithium ion battery", *Applied Energy*, vol. 154, pp. 74-91, 2015. Available: 10.1016/j.apenergy.2015.04.118.
- [33] Y. Wang, D. Ren, X. Feng, L. Wang and M. Ouyang, "Thermal runaway modeling of large format high-nickel/silicon-graphite lithium-ion batteries based on reaction sequence and kinetics", *Applied Energy*, vol. 306, p. 117943, 2022. Available: 10.1016/j.apenergy.2021.117943.
- [34] B. Wang, C. Ji, S. Wang and S. Pan, "A Detailed Finite Element Model of Internal Short Circuit and Venting During Thermal Runaway in a 32650 Lithium-Ion Battery", *Fire Technology*, vol. 56, no. 6, pp. 2525-2544, 2020. Available: 10.1007/s10694-020-00978-y.
- [35] J. Stewart, *Calculus early transcendentals eight edition metric version*, 8th ed. United States of America, 2015, pp. 425, 595, 622.
- [36] H. Kim, M. Kong, K. Kim, I. Kim and H. Gu, "Effect of carbon coating on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 917-921, 2007. Available: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.028 [Accessed 15 February 2022].
- [37] H. Wang, A. Tang and K. Huang, "Oxygen Evolution in Overcharged $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Electrode and Its Thermal Analysis Kinetics", *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 29, no. 8, pp. 1583-1588, 2011. Available: 10.1002/cjoc.201180284.
- [38] "Sea Surface Temperature (1 month - Aqua/MODIS) | NASA", *Sea Surface Temperature (1 month - Aqua/MODIS) | NASA*, 2022. [Online]. Available: <https://neo.gsfc.nasa.gov/view.php?datasetId=MYD28M&date=2021-12-27>. [Accessed: 21- Mar-

2022].

[39] "Temperature of Ocean Water", Web.archive.org, 2022. [Online]. Available: <https://web.archive.org/web/20100327205344/http://www.windows.ucar.edu/tour/link=/earth/Water/temp.html&edu=high>. [Accessed: 21- Mar- 2022].

[40] "Water - Density, Specific Weight and Thermal Expansion Coefficients", Engineeringtoolbox.com, 2022. [Online]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/water-density-specific-weight-d_595.html?vA=25&units=C#. [Accessed: 27- Mar- 2022].

[41] "Water - Specific Heat vs. Temperature", Engineeringtoolbox.com, 2022. [Online]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-water-d_660.html. [Accessed: 27- Mar- 2022].

[42] "Water - Thermal Conductivity vs. Temperature", Engineeringtoolbox.com, 2022. [Online]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/water-liquid-gas-thermal-conductivity-temperature-pressure-d_2012.html. [Accessed: 29- Mar- 2022].

[43] "Water - Dynamic (Absolute) and Kinematic Viscosity vs. Temperature and Pressure", Engineeringtoolbox.com, 2022. [Online]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/water-dynamic-kinematic-viscosity-d_596.html?vA=39&units=C#. [Accessed: 29- Mar- 2022].

[44] "Wat is het Nusselt-nummer?", Netinbag.com, 2022. [Online]. Available: <https://www.netinbag.com/nl/science/what-is-the-nusselt-number.html>. [Accessed: 29- Mar- 2022].

[45] "Convective Heat Transfer", Engineeringtoolbox.com, 2022. [Online]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/convective-heat-transfer-d_430.html. [Accessed: 30- Mar- 2022].

[46] "Green Orca 1050 - EST-Floattech", EST-Floattech, 2022. [Online]. Available: <https://www.est-floattech.com/products/green-orca-1050/>. [Accessed: 03- Apr- 2022].

[47] X. Feng et al., "Characterization of large format lithium ion battery exposed to extremely high temperature", Journal of Power Sources, vol. 272, pp. 457-467, 2014. Available: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.094.