

Lithium-Ionen-Batterien



Roland Goertz

Feuerwehr Bad Herrenalb

Lehrstuhl für Chemische Sicherheit
und Abwehrenden Brandschutz
Feuerwehrwissenschaftliches Institut
Goertz@uni-wuppertal.de



PhD in analytical Chemistry:
Organic Smoke Compounds

33 years Fire Fighter
18 years volunteer Fire Service
15 years professional Fire Service

Chief Fire Officer
8 years City of Erfurt Fire Service
5 years Karlsruhe Fire Service



Since 2012
Professor for Chemical Safety and Fire Defence
University of Wuppertal, Germany

Expert for Fire and Explosion Investigation



Associate Consultant
Fire and Explosion Investigator

INVESTIGATION

Since 2000

Fire and explosion investigation on behalf of the German Police, Prosecutor's Office, State Office of Criminal Investigation, German Courts or as a private expert

Examples of shipboard fires:

Fire on board:

- MS Hanseatic (Cruise Vessel)
- Maersk Karachi (Container Vessel)
- CCNI Arauco (Container Vessel)
- MS Alsterwasser (Passenger Ship with Fuel Cells)

Explosion:

- TMS Julius Rüttgers (Tankship with Pyrolysis Oil)

Other examples:

- Arson in three refugee's accommodations (with fire accelerant)
- Fire in a high rack warehouse (total loss)
- Investigation of some murder cases
- Fires in industrial plants

52 Stoffe mit Polymerisationsgefahr:

Butadien, Tetrafluorethylen,

Vinylmethylether, Isopren,

Methylmethacrylat, Acrylsäure

→ SAPT (self-accelerating polymerization temperature)

1. Polymerisation

2. Zersetzung

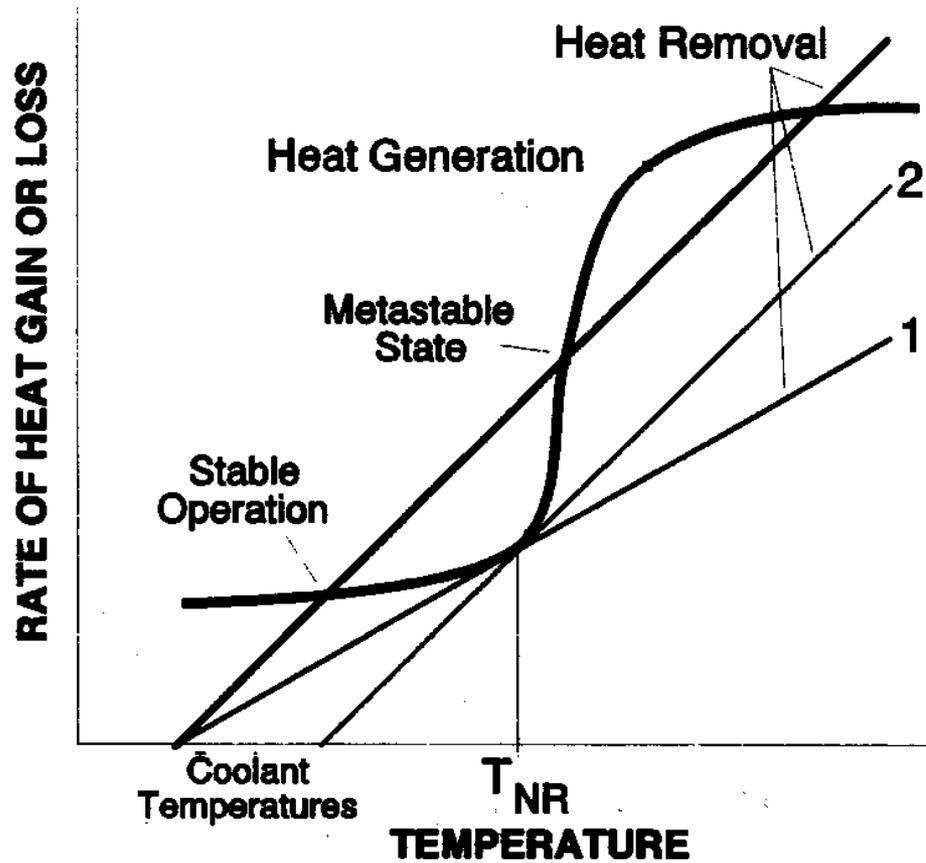
empfindlich gegenüber Schlag und Reibung
thermisch instabil

3. Umlagerung

Isomerisierung

Disproportionierung





T_{NR} = Temperature of no return

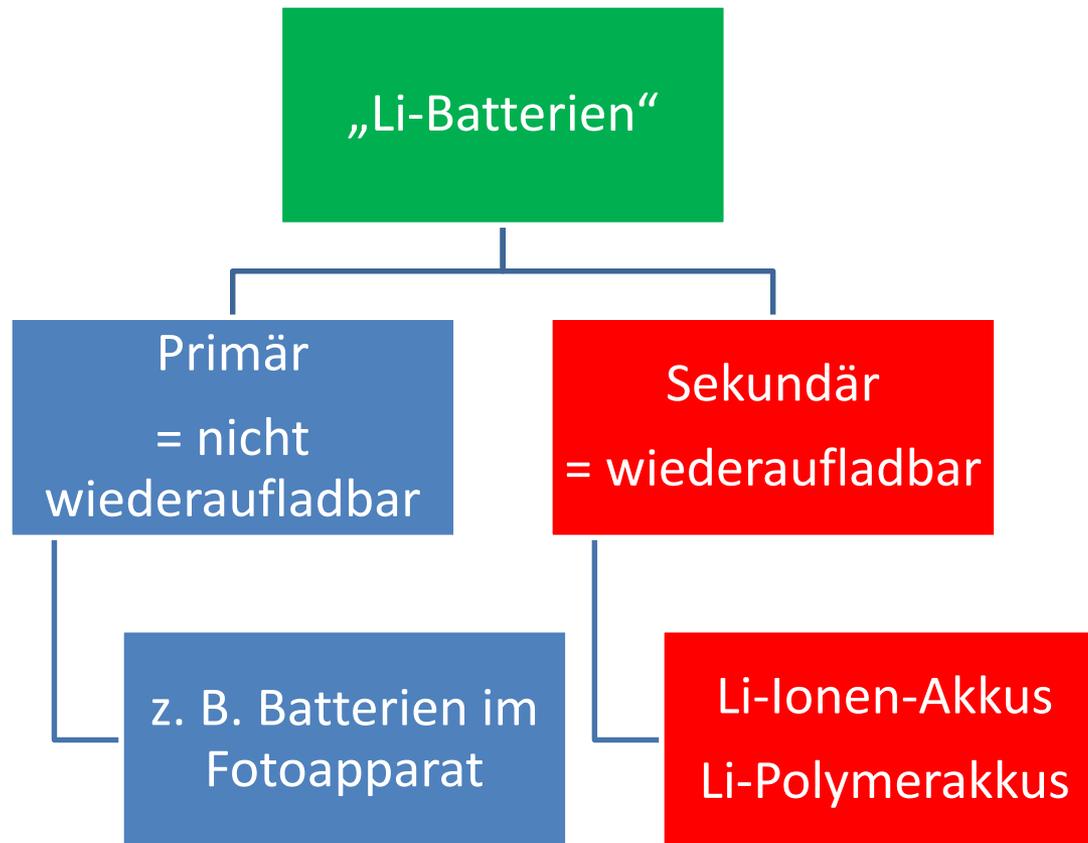
Aus: Center for Chemical Process Safety (Hg.) (1995): Guidelines for safe storage and handling of reactive materials. ebrary, Inc. New York: American Institute of Chemical Engineers.

Reactive Materials

Self-Reactive (Ustable)			Reactive with other Materials		
Polymerizing	Decomposing	Rearranging	Oxygen-reactive	Water-reactive	Nitrogen-reactive
	Shock-sensitive	Isomerizing	Pyrophoric		Reactive with metals
	Thermally decomposing	Disproportionating	Flammable		Oxidizing/Reducing
			Combustible		Acidic/Basic
			Peroxide-former		Toxic/others



- **Oxygen** (pyrophoric substances, flammable, peroxide formers)
- **Water** (air humidity, sea water, extinguishing water...)
- **Nitrogen**
- **Metals**
- **Reducing and Oxidizing Agents**
- **Acids and Alkalis**



Primär
= nicht
wiederaufladbar

Primär
= nicht
wiederaufladbar

Lithium-Thionylchlorid-
Batterien (Li-SOCl₂)

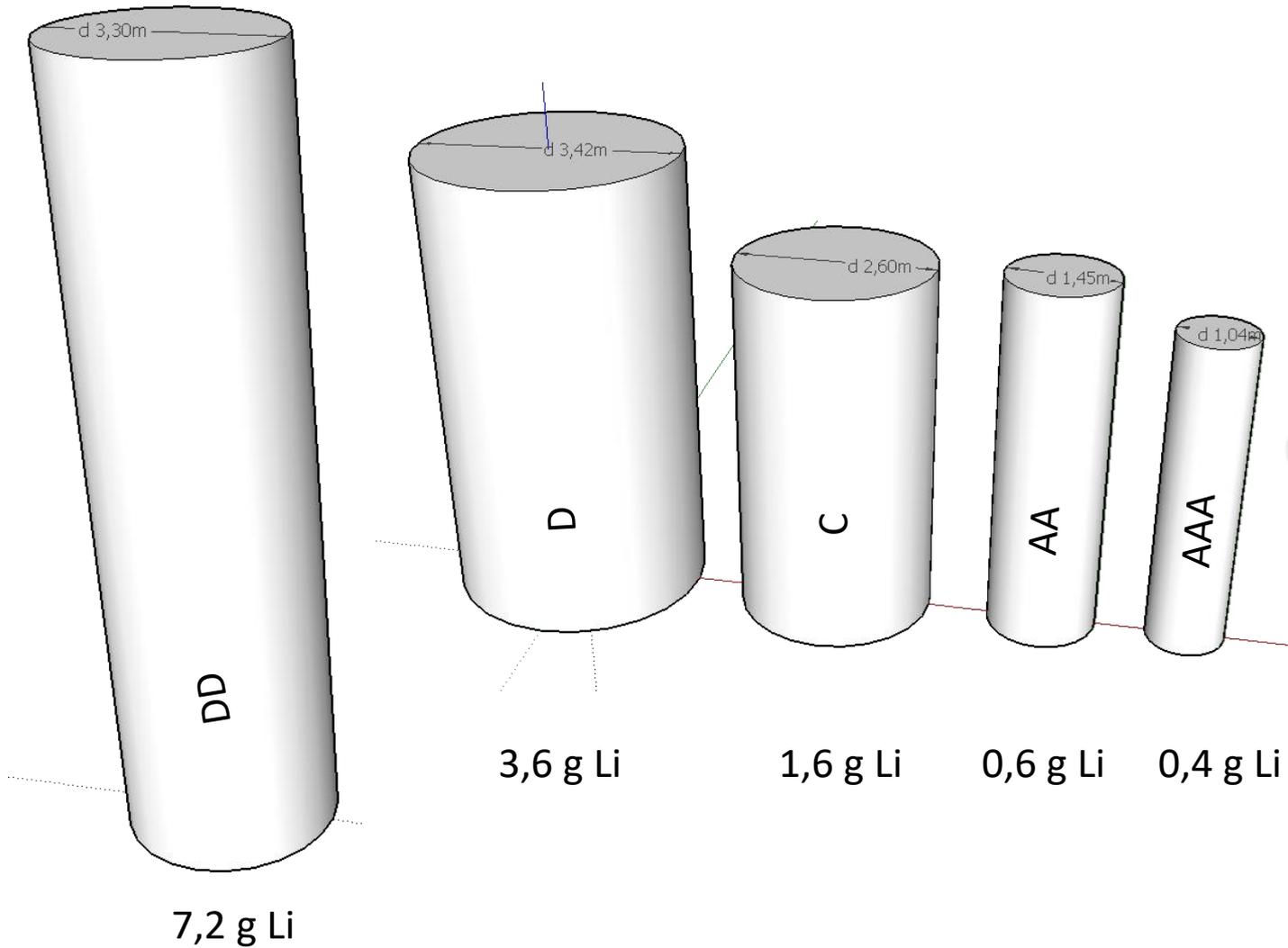
Lithium-Metalloxid-
Batterien (z. B. Li-MnO₂)

Lithium-Eisendisulfid-
Batterien (z. B. Li-FeS₂)



Produktbeispiele

Primär
= nicht
wiederaufladbar



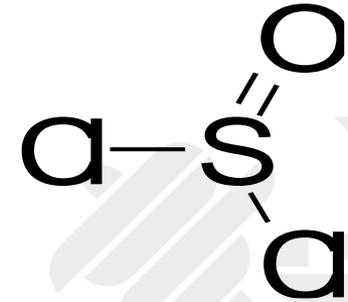
Primär
= nicht
wiederaufladbar

- Hohe Zellspannung von ca. 3,6 V und Energiedichte von bis zu 650 Wh/kg (1280 Wh/L)
 - Kurzschluss führt jedoch nicht zu gefährlichen Betriebszuständen
- Weiter Temperaturbereich (-55°C bis 85 °C)
- Anwendungsbereiche: Verbrauchsmessungen, Ortung, Rauchmelder, KFZ, Prozesssteuerung, Automaten, Militär
- ΔG bei 100-200 °C: ca. -1400 kJ/mol!
 - Hierbei wäre $SOCl_2$ gasförmig und Li flüssig

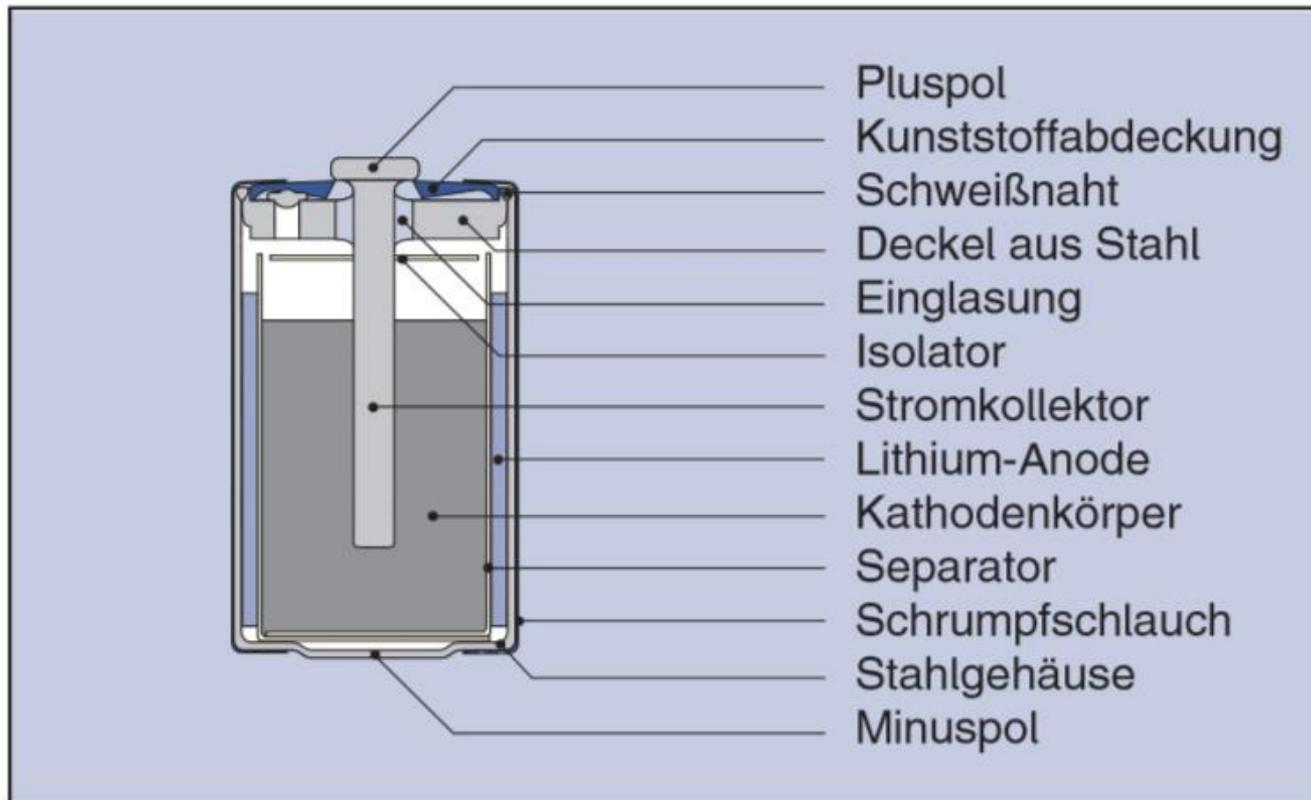


Batterie vor (oben) und nach (unten) der Zersetzung

- Lösungsmittel und Elektrolyt
 - LC₅₀ inh. Ratte (1h): ca. 500-1200 ppm, ätzend
 - Heftige, exotherme Reaktion mit Wasser unter Salzsäure und SO₂-Bildung (mit Wasser: schweflige Säure).
 - Zersetzung ab 80°C zu SO₂, S₂Cl₂ und Chlorgas
 - Siedepunkt bei ca. 75°C, gelöstes SO₂
 - Druckbehälterzerknall zusätzlich!



Primär
= nicht
wiederaufladbar



WARNING: Fire, explosion, and severe burn hazard. Do not charge, disassemble, heat above 100 °C, incinerate, or short circuit.

LiMnO₂

Primär
= nicht
wiederaufladbar

- Zerknall, moderat
- Umherfliegendes Lithium
- Kein Brand

- Gefahr: Wurfstücke und zurückbleibendes reaktives Lithium

LiSOCl₂

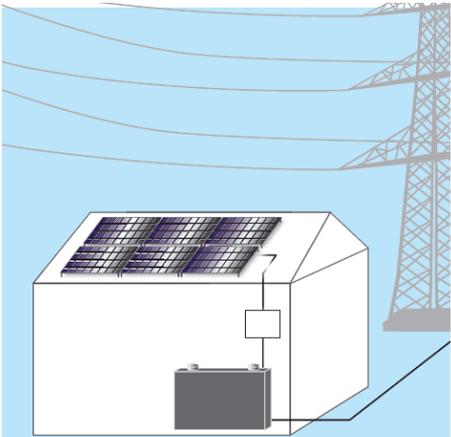
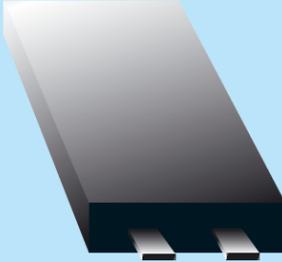
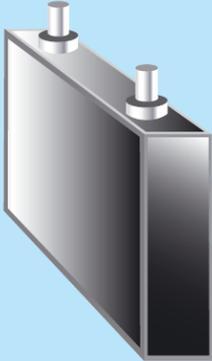
- Explosion
- Wurfstücke
- Kein Brand
- SOCl₂-Wolke

- Gefahr: Wurfstücke und SOCl₂-Wolke

Löschmittel:

- Nasser Schaum, Schaummittellösung

Sekundär
= wiederaufladbar

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

ELEKTRISCHE SPEICHER IM VERGLEICH

ENERGIEDICHTEN

Sekundär
= wiederaufladbar

Energiedichte	Einheit	Pb	NiCd	NiMH	Li-Ionen	Li-Ionen-Polymer
volumetrisch	Wh/l	70	180	300	350	270
gravimetrisch	Wh/kg	35	50	70	140	150

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

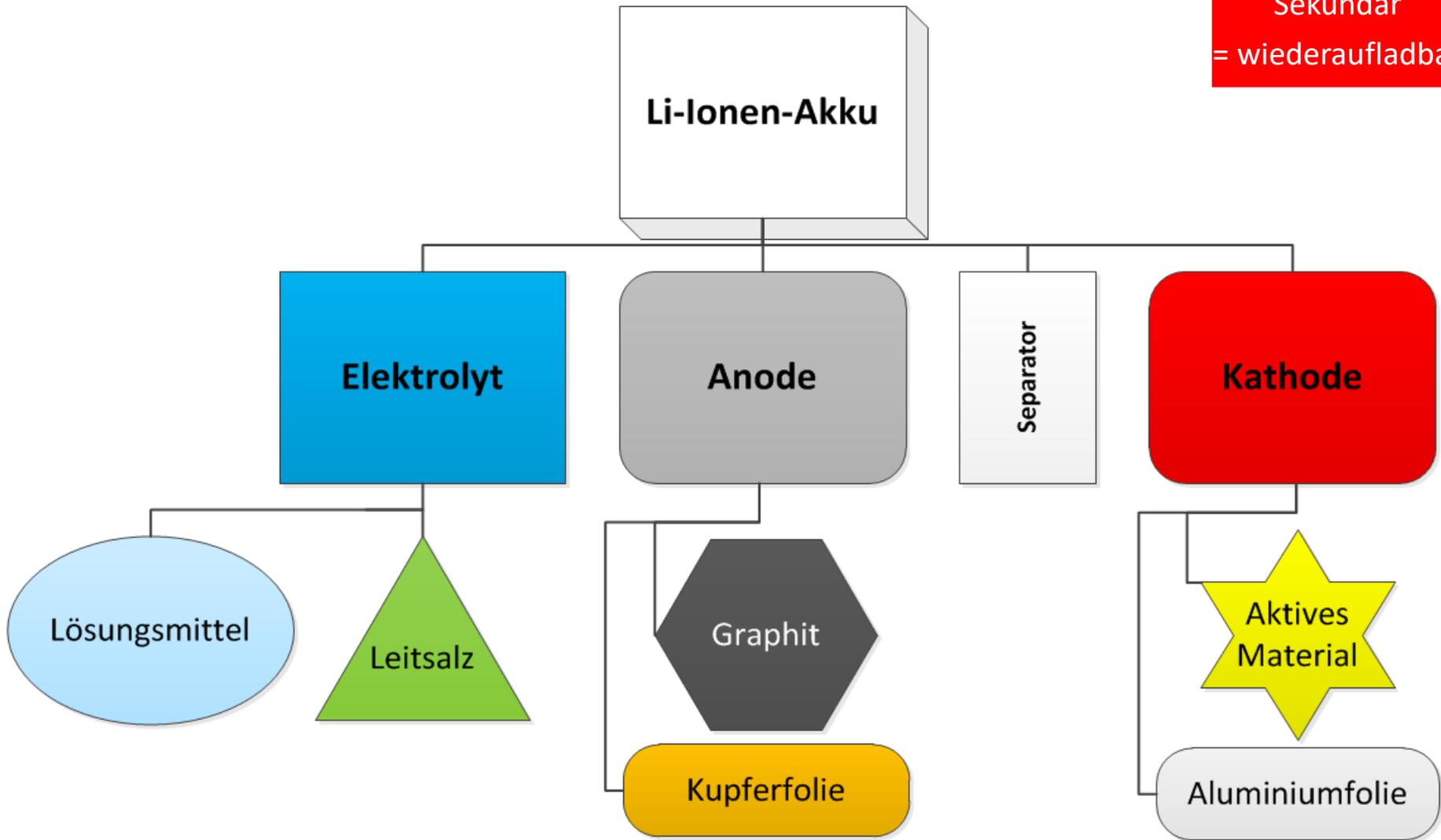
maximale elektrische Energiedichte derzeit ca. **0,58 kWh/l**

Heizwert etwa 10-faches der elektrischen Energiedichte; etwa **5,8 kWh/l**.

Das bedeutet, dass bei gleichem Volumen hat **Benzin etwa 1,5 mal mehr Energie**

Heizwert von Otto-Kraftstoff etwa **8,6 kWh/l**.

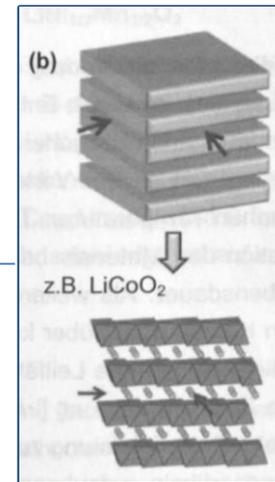
Sekundär
= wiederaufladbar



Sekundär
= wiederaufladbar

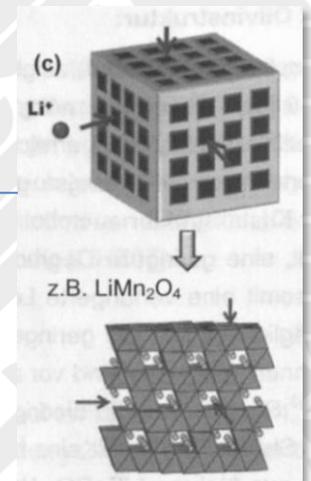
1. Schichtoxide LiMO_2 mit $M = \text{Co, Ni, Mn, Al}$

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



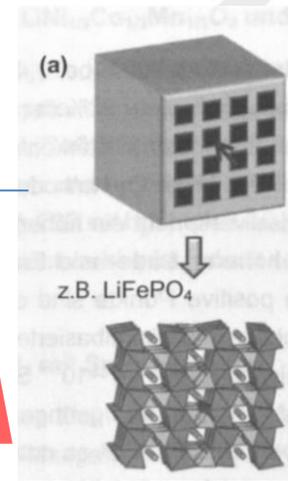
2. Spinelle LiM_2O_4 mit $M = \text{Ni, Mn}$

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

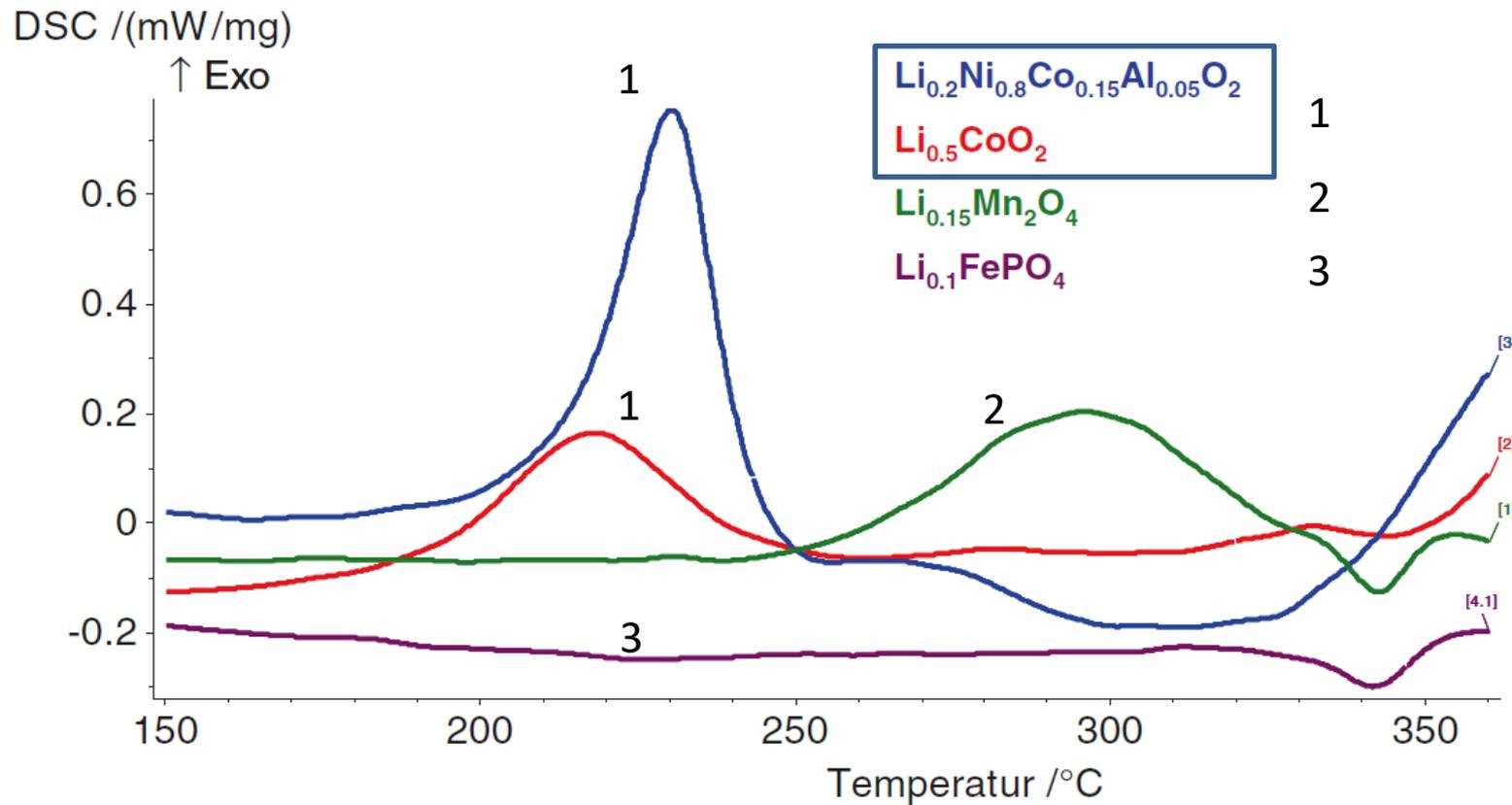


3. Phosphate LiMPO_4 mit $M = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$

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

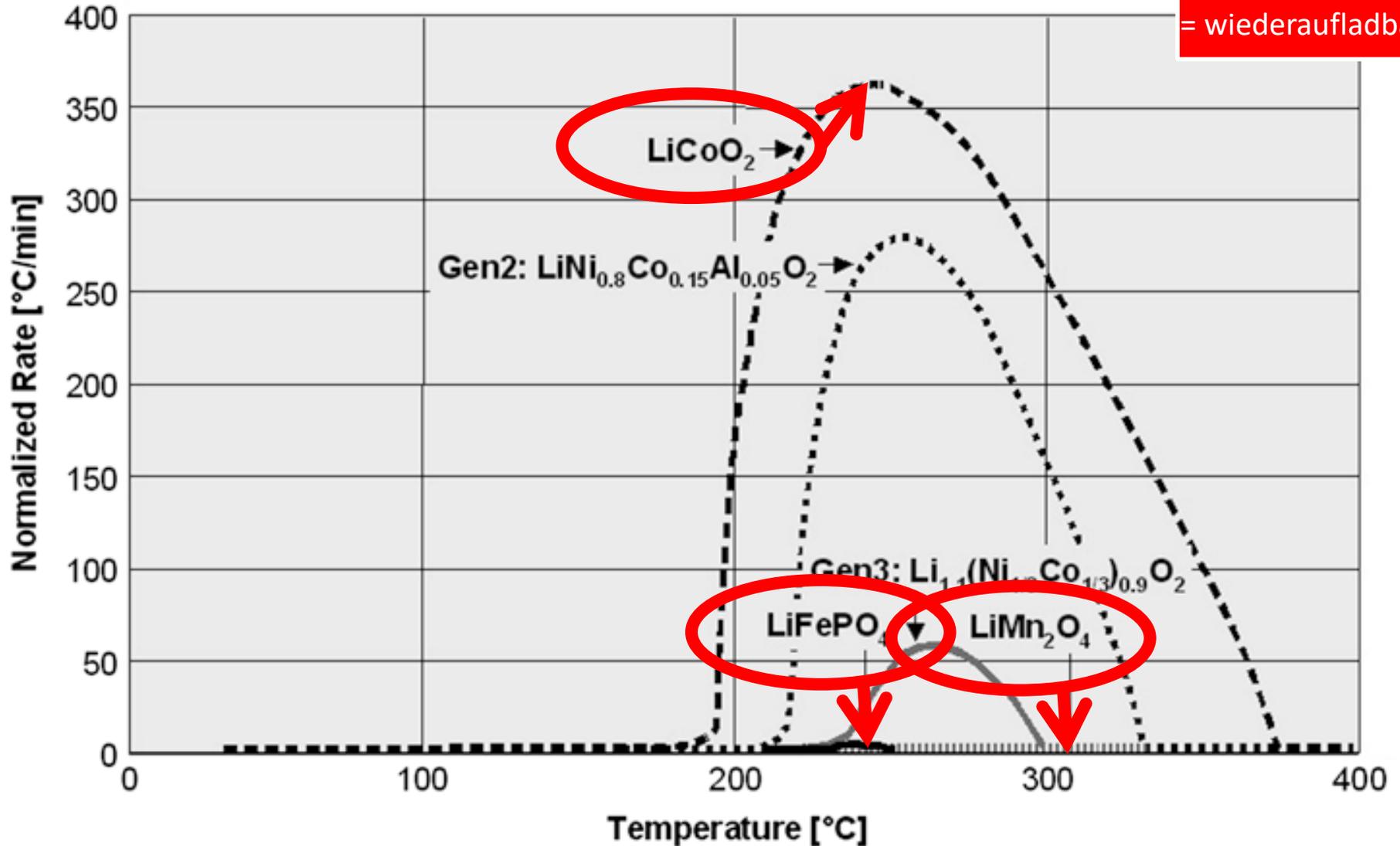


Safety



R. Korthauer (Hrsg.), Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag ISBN: 978-3-642-30652-5, 2013.

Sekundär
= wiederaufladbar



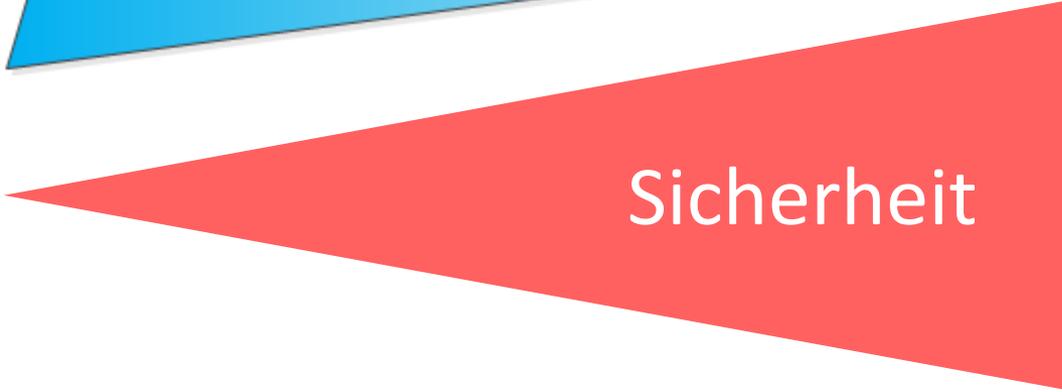
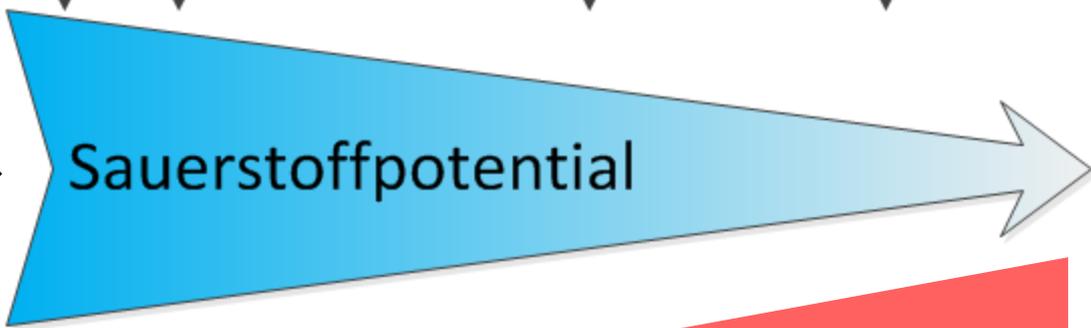
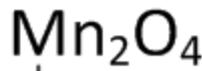
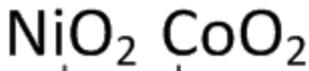


Sauerstoffpotential

verschiedener Kathodenmaterialien

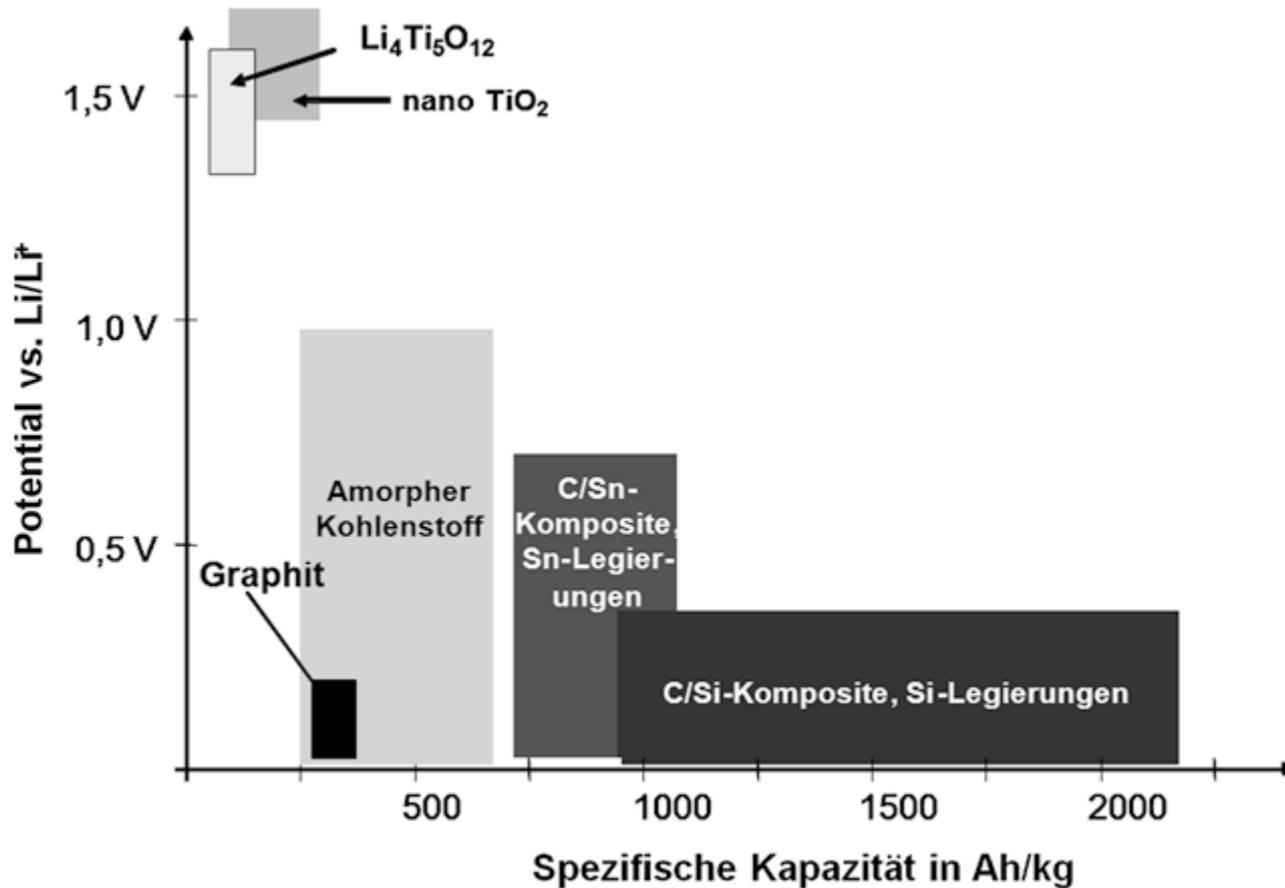
Sekundär
= wiederaufladbar

Kathode



Anode

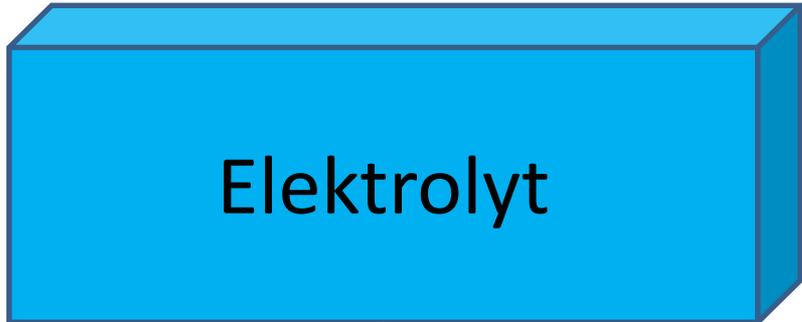
Sekundär
= wiederaufladbar



auf Kupferfolie als Elektrodenmaterial

Elektrolyt

Sekundär
= wiederaufladbar



Lösungsmittel



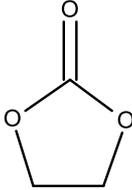
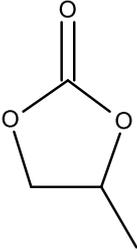
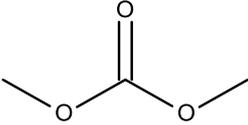
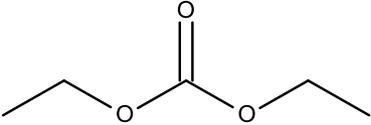
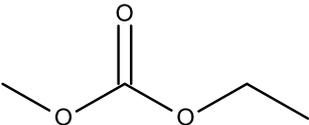
Leitsalze





Organische Carbonate als Lösungsmittel

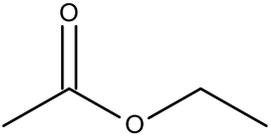
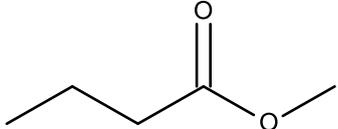
Sekundär
= wiederaufladbar

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)		77 °C	-4 °C
Methylpropylacetat (MP)		102 °C	11 °C

Ether

Name	Struktur	Siedetemperatur	Flammpunkt
Tetrahydrofuran		65 °C	-17 °C

Dimethylcarbonat

Flammpunkt (offener Tiegel)	14°C
Siedepunkt	90°C
Zündtemperatur	458°C
untere Explosionsgrenze (UEG)	3,26 Vol.-%
obere Explosionsgrenze (OEG)	12,87 Vol.-%
Dampfdruck bei 20 °C	53 hPa
Wasserlöslichkeit bei 20 °C	139 g/l



Quelle: GESTIS Stoffdatenbank

Diethylcarbonat

Flammpunkt (cc)	25°C
Siedepunkt	126°C
Zündtemperatur	445°C
untere Explosionsgrenze (UEG)	1,4 Vol.-%
obere Explosionsgrenze (OEG)	11,7 Vol.-%
Dampfdruck	bei 20 °C 11 hPa
	bei 50°C 58,7 hPa
Wasserlöslichkeit bei 20 °C	19,2 g/l

Propylencarbonat

Flammpunkt (cc)	116°C
Siedepunkt	242°C
Zündtemperatur	430°C
untere Explosionsgrenze (UEG)	2,3 Vol.-%
obere Explosionsgrenze (OEG)	? Vol.-%
Dampfdruck bei 20 °C	0,04 hPa
Wasserlöslichkeit bei 25 °C	240 g/l

Quelle: GESTIS Stoffdatenbank



Sekundär
= wiederaufladbar

Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6

andere...



Sekundär

= wiederaufladbar

Einstufung vom Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) nach GHS



- H301: Giftig bei Verschlucken.
- H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H372: Schädigt die Organe (Knochen, Zähne) bei längerer oder wiederholter Exposition durch Einatmen.

Lithiumhexafluorophosphat reagiert mit Wasser unter Bildung von u. a. Fluorwasserstoff (in Wasser: Flusssäure).

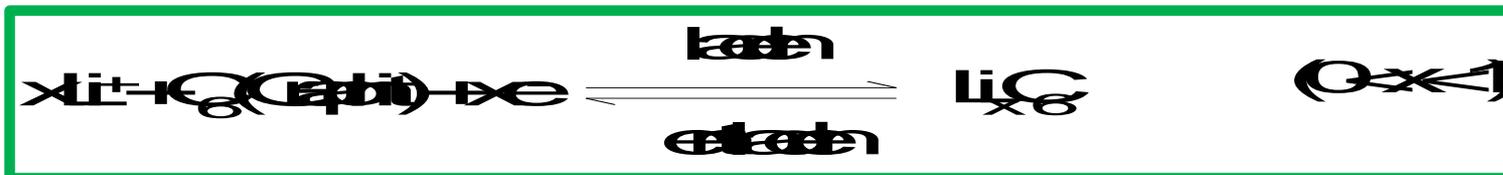
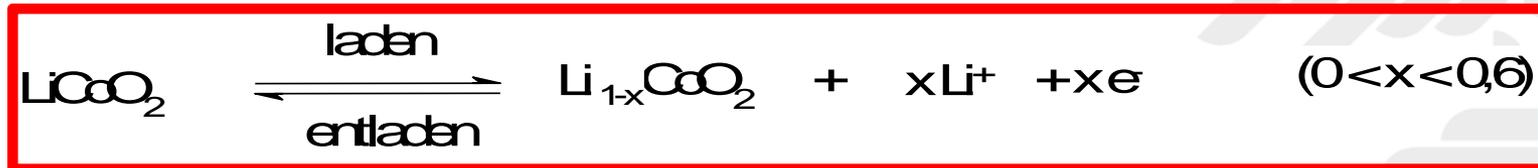
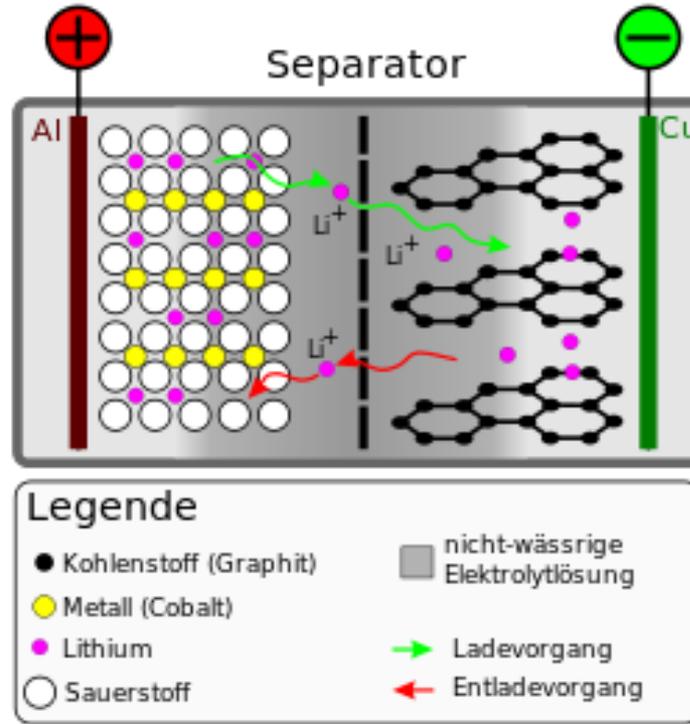
Einstufung von Fluorwasserstoff

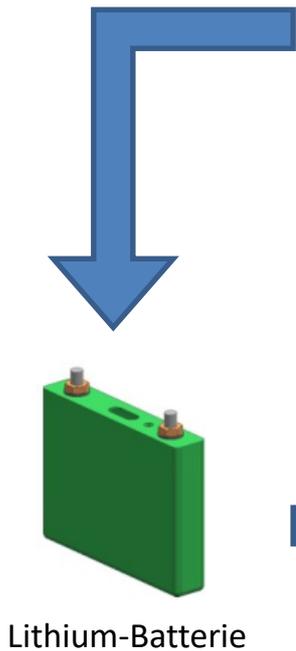


- H330: Lebensgefahr bei Einatmen.
- H310: Lebensgefahr bei Hautkontakt.
- H300: Lebensgefahr bei Verschlucken.
- H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

ZELLAUFBAU UND ZELLREAKTIONEN

Sekundär
= wiederaufladbar





- **Thermischer**
 - zu hohe Temperatur 
 - Zu niedrige Temperatur
- **Mechanischer**
 - Deformation
 - Penetration
 - Vibration 
- **Elektrischer**
 - Interner Kurzschluss
 - Überladung
 - Ladevorgang nach Tiefentladung 

Stress

Unkontrollierte Energiefreisetzung
„thermal runaway“

Chemisch/stoffliche Auswirkungen

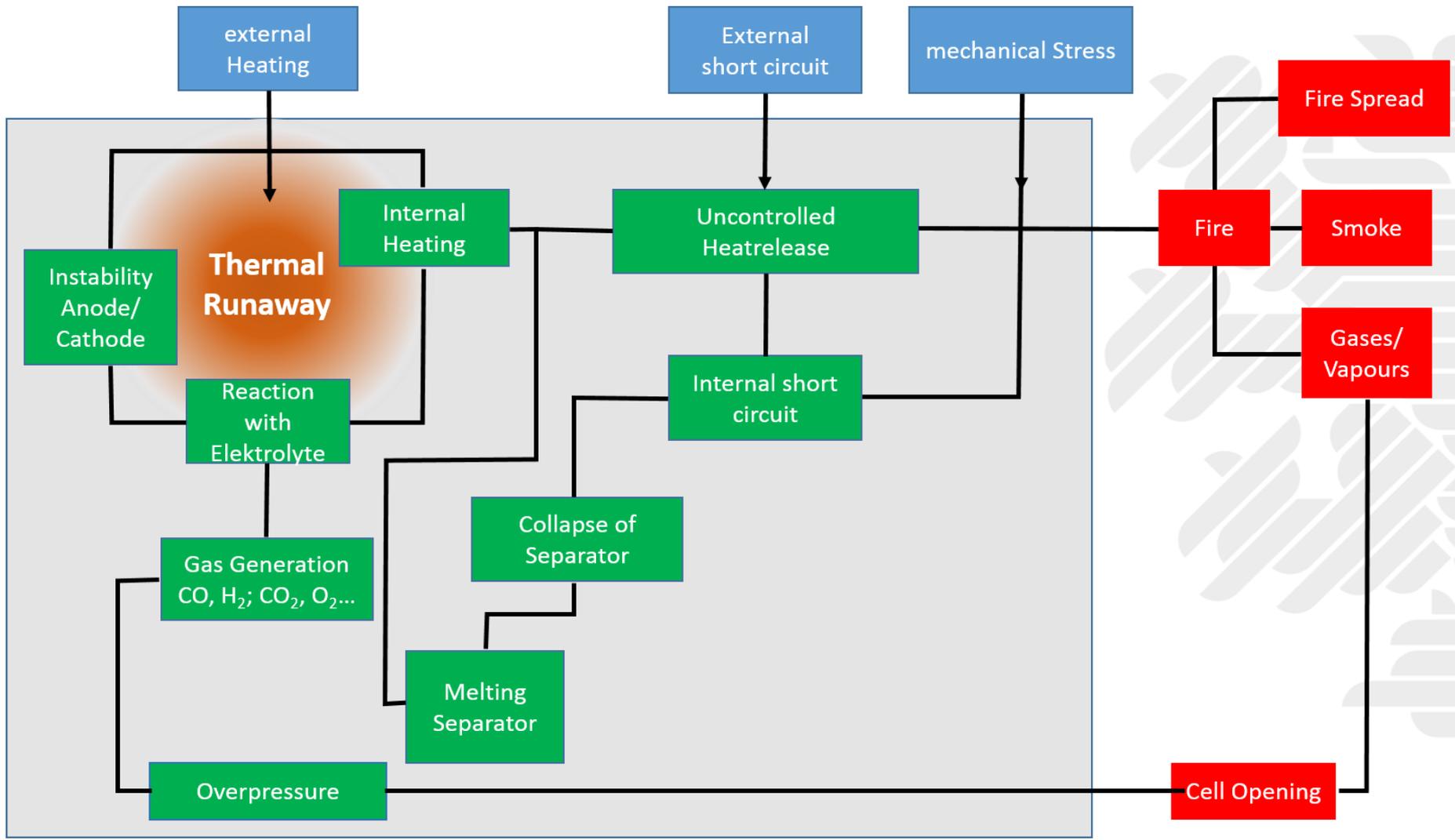
Ausgasen: Venting/Smoker

Funkensprühen: Flare

Stichflamme: Jetfire/Burner

Feuerball: Fireball

Explosion



Darauf kommt es an:

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

Unterschiede:

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



Schadensereignis mit Brand

im umbauten Raum

im Freien

Schadensereignis ohne Brand

im umbauten Raum

im Freien

Schadensereignis ohne bisher erkennbare Auswirkungen auf das Batteriesystem

im umbauten Raum

im Freien

Fragen:

Korrosive/giftige Gase?

AB-Tauchbad?

Korrosive/giftige Gase/Flüssigkeiten?

Explosionsgefahr?

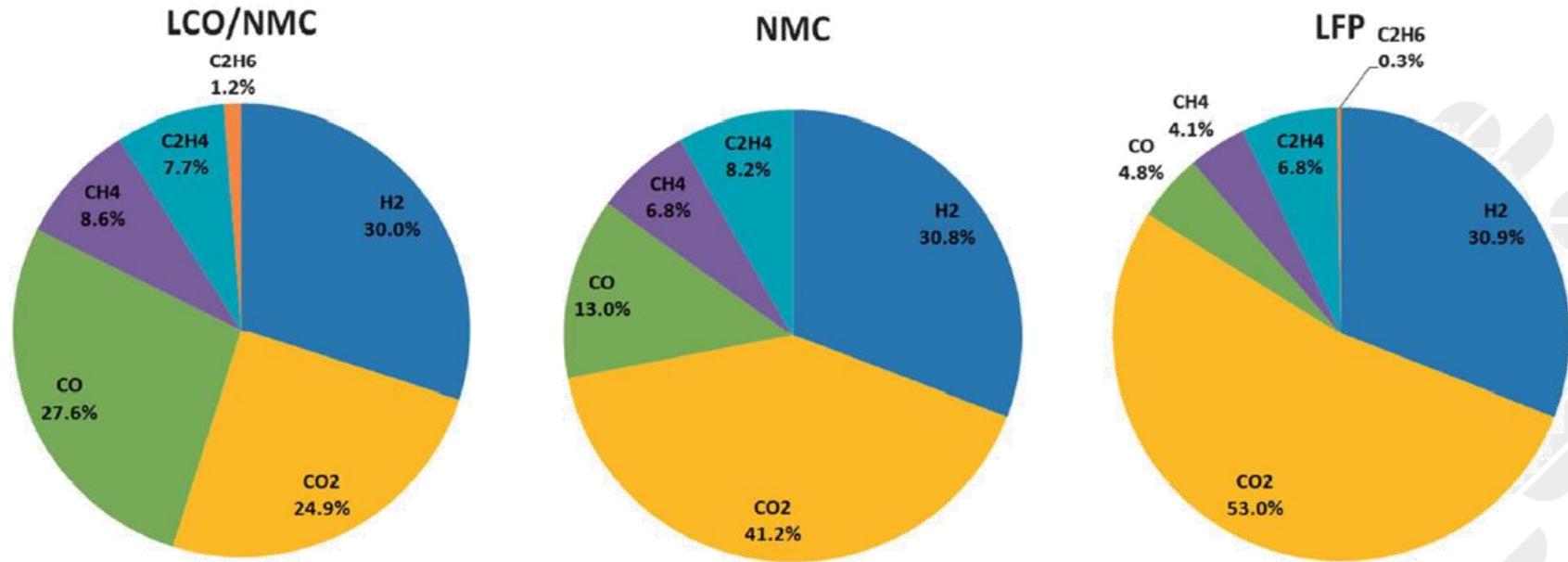
ISO 6469: max. Austritt von 5 l Elektrolyt

30 min kein Elektrolyt in Fahrgastzelle

Maßnahmen?

Wann ist die Gefahr vorbei?

■ Hauptprodukte (gasförmig):



Beispielhafte Anteile von gasförmigen Produkten beim Thermal Runaway von 18650er Li-Ionen-Batterien in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial (keine Messung von Fluor- oder Phosphorverbindungen)

■ Hauptprodukte (gasförmig):

Menge von Fluorwasserstoff in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial und SOC

Kathodenmaterial	Ladezustand (SOC)	HF (mg/Wh)	Methode	Referenz
LCO	100	20 – 30	FTIR / HPIC	[1]
	50	19 – 37	FTIR / HPIC	[1]
	0	22 – 38	FTIR / HPIC	[1]
LFP	100	54 – 191	FTIR / HPIC	[1]
	50	141	FTIR / HPIC	[1]
LFP	100	44 – 56	FTIR	[2]
	50	120	FTIR	[2]
	0	100	FTIR	[2]
LMO	100	37	FTIR	[3]
	50	39	FTIR	[3]
	0	69	FTIR	[3]
LFP	100	36 / 16	IC / FTIR	[4]
NMC / LMO	100	23 / 6	IC / FTIR	[4]
LFP	-	28 – 56	FTIR	[5]

Menge von Phosphorylfluorid (OPF₃): 15 – 22 mg/Wh [1]

[1] F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, B.-E. Mellander, *Scientific reports* **2017**, 7, 10018; [2] F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lorén, B.-E. Mellander, *Journal of Power Sources* **2014**, 271, 414; [3] P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle, G. Marlair, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5271; [4] D. Sturk, L. Rosell, P. Blomqvist, A. Ahlberg Tidblad, *Batteries* **2019**, 5, 61; [5] A. Lecocq, M. Bertana, B. Truchot, G. Marlair, *Comparison of the fire consequences of an electric vehicle and an internal combustion engine vehicle. 2. International Conference on Fires In Vehicles - FIVE 2012*, Sep 2012, Chicago, United States, 183-194. ffineris-00973680.

Folie: Dr. Bianca Wegener, BUW-ABS

- Beispiele für mögliche Fluorwasserstoff-Emissionen:

Menge von möglichen Fluorwasserstoff-Emissionen bei verschiedenen E-Fahrzeugmodellen:

Fahrzeug	Kathodenmaterial	Kapazität (kWh)	HF (mg/Wh)	Gesamt (g)
Tesla Roadster	LCO	56	19 – 38	1064 – 2128
Renault Zoe	NMC / LMO	46.8	6 – 23	281 – 1118
Mitsubishi Outlander	LFP	12	28 – 191	336 – 2292

F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, B.-E. Mellander, *Scientific reports* **2017**, 7, 10018; F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lorén, B.-E. Mellander, *Journal of Power Sources* **2014**, 271, 414; P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle, G. Marlair, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5271; D. Sturk, L. Rosell, P. Blomqvist, A. Ahlberg Tidblad, *Batteries* **2019**, 5, 61; A. Lecocq, M. Bertana, B. Truchot, G. Marlair, *Comparison of the fire consequences of an electric vehicle and an internal combustion engine vehicle. 2. International Conference on Fires In Vehicles - FIVE 2012*, Sep 2012, Chicago, United States, 183-194. ffineris-00973680.

Folie: Dr. Bianca Wegener, BUW-ABS

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

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

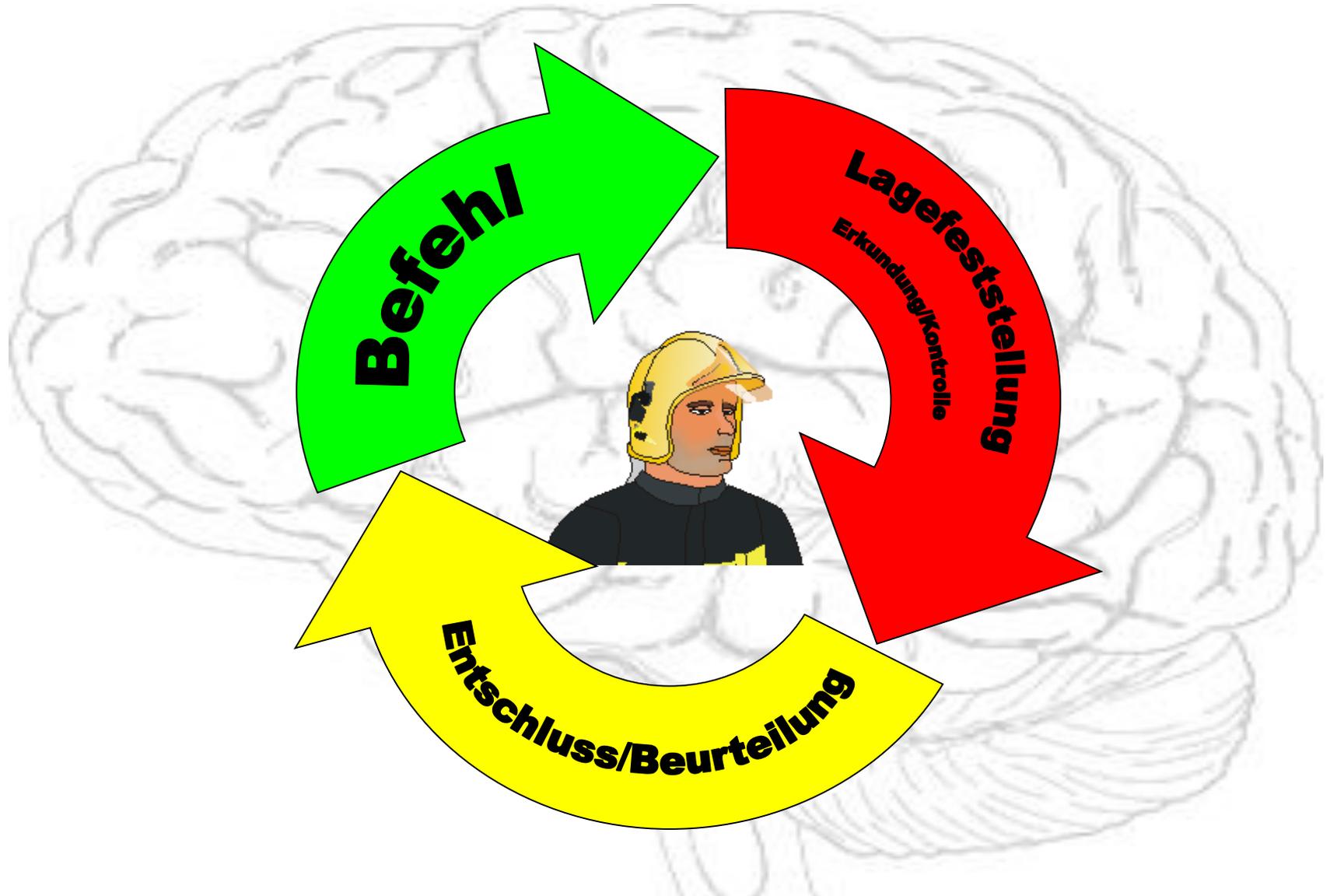
F. Larsson, P. Andersson, B.-E. Mellander: Lithium-Ion Battery Aspects on Fires in
Electrified Vehicles on the Basis of Experimental Abuse Tests; Batteries 2016, 2, 9

Ausbeuten:

HF: ca. 50 – 120 mg/Wh

POF₃ : HF = 1 : 20

Gedanken des Einsatzleiters -Führungsvorgang



Gedanken des Einsatzleiters -Führungsvorgang

Planung

Beurteilung/Entschluss



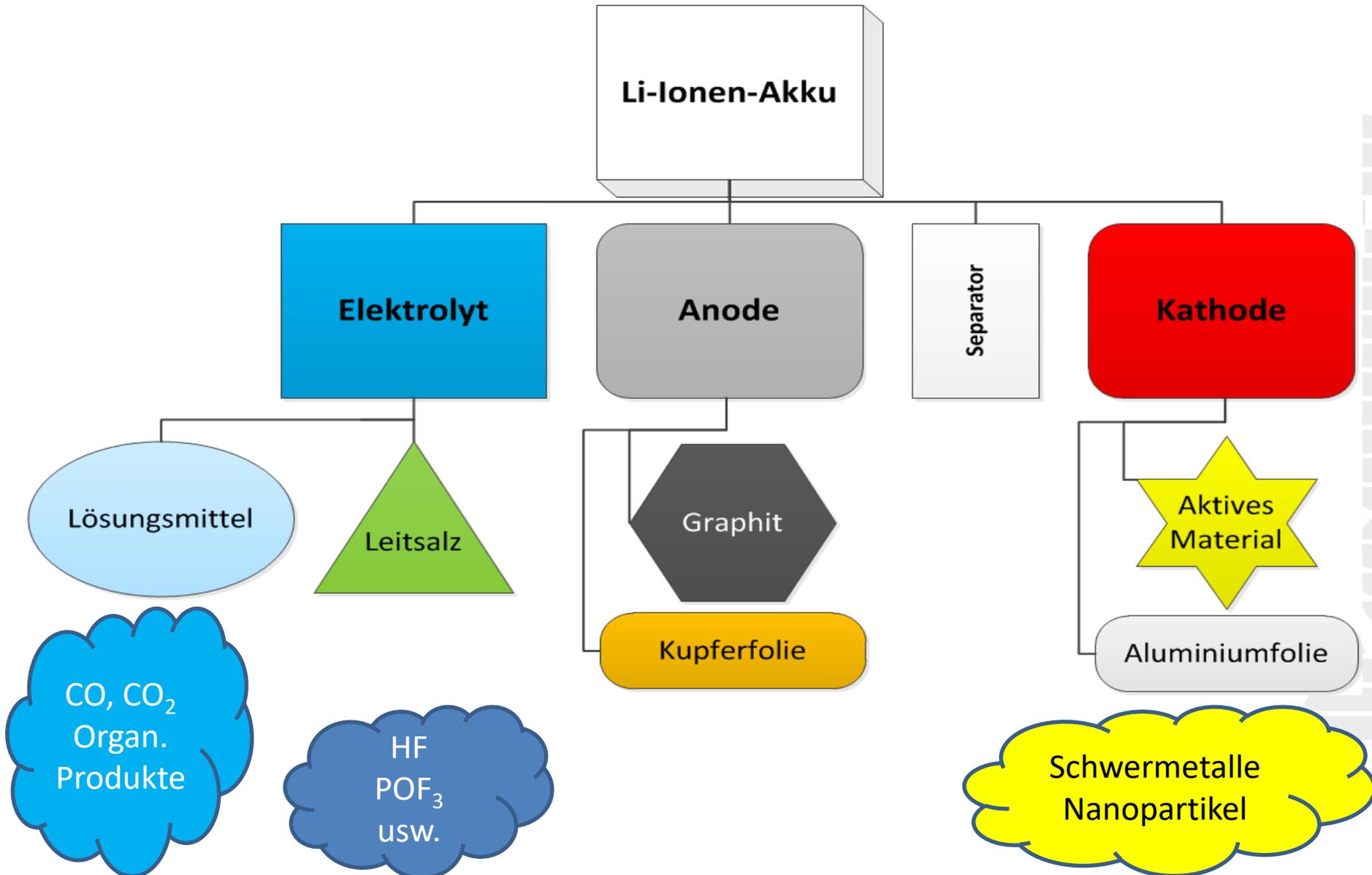
Beurteilung:

Welche Gefahren für Menschen, Tiere, Umwelt und Sachen?

Welche Gefahr muss zuerst an welcher Stelle bekämpft werden?

Welche Möglichkeiten bestehen mit welchen Vor- und Nachteilen?

Welche ist die beste Möglichkeit?





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

- Kleine Mengen an Li-Ion-Batterien sind kein Problem!

- Größere Mengen an Batterien
 - können explodieren (?)
 - Können ex-fähige Atmosphären hervorrufen
 - Verursachen Gefahren durch HF-Generation
(aktuell keine valide Information über die Konzentration/Menge)

- Die Lagerung/der Transport 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

- Viel Wasser verwenden um die korrosiven und giftigen Gase auszuwaschen

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL