

Gefahren durch

Lithium-Ionen-Batterien

Roland Goertz

Roland Goertz
Feuerwehrwissenschaftliches Institut | Direktor



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

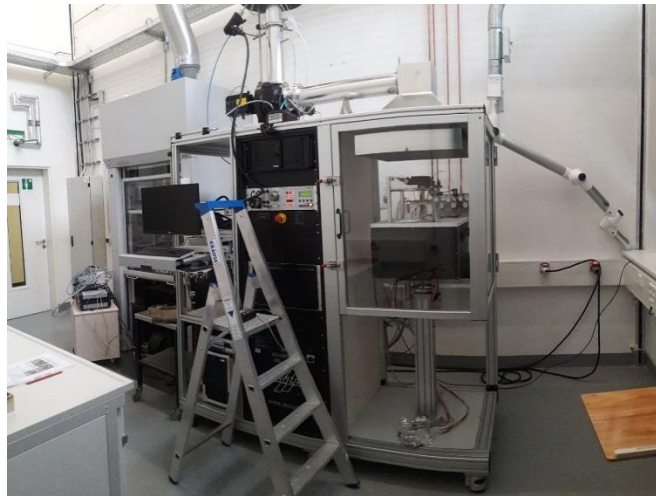
Laborräume - Analytiklabor



Laborräume - Löschmittellabor



Laborräume – Brandlabor und Cone-Labor



Cone Calorimeter



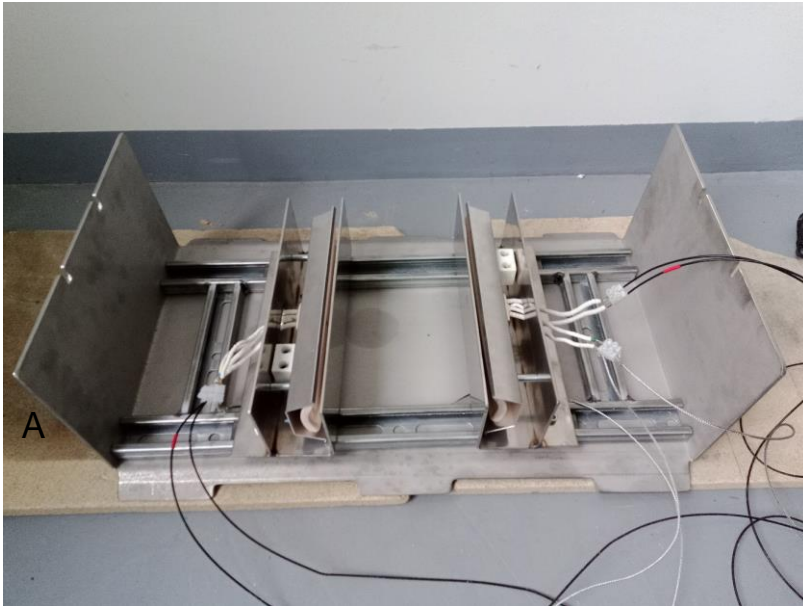
Analyse toxischer Emissionen beim Thermal Runaway



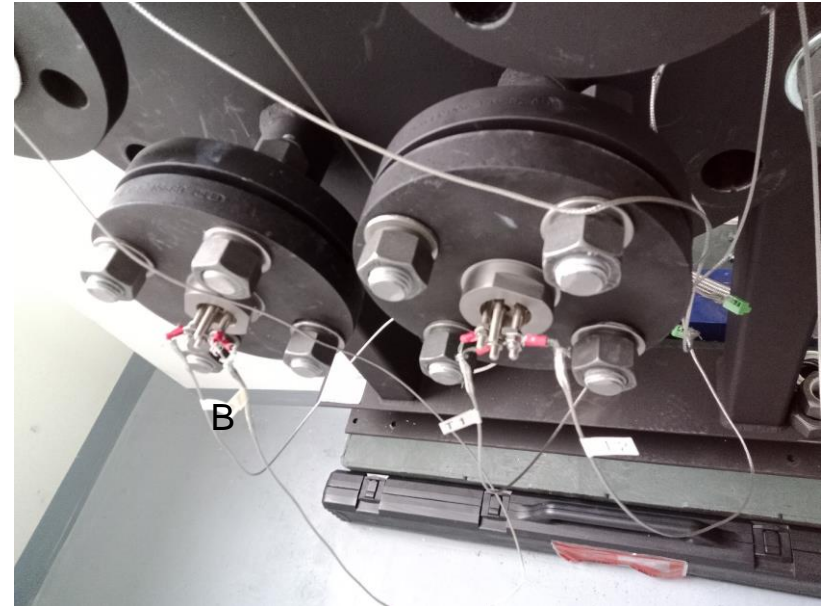
Druckbehälter (40 bar) für thermisches Durchgehen von Li-Ionen Zellen im abgeschlossenen Raum.



Analyse der Emissionen beim thermischen Durchgehen



Auflageblech mit Klemmschiene und Heizelementen für Li-Ionen Zellen



Druckfeste Bolzendurchführungen für das Einbringen von Mess- und Heiztechnik in den Druckbehälter



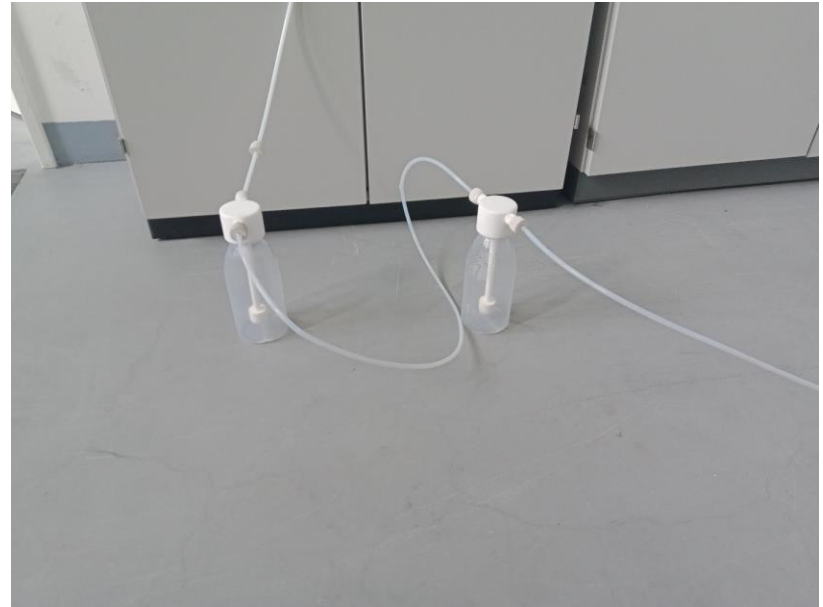
Analyse toxischer Emissionen beim Thermal Runaway



Druckfeste Bolzendurchführung für Starkstrom und Starkstrom-Abgreifklemmen



Analyse toxischer Emissionen beim Thermal Runaway



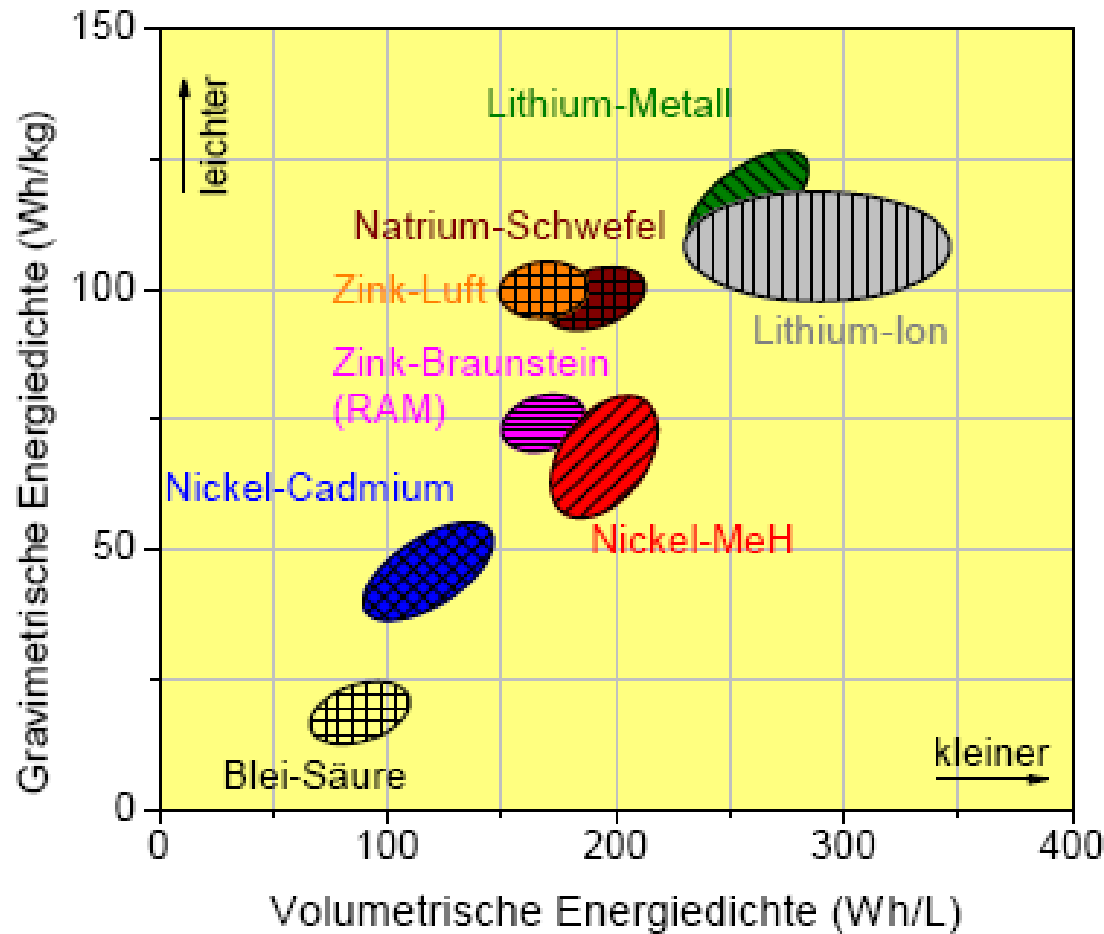
Kühlfallen (Edelstahl) zum Auffangen und –trennen von Ventinggasen (A) und Waschflaschen (PTFE, mit Carbonat-Puffer) zum Auffangen von Fluorwasserstoff und anderen wasserlöslichen Verbindungen (B).



Sekundär
= wiederaufladbar

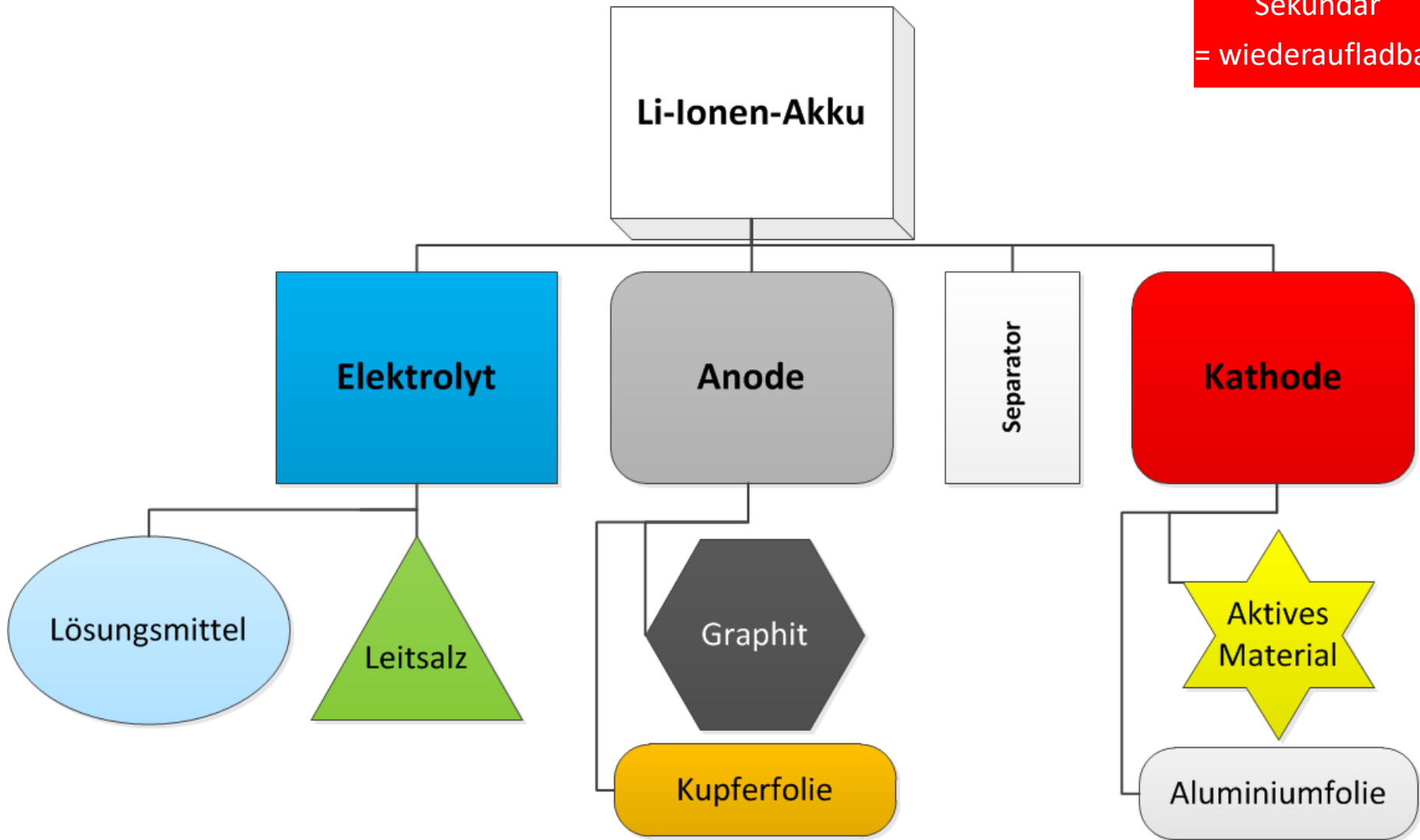
Anwendungsbereiche	Zylindrisch (Hardcase)	Pouch Cell (Softpack)	Prismatisch (Hardcase)
	 2Ah	 1Ah	
	 6Ah	 45Ah	 60Ah

Sekundär
= wiederaufladbar



Quelle: J. Tübke, Fraunhofer ICT Pfinztal, Elektrische Speicher

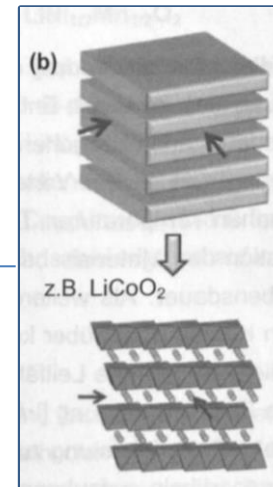
Sekundär
= wiederaufladbar



Sekundär
= wiederaufladbar

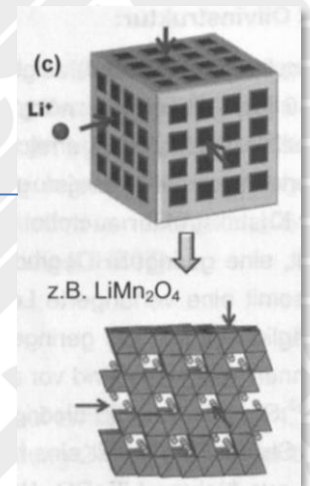
1. Schichtoxide LiMO_2 mit $M = \text{Co, Ni, Mn, Al}$

Häufige Substanz: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (LCO)



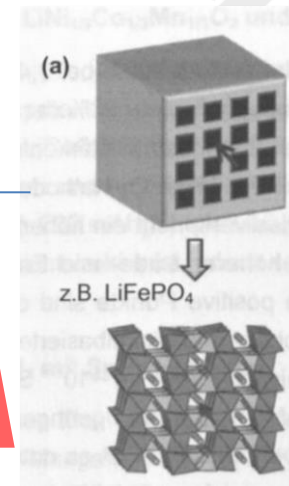
2. Spinelle LiM_2O_4 mit $M = \text{Ni, Mn}$

Häufige Substanz: $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LMO)



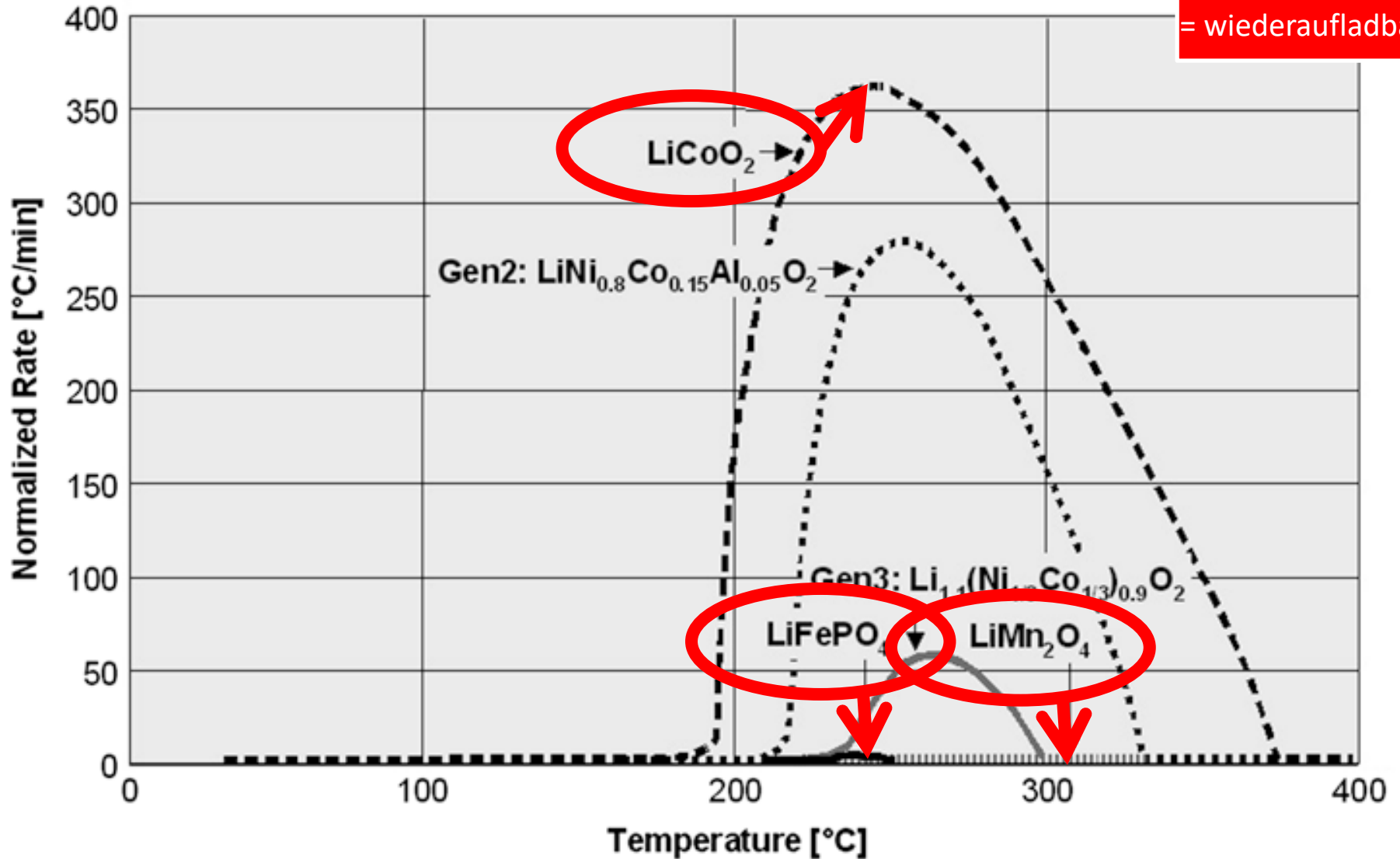
3. Phosphate LiMPO_4 mit $M = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$

Häufige Substanz: $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ (LFP)



Sicherheit?

Sekundär
= wiederaufladbar



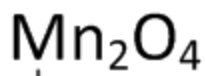
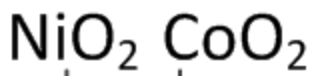


Sauerstoffpotential

verschiedener Kathodenmaterialien

Sekundär
= wiederaufladbar

Kathode



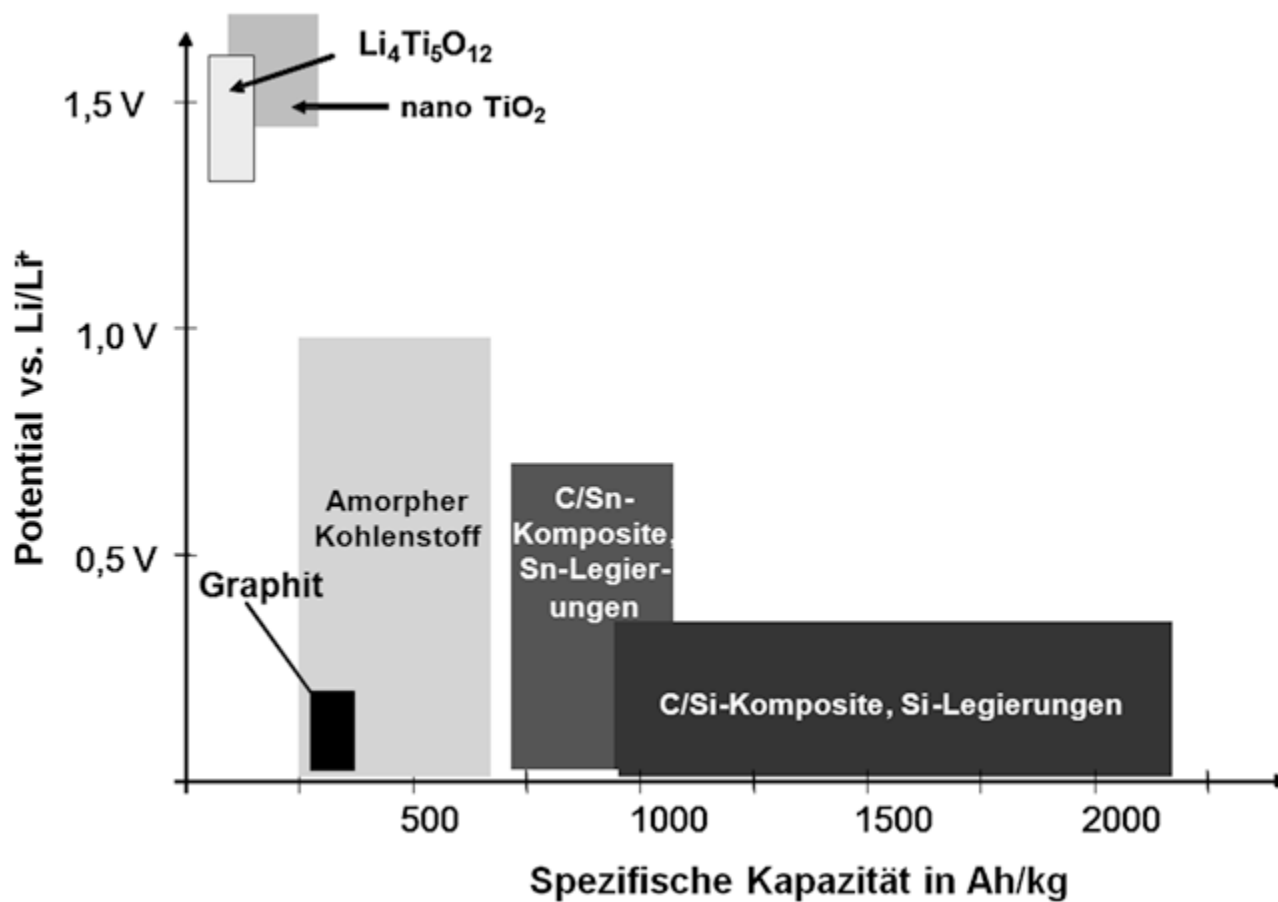
Sauerstoffpotential

Sicherheit?



Anode

Sekundär
= wiederaufladbar



auf Kupferfolie als Elektrodenmaterial

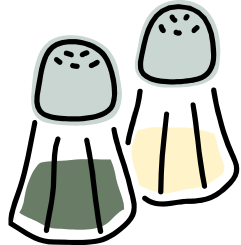


Elektrolyt

Sekundär
= wiederaufladbar



Lösungsmittel



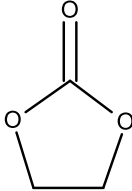
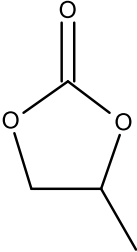
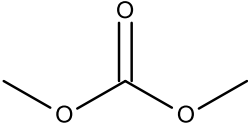
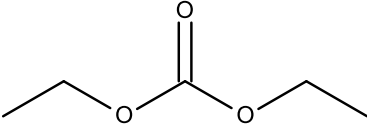
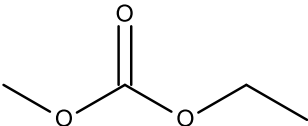
Leitsalze





Organische Carbonate als Lösungsmittel

Sekundär
= wiederaufladbar

Name	Struktur	Siedetemperatur	Flammpunkt
Ethylencarbonat (EC)		248 °C	160 °C
Propylencarbonat (PC)		242 °C	135 °C
Dimethylcarbonat (DMC)		90 °C	15 °C
Diethylcarbonat (DEC)		127 °C	33 °C
Ethylmethylcarbonat (EMC)		108 °C	23 °C



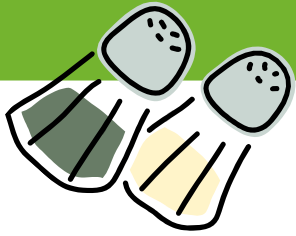
Sekundär
= wiederaufladbar

Ester

Name	Struktur	Siedetemperatur	Flammpunkt
Ethylacetat (EA)	 <chem>CC(=O)OCC</chem>	77 °C	-4 °C
Methylpropylacetat (MP)	 <chem>CCC(=O)OC</chem>	102 °C	11 °C

Ether

Name	Struktur	Siedetemperatur	Flammpunkt
Tetrahydrofuran	 <chem>C1CCOC1</chem>	65 °C	-17 °C



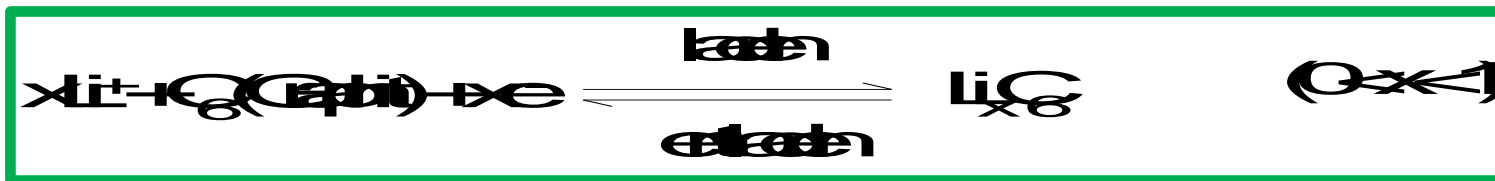
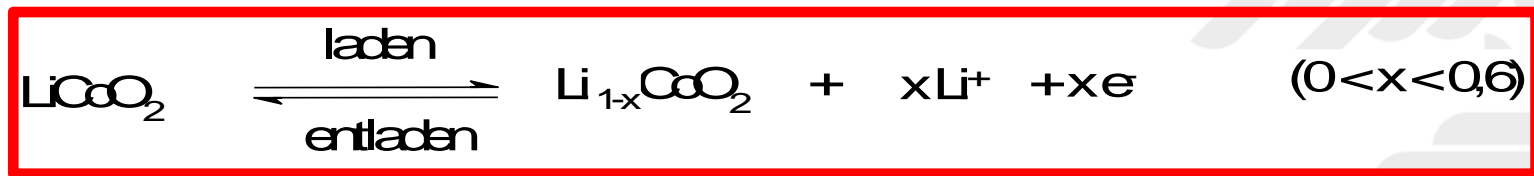
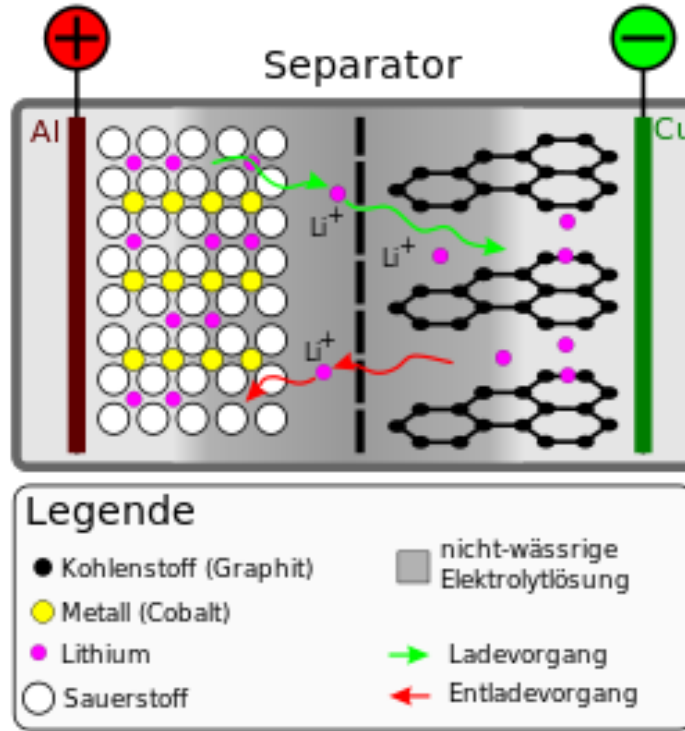
Sekundär
= wiederaufladbar

Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6

andere...

ZELLAUFBAU UND ZELLREAKTIONEN

Sekundär
= wiederaufladbar



THERMISCHES DURCHGEHEN

Sekundär
= wiederaufladbar

1. Anode: Reaktion zwischen Elektrolyt und Li_xC_6 ($x \sim 1$)

2. Kathode: ab $80^\circ\text{C}/130^\circ\text{C}$ und $x < 0,5$ Reaktion zwischen Elektrolyt und Li_xCoO_2

Li_xNiO_2
 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

Reaktion:



Weitere Temperatursteigerung führt zu:



Sekundär
= wiederaufladbar

- Thermischer
- Mechanischer
- Elektrischer

Stress



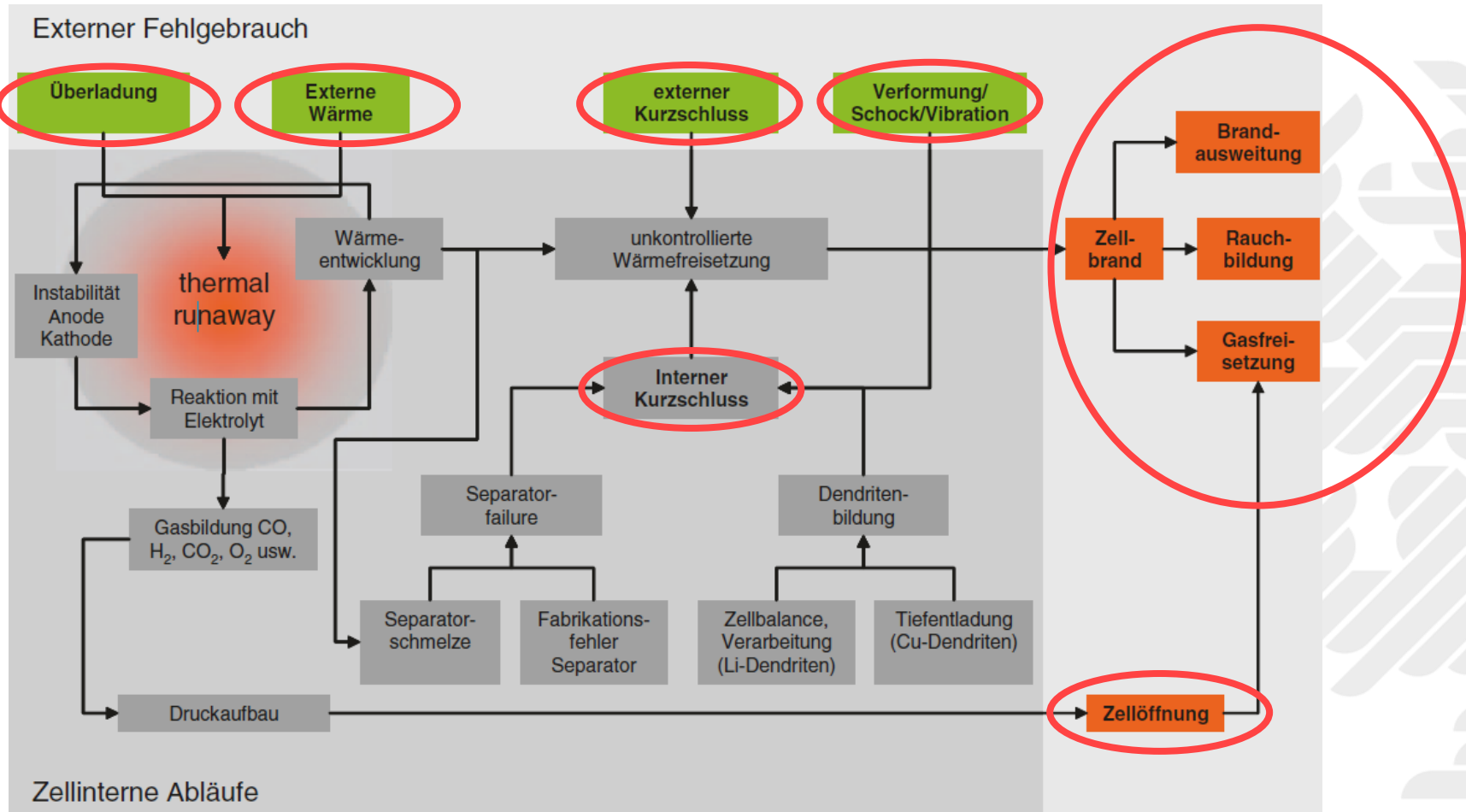
Lithium-Batterie

Unkontrollierte Energiefreisetzung
„thermal runaway“

Chemisch/stoffliche Auswirkungen

Sekundär
= wiederaufladbar





R. Korthauer (Ed.) *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., 2013.

Sekundär
= wiederaufladbar

Unterschiede:

- Maximale Temperatur,
- Maximal freigesetztes Gasvolumen,
- Zusammensetzung der freigesetzten Gase / Dämpfe,
- Zündung / Nicht-Zündung von Gasen / Dämpfen

Darauf kommt es an:

- Die Kathode (aktive) Material
- Der Ladezustand (SOC)
- Die Art des Batteriegehäuses (Hart Case, Pouch-Zelle)

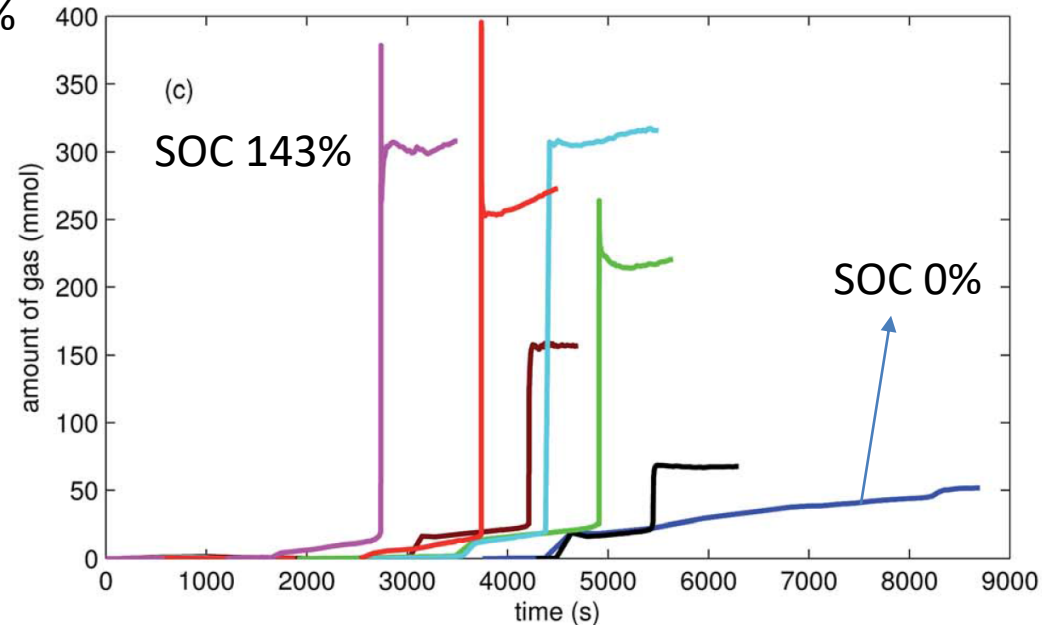
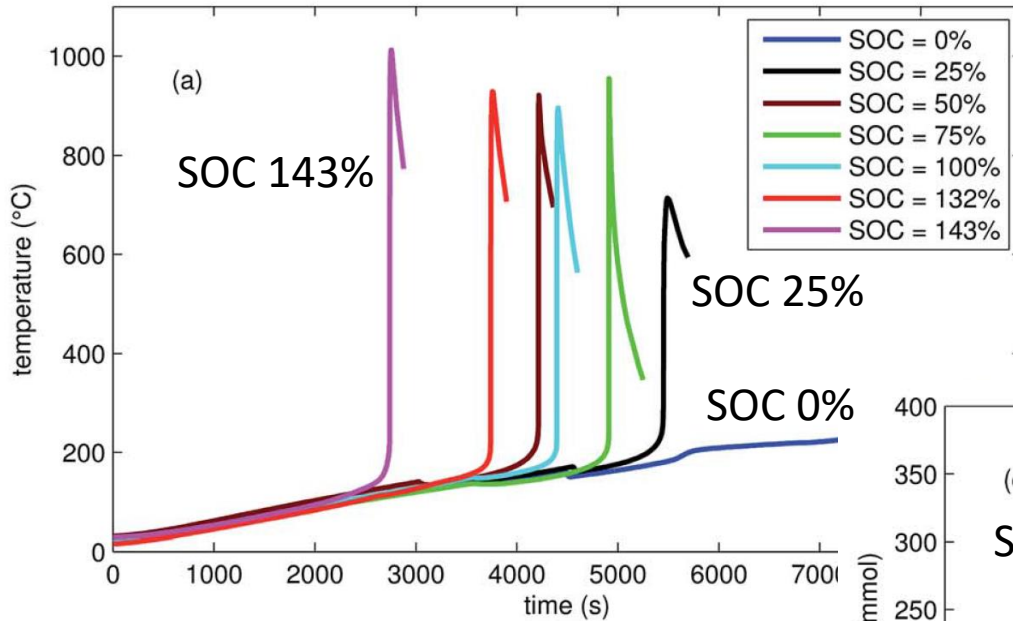
Sekundär

= wiederaufladbar



- Entladene NCA-Zellen zeigten keinen „thermal runaway“
- Zellen mit SOC > 25% zeigten einen „thermal runaway“
- Wenn (teilweise) geladene NCA-Zellen über eine kritische Temperatur hinaus erhitzt wurden, erhöhten sich die Zelltemperaturen plötzlich auf Höchstwerte im Bereich von 739 ° C und 1075 ° C.
- Überladene NCA-Zellen (SOC > 100%) zeigten deutlich niedrigere Auslösetemperaturen zwischen 65 ° C und 80 ° C für den „thermal runaway“.

Sekundär
= wiederaufladbar

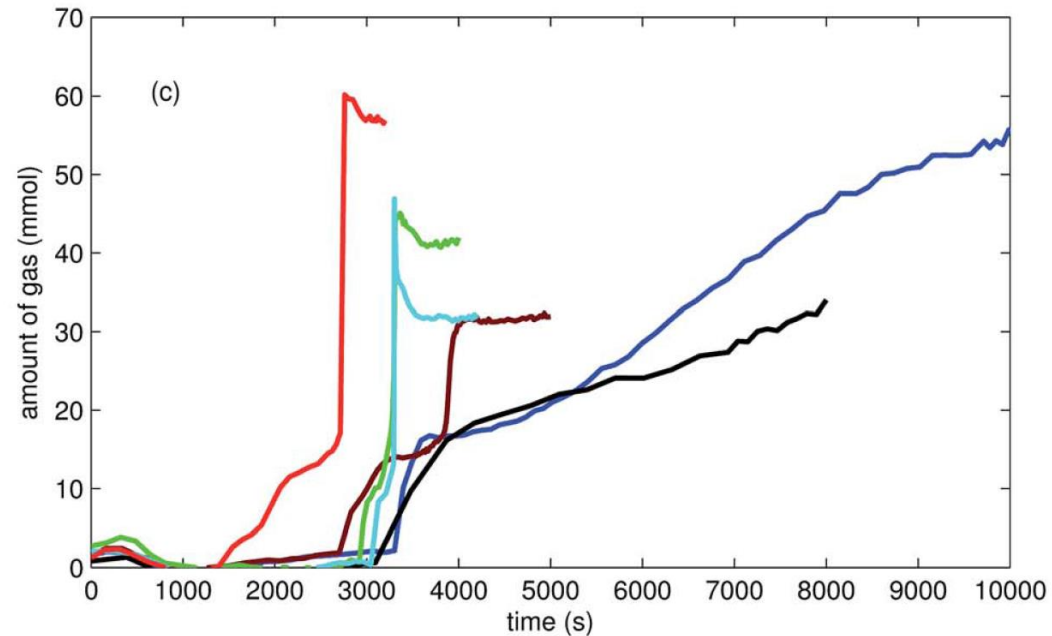
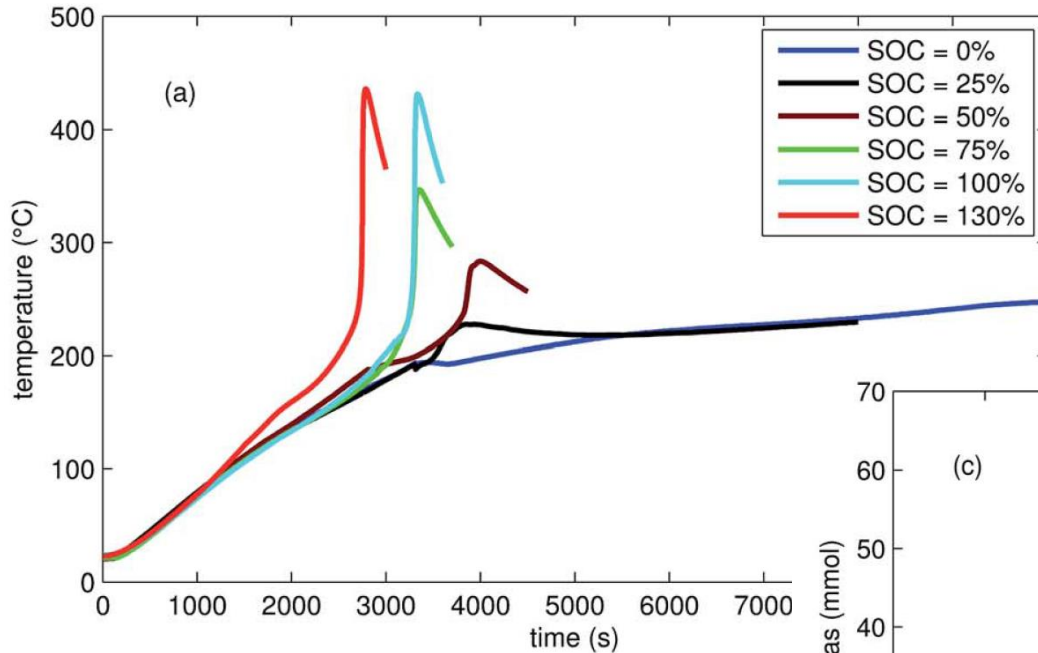


A. W. Golubkov et al., „Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes - impact of state of charge and overcharge,“ RSC Adv., 2015, 5, 57171-57185.

Sekundär
= wiederaufladbar

- Leichte exotherme Reaktionen wurden für eine Zelle gesehen, die auf 25% SOC aufgeladen wurde
- LFP-Zellen, die auf SOC > 50% aufgetragen wurden, zeigten ausgeprägten thermal runaway.
- Die Erhöhung der SOC führte zu erhöhten maximalen Temperaturen während des thermischen Durchlaufs.
- Die Höchsttemperaturen reichten von 283 ° C bis 448 ° C.
- Die Auslösetemperatur betrug 140 ° C für Zellen zwischen 50% SOC und 100% SOC.
- Die auf 130% SOC überladene Zelle zeigte bereits bei 80 ° C eine exotherme Reaktion.

Sekundär
= wiederaufladbar



A. W. Golubkov et al., „Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes - impact of state of charge and overcharge,“ RSC Adv., 2015, 5, 57171-57185.

Sekundär
= wiederaufladbar

Hazard Level		Classification Criteria, Effect
0	No effect	No effect, no loss of functionality
1	Passive Protection activated	No defect, no leakage, no venting, no fire or flame, no rupture, no explosion, no exothermic reaction or thermal runaway, cell reversibly damaged, repair of protection device needed
2	Defect Damage	No leakage, no venting, no fire or flame, no rupture, no explosion, no exothermic reaction or thermal runaway, cell irreversibly damaged, repair needed
3	Leakage > 50%	No venting, no fire or flame, no rupture, no explosion, weight loss $\leq 50\%$ of the electrolyte weight electrolyte = solvent + salt
4	Venting > 50%	No fire or flame, no rupture, no explosion, weight loss $\geq 50\%$ of the electrolyte weight
5	Fire or Flame	No rupture, no explosion, i.e. no flying parts
6	Rupture	No explosion, but flying parts, ejection of parts of the active mass
7	Explosion	Explosion, i.e. disintegration of the cell

Sekundär
= wiederaufladbar



LiPF₆ ALS LEITSALZ

Sekundär
= wiederaufladbar



Hui Yang a, Guorong V. Zhuangb, and Philip N. Ross, Jr.
Thermal Stability of LiPF₆ Salt and Li-ion Battery Electrolytes Containing LiPF₆
Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720

F. Larsson, P. Andersson, B.-E. Mellander: Lithium-Ion Battery Aspects on Fires in Electrified Vehicles on the Basis of Experimental Abuse Tests; Batteries 2016, 2, 9

Ausbeuten:

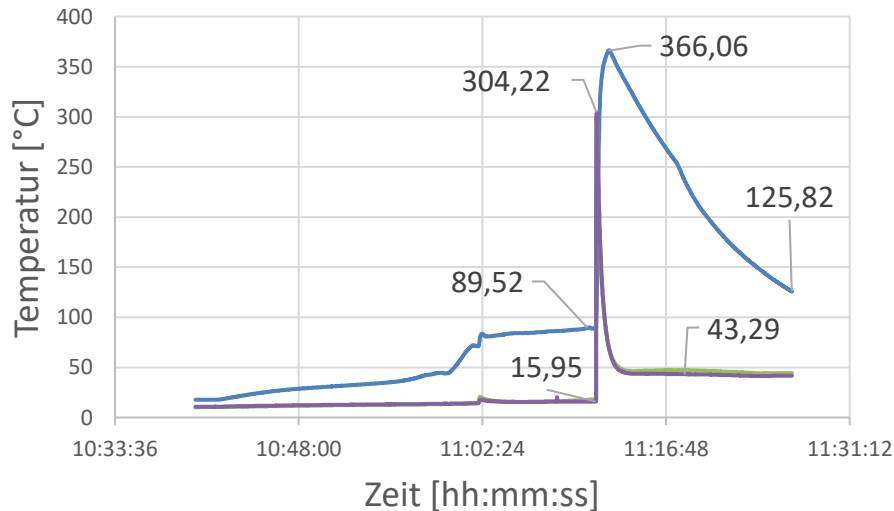
HF: ca. 50 – 120 mg/Wh

POF₃ : HF = 1 : 20

Analyse toxischer Emissionen beim Thermal Runaway

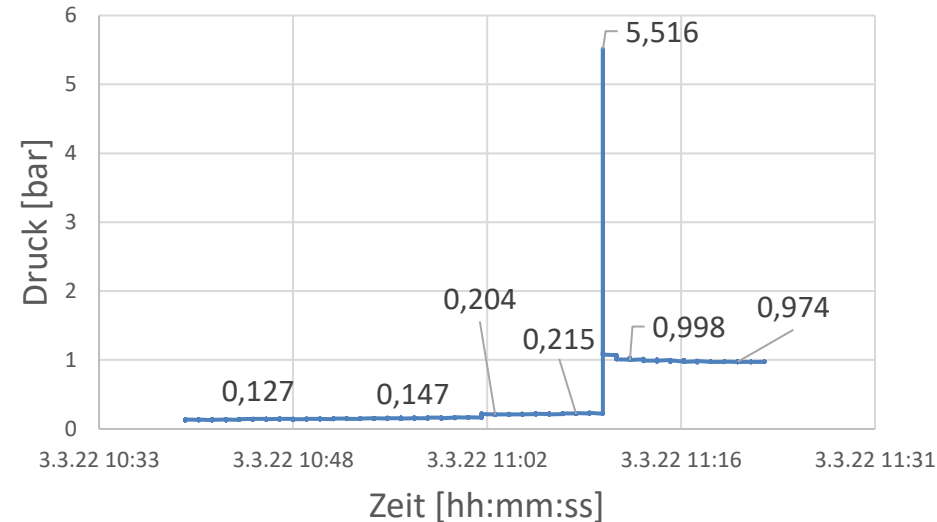
- Überladung mit 120 A für 30 Minuten – ohne Spülung

Akku 5 Temperaturverlauf



— CH1 (degC) — CH3 (degC) — CH4 (degC)

Akku 5 Druckverlauf



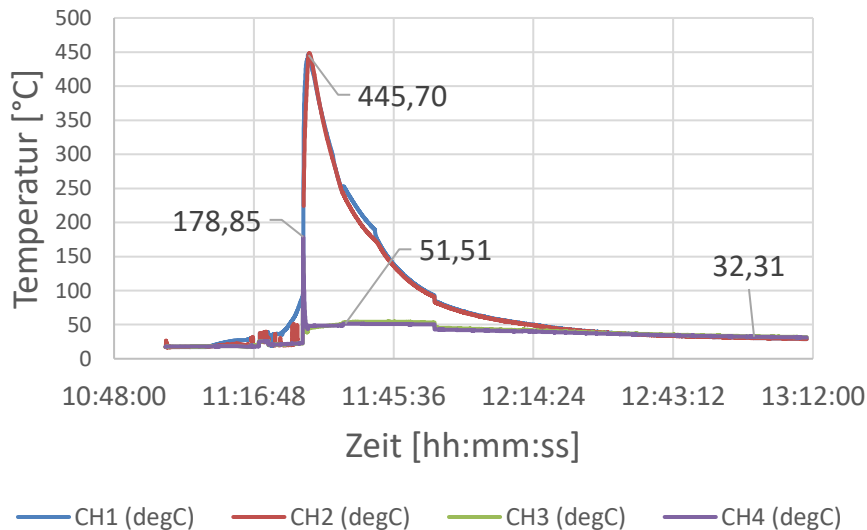
- Entstehung von 6.28 Mol bzw. 153.5 L (RT, atm) Ventinggas
- 0.68 mg F⁻, entspricht 0.72 mg bzw. 0.88 mL/5.73 ppm (RT, atm) HF Gas



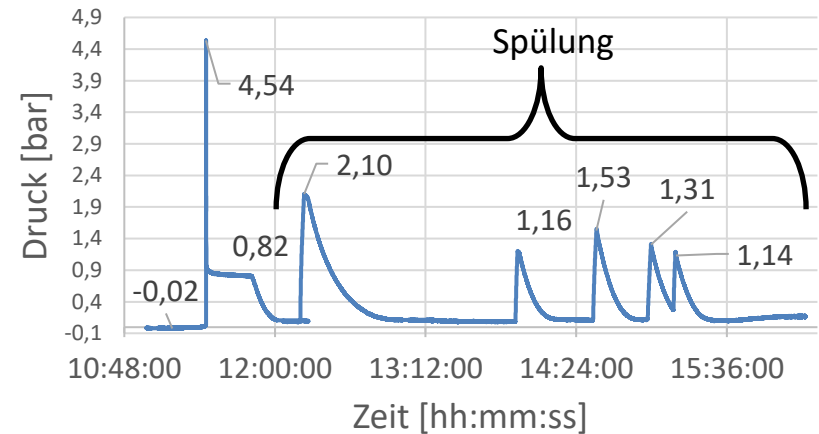
Analyse toxischer Emissionen beim Thermal Runaway

- Überladung mit 120 A für 21 Minuten – mit mehrfacher Spülung

Akku 6 Temperaturverlauf



Akku 6 Druckverlauf

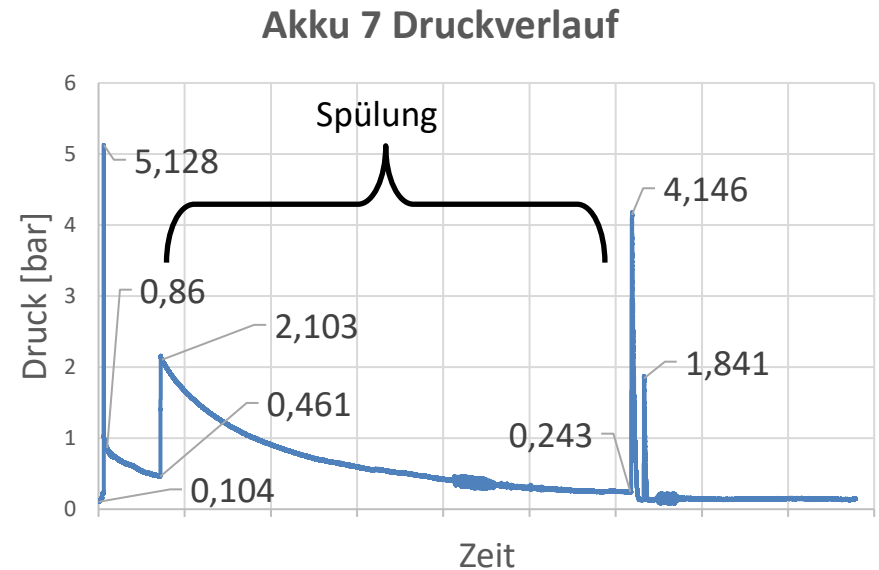
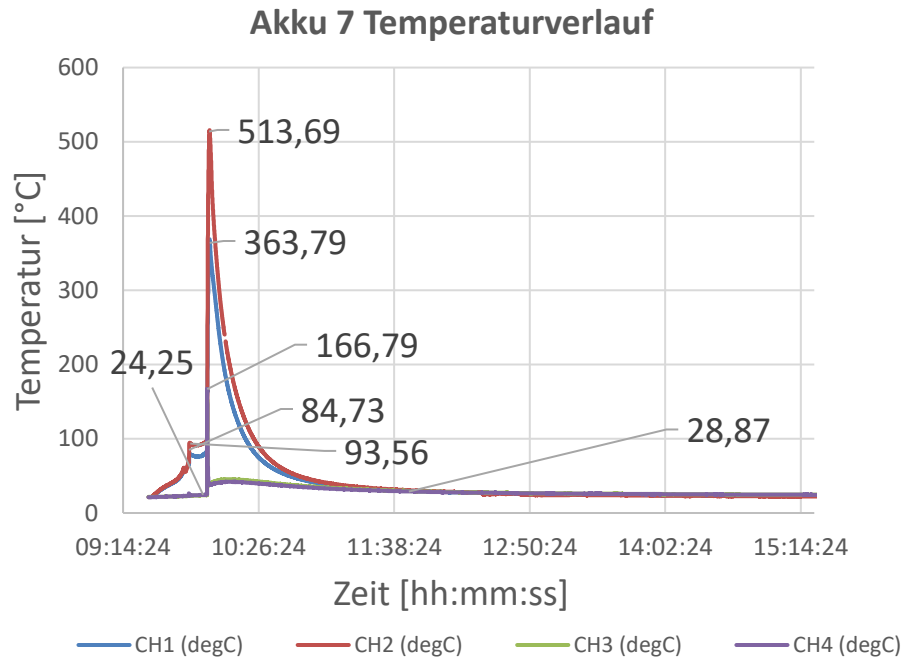


- Entstehung von 6.17 Mol bzw. 151.1 L (RT, atm) Ventinggas
- 0.22 mg F⁻, entspricht 0.24 mg bzw. 0.14 mL/0.93 ppm (RT, atm) HF Gas



Analyse toxischer Emissionen beim Thermal Runaway

- Überladung mit 120 A für 30 Minuten – ohne Kühlfallen und eine Spülung

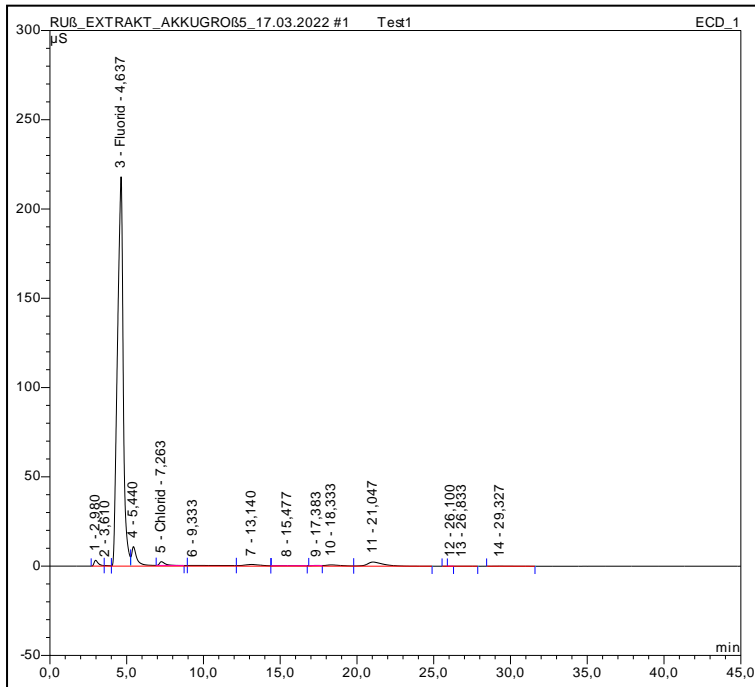


- Entstehung von 5.86 Mol bzw. 143.4 L (RT, atm) Ventinggas
- 3.30 mg F⁻, entspricht 3.48 mg bzw. 2.13 mL/14.85 ppm (RT, atm) HF Gas



Analyse von Akkurückständen (Ruß) - Ionenchromatographie

- Vermutung: HF wird im Ruß „gebunden“



Ionenchromatogramm eines wässrigen Extraktes aus Akkurückständen.



- 5 g Ruß enthalten nach Extraktion mit Wasser (10 Stunden) ca. 70 mg (1,4 w%) wasserlösliche Fluorid-Anionen

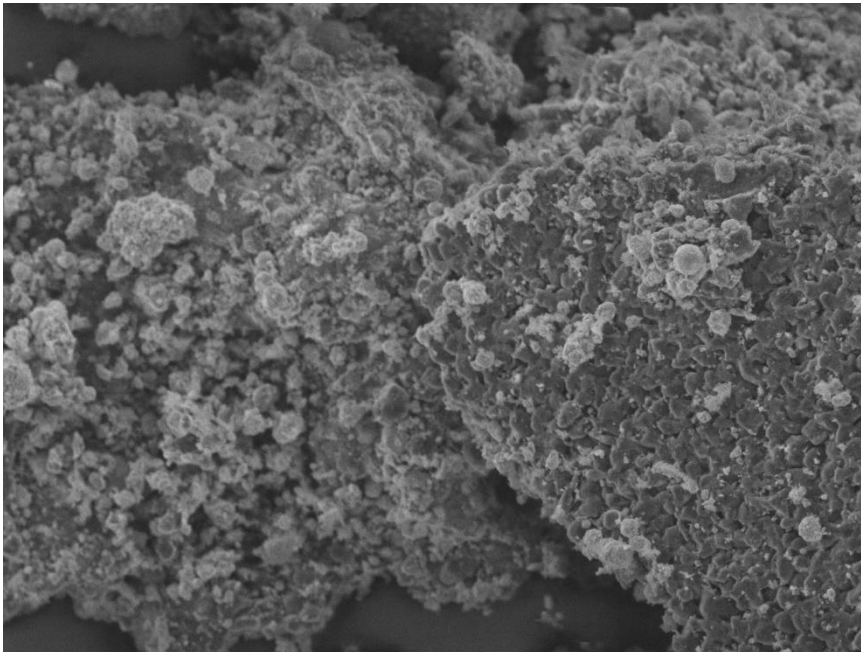


Analyse von Akkurückständen (Ruß) - Rasterelektronenmikroskop

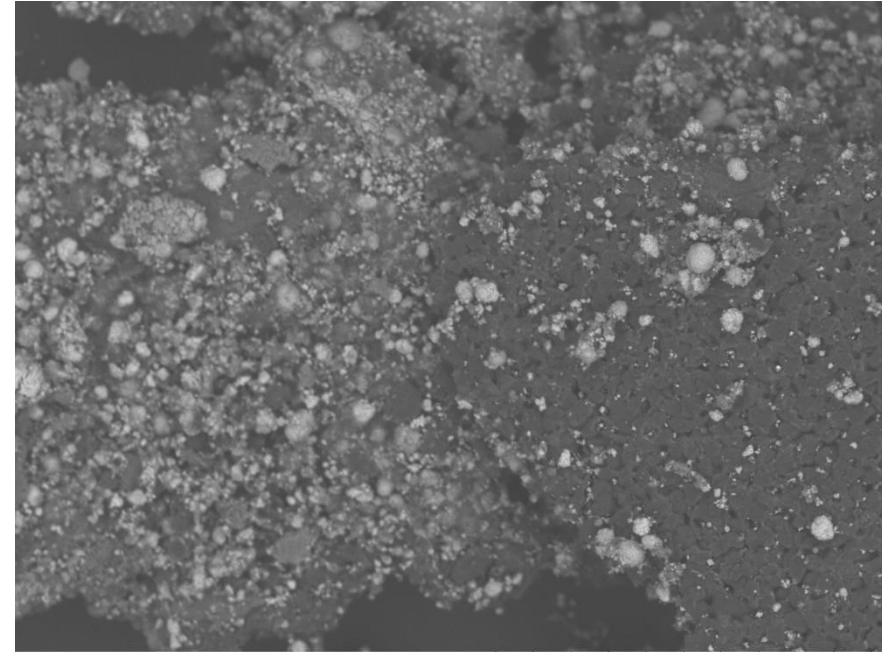
Microscope: Hitachi TM-3030

HT: 15kV

Sample: Akku-Ruß



Äkku-Russ_0003 2022/04/19 NMU x500 200 µm



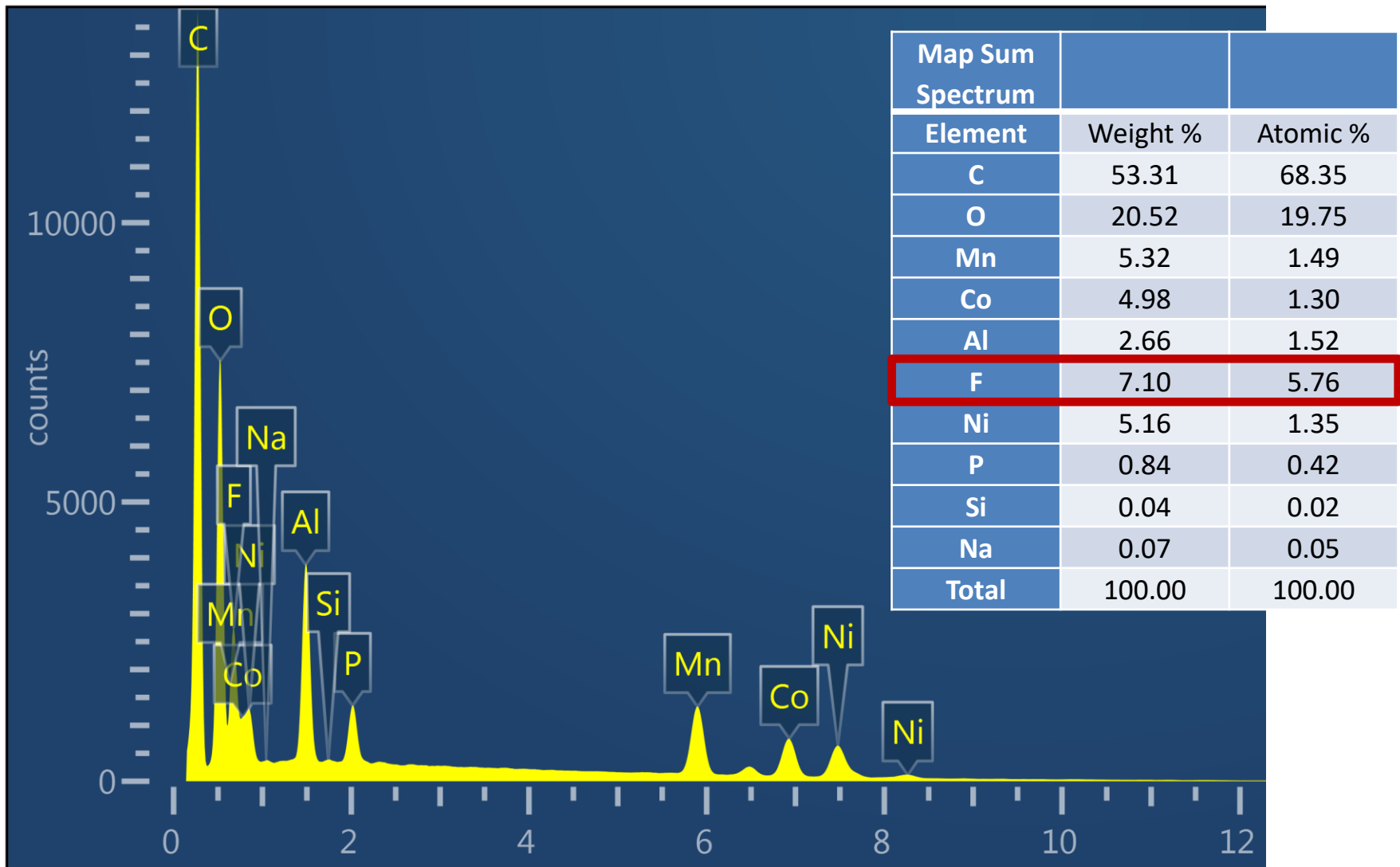
Äkku-Russ_0004 2022/04/19 NM x500 200 µm

Secondary electron Aufnahme von Akkurückständen.

Back-scattered electron Aufnahme von Akkurückständen.



Analyse von Akkurückständen (Ruß) - Röntgenfluoreszenz

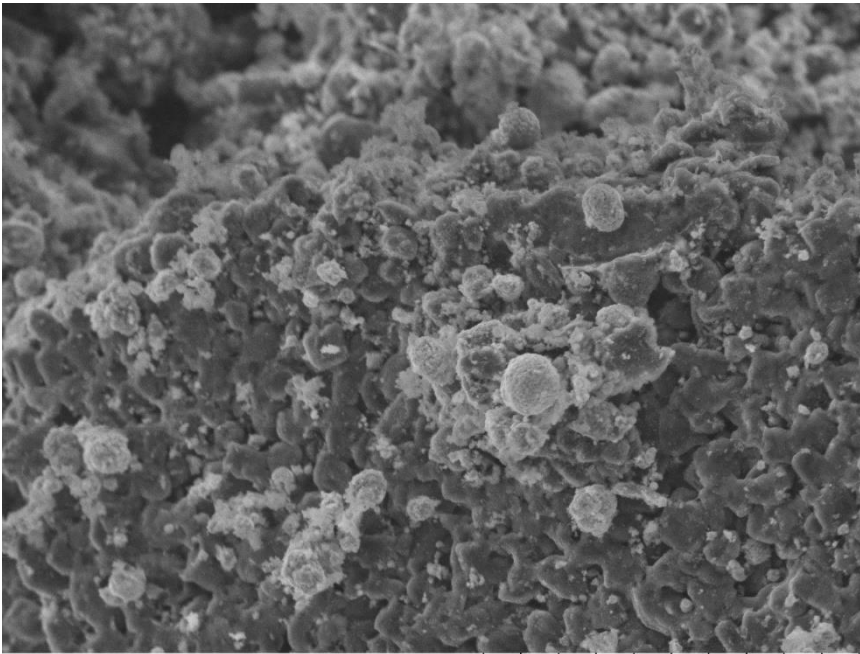


Analyse von Akkurückständen (Ruß) - Rasterelektronenmikroskop

Microscope: Hitachi TM-3030

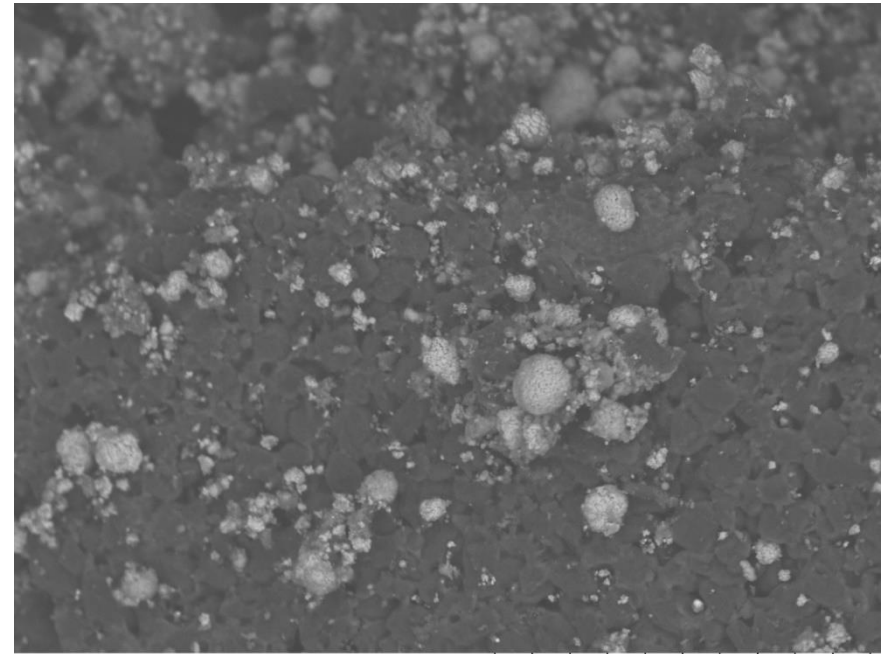
HT: 15kV

Sample: Akku-Ruß



Äkku-Russ_0005 2022/04/19 NMU x1.0k 100 µm

Secondary electron Aufnahme von Akkurückständen.

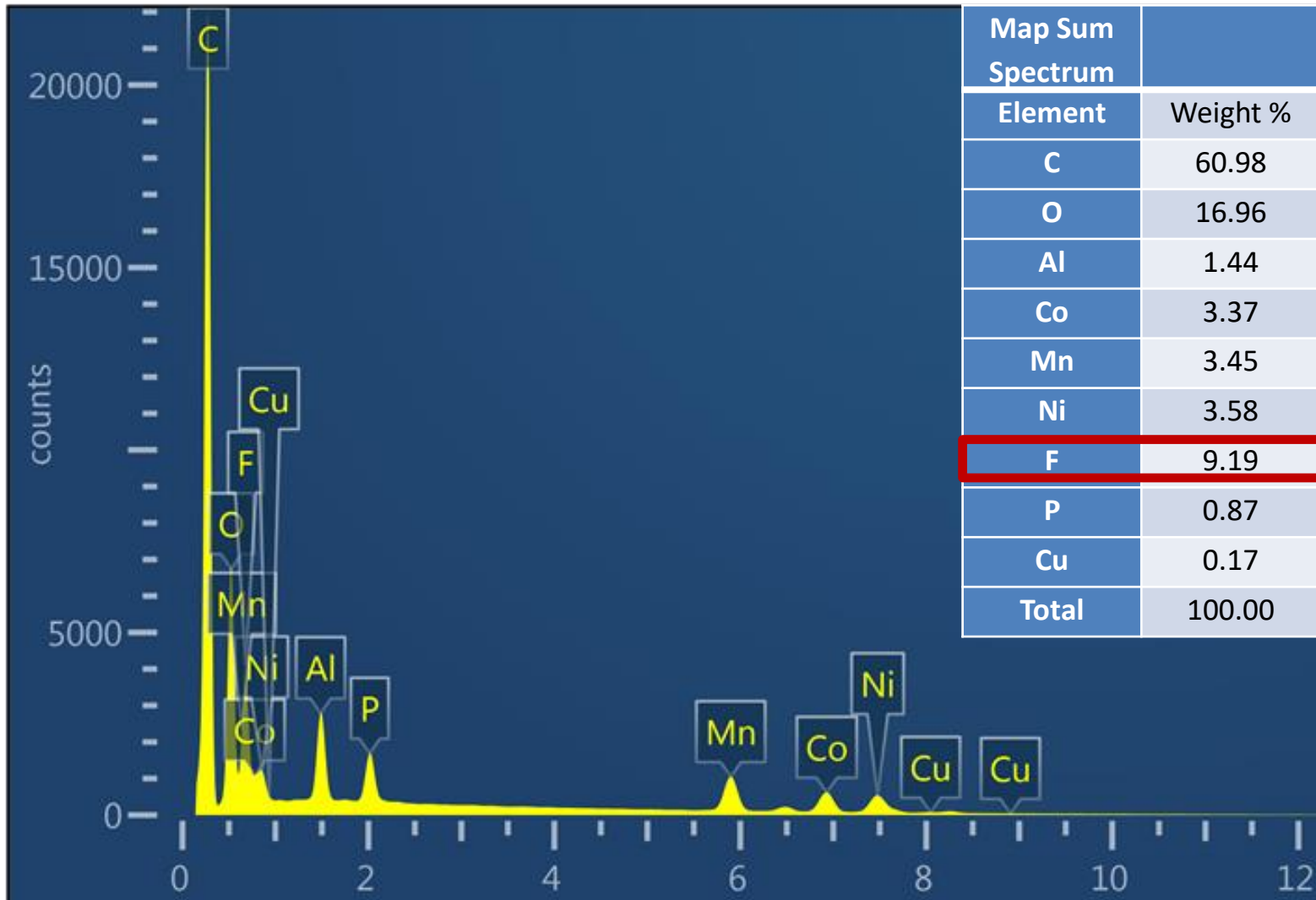


Äkku-Russ_0006 2022/04/19 NM x1.0k 100 µm

Back-scattered electron Aufnahme von Akkurückständen.



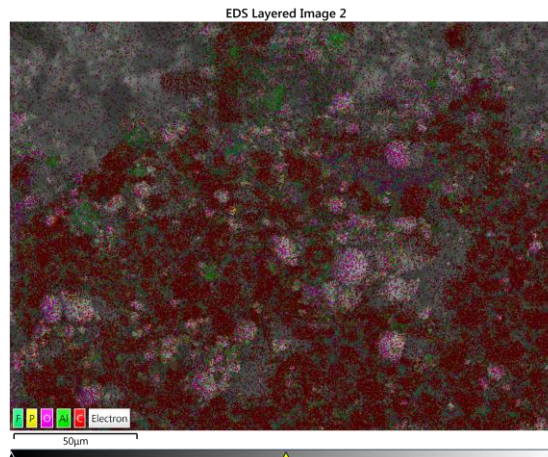
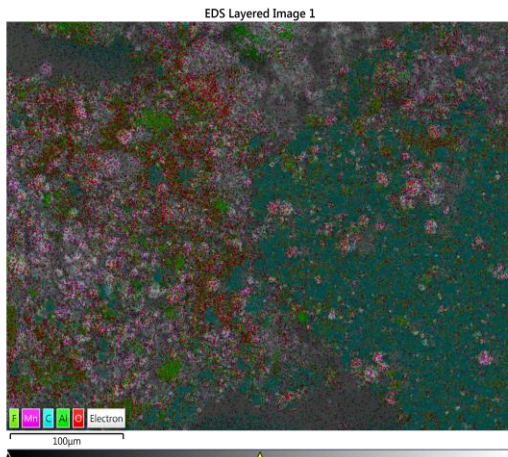
Analyse von Akkurückständen (Ruß) - Röntgenfluoreszenz



Map Sum Spectrum		
Element	Weight %	Atomic %
C	60.98	73.73
O	16.96	15.40
Al	1.44	0.77
Co	3.37	0.83
Mn	3.45	0.91
Ni	3.58	0.89
F	9.19	7.02
P	0.87	0.41
Cu	0.17	0.04
Total	100.00	100.00



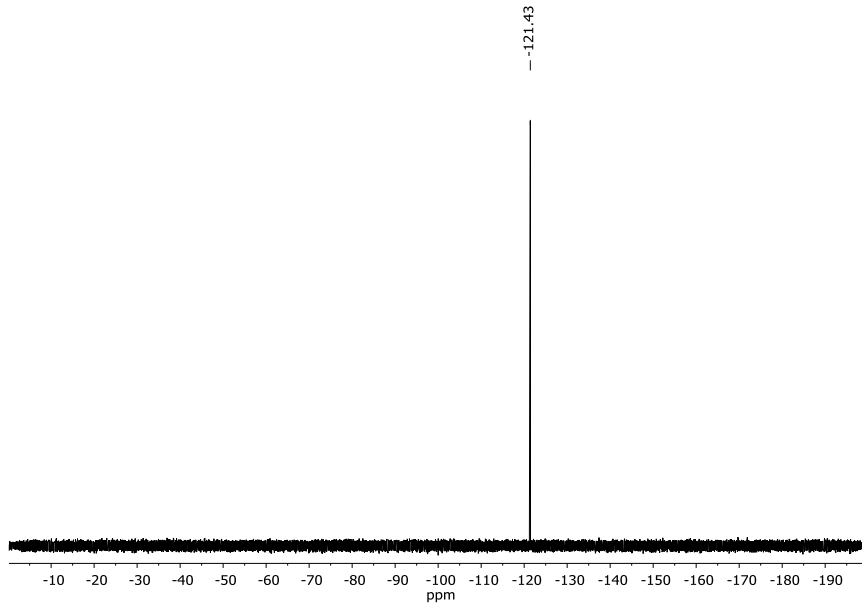
- Fluoreszenzmuster zeigen keine Manganfluoride ($\text{MnF}_{2/3/4}$), ausschließlich Oxide
- Das Vorhandensein von Cobaltfluorid (CoF_2) und Nickelfluorid (NiF_2) wäre möglich, allerdings überwiegen Oxide
- Größte Übereinstimmung zwischen Phosphor und Fluor
 - Möglicherweise $[\text{PF}_6]^-$ und dessen Derivate



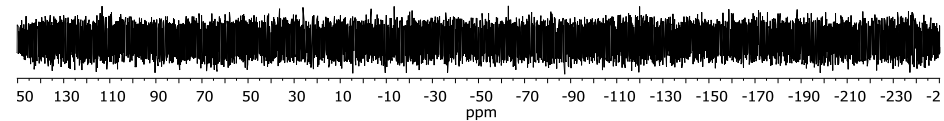
Average		
Element	Weight %	Atomic %
C	57.06	71.00
O	18.71	17.56
Al	2.05	1.14
Co	4.17	1.06
Mn	4.38	1.20
Ni	4.36	1.12
F	8.13	6.39
P	0.85	0.41
Cu	0.17	0.04
Na	0.07	0.05
Si	0.04	0.02
Total	100.00	100.00



Analyse von Akkurückständen (Ruß) - Nuclear Magnetic Resonance (NMR)



^{19}F NMR Spektrum (376.5 MHz, 300 K) von wässriger Ruß-Extraktionslösung in D_2O .

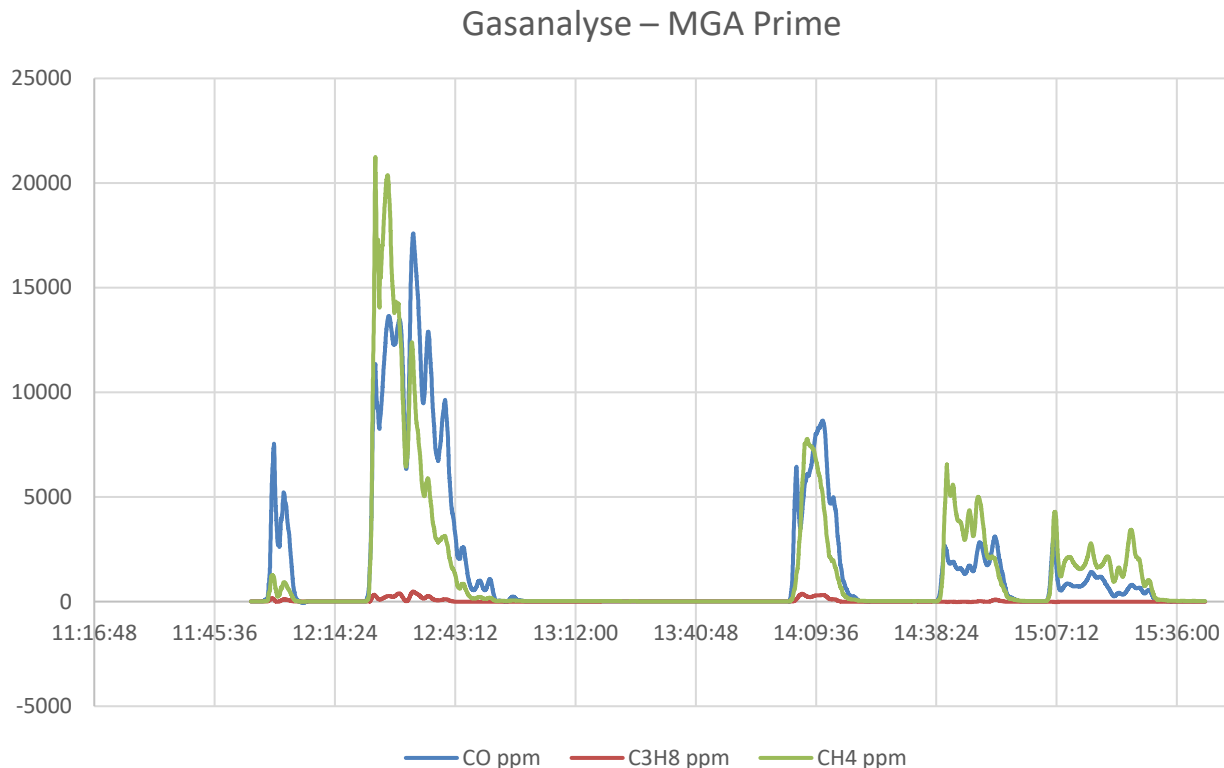


^{31}P NMR Spektrum (161.98 MHz, 300 K) von wässriger Ruß-Extraktionslösung in D_2O .

- Keine wasserlöslichen Phosphorverbindungen und nur eine wasserlösliche Fluorverbindung (Fluorid)

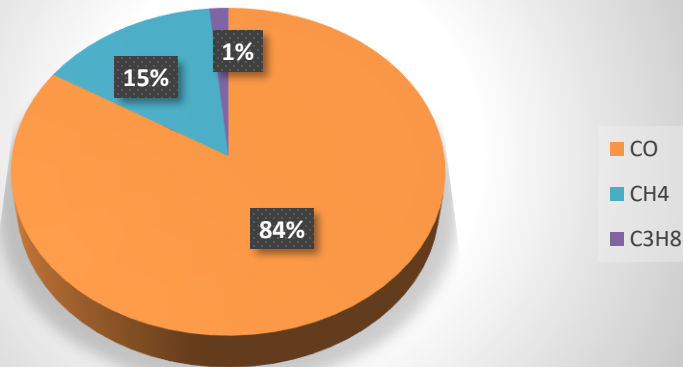


- Akku 6 – Gasanalyse (MGA-Prime; NDIR), Spülung mit Druckluft



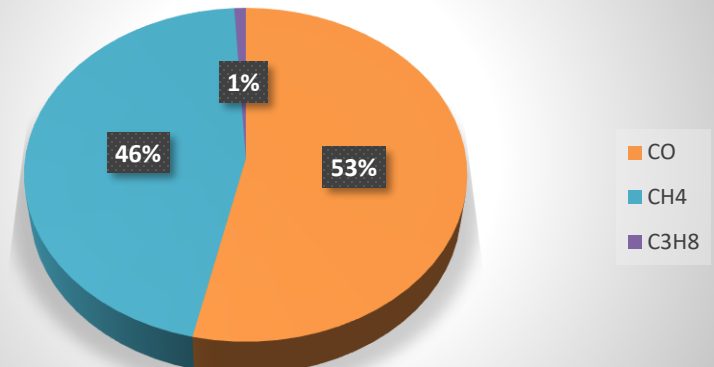
- Akku 6 – Gasanalyse (MGA-Prime; NDIR), Spülung mit Druckluft

Ventinggas Überdruck



Unmittelbar nach dem thermischen Durchgehen.

1. Spülung

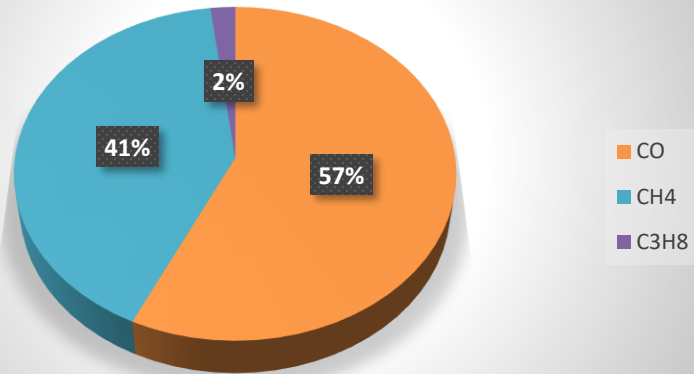


Spülung mit Druckluft ca. 30 Minuten nach dem thermischen Durchgehen.



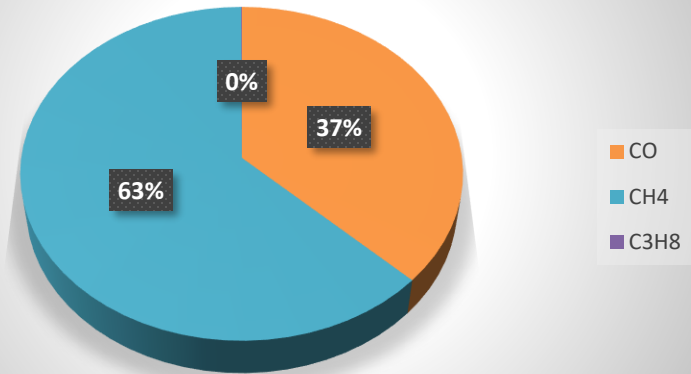
- Akku 6 – Gasanalyse (MGA-Prime; NDIR)

2. Spülung



Spülung mit Druckluft ca. 2 Stunden nach dem thermischen Durchgehen.

3. Spülung



Spülung mit Druckluft ca. 2,5 Stunden nach dem thermischen Durchgehen.



- Akku 6 – Gasanalyse (MGA-Prime; NDIR)

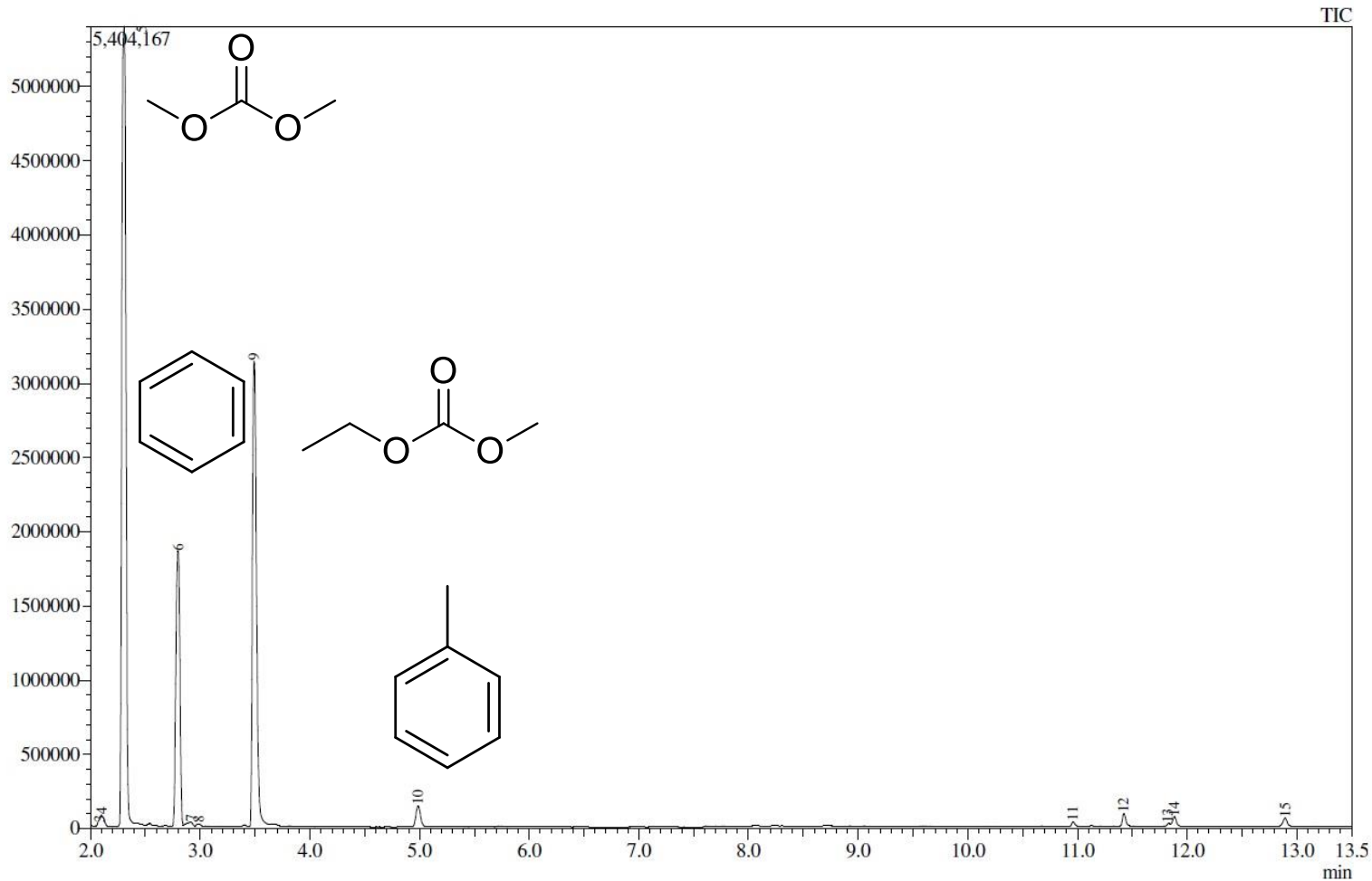


Spülung mit Druckluft ca. 3 Stunden nach dem thermischen Durchgehen.

- Annahme: auch Stunden nach dem Thermal Runaway finden chemische Reaktionen statt und bilden unter anderem Methan



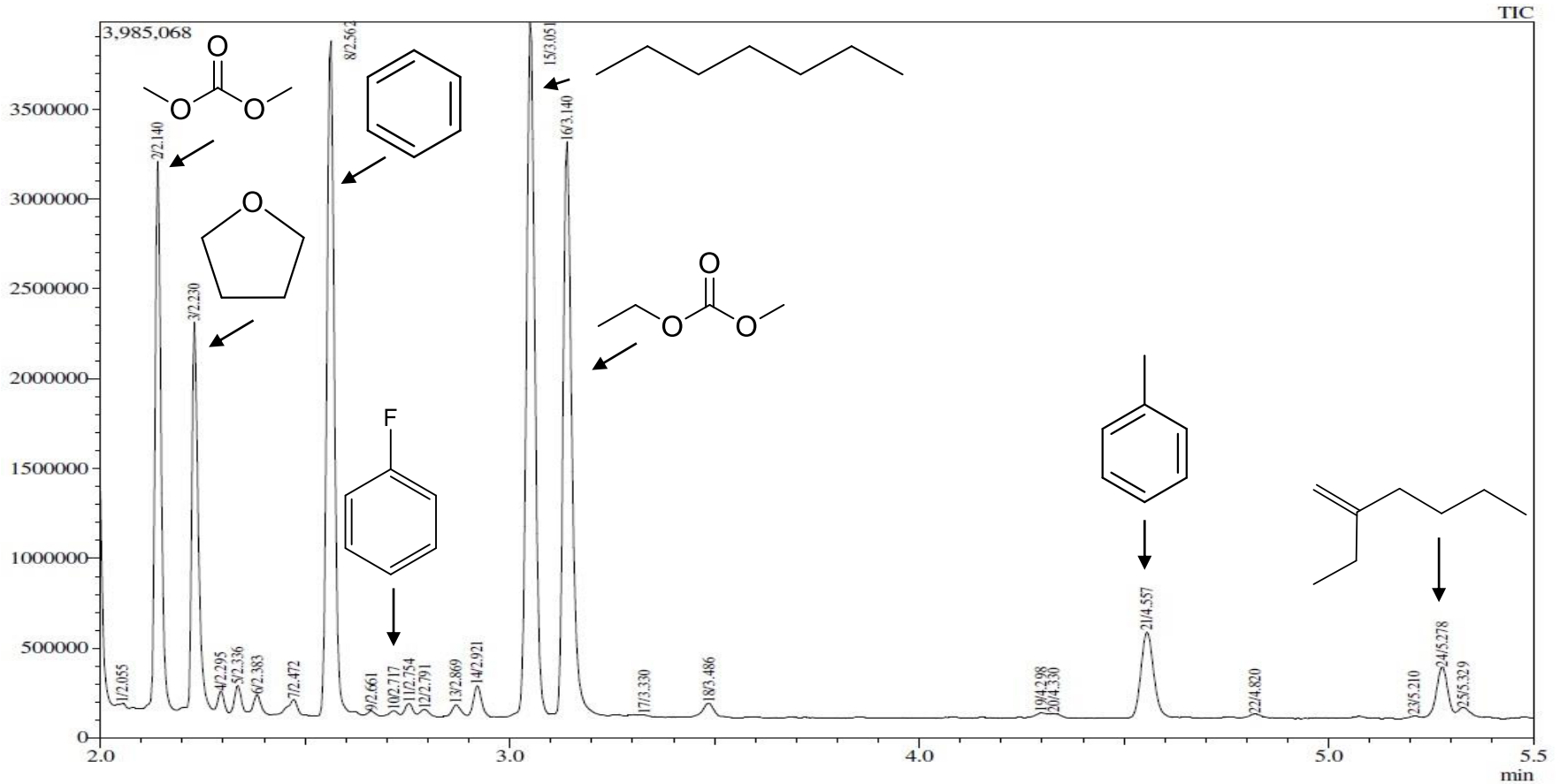
Analyse toxischer Emissionen beim Thermal Runaway



HS-GC-MS Analyse der wässrigen Pufferlösung (10 mmol Na₂CO₃/NaHCO₃) aus Waschflasche 1.

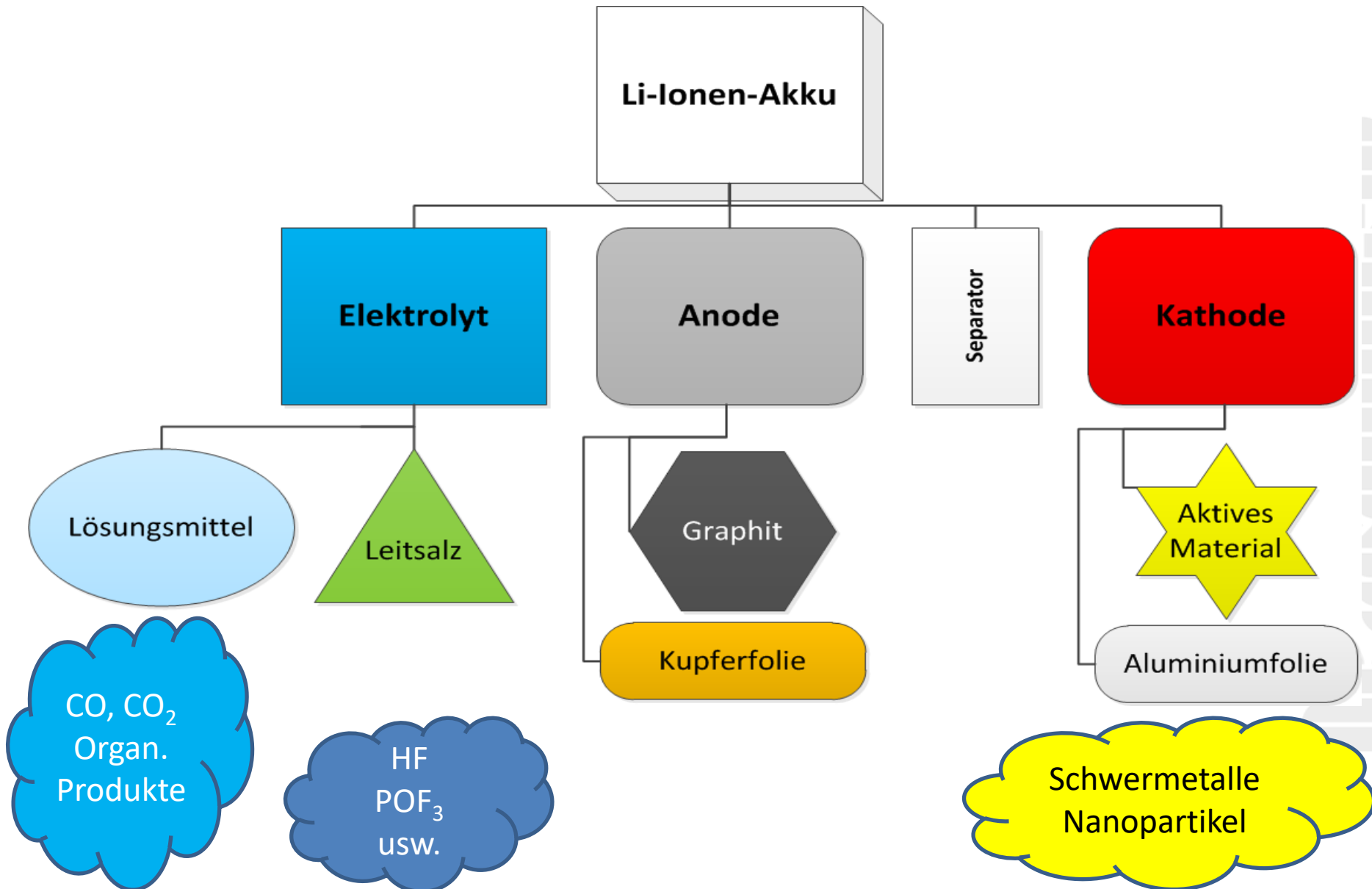


• Akku 7 – Gasanalyse (GC-MS)



GC-MS Analyse des Ventinggas eingeleitet in Dichlormethan.







ZERSETZUNG EINES MODULS DURCH ÜBERLADEN LÖSCHVERSUCHE MIT WASSER





ZERSETZUNG MODUL DURCH ÜBERLADEN LÖSCHEN MIT KOHLENDIOXID



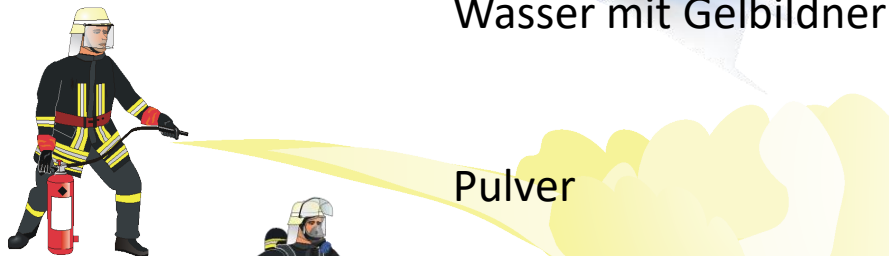
ERGEBNISSE DER LÖSCHVERSUCHE AN MODELLSYSTEMEN

Ergebnisse
einfacher „makroskopischer“ Löschversuche an den Modellsystemen



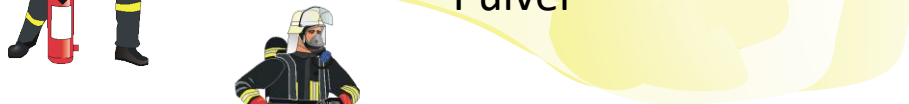
Wasser

gut geeignet



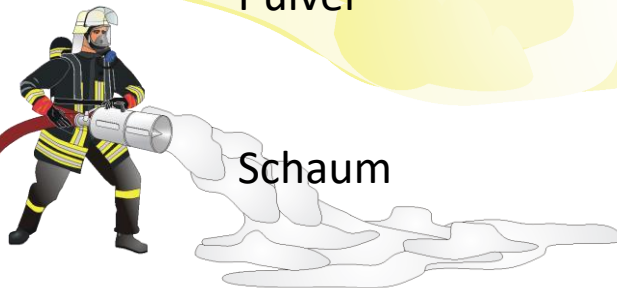
Wasser mit Gelbildner

gut geeignet



Pulver

ungeeignet



Schaum

prinzipiell geeignet



Kohlendioxid

völlig ungeeignet

Atomare Gefahren

Ausbreitung

Atemgifte

Angst



Elektrizität

Einsturz

Explosion

Erkrankung

Chemische Gefahren



OTTOKRAFTSTOFF

SDS-Nr. 56123
:

Störfallverordnung

Dieses Produkt unterliegt der deutschen Störfallverordnung.

Namentlich aufgeführte Stoffe

Name	Bezugsnummer
OTTOKRAFTSTOFF und NAPHTHA	2.3.1

Wassergefährdungsklasse : 3

- Kleine Mengen an Li-Ion-Batterien sind kein Problem für die Feuerwehr!
- Größere Mengen an Batterien
 - können explodieren (?)
 - Verursachen Gefahren durch HF-Generation
(aktuell keine valide Information über die Konzentration/Menge)
- Die Lagerung großer Mengen von Li-Ionen-Batterien benötigt eine Sprühwasser-Löschanlage (normale Sprinkler sind zu langsam)
 - Um die HF-Kontamination der Feuerwehr zu reduzieren
 - Um die Explosionsgefahr zu reduzieren
 - Um die Geschwindigkeit der thermischen Durchgehens zu reduzieren
- Einsatzkräfte brauchen mehr Abstand zu brennenden Batterien als zu anderen festen Brennstoffen
- Wasser verwenden um die korrosiven und giftigen Gase auszuwaschen

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL