

Vorwort

Die vorliegende Abschlussarbeit am Ende meines Bachelorstudiums Rettungswesen beschäftigt sich mit Untersuchungen zum Gasvolumen beim Thermal Runaway von Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Ziel der Untersuchungen war es, mit einer neuartigen Herangehensweise bestehende Literaturwerte zu hinterfragen und neue Informationen zu gewinnen.

Durch den persönlichen Bezug und langjähriger Mitgliedschaft bei der freiwilligen Feuerwehr und dem Ziel, nach dem Studium auch beruflich dort tätig zu werden. Bei gleichzeitig großer Nachfrage und Medienpräsenz von Lithium-Akkus, Heimspeichern und batterieelektrischen Fahrzeugen kam schnell die Idee, Forschungen anzustellen, die beide Themenfelder verknüpfen.

Am Technologiezentrum Energie (TZE) der Hochschule Landshut bot sich mir die Möglichkeit, im Praxissemester geweckte Interessen an Risikoanalysen und Sicherheitsfragen zu Lithium-Speichern weiterzuverfolgen. Es bedarf Disziplin, eine Arbeit mit derartigem Aufwand in einem Zeitraum von 10 Wochen zu verfassen, externe Hilfe erleichterte mir allerdings diese Zeit, wofür ich mich bedanken möchte.

An dieser Stelle gilt all denen, die zum Gelingen meiner Abschlussarbeit beigetragen und ohne die das Anfertigen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre, großer Dank. Allem voran bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Markus Riemenschneider, Gutachter der HAW Hamburg, und bei Herrn Dipl.-Ing. (FH) Robert Hahn, dem Zweitgutachter des TZ Energie der Hochschule Landshut für die Betreuung während der Untersuchungen und deren stetige Bereitschaft zur Beantwortung diverser Fragen. Weiterhin war Frau M.Sc. Barbara Poisl vom Technologiezentrum mit ihrer Tatkraft und bei der Beantwortung inhaltlicher Fragen maßgeblich an der Arbeit beteiligt und stellte Kontakte zu M.Sc. Maximilian Mock und M.Sc. Dominik Wenzke her, die zur Arbeit im Labor beitrugen.

Abschließend möchte ich mich bei Herrn Prof. Karl-Heinz Pettinger, dem wissenschaftlichen Leiter des Technologiezentrums, für wertvollen Rat bei wissenschaftlichen Fragen und Dr. Reinhart Schwaiberger, Geschäftsführer des TZE, für den notwendigen finanziellen Beistand zur Beschaffung der benötigten Gerätschaften und Materialien, bedanken.

Moritz Müller

den 22.07.2022

Inhaltsverzeichnis	
Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	4
Abkürzungsverzeichnis	5
1 Einleitung.....	6
2 Theoretischer Hintergrund.....	10
2.1 Bauformen von Batteriezellen	10
2.2 Aufbau einer 18650 Zelle	14
2.3 Zellchemien	15
2.4 Gefahrenpotenziale der verschiedenen Zellchemien	17
2.5 Thermisches Durchgehen.....	18
2.6 Batteriemanagementsystem.....	19
2.7 Venting	20
2.8 Weitere Sicherheitseinrichtungen.....	22
3 Versuchsteil A – Drucktest und Volumenbestimmung des Behälters.....	23
3.1 Versuchsaufbau	24
3.2 Versuchsdurchführung	24
3.3 Relevanz für den Hauptversuch	25
3.4 Ergebnisse.....	25
4 Versuchsteil B – Prüfen des entionisierten Wassers	26
4.1 Relevanz für den Hauptversuch	26
4.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	27
4.3 Ergebnisse.....	28
5 Versuchsteil C – Hauptversuch.....	29
5.1 Vorbereitungsarbeiten	30
5.2 Versuchsaufbau und Messtechnik	31
5.3 Versuchsdurchführung.....	33

5.4	Ergebnisse.....	34
5.5	Fehlerrechnung und -fortpflanzung	39
5.6	Bedeutung der Ergebnisse.....	45
6	Diskussion.....	45
7	Bezug zur Feuerwehr und Relevanz für das Einsatzgeschehen.....	46
8	Fazit und Forschungsbedarf - Zukunftsaussichten	46
9	Literaturverzeichnis.....	48
10	Anhangsverzeichnis	50
11	Anhang.....	51
12	Eidesstattliche Erklärung	69

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau einer Pouch-Zelle [5]	11
Abbildung 2: Aufbau einer prismatischen Zelle [5].....	12
Abbildung 3: Aufbau einer Rundzelle [5]	13
Abbildung 4: Akku für die Anwendung in strombetriebenen Werkzeugen [6].....	13
Abbildung 5: Aufbau einer Panasonic 18650 Zelle [7]	14
Abbildung 6: Zusammensetzung der gegenwärtigen Lithium-Ionen-Zellen (Marktanteile) [8]	16
Abbildung 7: Weithalsfass [16].....	23
Abbildung 8: Salzreste Laborwasser (eigene Darstellung)	29
Abbildung 9: Salzreste zugekauftes Wasser (eigene Darstellung)	29
Abbildung 10: Endgültiger Versuchsaufbau (eigene Darstellung).....	31
Abbildung 11: Thermal Runaway Panasonic 18650 Lithium-Ionen Zelle (eigene Darstellung)	34

Abbildung 12: Poster Zellfertigung - Fertigungsprozess [23]	51
Abbildung 13: Programmablauf Vakuumtrockenschrank (eigene Darstellung)	54
Abbildung 14: Mikroskopaufnahme mit sichtbaren Salzablagerungen (eigene Darstellung).....	54
Abbildung 15: Mikroskopaufnahme eines Salzkristalles (eigene Darstellung)	55
Abbildung 16: Endgültiger Versuchsaufbau innen (eigene Darstellung)	56
Abbildung 17: Versuchsaufbau - Fass nach Explosion von Innen (eigene Darstellung)	57

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Messwerte Hauptversuch.....	37
Tabelle 2: summary of FTIR absorption peaks used for quantitative analysis of emitted gas. [13]	52
Tabelle 3: Ergebnisse Berstdruckmessungen am Sicherheitsventil (Hochdruckpumpe, 600 bar) [12]	53

Abkürzungsverzeichnis

BEV	Battery electric vehicle (voll batterieelektrisches Fahrzeug)
BMS	Batteriemanagementsystem (engl. bmu = battery management unit)
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
FS	Full Scale
HCl	Chlorwasserstoff (Salzsäure)
HF	Fluorwasserstoff (Flusssäure)
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LFP	Lithium-Ferrophosphat bzw. Lithium-Eisenphosphat
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
LTO	Lithiumtitanat
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
PC	Propylencarbonat
POF ₃	Phosphoroxidfluorid
SOC	State of Charge (Ladezustand)

1 Einleitung

Um die Nutzung endlicher, fossiler Brennstoffe zu reduzieren, beschäftigen sich Politik, Wirtschaft und vor allem Forschungseinrichtungen mit der Energiewende. Im Zuge der Energiewende sollen endliche Brennstoffe von regenerativen, also in der Theorie unendlich zur Verfügung stehenden Energiequellen, wie Wasserkraft, Wind- und Sonnenenergie, ersetzt werden. Alle diese volatilen Energieträger haben gemeinsam, dass Energie gespeichert werden muss. Fossile Brennstoffe, wie Kohle oder Erdöl binden diese Energie chemisch, sie wird dort gespeichert, bedarf keiner elektrischen Zwischenspeicherung und wird bei Bedarf durch Verbrennungsprozesse freigesetzt.

Um mit regenerativ erzeugter Energie arbeiten zu können, braucht es allerdings Speichermöglichkeiten, da die von Windrädern oder Solaranlagen erzeugte Energie von Wind und Sonne abhängt und bei jeweils unterschiedlichem Aufkommen eine Über- oder Unterversorgung die zur Folge haben kann. Diese Speicherfunktion der Akkumulatoren und der Umgang mit ihnen ist weitreichend bekannt.

Um elektrische Energiemengen, wie sie für Elektrofahrzeuge mit alltagstauglichen Reichweiten, den Heimgebrauch oder gar Industrieanwendungen benötigt werden, speichern zu können, sind weitaus größere Speicher nötig. Auch diese, im Vergleich zum Smartphone-Akku großen Speicher sind längst keine Innovation, dennoch wird täglich an Verbesserungsmöglichkeiten in Bezug auf Kosten- und Gewichtsoptimierung, Schnellladefähigkeit oder Produktionsoptimierung geforscht und es werden laufend neue Technologien entwickelt.

Ein Punkt der nicht zu vernachlässigen ist, ist die Frage nach der Sicherheit dieser Energiespeicher. In ihnen befinden sich große Mengen elektrischer Energie, um bezogen auf ihre Anwendung auch bestmögliche Performance über einen möglichst langen Zeitraum liefern zu können. Wie alle elektrischen Geräte unterliegen auch Batteriespeicher diversen Sicherheitsprüfungen und Voraussetzungen, bevor es zur Markteinführung kommen kann. Bei ordnungsgemäßer Lagerung und Verwendung ist das Risiko eines Zwischenfalls abschätzbar gering. Sollte es aber dennoch bei nicht ordnungsgemäßigem Umgang oder, beim Beispiel eines elektrisch betriebenen Fahrzeugs mit Batterie, zu einem Verkehrsunfall kommen, können erhebliche Energiemengen frei werden, die für Mensch und Umwelt schwere Folgen mit sich ziehen können. So werden im Fall des sogenannten „thermischen Durchgehens“, dem Thermal Runaway, die gespeicherte elektro-chemische Energie, sowie Verbrennungsenergie der Batteriekomponenten frei und kann große Schäden an benachbarten Zellen oder Gebäuden anrichten.

Um zu verdeutlichen, wie aktuell und allgegenwärtig neben der alltäglichen Verwendung eben auch Probleme mit dieser Technik sein können, soll folgende Passage aus einem Zeitungsartikel dienen. Grund des Feuerwehreinsatzes war ein überhitzter Heimspeicher, wie er in Privathaushalten zur Zwischenspeicherung von Solarenergie verwendet werden kann.

„Bevor die Einsatzkräfte eintrafen, kam es zu einer Explosion. Die Druckwelle zerstörte Scheiben der Kellerfenster, der Wohnungstüren und der Haustür. Verletzt wurde durch die Explosion laut Feuerwehr niemand. Einsatzleiter Benjamin Jones sagte: „Wir müssen froh sein, dass der Brand nicht in der Nacht entstand. Und ich bin so froh, dass die Explosion sich ereignete, bevor meine Angriffstrupps das Haus betreten haben.““ [1]

Um diesen Gefahren nicht mit Angst entgegentreten zu müssen, sondern sie realistisch bewerten zu können, gibt es Forscher, die sich mit den freiwerdenden Energiemengen solcher Zellen beschäftigt haben. Auch diese Arbeit soll Ergebnisse liefern, die dazu beitragen, Gefahrenpotenziale bewerten zu können, um realitätsnahe Ergebnisse für die Bewertung der Risiken verwenden zu können, statt aufgrund von Sicherheitsbedenken vor Innovationen zurückschrecken zu müssen. In dieser Arbeit soll im speziellen auf das freiwerdende Gasvolumen beim Thermal Runaway eingegangen werden. Vorhandene Daten sollen in dieser Arbeit aufgegriffen und in neu angestellten Untersuchungen kritisch bewertet werden.

Die vorhandenen Daten bisheriger Untersuchungen unterscheiden sich in ihren Ergebnissen zum absoluten Gasvolumen, was auch ein Grund zur Anstellung neuer Forschungen war.

In der „Studie zur Bekämpfung von Lithium-Ionen-Batterien (Akkus) und Lithium-Metall-Batterien“ von Dipl.-Ing. Jürgen Kunkelmann vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) vom Oktober 2017 geht es vorrangig darum, geeignete Löschmethoden für in Brand geratene Energiespeicher zu finden. Um effektive Löschmethoden erarbeiten zu können, werden im Rahmen dieses Berichtes Versuche zum Brandübersprungverhalten unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, sowohl in Umgebungsluft als auch in sauerstoffreduzierter Atmosphäre. Zum Vergleich mit diesen Ausführungen sind die Ergebnisse der Untersuchungen, bei denen eine Zelle, Typ ICR-18650, mit einem Infrarot-Flächenstrahler in einem Versuchsraum definierten Volumens, hier 216 l, bis zum Einsetzen des Thermal Runaway erhitzt wurde, interessant. Der Grafik des Druckverlaufs auf Seite 108 ist zu entnehmen, dass sich im Versuchsraum unter normaler Luftatmosphäre ein Überdruck von 50 mbar gebildet hat. Das Problem dieser Messungen war zum einen, dass das kleine der beiden Überdruckventile bereits bei 50 mbar öffnet und so keine Aussagen zum Druck im Versuchsraum getroffen werden können. Zum anderen zeichnet der Temperaturfühler die Werte nur im

Sekundentakt auf, was dazu führt, dass kurz andauernde Spitzenwerte eventuell nicht aufgezeichnet und so Ergebnisse unbrauchbar gemacht werden. [2]

Genauere Aussagen über die entstehende Gasmenge bei unsachgemäßem Umgang mit Lithium-Zellen, beziehungsweise gewollter Zerstörung, trifft Dr. Sebastian Scharner in einem Beitrag zum Batterieforum Deutschland 2018 zum Thema „Quantitative Charakterisierung des Sicherheitsverhaltens von Lithium-Ionen-Zellen.“ Eine NMC-Zelle mit Aluminiumgehäuse wird in seinen Versuchen in einem Autoklaven mit einem Nagel penetriert, was für einen Kurzschluss im Inneren der Zelle sorgt. Durch die schnelle Energiefreisetzung beim Kurzschluss und die damit einhergehende Erhitzung kommt es ebenfalls zum thermischen Durchgehen der Zelle. Er bestimmt näherungsweise über Druck und Volumen, unter Anwendung des Gesetzes für ideale Gase, das austretende Gasvolumen auf 1-2 l/Ah. [3]

Die Einheit relativ zur Kapazität anzugeben, ermöglicht es, Versuche kleiner und großer Zellen möglichst vergleichbar zu machen, da sich Volumina immer auf die jeweilige Batteriekapazität in Amperestunden (Ah) beziehen.

Ähnlich dem Vorgehen von Dr. Scharner ermittelte Dr. Mähliß durch Zerstörung eines Batteriespeichers im Autoklaven den entstehenden Druck durch das Ausgasen der Zelle. Sein Vortrag an der Hochschule RheinMain thematisiert sowohl geschichtliche Hintergründe als auch Marktanteile verschiedener Zellchemien. Für den Kontext dieser Arbeit relevant sind aber hauptsächlich quantitative und qualitative Analysen der entstehenden Gase. Die Messungen, die bei der Batteryuniversity im Auftrag durchgeführt wurden, ergaben ein Volumen von 360 l bei einer Zelle vom Hersteller Samsung mit einer Nennkapazität von 60 Ah, also ein zur gespeicherten Ladungsmenge relatives Gasvolumen von 6 l/Ah. [4]

Man sieht also, dass bereits erfolgte Messungen und Forschungsergebnisse divergieren. Diese Unterschiede in den Ergebnissen kommen bei kleinen Zellen weniger zum Tragen, da die absolute Gasmenge gering bleibt. Skaliert man diese Versuche allerdings in andere Dimensionen, wird schnell klar, warum ein Unterschied von 1-2 l/Ah zu 6 l/Ah auch Entscheidungen über das Gefahrenpotenzial des Thermal Runaway beeinflusst.

Da die Werte aus vorhandener Literatur durch die rasant fortschreitende Technologie im Batteriesektor schnell an Relevanz verlieren, soll eine erneute Betrachtung der Gasvolumina Inhalt dieser Arbeit sein. Auf qualitative Auswertungen wird durch den begrenzten Rahmen bewusst verzichtet, obwohl auch dort Forschungspotenzial besteht, da sich durch geänderte Zellkomponenten eben auch die Zusammensetzung der Gase, die bei der Zersetzung entstehen, ändert.

Im Rahmen der Versuche wird die entstehende Gasmenge quantitativ bestimmt, um so die Folgen eines Batteriebrandes diesbezüglich besser einschätzen zu können.

Die persönliche Motivation, sich dieser Forschungsaufgabe anzunehmen, besteht zum einen daraus, den Batteriesektor in allen seinen Ausprägungen, seien es Heimspeicher, Elektrofahrzeuge oder Großspeicher, die ganze Dörfer versorgen, auch von einer Seite zu betrachten, die oft negativ in der Öffentlichkeit dargestellt wird und infolgedessen über realistische Risiken aufzuklären. Ein weiterer Grund für die Wahl des Themas ist der Kontakt mit eben diesen Gefahren im Kontext der Feuerwehr, freiwillig und in der beruflichen Zukunft.

Das Forschungsinteresse besteht insbesondere darin, aktuelle Werte zu schaffen sowie bestehende Forschungsergebnisse vergleichbar zu machen. Mit diesen Untersuchungen soll erreicht werden, die potenziell von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ausgehenden Gefahren realistisch einschätzen zu können und für Endverbraucher, also beispielsweise Nutzer von Elektrofahrzeugen, darzustellen. Ziel dieser Arbeit ist es, unter Einbeziehung möglicher Fehler bei der Messung und geänderten Umgebungseinflüssen realistische und verlässliche Werte zu schaffen, die eine datengestützte und mit wissenschaftlichem Hintergrund untermauerte Gefährdungsbeurteilung beim Brand einer oder mehrerer Zellen ermöglicht.

Das Laborexperiment als Methode soll das Verhältnis praktischer zu theoretischer Arbeit, die zur Erstellung dieser Abschlussarbeit beiträgt, erhöhen und so die Herangehensweise und den Erstellungsprozess möglichst lebhaft gestalten.

Auch wenn aus Gründen der Sicherheit und dem Umfang dieser Forschungen keine realitätsnahen Versuche mit großen Traktionsbatterien durchgeführt werden können, soll dieses praktische Experiment eine reine theoretische Berechnung möglicher Gasvolumina ablösen. Werte, die in diesem Experiment entstehen, können außerdem auf größere Maßstäbe skaliert und so auch für Großspeicher in Betracht gezogen werden.

Der Aufbau der Arbeit entspricht in etwa dem Vorgehen bei der Versuchsdurchführung. Nachdem zuerst Erkenntnisse vorhergehender Untersuchungen, sowie Grundlagen, die zum Verständnis der nachfolgenden Untersuchungen benötigt werden, als theoretischer Hintergrund vermittelt werden, folgt der Versuchsteil der Arbeit. Zuerst werden die Vorversuche erläutert, bei denen grundsätzliche Funktionen des späteren Versuchsaufbaus und relevante Parameter einzeln erprobt werden, um das Gelingen des Hauptversuchs zu garantieren, der im Anschluss beschrieben wird. Um die Relevanz und Vergleichbarkeit des Versuchs einordnen und die Brauchbarkeit für Gefährdungsbeurteilungen bewerten zu können, werden die gewonnenen Ergebnisse und die enthaltenen Fehler berechnet, um

deren Bedeutung feststellen zu können. Im Anschluss werden diese Ergebnisse diskutiert und später im Zusammenhang auf Einsatztaktiken der Feuerwehr eingeordnet sowie ein Fazit gezogen.

2 Theoretischer Hintergrund

Damit die Gründe für die Auswahl der Vorversuche und deren Relevanz für den Hauptversuch deutlich werden, sollen im Folgenden, angefangen mit unterschiedlichen Arten von Zellen und deren chemische Funktionsweisen über mögliche Fehlerfälle beim Betrieb und Sicherheitseinrichtungen, vor der Durchführung der Vorversuche Grundlagen vermittelt werden. Dieser theoretische Teil ist zum Verständnis nachfolgender Überlegungen notwendig, die Gründe für Entscheidungen im Verlauf der Versuchsreihen werden deutlich und es erhöht das Verständnis von Versuchen und Versuchsergebnissen.

Außerdem erleichtert die Vermittlung von Aufbau und Funktion von Sicherheitseinrichtungen der Batteriezellen den Einstieg in das Thema.

2.1 Bauformen von Batteriezellen

Da es eine große Anzahl verschiedener Batterietypen, ihren Aufbau oder die chemische Zusammensetzung im Inneren betreffend, gibt, resultieren daraus auch unterschiedlich große Gefahrenpotenziale, die es im Rahmen einer sicherheitstechnischen Betrachtung zu berücksichtigen gilt. Bevor aber mögliche Gefahren und Risiken erörtert werden, soll vorab Basiswissen zu verschiedenen Zelltypen geschaffen werden.

Die erste relevante Bauform von Akkumulatoren ist die sog. „Pouchzelle“, wobei das englische Wort „pouch“ so viel wie „Beutel“ bedeutet. In manchen Artikeln wird auch von der „coffeebag“-Zelle gesprochen. Dem Namen entsprechend kann man sich eine solche Zelle vorstellen, als wäre sie in eine dicke Folie, ähnlich der Verpackung von handelsüblichem Kaffee, eingeschweißt. Dieses Zellformat ist wohl das am weitesten verbreitet Format für Smartphones und Tablets, da es sich sehr flach fertigen lässt und sich so für diesen Anwendung ideal eignet.

POUCH-ZELLE

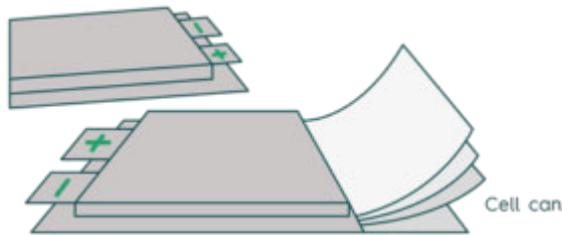


Abbildung 1: Aufbau einer Pouch-Zelle [5]

Wie auf dem Plakat im Anhang 1 zu sehen ist, beginnt der Fertigungsprozess von Pouchzellen damit, Anoden- und Kathoden zu beschichten. Diese einzelnen Schichten werden anschließend im Wechsel mit einer Separatorfolie, welche die Funktion der elektrischen Isolation der positiv geladenen Kathode und der negativ geladenen Anode übernimmt, abwechselnd geschichtet. Diese Folie ist allerdings, um einen Fluss an Strom und somit die Abgabe von Energie zu ermöglichen, für Ionen durchlässig. Nachdem die von der gewünschten Kapazität des Speichers abhängige Anzahl der Anoden- und Kathodenschichten erreicht ist, wird dieser Stapel in die namensgebende Pouchfolie eingeschweißt. Die Restfeuchte wird im Vakuumtrockenverfahren aus der Zelle verdampft und das Elektrolyt kann in die Zelle in einer sog. Glovebox, einem Arbeitsgerät, das das Arbeiten unter perfekter Schutzgasatmosphäre ermöglicht, eingefüllt werden. Dieses Verfahren wird unter anderem gewählt, da das enthaltene Lithium starke Oxidationsreaktionen mit in der Umgebungsluft enthaltenem Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zeigt.

Neben der Bauform als Pouch, lässt sich ein Lithium-Akku aber auch in anderer Form, zum Beispiel in Form einer prismatischen Zelle, herstellen.

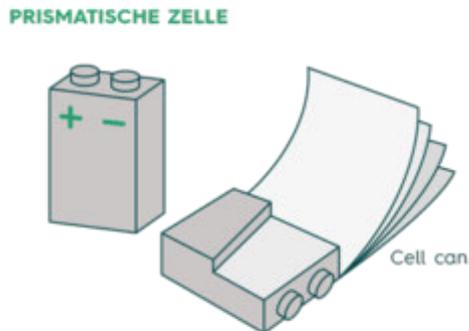


Abbildung 2: Aufbau einer prismatischen Zelle [5]

Wie in Abbildung 2 ersichtlich, werden bei der prismatischen Zelle Anoden- und Kathodenschichten, wie bei dem zuvor beschriebenen Batterietypen, gestapelt. Bei dieser Bauform allerdings bestimmt die Größe der einzelnen Lagen nicht in direkter Folge die Größe der Zelle, da der Stapel noch gefaltet wird, wodurch wieder kleinere, aber auch dickere Zellen entstehen. Genau wie bei Pouchzellen bestimmen auch hier Anzahl und Größe der Anoden- und Kathodenschichten die resultierende Gesamtkapazität der Zelle.

Eine dritte und für diese Arbeit sehr relevante Bauform von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist die Rundzelle, die in den nachfolgenden Versuchen verwendet wird. Auch sie wird im Alltag, wenn auch nicht direkt erkennbar, häufig eingesetzt. Man findet sie beispielsweise in Fernbedienungen von Fernsehern oder Wanduhren. Noch häufiger allerdings ist deren Verwendung durch die Verbindung und Verschaltung mehrerer Zellen zu größeren Akku-Packs beispielsweise in Akkumulatoren von Elektrofahrzeugen, E-Pedelecs oder Laptops, wo sie nicht auf den ersten Blick erkennbar sind.

Der grundsätzliche Aufbau ist, ähnlich zu den beiden bereits vorgestellten Bauformen, dass beschichtete Folien und Separatorenschichten gestapelt werden. Damit die typisch zylindrische Form entsteht, wird der Stapel anschließend aufgerollt und in eine passende Hülle eingebracht, die dann, mit Elektrolyt befüllt wird.

ZYLINDRISCHE ZELLE

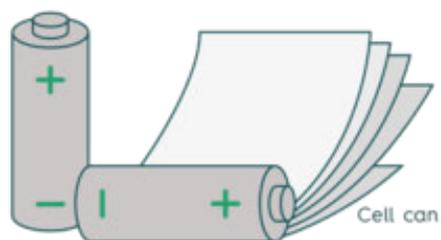


Abbildung 3: Aufbau einer Rundzelle [5]

Diese Rundzellen werden aber, wie Pouch- und prismatische Zellen, auch zum Bau von Großspeichern im Sinne von Traktionsbatterien oder Heimspeichern verwendet, bei denen für den sinnvollen Einsatz größere Kapazitäten benötigt werden. Um diese größeren Kapazitäten erreichen zu können, werden einzelne dieser Zellen in Reihe oder parallel miteinander verschaltet, um für den jeweiligen Betrieb notwendige Systemspannungen und Speichermengen zu erhalten.



Abbildung 4: Akku für die Anwendung in strombetriebenen Werkzeugen [6]

In Abbildung 4 ist ein Speicher zu sehen, bei dem im geschlossenen Zustand nicht sofort ersichtlich ist, dass auch hier die Basis der Energiespeicherung Rundzellen sind. Sie werden miteinander verschaltet und durch ein Batteriemanagementsystem überwacht.

Je nach Anwendung lassen sich diese Pakete an verschalteten Zellen beliebig skalieren, um bei der Verwendung in Batterien von Elektroautos, den Traktionsbatterien, geeignete Reichweiten oder am Beispiel der Heimspeicher eine alltagstaugliche Nachtspeicherung von Energie zu realisieren.

Weitere Bauformen, wie Knopfzellen, finden ebenfalls alltägliche Anwendungen, wie in Armbanduhren oder als Dauerspeicher wichtiger Informationen in Computern, die auch im Falle einer Unterbrechung der Stromversorgung erhalten bleiben müssen. Meist erfordert deren Anwendungsbereich kleine Kapazitäten, und es werden kleine Bauformen gefordert. Eine Verschaltung dieser kleinen Zellen zu größeren Modulen allerdings ist unwirtschaftlich und deshalb eher unüblich. Auch im Rahmen dieser Arbeit wird dieser Zelltyp keine Anwendung finden, weshalb es keiner genaueren Betrachtung bedarf.

2.2 Aufbau einer 18650 Zelle

Da in den Versuchen in dieser Arbeit mit einer Zelle des Typs 18650 gearbeitet wird, werden Charaktereigenschaften und der Aufbau im Anschluss detaillierter aufgeführt. Abbildung 5 ist auch Teil des Datenblattes in Anhang 8.

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1 Positive pole | 6 Cathode |
| 2 PTC (positive temperature coefficient device) | 7 Anode |
| 3 Gasket | 8 Negative pole (cell can) |
| 4 Collector | 9 Separator |
| 5 Insulator | 10 CID (current interrupt device) |
| | 11 Exhaust gas hole |



Abbildung 5: Aufbau einer Panasonic 18650 Zelle [7]

In dieser Abbildung ist gut erkennbar, dass auf engem Bauraum viele Komponenten verbaut sind, die allesamt zur Funktion und Sicherheit der Zelle beitragen. Nummer 11 der Abbildung markiert die „Abgasöffnung“, also die Stelle, die durch eine Berstmembran verschlossen ist und bei zu hohem Innendruck die Möglichkeit des Druckablasses bietet. Gerade der enge Bauraum, der die volumetrische Energiedichte erhöhen soll, kann bei missbräuchlicher Verwendung oder Zerstörung zu schwerwiegenden Folgen führen, da ein Kurzschluss bereits durch geringe Verschiebungen im Inneren entstehen kann.

Weil zwischen den verschiedenen Zellchemien und Bauformen von Zellen teilweise große Unterschiede bestehen, sollen kurz technische Daten der in den folgenden Versuchen verwendeten Zelle aufgeführt werden. Die anschließend benutzte Zelle hat Ausmaße von max. 65,2 mm in der Höhe und 18,6 mm im Durchmesser, die auch für die Nomenklatur maßgebend sind. Sie hat eine Kapazität von typischerweise 2250 mAh.[7]

2.3 Zellchemien

Grundsätzlich ist die chemische Zusammensetzung im Zellinneren von außen nicht erkennbar, dennoch können sich äußerlich vermeintlich identische Batterien immens in ihrer Funktionsweise, den Bestandteilen und damit einhergehenden Sicherheits- und Risikofaktoren unterscheiden.

Nachfolgend soll ein kurzer Überblick über geläufige Zellchemien gegeben und so eine Grundlage zur ersten Beurteilung sicherheitsrelevanter Aspekte gegeben werden. Dass sich bei der Ladung der Zelle negativ geladene Teilchen, die Elektronen, am Minuspol (Anode) ansammeln und zur Energieabgabe diese Elektronen zur Kathode, dem Pluspol, fließen, ist grundsätzlich bei jedem Batteriespeicher gleich. Aus Gründen der Sicherheit, Kapazitätserhöhung, Verringerung des Ressourcenverbrauchs oder Gesamtgewichts der Zelle wurden in den vielen Jahren der Entwicklung von Speichern aber unterschiedlichste Kathoden- und Anodenmaterialien zum Bau verwendet.

Die Marktanteile der unterschiedlichen Technologien verändern sich stetig und Inhalte gegenwärtiger Untersuchungen sind Optimierung von Zellchemien bezogen auf Energiedichte, Schnelladefähigkeit, Sicherheit und Ressourcenverbrauch. Dennoch trägt eine aktuelle Marktübersicht dazu bei, die Verteilung und Verwendung verschiedener Zellzusammensetzungen besser einschätzen zu können.

In einem Vortrag auf der „E-world energy & water“ – Messe in Essen, stellt Dr. Jochen Mähliß Marktanteile und Entwicklungen im Batteriesektor, sowie Preistendenzen verschiedener Technologien vor. Außerdem werden Ressourcenverbrauch und Zukunftsaussichten betrachtet. [8]

In der folgenden Grafik, ist erkennbar, dass die für eine Marktbetrachtung interessanten Elektroden Lithiumeisenphosphat (LFP), Lithium-Cobalt(III)-oxid (LCO), Lithium-Mangan-Oxid (LMO), Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) und verschiedene Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC)-Kathodenmaterialien sind. Die Gegenüberstellung mit anderen koexistenten Technologien überschreitet allerdings den Rahmen dieser Arbeit, weshalb im folgenden Abschnitt lediglich die am Markt am meisten vertretenen Zellchemie-Arten kurz beschrieben werden sollen.

Zusammensetzung der gegenwärtigen Lithium-Ionen-Zellen

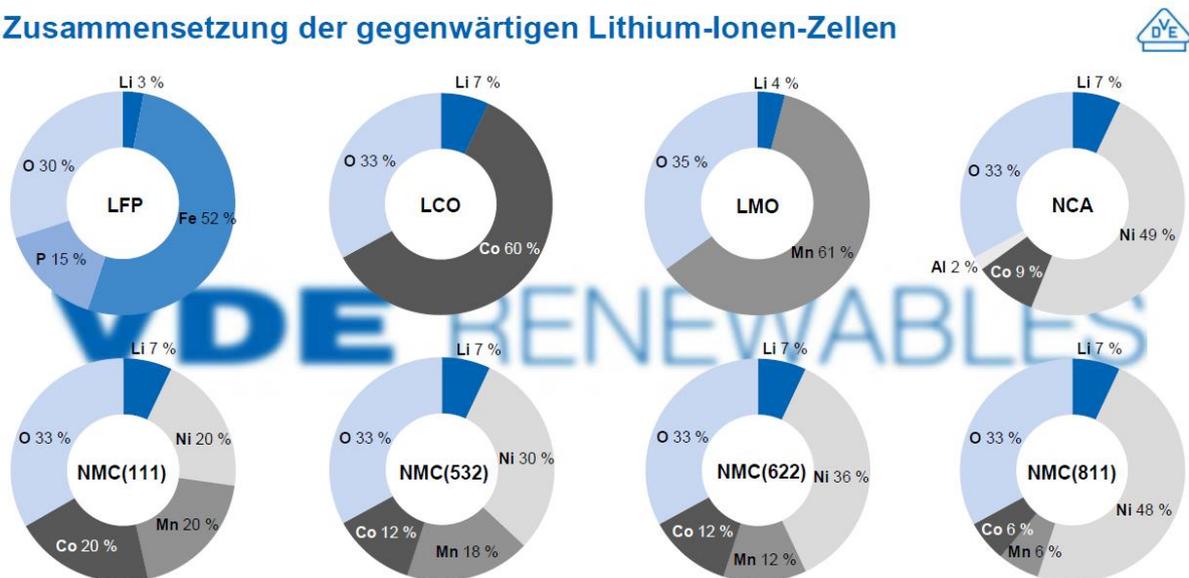


Abbildung 6: Zusammensetzung der gegenwärtigen Lithium-Ionen-Zellen (Marktanteile) [8]

An den in der Grafik gezeigten vier verschiedenen Varianten der Zusammensetzung einer Zelle mit NMC-Technik ist gut erkennbar, wie stark die Bestrebungen nach einem Gleichgewicht von Leistung und Ressourcenschonung, Gewicht und Energiedichte sind. Die Zahl hinter der Bezeichnung des Kathodenmaterials beschreibt die jeweils in der Kathode enthaltenen prozentualen Anteile des Stoffes. Alle NMC-Varianten teilen sich hier die Gemeinsamkeit, dass Lithium 7% und Sauerstoff 33% der Gesamtmenge im Pluspol der Zelle ausmacht. Die Aufteilung bei NMC111 bedeutet folglich, dass sich Nickel, Mangan und Cobalt zu gleichen Teilen darin befinden, NMC811 besteht zu 48% aus Nickel, was 80% der verbleibenden Gesamtmasse abzüglich Lithium und Sauerstoff, bedeutet. Zu je 10%, also 6% der Gesamtmasse enthält das Material Mangan und Cobalt. Bei der LFP-Zelle besteht die Kathode zu 52 % aus Eisen, zu 15 % aus Phosphor, hat 30 % Sauerstoffanteil und hat im Vergleich zu allen

anderen in der Grafik aufgeführten Typen nur 3 % Lithiumanteil. Die LCO-Kathode aus dieser Abbildung besteht zu 60 % aus Cobalt, zu 33 % aus Sauerstoff, das dort Verbindungen mit den anderen Bestandteilen eingeht und sog. Oxidverbindungen bildet. Ähnlich den NMC- und NCA-Materialien besteht es zu 7 % aus Lithium. In der LMO-Kathode befinden sich Mangan(61 %), Sauerstoff (35 %) und 4 % Lithium. Die Kathode der verbleibende NCA-Zelle besteht aus 49 % Nickel, 33% Sauerstoff, 9% Cobalt, 7 % Lithium und 2 % Aluminium.

2.4 Gefahrenpotenziale der verschiedenen Zellchemien

Die eben genannten verschiedenen Zellchemien mit ihren unterschiedlichen Zusammensetzungen bedürfen auch bei Sicherheitsdiskussionen genauerer Betrachtung. Da sowohl das Risiko als auch das Endergebnis im Fall eines ungeplanten Ereignisses unterschiedlich sind, soll im Folgenden kurz auf die jeweiligen Unterschiede eingegangen werden.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass Akkumulatoren mit Oxidverbindungen, wie NMC, LCO, NCA und LMO, in der Kathode generell hohe Energiedichten aufweisen. Diese Oxidverbindungen setzen im Brandfall durch die chemische Zersetzung der Oxidverbindungen Sauerstoff frei, wodurch es zu starker Hitzeentwicklung kommt. Auch Löschmöglichkeiten sind dann dadurch begrenzt, dass die Zelle den Brand selbst mit freiwerdendem Sauerstoff aufrechterhält.

Die Lithium-Eisenphosphat-Technologie neigt im Brandfall nicht zur Sauerstofffreisetzung. Außerdem sind die Energiedichten volumetrisch, also die gespeicherte Energie bezogen auf das Volumen der Zelle, als auch gravimetrisch, im Verhältnis zum Gewicht der Zelle, geringer als bei den bereits erwähnten Zellzusammensetzungen. Tests bestätigen dies und es lässt sich feststellen, dass Zellen mit LFP-Technologie auch bei Beaufschlagung mit hohen Temperaturen oder hoher mechanischer Belastung nicht thermisch durchgehen. [9]

Weil sich diese Arbeit mit den tatsächlichen Gefahren und Auswirkungen unsachgemäßem Umgangs oder ungewollter Überbeanspruchung beschäftigt und theoretische Gefahrenpotenziale in den Hintergrund rücken sollen, sind Versuche mit Zellen, die als sehr sicher und nahezu brandungefährlich gelten, an dieser Stelle nicht zielführend. Da durch den Bedarf hoher Energiedichten und Leistungen eben nicht nur vermeintlich ungefährliche Zellen zur Anwendung kommen, wird in nachfolgenden Versuchen Zellen getestet, deren thermisches Durchgehen leichter zu provozieren ist.

Damit der Begriff des „thermischen Durchgehens“ im Folgenden verwendet werden kann, ohne auf Unverständnis zu stoßen, soll dieses Ereignis im nächsten Teil näher betrachtet werden.

2.5 Thermisches Durchgehen

Für Akkumulatoren, die über lange Zeit eine für die jeweilige Anwendung ausreichende Leistung abzuliefern müssen, wurden in der Vergangenheit Technologien entwickelt, die Energiedichte, also die Energiemenge, die bezogen auf das Gewicht gespeichert werden kann, stetig zu erhöhen. Diese Entwicklungen sind auch Gegenstand aktueller Forschungen, da es für die Anwendung von Speichern in der Automobilindustrie beispielsweise bedeutende Unterschiede macht, wie viel Energie gespeichert werden kann. Für den Hersteller eines batterieelektrischen Fahrzeuges (battery electric vehicle = BEV) ist dann relevant, ein Gleichgewicht zwischen verbrauchtem Platz und aufgewandtem Gewicht des Akkumulators zu finden, um sowohl Effizienz als auch Reichweite des Fahrzeugs alltagstauglich zu machen.

Um eben diese Praktikabilität von BEV zu erreichen, streben Forscher wie Hersteller möglichst hohe Energiedichten an. Eben diese haben im Gegenzug allerdings zur Folge, dass große Energiemengen auf sehr kleinem Raum bei Beschädigung, Produktionsfehlern oder unsachgemäßer Verwendung ungewollt und in kurzer Zeit frei werden können und große Schäden verursachen. Wird diese elektrische und chemische Energie unkontrolliert und stark exotherm frei, spricht man vom „thermal runaway“.

Dazu kommt, dass die in den Kathodenmaterialien enthaltenen Oxidverbindungen im Verlauf dieses thermischen Ereignisses gebundenen Sauerstoff freisetzen und den Brand so weiter beschleunigen. Diese Reaktion kann dann nur sehr schwer unterbrochen werden, da alle für einen Brand benötigten Umstände auch unter Abschluss von externem Sauerstoff erhalten bleiben. Der thermal runaway und dessen Ausmaß ist außerdem von der gespeicherten elektrischen Ladung abhängig, die Reaktion wird als stark exotherm bezeichnet.

Diese freigesetzte thermische Energie kann zudem benachbarte Zellen wie bei einer Kettenreaktion ebenfalls in einen Zustand thermischer Instabilität bringen und auch dort das thermische Durchgehen bewirken. [10]

Da Fehlerfälle der Zelle, wie das thermische Durchgehen bekannt, und vom Hersteller in der Logistik der Zelle und vom Endverbraucher unerwünscht sind, wurden Möglichkeiten entwickelt, diesem

Fehlerfall oder bereits dem möglichen Eintreten dieses Fehlerfalls entgegenzuwirken. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten, die im Anschluss zum besseren Verständnis näher betrachtet und in Bezug auf Vor- und Hauptversuche erläutert werden sollen.

2.6 Batteriemanagementsystem

In DIN EN 62619 (VDE 0510-39) von 11-2017 werden die Sicherheitsanforderungen an Sekundärzellen, also wiederaufladbaren Energiespeichern, mit industrieller Anwendung beschrieben. Darin wird unter anderem gefordert, dass Batteriesysteme durch ein Batteriemanagementsystem (BMS) vor schädlichen Einflüssen geschützt werden müssen. In der Norm wird diese Sicherheitseinrichtung als „elektronisches System, das mit einer Batterie verbunden ist und über Funktionen verfügt, die im Fall von Überladung, Überstrom, Tiefentladung und Überhitzung abschalten“ [11] definiert.

Wenn sich der Speicher also gerade im Ladezustand befindet und keine Energie abgibt, ist es Aufgabe des BMS, die Ladespannung so zu begrenzen, dass der Grenzwert der sog. Ladeschlussspannung nicht überschritten wird. Man spricht bei einer solchen Überschreitung dann von Überladung. Die dabei aufgewendete Energie kann in der Zelle nicht elektrisch gespeichert werden und es kommt zu einer Temperaturerhöhung, die im weiteren Verlauf Schäden am Zellinneren verursachen kann.

Auch Überstrom muss von der Sicherheitseinrichtung erkannt und unterbunden werden, da erhöhte, nicht auf die Zellkomponenten abgestimmte Ströme eine Temperaturerhöhung und damit verbundene Schädigung der Zelle verursachen, bei der es zu einer Zersetzung des Elektrolyts und der Kathodenmaterialien kommt.

Ein weiteres Sicherheitsrisiko beim Betrieb von elektrischen Speichern ist die Tiefentladung. Genau wie die Ladeschlussspannung, die beim Aufladen der Batterie das obere Limit festlegt, gibt es beim Betrieb und somit bei der Entladung der Zelle eine Entladeschlussspannung, die die untere Grenze der Ladung in der Zelle darstellt. Wird diese Grenze unterschritten kann es dazu kommen, dass sich Bestandteile des Zellinneren zersetzen und die chemische Struktur sicherheitskritisch verändern. Die Tiefentladung der Zelle an sich stellt dann kein weiteres Sicherheitsrisiko dar, es ist schlichtweg keine Energie mehr enthalten. Eine erneute Aufladung wird durch das Ladegerät, das vor dem Laden die Leerlaufspannung misst, verhindert, da durch die Dislokation der Zellbestandteile die Dendritenbildung begünstigt wird und ein interner Kurzschluss nicht mehr ausgeschlossen werden kann.

Dendriten sind Kristalle, die sich in der Zelle aus dem Elektrolyt durch Ablagerung von metallischem Lithium bilden können. Diese Kristalle haben die Eigenschaft, anders als der sonst flüssige Elektrolyt, scharfe Kanten und Spitzen auszubilden, die die Separatorenschicht, die bereits in Abschnitt 2.2 zu sehen ist, zu verletzen. Da dadurch die Funktion des Separatoren, die verschiedenen geladenen Bestandteile im Zellinneren voneinander zu trennen, beeinträchtigt wird, kann es in weiterer Folge zu einem Kurzschluss und einer damit verbundenen Energiefreisetzung kommen, die sich in Form von Wärme äußert. Auch hier kann die entstehende Wärme wieder zu ungewünschten Schäden und im Extremfall zum thermischen Durchgehen führen.

Ein letztes Sicherheitskriterium, auf das ein BMS sensibel reagieren muss, ist die Temperatur der Zelle. Entstehen durch Aufladen oder für die Zelle schädlich hohe Temperaturen, muss das System dies detektieren und die Funktion der Zelle sowie die Leistungsabgabe, die weitere Temperatursteigerungen zur Folge haben kann, unverzüglich unterbinden, um Schäden zu verhindern.

[5]

2.7 Venting

Für Fehlerfälle, bei denen das Batteriemanagementsystem keine aktive Einwirkungsmöglichkeit mehr auf das Geschehen innerhalb der Zelle hat, wurde eine mechanische Redundanz gebildet. Diese mechanische Redundanz ist eine Sicherheitsfunktion, die eingreift, wenn die Zelle bereits stark beschädigt wurde. Um ungewünschte Kettenreaktionen, sog. Propagation, oder andere darauf aufbauende Probleme zu vermeiden, ist es unumgänglich, weitere Maßnahmen zur Minimierung des Risikos einzuleiten.

Da es durch äußere Einflüsse, wie mechanische Überbeanspruchungen oder externe, zu nicht durch das Batteriemanagementsystem vermeidbaren, Temperaturerhöhungen kommen kann, ist die Folge ein innerhalb der Zelle verdampfender Elektrolyt. Da dieser Elektrolyt-Dampf, durch einen erhöhten Teilchenabstand ein im Vergleich zur flüssigen Substanz erhöhtes Volumen aufweist, der Raum in der Zelle aber begrenzt ist, kommt es unweigerlich zu einer Erhöhung des Drucks in der Zelle.

Damit dieser Druck nicht zu einem unkontrollierten Aufplatzen der Außenhülle und eventuell geschossartig fliegenden Bestandteilen der Zelle führt, gibt es eine weitere Sicherheitsfunktion bei Batteriezellen mit harter Hülle, wie den oben beschriebenen prismatischen oder Rundzellen. Diese Funktion wird meist mechanisch durch eine Berstmembran erfüllt, welche bei vorgegebenem Berstdruck zerstört wird und eine Öffnung hinterlässt, durch die die in der Zelle entstandenen Gase

entweichen können. Dieses Ereignis wird auch „venting“ genannt, was aus dem Englischen übersetzt „Entlüftung“ bedeutet. Diese kontrollierte Entlüftung der Zelle und das Entfliehen des Venting-Gases aus der Zelle bewirkt einen Druckabfall und erzeugt eine für den Anwender stabilere und weniger reaktive Zelle. Da die Berstmembran bei Erfüllung ihrer Funktion zerstört wird und auch für den Betrieb notwendiger Elektrolyt aus der Zelle ausgetreten ist, ist der Speicher nach diesem Ereignis unbrauchbar und muss entsorgt werden.

In Tabelle 3, die sich als Anhang 3 wiederfindet, sind zur Belegung dieser Grundlagen Druckwerte aus praktischen Untersuchungen zum Berstdruck von Sicherheitsventilen von 18650er-Zellen aufgeführt. Aus den Messungen geht hervor, dass die Sicherheitsventile, beziehungsweise Berstmembranen größtenteils etwa bei 20-24 bar Innendruck zerstört werden und so das Gas aus der Zelle entweichen und sich der Druck abbauen kann. [12]

Auch in Pouchzellen können verschiedene Faktoren zu im Inneren entstehenden Gas und folglich zum Überdruck in der Zellen führen. Da der „Beutel“, der als Abschluss der Batteriezelle von der Umgebungsluft fungiert, im Vergleich zur harten Außenhülle der anderen Zelltypen elastisch ist, kann sich das Gas im Inneren aber bis zur Elastizitätsgrenze des Materials ausbreiten. Die Zelle bläht sich auf, platzt bei weiter steigendem Druck an einer Stelle auf und der Überdruck kann entweichen.

Inhalte des Gases sind für betroffene Personen, wie Fahrer eines Elektrofahrzeuges, Hauseigentümer, die im Besitz eines Heimspeichers sind, oder Einsatzkräfte der Feuerwehr nicht ungefährlich. Da in den Untersuchungen zu dieser Arbeit keine qualitative, sondern lediglich quantitative Bestimmung des aus der Zelle ausströmenden Gases erfolgen wird, sollen in einer prägnanten Zusammenstellung die möglichen Inhalte und jeweiligen Gaskonzentrationen aufgeführt werden.

Wie in Anhang 2 zu sehen ist, ist das ausströmende Gas eine Mischung aus mehreren unterschiedlichen Gasen. Ergebnisse der Untersuchungen, die dieser Quelle zugrunde liegen, sind außerdem, dass die Zellchemie eines zerstörten Speichers die in der „Gaskomposition“ enthaltenen Gase nicht entscheidend beeinflusst. Demnach enthält das emittierte Gas verschiedene Verbrennungsgase, wie Kohlenmonoxid (CO) sowie Kohlendioxid (CO₂), wie sie auch bei üblichen Verbrennungsprozessen von Feststoffen oder Gasen entstehen. Zudem ist eine Vielzahl organischer Verbindungen, wie Diethylcarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Propylencarbonat (PC) enthalten. Ein wichtiger Punkt, dem es besondere Aufmerksamkeit zu schenken gilt, ist der Anteil an giftigen Gasen, wie Fluorwasserstoff (HF), besser bekannt als Flusssäure, und Phosphoroxidfluorid (POF₃). [13]

Da die quantitative Auswertung der einzelnen Gasbestandteile nicht Inhalt dieser Arbeit sein wird, sollen Zahlenwerte im Weiteren auch vernachlässigt werden.

2.8 Weitere Sicherheitseinrichtungen

Neben den in den Abschnitten 2.6 und 2.7 beschriebenen Einrichtungen zur Minimierung des von Energiespeichern ausgehenden Risikos gibt es dafür noch weitere Möglichkeiten.

Eine Möglichkeit ist, einen sogenannten Shutdown-Separator zu verwenden. Dieser dient in der regulären Anwendung, wie alle Separatoren, zur Isolierung der Pole innerhalb der Zelle und ist für Ionen permeabel. Steigt aber die Temperatur über eine gewisse festgelegte Schwelle, ist der Shutdown-Separator in der Lage, seine Permeabilität zu unterbinden, in der er zu schmelzen beginnt und so die Poren verschließt. Dieses Verschließen unterbricht in direkter Folge den Stromfluss in der Zelle und weitere Aktivität wird unterbunden. [14]

Auch durch in der Elektrotechnik weit verbreitete Schmelzsicherungen kann die Sicherheit einer Zelle erhöht werden. Die Funktionsweise dieser Sicherung definierter Größe ist die Bildung einer „Schwachstelle“, die lediglich für bestimmte Ströme ausgelegt ist, ehe sie zu heiß wird und schmilzt. Dadurch können in der Schaltung auftretende erhöhte Ströme unterbunden werden.

Eine dritte besondere Möglichkeit der erweiterten Absicherung besteht darin, dem Elektrolyt flammenhemmende Additive beizumischen, die im Brandfall starke exotherme Reaktionen vermeiden und möglicherweise sogar eine Kühlung bewirken sollen. [15]

3 Versuchsteil A – Drucktest und Volumenbestimmung des Behälters

Der Drucktest des Behälters ist eine sicherheitsrelevante Untersuchung des im Versuch verwendeten Behälters. Mit diesen Tests sollen sowohl die Druckbeständigkeit, die Belastbarkeit des Aufbaus und die Dichtigkeit garantiert werden, um bei den „echten“ Versuchen mit der zerstörten Zelle keine ungewünschten Leckagen oder falsche Messergebnisse zu erzeugen. Die Dichtigkeit und Druckbeständigkeit ist erforderlich für spätere Versuche, bei denen durch eine im Inneren zerstörte Zelle Gas durch den Venting-Prozess freigesetzt wird und einen Druck aufbaut. Das Material des Fasses ist HDPE, das vom Hersteller angegebene Volumen beträgt 41,7 l.



Abbildung 7: Weithalsfass [16]

Bei ersten Tests stellte sich heraus, dass die im Deckel vorgesehene Dichtung nur dann höheren Drücken standhält und an ihrer Position gehalten wird, wenn sie mit Silikon, das auch nach Aushärten elastisch bleibt, eingeklebt ist. Dieser Funktion dient handelsübliches Universal-Silikon aus dem Baumarkt.

3.1 Versuchsaufbau

Durch ein Loch im Deckel des Fasses wird mittels Fassdurchführung eine Öffnung für die Anschlüsse der Sensoren sowie der Druckluftleitung geschaffen. Ein sogenanntes Kreuzstück dient dabei zur Reduktion der Öffnungen im Fassdeckel, was wiederum das Risiko eines Lecks verringert.

Bei ersten Versuchen im Labor stellte sich schnell heraus, dass sich sowohl Fassboden als auch Fassdeckel bereits bei geringem Innendruck nach außen wölben. Diese bei Drücken unter circa 300 mbar relativem Überdruck auftretende elastische Verformung wird bei Erhöhung des Drucks plastisch, wodurch das Fass auch bei Umgebungsdruck „aufgebläht“ aussieht. Da ohne ausreichenden Sicherheitsabstand das Risiko des Platzens oder umherfliegender Teile nicht gewährleistet werden konnte, musste der Versuchsaufbau abgeändert werden.

Um für den Drucktest, der als Zerstörungsversuch ausgelegt war, ausreichenden Abstand zu gewinnen, wurde das Fass nach Anschließen an die Druckluftleitung im Freien so platziert, dass ein Steuern der Luftzufuhr, die Kontrolle des Druckes und ständiges Beobachten des Versuches durch ein Fenster möglich waren. Die für den Versuch verwendete, im Labor festinstallierte Druckluftzufuhr wurde durch einen geeichten Druckminderer reguliert.

Um auch das korrekte Volumen für weitere Berechnungen zu verwenden, wurde das Volumen in diesem „aufgeblähten“ Zustand bestimmt. Mittels fest installiertem Durchlaufzähler konnte das Volumen auf 50 ml genau bestimmt werden.

3.2 Versuchsdurchführung

In der Manier einer Zerstörungsprüfung wurde das im Freien stehende Fass dann langsam mit Druck beaufschlagt. Nachdem der zuvor bereits im Labor erreichte Druck von etwa 500 mbar überschritten wurde, verformte sich das Fass weiterhin nicht mehr elastisch. Der Druck wurde stetig und langsam erhöht, sodass Fehler durch ungleichmäßige Belastungen und Druckschläge ausgeschlossen werden konnten.

Damit bei der Volumenbestimmung der durch den Anwender entstehende Fehler möglichst gering bleibt, wurde darauf geachtet, dass der Füllschlauch zu Beginn der Befüllung und am Ende jeweils vollständig mit Wasser gefüllt war. Ein Ende des Versuches war erreicht, als das Fass gerade vollständig mit Wasser gefüllt war, ohne überzulaufen.

3.3 Relevanz für den Hauptversuch

Auch wenn Annahmen über den zu erwartenden Druck im Behälter bereits im Vorfeld durch vorhandene Literaturwerte berechnet werden können, ist es ein Sicherheitsaspekt, die Belastbarkeit des Versuchsaufbaus vor dem endgültigen Versuch mit entstehenden Schadstoffen und giftigen Gasen durch unkritische Versuche zu überprüfen.

Zudem war Ziel des Vorversuches, Dimensionen der Belastbarkeit herauszufinden, um diese Werte für die Auslegung eines Sicherheitsventils verwenden zu können. Eine Explosion des Fasses, beziehungsweise ein Abheben des Deckels, verbunden mit unkontrollierter Freisetzung von Schadstoffen ist bei Versagen des Versuchsaufbaus nicht gewollt, weshalb auch der Einbau eines Sicherheitsventils für nötig gehalten wurde.

Um eine Explosion in jedem Fall durch Druckablass verhindern zu können, wurde das Sicherheitsventil mit 2 bar ausgelegt. Auch bei diesem Ventil wird giftiges Gas in die Umgebung abgegeben, jedoch in kontrolliertem Ausmaß ohne Kontamination umliegender Gegenstände.

Um später mit Hilfe des idealen Gasgesetzes das Volumen des im Fass unter Druck stehenden Gasgemisches, das in diesem Fall zur Vereinfachung als ideales Gas ansehen wird, bestimmen zu können, ist eine Messung des Rauminhaltes des Fasses unabdingbar. Später wird dieser Wert wieder in der Formel zur Berechnung verwendet und auch der in dieser Messung entstandene Fehler wird in die Berechnungen mit einfließen.

3.4 Ergebnisse

Auf dem Druckminderer war eine Grenze, die für den Versuchsaufbau mit ausreichender Sicherheit geeignet war, von 2 bar relativem Druck eingestellt. Diese Grenze wurde nach Literaturrecherche und ersten überschlagenen Rechnungen gesetzt. Nach dem Erreichen dieser gedachten Grenze war

festzustellen, dass auch dieser Druck für das Fass keine Probleme darstellte. Zum Einschätzen des Sicherheitsrisikos wurde der Druck weiter erhöht und es ein Zerstörungsversuch durchgeführt.

Da das Fass bei den ersten Versuchen mit geringem Überdruck im Labor nur geringe Undichtigkeiten aufwies, bestätigte sich die Annahme, der Druck würde schlagartig entweichen. Nach Erreichen von 2,6 bar Überdruck löste sich der Deckel des Fasses explosionsartig und wurde bis etwa 7 m Höhe geschleudert.

Für die Volumenbestimmung des Fasses wurde dieses randvoll gefüllt und das im Fass befindliche Volumen über einen Durchlaufzähler auf 50 ml genau bestimmt. Ergebnis des Versuchs war ein Fassinhalt von 44,9 l Wasser bei Umgebungstemperaturen im Labor von 20 °C.

4 Versuchsteil B – Prüfen des entionisierten Wassers

Auch wenn das Verdampfen von Wasser trivial scheint, ist es als vorbereitende Maßnahme für den Hauptversuch von Bedeutung. Der Versuch dient dazu, den Salzanteil im Wasser zu identifizieren, um Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit ziehen zu können.

Nachdem erste Verdunstungsversuche mit einer alten Ionentauscher-Kartusche zeigten, dass der Salzanteil des Wassers augenscheinlich erkennbar sehr hoch ist und das Wasser somit ungeeignet für weitere Verwendung in Versuchen ist, konnte entionisiertes Wasser eines Händlers zugekauft und getestet werden. Das Wasser der Wassertechnik und Regenerierservice GmbH ist als vollentsalztes Reinstwasser mit einem Leitwert von $< 0,06 \mu\text{S}$ angegeben [17] und liegt somit nahe am theoretisch möglichen unteren Grenzwert. Reinstwasser ist in der Literatur mit einem Grenzwert von $0,055 \mu\text{S}$ beschrieben. [18]

4.1 Relevanz für den Hauptversuch

Im Wasser enthaltene Salze (Ionen) sind hauptsächlich für die Leitfähigkeit von Wasser verantwortlich. Durch sie kann Ladung im Wasser fließen und somit Strom weitergeleitet werden. Da im weiteren

Verlauf der Untersuchungen die Zelle innerhalb des Fasses vollständig von Wasser bedeckt sein wird und in der Zelle Ladung gespeichert ist, besteht die Möglichkeit der Entladung der Zelle.

Das Problem bei der Entladung der Zelle im Wasser ist, dass dadurch die beim Thermal Runaway auftretenden Gasvolumina verfälscht werden können, auch wenn sie nur kriechend verläuft. Ein Bericht von Thomas Maloney, in dem er feststellte, dass austretende Gasvolumina vom Ladezustand der Zelle (SOC) abhängen, bestätigt diese Aussage. [19] Auf dieser Basis soll eine Entladung der Zelle während des Versuchsaufbaus und -ablaufs auf jeden Fall verhindert werden.

Die Verwendung von nahezu salzfreiem Wasser verbessert außerdem die wissenschaftliche Vergleichbarkeit, sollte ein Versuchsaufbau dieser Art wiederholt werden.

Die Relevanz für den Hauptversuch besteht darin, dass die Zelle, die im Versuchsverlauf bis zum thermischen Durchgehen erhitzt wird, brennbares und bei passender Konzentration explosives Gas freisetzt und dieser Brand oder die Explosion durch Funkenbildung begünstigt wird. Um diese Funkenbildung abzuschwächen, soll sich die Zelle im Wasser befinden. Zudem soll das Wasser den Boden des Fasses vor brennenden oder herabfallenden Teilen schützen, die ihn möglicherweise schmelzen und so unkontrolliertes Austreten von Gas und anderen Bestandteilen ermöglichen.

Dazu kommt, dass auch in Lösversuchen der Feuerwehr bei brennenden Batterien Wasser das Mittel der Wahl ist und in größerem Umfang könnten bei diesem Aufbau dann Proben des Wassers analysiert und ausgewertet werden. [20]

4.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau ist simpel gehalten. Um den Verdunstungsprozess abkürzen zu können, wurde ein Vakuumtrockenschrank zum Verdunsten der Wasserproben verwendet.

Ein Becherglas und ein Uhrglas sollten dazu dienen, unterschiedliche Mengen an verbleibenden Salzen zu erhalten und die Eignung für den Versuchsaufbau besser beurteilen zu können.

Die im Labor verwendeten Ionentauscher sollten in der Lage sein, entionisiertes Wasser herzustellen, dessen Leitfähigkeit sehr gering ist. Weil die Qualität dieser Ionentauscher vom Laborpersonal bezweifelt wurde, wurde zum Vergleich besonders gut entsalztes Wasser zugekauft. Auch erste Versuche mit einer alten Kartusche ergaben, dass sich das Wasser dafür nicht eignet. Um einen

Vergleichswert zu dem zugekauften Wasser zu erhalten, wurde der Versuch aber mit diesem, und Wasser aus einer frisch getauschten Kartusche im Ofen verdunstet.

Bevor die Proben in die Gefäße gefüllt werden können, werden die Gefäße vorher mit Ethanol gereinigt, bis keine sichtbaren Spuren von Ablagerungen und Salzen mehr erkennbar sind. Später wurden definierte Mengen der jeweiligen Wasserproben in den Ofen verbracht. Das vordefinierte Heizprogramm verfügt über eine Vakuumsperre, was ein Heizen vor Erreichen eines Unterdruckwertes verhindert, weshalb die im Ofen enthaltene Luft zuerst über eine Pumpe evakuiert werden muss.

Das im Anhang in Abbildung 13 dargestellte Heizprogramm durchliefen die Wasserproben dann vollständig. Nach Ablauf des Programms konnte der Trockenschrank wieder auf Umgebungsdruck gebracht und die Proben aus dem Ofen zur Auswertung genommen werden.

4.3 Ergebnisse

Die Erkenntnisse aus den durchgeführten Verdunstungsversuchen waren eindeutig. Auch wenn die Ionentauscher-Kartusche im Labor frisch gewechselt wurde, waren klare Vorteile des zugekauften Wassers zu sehen, welches eine um ein vielfaches geringere Salzmenge aufwies. Auf eine quantitative Bestimmung der Salze wurde im Rahmen dieser Arbeit bewusst verzichtet, der optisch wahrzunehmende Unterschied der Salzmenge war für die Wahl des Wassers ausreichend.

Auch wenn eine qualitative oder quantitative Bestimmung der Salze für die weitere Vorgehensweise nicht von Relevanz ist, macht es Sinn, auf die im Labor erstellten Mikroskopaufnahmen zu verweisen, die sich im Anhang als Abbildung 14 und Anhang 6:

Abbildung 15 befinden. Für diese Aufnahmen wurde das Uhrglas verwendet, in dem sich Wasser aus der alten Kartusche befand.

Wie in den beiden folgenden Abbildungen zu sehen ist, kann zwischen dem „hauseigenen“ Wasser aus dem Labor (linke Abbildung) und dem Zugekauften (rechte Abbildung) ein deutlicher Unterschied in der Menge verbliebener Salze festgestellt werden, weshalb die Wahl auch auf Letzteres fiel.

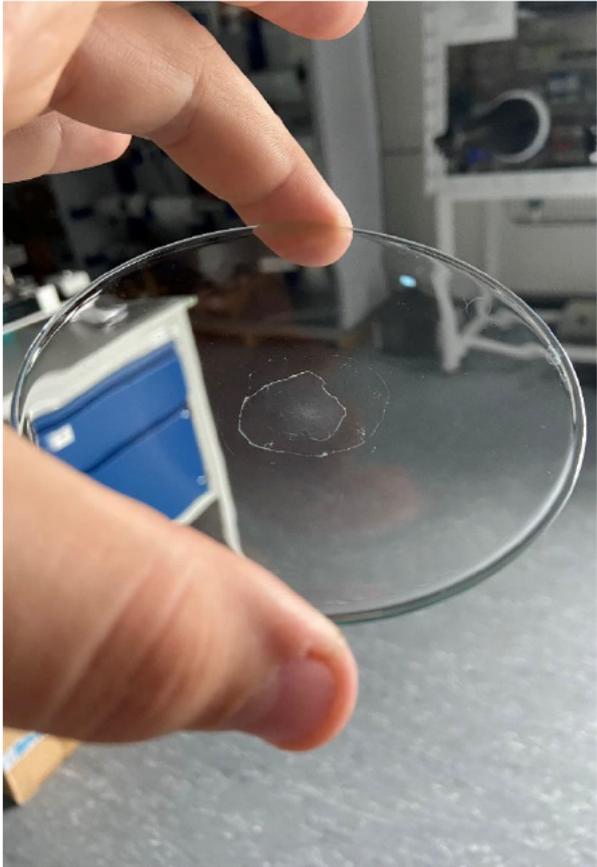


Abbildung 8: Salzreste Laborwasser (eigene Darstellung)



Abbildung 9: Salzreste zugekauftes Wasser (eigene Darstellung)

5 Versuchsteil C – Hauptversuch

Ziel des Hauptversuches war es, eine Lithium-Ionen-Zelle in dem bereits beschriebenen Fass durch induktive Erhitzung zum thermischen Durchgehen zu bringen und mittels geeigneter Sensorik Druck und Temperatur innerhalb des Fasses zu messen. Auf Grundlage dieser Daten können dann Rückschlüsse auf das Volumen des beim Venting aus der Zelle ausgetretenen Gases gezogen werden. Dieser Wert soll dazu dienen, aktuelle Werte zu Gasvolumina zu liefern, da sich die Technik der Zellen stets weiterentwickelt und bestehende Literaturwerte eventuell nicht mehr auf dem aktuellen Stand der Technik sind.

Neuartig an dieser Versuchsdurchführung ist die Erhitzung der Zelle mittels Induktion, die die von der Hitzequelle ausgehende Flammenbildung eliminieren soll. Auch eine Durchführung unter Wasser, die ebenfalls die Entstehung von Funken und offener Flamme verhindern soll, ist bei dieser Art der Untersuchung neu.

5.1 Vorbereitungsarbeiten

Zur Vorbereitung des Hauptversuches zählen die beiden Vorversuche, in denen der Behälter in seiner Druckbeständigkeit und seinem Volumen charakterisiert wurde. Zudem wurden alle anderen am Versuch beteiligten Komponenten auf Eignung und Genauigkeit überprüft.

Um sicher zu gehen, ob sich die Zelle induktiv erhitzen lässt, wurde sie zuvor auf Magnetismus geprüft, da Spannung nur durch Änderung des Magnetfeldes induziert werden kann. Diese Feldänderung ist durch ferromagnetische Bestandteile der Zelle gewährleistet, womit eine induktive Erhitzung möglich ist.

Die Sensoren, also Druckaufnehmer und Temperaturfühler, wurden vorbereitend überprüft, damit ausgeschlossen werden kann, dass falsche Kalibrierung oder kaputte Sensoren spätere Messergebnisse unbrauchbar machen. Im selben Zug, in dem die Dichtigkeit des Fasses und die Leckrate beobachtet wurden, konnte die Funktionsweise der Sensoren überprüft werden. Das Fass wurde im Labor mit Argon bis zu einem für das Arbeiten in unmittelbarer Nähe ungefährlichen Druck gefüllt und der Druck sowie der Druckabfall mit dem Druckaufnehmer beobachtet und immer wieder nachgebessert, bis ein annähernd optimal dichter Versuchsaufbau entstand.

Damit die Erhitzung kontrolliert und mit ausreichendem Abstand stattfinden kann, wird das Induktionsheizgerät so präpariert, dass der Knopf zum Aktivieren des Gerätes durch Isolierband permanent betätigt bleibt und das Gerät dann über die Stromzufuhr durch Ein- und Ausstecken geschaltet werden kann.

5.2 Versuchsaufbau und Messtechnik



Abbildung 10: Endgültiger Versuchsaufbau (eigene Darstellung)

Für die Messung wird eine Panasonic NCR18650E-Zelle verwendet, wie sie bereits in Abschnitt 2.2 näher beschrieben ist.

Wie in Abbildung 10 ersichtlich, wird die Messung von Temperatur und Druck über eine druckdichte Durchführung am Deckel des Fasses realisiert. An dieser Durchführung besteht die Möglichkeit, durch ein Kreuzstück beide Sensoren, also für den im Gasraum des Fasses entstehenden Druck sowie die Gastemperatur, und einen Druckluftanschluss mit nur einer Fassdurchführung zu realisieren, die die Störungsanfälligkeit für Undichtigkeiten reduziert.

Die Druckmessung mittels Relativdrucksensor (Typ DT-2U/05/01), dessen Datenblatt sich im Anhang befindet, ist über das eben genannte Kreuzstück an den Gasraum des Fasses angeschlossen und greift den dort herrschenden Druck direkt ab. Der Sensor wird mit einer Versorgungsspannung von 24 V von einem Labornetzteil beaufschlagt und liefert dann Messwerte zwischen 0 und 10 V, die proportional mit Faktor 1 auf die jeweils anliegenden Relativdruckwerte von 0 bis 10 bar übertragen werden

können. Der Bereich der Einsatztemperatur des Sensors erstreckt sich von 0 bis 85 °C. Im Anhang befindet sich ebenso ein Prüfprotokoll des Sensors, aus dem die Genauigkeit von 1 % FS (full scale) hervorgeht.

Mit einem Platin-Widerstandstemperturfühler des Typs PT1000 und einem analogen Temperatur-Messumformer kann die Gastemperatur im Fass gemessen und beobachtet werden. Auch deren Datenblätter befinden sich im Anhang. Für die Temperaturmessung wird wieder eine Versorgungsspannung von 24 V über das Labornetzteil eingerichtet. In diesem Fall ist der Output von 0 bis 10 V allerdings mit Faktor 20 umzurechnen, um auf die Temperaturwerte in Grad Celsius zu kommen. Eine Ausgangsspannung von 1V bedeutet folglich eine Temperatur von 20 °C.

Diese und die Werte des Drucksensors werden mit einer Messwerterfassungsanlage, Typ ALMEMO® 5690-2M des Herstellers Ahlborn, aufgezeichnet und können beobachtet und auf einer SD-Karte zur späteren Auswertung gespeichert werden.

Wie im Anhang in Abbildung 16 zu sehen, ist die Zelle im Inneren des Fasses von den Kupferdrähten umwickelt und mit Kabelbindern an ihrer Position fixiert. Ein wichtiger Punkt, der hierbei beachtet wurde, ist, dass die Zelle bei der Versuchsdurchführung den Boden des Fasses nicht berührt, um ein Schmelzen, das zu Leckage führen kann, zu verhindern. In dem Fass befindet sich so viel Wasser, dass die von der Spule umwickelte Zelle vollständig davon bedeckt ist.

Der Induktionsheizer, der mit diesem Versuchsaufbau aus dem KFZ- und NFZ-Bereich in den Laborbereich überführt wurde, wird an die durch die Wand des Fasses druckdicht durchgeführten Drähte angeschlossen. Er liefert bei einer Versorgungsspannung von 240 V Wechselstrom mit 60 Hertz eine Leistung von 1000 Watt, die für die Erhitzung der kleinen und leichten Zelle in jedem Fall ausreichend sind.

Der Gasraum über dem Wasser in dem abgedichteten Fass ermöglicht dann ein sicheres Auffangen des Venting-Gases, welches nach Eintreten des Thermal Runaway mit der genannten Sensorik charakterisiert werden kann.

Über den oben genannten Druckluftanschluss kann das Fass anfangs mit Argon gespült werden und ermöglicht gegen Ende des Versuches ein kontrolliertes Ablassen des entstandenen Gasgemisches. Der Grund für die Anreicherung des Gasgemisches im Fassinneren mit Argon ist eine Abschwächung der Reaktionsfähigkeit. Argon als Edelgas ist reaktionsträge und geht somit keine Verbindungen mit entstehenden Gasen ein, was zur erhöhten Sicherheit des Versuchs beiträgt. Auch in den Ausführungen von Kunkelmann im Bericht Nr. 192 zur Brandbekämpfung von Lithium-Ionen-Batterien

wird deutlich, dass eine Sauerstoffreduktion eine „geeignete anlagentechnische Maßnahme zur Verhinderung der Brandausbreitung über einen Flammenbrand“ [2] darstellt.

5.3 Versuchsdurchführung

Der Anfang eines Versuchsdurchlaufes ist die Befüllung des Fasses mit einer definierten Wassermenge (hier 2000 ml), die mit einem Messbecher bestimmt wird. Anschließend wird der Deckel auf das Fass geschraubt und in mehreren Durchläufen mit Argon gefüllt, um Leckagen akustisch ausfindig zu machen und den Fassdeckel fester zu schrauben, was nach jedem erneuten Druckablassen wieder geringfügig möglich ist. Nachdem weder akustisch noch mit Hilfe eines sogenannten „Lecksuch-Sprays“ Undichtigkeiten beim Befüllen mit Argon festzustellen sind, kann das Fass weitere fünf Mal mit Argon (Laborqualität Argon 5.0) gespült, auf den Holzrahmen gestellt und Temperatur- sowie Drucksensorik angeschlossen werden. Die Beobachtung der Messwerte des Drucksensors liefert weitere Sicherheit über die Dichtigkeit des Fasses.

Anschließend wird das Induktionsheizgerät mit den außenliegenden Kupferleitungen verbunden und die Aufzeichnung der Messdaten über den ALMEMO-Datenlogger mit Speicherung auf der SD-Karte kann parallel mit der Videoaufzeichnung gestartet werden.

Vorbereitend wird weiter der Druck im Fass auf den gewünschten Startwert abgelassen. Ein geringer Restdruck von etwa 0,115 bar relativem Druck verhindert einen erneuten Austausch mit der Umgebungsluft und sorgt für eine hohe Argon-Konzentration im Inneren.

Wenn alle Umstände mehrfach geprüft sind, verbleiben lediglich das Fernauslösen des Induktionsgerätes durch Einstecken des Steckers und das Monitoring der Messwerte von Druck und Temperatur.

Wenn die Reaktion über das Monitoring sichtbar abgeklungen ist und keine weitere Reaktion der Zelle mehr zu erwarten ist, kann die Daten- und Videoaufzeichnung beendet werden. Die letzte Tätigkeit im Versuchsablauf ist dann das Ablassen des Gasgemisches ins Freie mit geeigneter Schutzausrüstung und das Öffnen des Fassdeckels zur Fotodokumentation. Ein Foto des Fassinneren befindet sich im Anhang 8.

Die sichere Entsorgung entstandener kontaminierter Flüssigkeiten, also des im Versuch verwendeten Wassers, wird über den Flüssigabfall der Labore gewährleistet. Kontaminierte Feststoffe werden im Feststoffabfall fachgerecht entsorgt.

5.4 Ergebnisse

In der folgenden Grafik werden die in der Versuchsdurchführung gemessenen Daten mit den jeweiligen Maximalwerten für Temperatur (T_{max}) und Druck (p_{max}) dargestellt. Auch der Zeitpunkt des Einschaltens des Induktionsheizgerätes ist markiert, welcher sich wenige Sekunden vor der Explosion und dem damit verbundenen Druck- und Temperaturanstieg befindet.

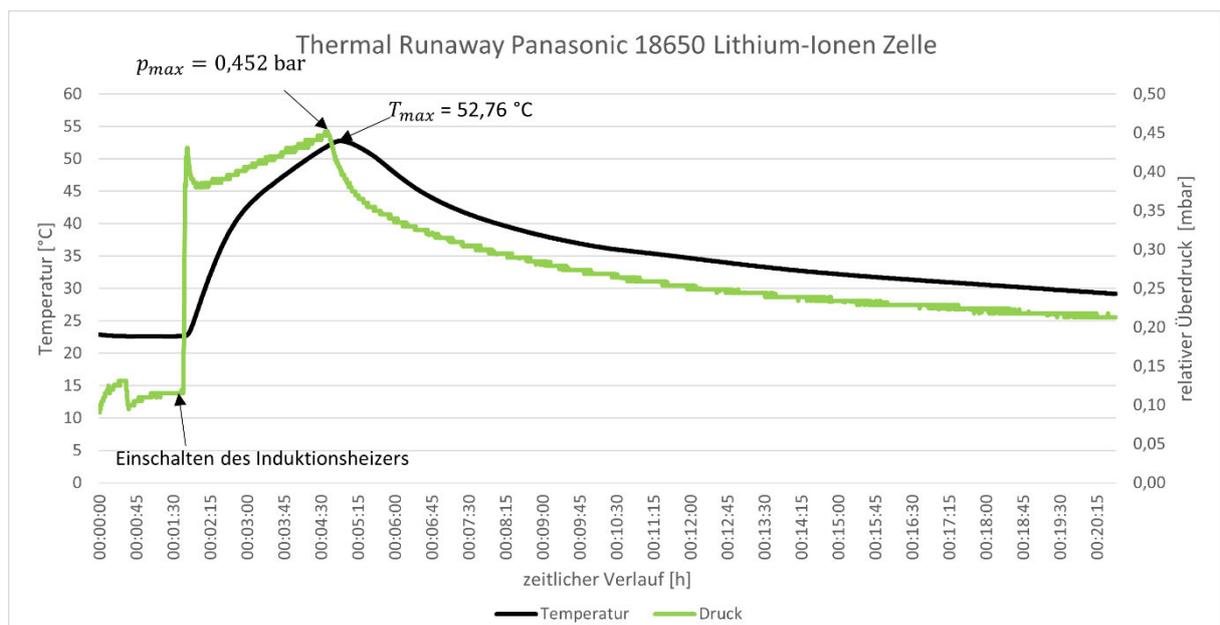


Abbildung 11: Thermal Runaway Panasonic 18650 Lithium-Ionen Zelle (eigene Darstellung)

In der Grafik ist bei 01:38:00 h das Einschalten des Induktionsheizers markiert. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die Starttemperatur 22,62 °C bei einem Druck im Inneren des Fasses von 0,115 bar (relativ).

Wenige Sekunden nach diesem Ereignis ist in der Druckkurve ein sehr starker Anstieg erkennbar, was ein Überhitzen der Zelle mit verdampfendem Elektrolyt und Öffnen der Berstmembran bedeutet. Der Druck steigt stark auf einen Wert von 0,42 bar relativem Überdruck an. Da die Temperaturmessung auf dem Prinzip des Temperaturgleichgewichts beruht und der Fühler somit zur Messung die Temperatur des zu messenden Mediums annehmen muss, ist zu erkennen, dass der Verlauf der Temperaturmesswerte über die Zeit vergleichbar träge ist und der Maximalwert (Peak) zeitlich versetzt zum Druckmaximum stattfindet.

Die erste Spitze kurz nach Einschalten des Heizers ist bedingt durch den Druckschlag und die sich schnell ausbreitende Druckwelle, die beim Öffnen der Berstmembran entsteht. Zu diesem Zeitpunkt ist das Gas durch die Venting-Öffnung fast vollständig ausgetreten, der Druck steigt jedoch weiter auf einen Maximalwert (p_{max}) von 0,452 bar Überdruck. Dieser Druckanstieg ist auf das weitere Abreagieren der Zelle, den Temperaturanstieg und die damit verbundene Volumenausdehnung des Gases zurückzuführen. Der Peak der Temperaturkurve befindet sich bei $T_{max} = 52,76 \text{ °C}$

Damit eine Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Volumen hergestellt werden kann, wurde aus empirischen Gasgesetzen verschiedener Forscher der Vergangenheit, einer von ihnen ist Joseph Louis Gay-Lussac, das ideale Gasgesetz entwickelt. Sein Gesetz besagt: „Alle Gase dehnen sich gleichmässig [sic!] und für gleiche Temperaturunterschiede um gleichviel aus.“ [21] Anders ausgedrückt besagt dieser Grundsatz, dass das Volumen eines idealen Gases direkt proportional zur Temperatur ist, wenn Druck und Stoffmenge gleich bleiben.

Mit Druck p , Volumen V , Stoffmenge n , der idealen Gaskonstante R und Temperatur T ergibt sich aus dieser Grundlage die Formel für die ideale Gasgleichung:

$$p * V = n * R * T$$

$$\text{Mit } R = 8,314462618 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Die in der Formel verwendeten Einheiten sind wie folgt: (In eckigen Klammern ist die Einheit jeweils mit SI-Einheiten ausgedrückt)

$$\text{Druck } p \text{ in Pa } \quad \text{J} = \text{N} \cdot \text{m} = \left[\frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} \right]$$

$$\text{Volumen } V \text{ in } [\text{m}^3]$$

$$\text{ideale Gaskonstante } R \text{ in } \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \left[\frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

$$\text{Temperatur } T \text{ in } [\text{K}]$$

Mit der Grundlage, dass die Stoffmenge innerhalb des geschlossenen Behälters gleich bleibt, erhält man nach Auflösen:

$$n = \frac{p * V}{R * T}$$

Da sich die Temperatur vor dem Ausgasen der Zelle und die Temperatur danach unterscheiden können, werden diese in T_1 und T_2 differenziert. Auch die Drücke werden sich unterscheiden und p_1 (nach Thermal Runaway) und p_2 (Anfangsdruck) genannt. Auch die ideale Gaskonstante bleibt als Konstante gleich. Dadurch ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$n = n_1 = n_2$$

$$n_1 = \frac{p_1 * V_1}{R * T_1}$$

$$n_2 = \frac{p_2 * V_2}{R * T_2}$$

Nach Gleichsetzen ergibt sich:

$$\frac{p_1 * V_1}{R * T_1} = \frac{p_2 * V_2}{R * T_2}$$

Und nach Vereinfachen durch Multiplikation mit der Gaskonstante R :

$$\frac{p_1 * V_1}{T_1} = \frac{p_2 * V_2}{T_2}$$

Löst man nach der gesuchten Größe V_2 auf, erhält man folgende Gleichung, die das Volumen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmen lässt:

$$V_2 = \frac{p_1 * V_1 * T_2}{p_2 * T_1}$$

In der nachfolgenden Tabelle wird deutlich, dass V_1 , T_1 und p_1 die Größen für das im Fass nach dem Thermal Runaway unter Druck stehende Gas ist. Damit eine Aussage über das aus der Zelle ausgetretene Gasvolumen getroffen werden kann, wird die Volumendifferenz von V_1 zu V_2 benötigt. Man stelle sich also vor, das unter Druck stehende Gas wird auf den Ursprungsdruck p_2 mit Temperatur T_2 entspannt. Da der Temperatursensor langsamer auf Veränderungen reagiert als der Druckmesser, wird für weitere Berechnungen die Maximaltemperatur und der dazugehörige, zeitgleich anliegende Druckwert verwendet.

Zur Berechnung des Volumens V_2 dienen zur Berechnung folgende Messdaten:

Tabelle 1: Messwerte Hauptversuch

Bezeichnung [Einheit]	Größe	Zahlenwert
Volumen des Fassinneren [Kubikdezimeter]	V_1	42,9 dm ³
Venting-Gas [Kelvin]	$T_1 = T_{max}$	325,91 K
Druck nach Thermal Runaway [Pascal] abs.	p_1	141700 Pa*
Temperatur nach Ablassen auf Ursprungsdruck [Kelvin]	T_2	295,77 K
Druck nach Ablassen auf Ursprungsdruck [Pascal] abs.	p_2	112800 Pa*

*Addition des Umgebungsdruckes von 1,013 mbar, um absolute Druckwerte zu erhalten

Anschließend werden die oben aufgeführten Werte in die Formel eingefügt:

$$V_2 = \frac{p_1 * V_1 * T_2}{p_2 * T_1} = \frac{141700 \text{ Pa} * 0,0429 \text{ m}^3 * 295,77 \text{ K}}{112800 \text{ Pa} * 325,91 \text{ K}} = 0,0489 \text{ m}^3$$

Das aus der Zelle ausgetretene Gas $V_{Venting}$ entspricht nun der Differenz aus V_2 und V_1 .

$$V_{Venting} = \Delta V = V_2 - V_1$$

$$V_{Venting} = 0,0489 \text{ m}^3 - 0,0429 \text{ m}^3 = 0,006 \text{ m}^3 = 6 \text{ l}$$

Bei genannten Bedingungen entstehen also 6 l Gas aus der oben beschriebenen Zelle mit einer Kapazität von 2100 mAh. Um Vergleiche zu anderen Forschungen ziehen zu können, ist es sinnvoll, einen von der Kapazität C abhängigen Volumenwert in [l/mAh] bzw. [l/Ah] zu berechnen.

$$V_{rel} = \frac{V_{Venting}}{C} = \frac{6 \text{ l}}{2,250 \text{ Ah}} = 2,67 \frac{\text{l}}{\text{Ah}}$$

Mit derselben Berechnung beträgt das Gasvolumen am Druckmaximum ($p_{max} = 1,465 \text{ bar (abs.)}$) mit der dazugehörigen Temperatur ($T_{1,2} = 51,96 \text{ °C}$) aus dem Graphen von Abbildung 11:

$$V_{2,2} = \frac{p_{max} * V_1 * T_2}{p_2 * T_{1,2}} = \frac{146500 \text{ Pa} * 0,0429 \text{ m}^3 * 295,77 \text{ K}}{112800 \text{ Pa} * 325,11 \text{ K}} = 0,0507 \text{ m}^3$$

$$V_{Venting,2} = 0,0507 \text{ m}^3 - 0,0429 \text{ m}^3 = 0,0078 \text{ m}^3 = 7,8 \text{ l}$$

$$V_{rel,2} = \frac{V_{Venting,2}}{C} = \frac{7,8 \text{ l}}{2,250 \text{ Ah}} = 3,47 \frac{\text{l}}{\text{Ah}}$$

Um auch das Gasvolumen bei der Druckspitze (Peak) zum Zeitpunkt des Aufplatzens der Berstmembran zu bestimmen, werden ($p_{Peak} = 1,195 \text{ bar (abs.)}$) mit der dazugehörigen Temperatur ($T_{Peak} = 22,62 \text{ °C}$) aus dem Graphen von *Abbildung 11: Thermal Runaway Panasonic 18650 Lithium-Ionen Zelle (eigene Darstellung)* verwendet:

$$V_{2,Peak} = \frac{p_{Peak} * V_1 * T_2}{p_2 * T_{Peak}} = \frac{119500 \text{ Pa} * 0,0429 \text{ m}^3 * 295,77 \text{ K}}{112800 \text{ Pa} * 295,77 \text{ K}} = 0,0454 \text{ m}^3$$

$$V_{Venting,Peak} = 0,0454 \text{ m}^3 - 0,0429 \text{ m}^3 = 0,0025 \text{ m}^3 = 2,5 \text{ l}$$

$$V_{rel,Peak} = \frac{V_{Venting,Peak}}{C} = \frac{2,5 \text{ l}}{2,250 \text{ Ah}} = 1,1 \frac{\text{l}}{\text{Ah}}$$

5.5 Fehlerrechnung und -fortpflanzung

Eine Messung stellt generell nie eine perfekte Abbildung der Realität dar, sondern liefert immer nur Werte, die mit einer bestimmten Genauigkeit, einem bestimmten und bekannten möglichen Fehler, dem tatsächlichen Wert nahekommen. Damit eine Aussage über die Qualität und Gültigkeit des gemessenen Wertes getroffen werden kann, soll im Folgenden der in den Messungen aufgetretene Fehler genauer betrachtet werden. [22]

Jedes Messgerät liefert eine definierte, meist vom Hersteller angegebene Genauigkeit, auf der die gemessenen Werte bestimmt werden können. In der Berechnung des Volumens allerdings gibt es mehrere Faktoren, die auf den sogenannten Gesamtfehler Einfluss haben. Diese Fehler müssen, um den in der Versuchsdurchführung und -auswertung produzierten Gesamtfehler feststellen zu können, auch einer Berechnung zur Fehlerfortpflanzung unterliegen.

Fehler, die in der Berechnung des Gesamtfehlers berücksichtigt werden müssen, sind die jeweiligen Messfehler des Druck- und Temperatursensors und der Fehler bei der Volumenbestimmung des Fassinhaltes mit dem Durchlaufzähler.

Die Fehlerfortpflanzung lässt sich über die Formel des quadratischen Fehlerfortpflanzungsgesetzes nach Gauss [22] bestimmen und lautet:

$$\Delta \bar{F} = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x} \Delta \bar{x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \Delta \bar{y}\right)^2 + \dots}$$

Zur Bestimmung des Messfehlers werden die Messwerte der ersten Berechnung am Temperaturmaximum und der dazugehörige Druckwert aus folgender Berechnung verwendet:

$$V_2 = \frac{p_1 * V_1 * T_2}{p_2 * T_1} = \frac{141700 \text{ Pa} * 0,0429 \text{ m}^3 * 295,77 \text{ K}}{112800 \text{ Pa} * 325,91 \text{ K}} = 0,0489 \text{ m}^3$$

Der Fehler des Temperaturfühlers berechnet sich mit der Formel, die dem Datenblatt im Anhang zu entnehmen ist:

$$\Delta T_{Mess,1} = 0,15 \text{ }^\circ\text{C} * 0,002 * T .$$

Mit einer Temperatur von $T = 52,76 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich:

$$\Delta T_{Mess,1} = 0,15 \text{ }^\circ\text{C} + 0,002 * 52,76 \text{ }^\circ\text{C} = 0,256 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (entspricht } 0,256 \text{ K)}$$

Für die Temperatur des entspannten Gases bei $22,62 \text{ }^\circ\text{C}$ entsteht ein Fehler von:

$$\Delta T_{Mess,2} = 0,15 \text{ }^\circ\text{C} * 0,002 * 22,62 \text{ }^\circ\text{C} = 0,195 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (entspricht } 0,195 \text{ K)}$$

Der Messumformer ist mit einem Fehler von 0,1 % angegeben, was bei einer Temperatur von $52,76 \text{ }^\circ\text{C}$ einem Fehler von

$$\Delta T_{Umformer,1} = 52,76 \text{ }^\circ\text{C} * 0,001 = 0,0528 \text{ }^\circ\text{C}$$

entspricht.

Der Messumformer ist mit einem Fehler von 0,1 % angegeben, was bei einer Temperatur von $22,62 \text{ }^\circ\text{C}$ einem Fehler von

$$\Delta T_{Umformer,2} = 22,62 \text{ °C} * 0,001 = 0,0226 \text{ °C}$$

entspricht.

Da beide Fehler in der Temperaturmessung zu einem Maximalfehler (schlechtester Fall) addiert werden, ergibt sich folgende Maximalabweichung:

$$\Delta T_{ges,1} = 0,256 \text{ °C} + 0,0528 \text{ °C} = 0,3088 \text{ °C (bei } T_1 = 52,76 \text{ °C)}$$

Und

$$\Delta T_{ges,2} = 0,195 \text{ °C} + 0,0226 \text{ °C} = 0,2176 \text{ °C (bei } T_2 = 22,62 \text{ °C)}$$

Der Fehler für den Druckaufnehmer beträgt 1 %, also bei einem gemessenen Relativdruck von 40400 Pa:

$$\Delta p_1 = 141700 \text{ Pa} * 0,01 = 1417 \text{ Pa}$$

und

$$\Delta p_2 = 112800 \text{ Pa} * 0,01 = 1128 \text{ Pa}$$

Zur Volumenbestimmung wurde das Fass vollständig mit Wasser gefüllt und das Volumen mit Hilfe eines Durchlaufzählers ermittelt. Der Fehler des Durchlaufzählers ist absolut und beträgt

$$\Delta V = \pm 0,05 \text{ l.}$$

Mit der Formel, die zur Bestimmung des Gasvolumens verwendet wurde, gestaltet sich die Fehlerrechnung wie folgt:

$$\Delta \bar{V}_2 = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial p_1} \Delta \bar{p}_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial p_2} \Delta \bar{p}_2\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial V_1} \Delta \bar{V}_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial T_1} \Delta \bar{T}_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial T_2} \Delta \bar{T}_2\right)^2}$$

Um in die Formel einsetzen zu können, muss nach den jeweiligen Komponenten der Volumenberechnungsformel

$$V_2 = \frac{p_1 * V_1 * T_2}{p_2 * T_1}$$

abgeleitet werden.

{1}Die partielle Ableitung nach p_1 lautet:

$$\frac{\partial F}{\partial p_1} = V_2'(p_1) = \frac{V_1 * T_2}{p_2 * T_1}$$

Nach Einsetzen erhält man:

$$V_2'(p_1) = \frac{0,0429 \text{ m}^3 * 295,77 \text{ K}}{112800 \text{ Pa} * 325,91 \text{ K}} = 3,45 * 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{Pa}}$$

{2}Die partielle Ableitung nach p_2 lautet:

$$\frac{\partial F}{\partial p_2} = V_2'(p_2) = -\frac{p_1 * V_1 * T_2}{(p_2)^2 * T_1}$$

Nach Einsetzen erhält man:

$$V_2'(p_2) = -\frac{141700 \text{ Pa} * 0,0429 \text{ m}^3 * 295,77 \text{ K}}{(112800 \text{ Pa})^2 * 325,91 \text{ K}} = -4,34 * 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{Pa}}$$

{3}Die partielle Ableitung nach V_1 lautet:

$$\frac{\partial F}{\partial V_1} = V_2'(V_1) = \frac{p_1 * T_2}{p_2 * T_1}$$

Nach Einsetzen erhält man:

$$V_2'(V_1) = \frac{141700 \text{ Pa} * 295,77 \text{ K}}{112800 \text{ Pa} * 325,91 \text{ K}} = 1,14$$

{4}Die partielle Ableitung nach T_1 lautet:

$$\frac{\partial F}{\partial T_1} = V_2'(T_1) = -\frac{p_1 * V_1 * T_2}{p_2 * (T_1)^2}$$

Nach Einsetzen erhält man:

$$V_2'(T_1) = -\frac{141700 \text{ Pa} * 0,0429 \text{ m}^3 * 295,77 \text{ K}}{112800 \text{ Pa} * (325,91 \text{ K})^2} = -1,5 * 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{K}}$$

{5}Die partielle Ableitung nach T_2 lautet:

$$\frac{\partial F}{\partial T_2} = V_2'(T_2) = \frac{p_1 * V_1}{p_2 * T_1}$$

Nach Einsetzen erhält man:

$$V_2'(T_2) = \frac{141700 \text{ Pa} * 0,0429 \text{ m}^3}{112800 \text{ Pa} * 325,91 \text{ K}} = 1,65 * 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{K}}$$

Alle errechneten partiellen Ableitungen und die Fehler der jeweiligen Messwerte ergeben, eingesetzt in die Formel

$$\Delta \bar{V}_2 = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial p_1} \Delta \bar{p}_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial p_2} \Delta \bar{p}_2\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial V_1} \Delta \bar{V}_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial T_1} \Delta \bar{T}_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial T_2} \Delta \bar{T}_2\right)^2}$$

einen Gesamtfehler von:

$$\Delta \bar{V}_2 = \sqrt{\left(3,45 * 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{Pa}} * 1417 \text{ Pa}\right)^2 + \left(-4,34 * 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{Pa}} * 1128 \text{ Pa}\right)^2 + (1,14 * 5 * 10^{-5} \text{m}^3)^2 + \left(-1,5 * 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{K}} * 0,3088 \text{ }^\circ\text{C}\right)^2 + \left(1,65 * 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{K}} * 0,2176 \text{ }^\circ\text{C}\right)^2} = 6,967 * 10^{-4} \text{ m}^3$$

Der relative Fehler beträgt:

$$\Delta V_{2,rel} = \frac{\Delta \bar{V}_2}{\bar{V}_2} = \frac{6,967 * 10^{-4} \text{ m}^3}{0,0489 \text{ m}^3} = 0,0142 = 1,42 \%$$

Abschließend soll der entstandene Fehler im Gesamtkontext und bezüglich seiner Gültigkeit bewertet werden. Angesichts der Tatsache, dass der relative Fehler der Gasvolumenbestimmung nur 1,42 % beträgt, lässt sich die Messung als valide einstufen. Das Experiment ist bei Einhaltung aller Vorgaben reliabel, da es jederzeit reproduzierbar ist. Auch die Variierbarkeit des Experiments ist hoch, da unterschiedliche Parameter einzeln verändert und der Versuch erneut durchgeführt werden kann. Beachtet die Versuchsleitung alle Ablaufpunkte, nimmt sie selbst nicht maßgebend Einfluss auf das Ergebnis, es ist somit objektiv.

5.6 Bedeutung der Ergebnisse

Dadurch, dass der Fehler der Messung sehr klein und das Ergebnis reproduzierbar ist, kann in weiterführenden Untersuchungen auf die Ergebnisse dieser Forschungen zurückgegriffen und Vergleichswerte geschaffen werden. Die bei der Messung entstandenen Werte haben durch ihre Skalierbarkeit hohen Praxisbezug, das heißt der Maßstab ist durch das meist vollständige Abbrennen der Batteriezellen beim Thermal Runaway und der damit verbundenen Kettenreaktion beliebig auf andere Kapazitäts-Maßstäbe hochrechenbar.

Der relative Volumenwert von 2,67 l/Ah ordnet sich zwischen die Literaturwerte von Dr. Scharner, dessen Messungen 1-2 l/Ah ergeben [3] und denen von Dr. Mähliß, der das entweichende Volumen mit etwa 6 l/Ah angibt. [4]

6 Diskussion

Auch wenn der Realitätsbezug der Versuche in Frage gestellt werden kann, da im Versuch andere Bedingungen herrschen, als es sie bei Realbränden geben wird, können daraus wertvolle Schlüsse gezogen werden.

Zum einen spielt die Beurteilung der entstehenden Gasmenge für betroffene Personen und die Einsatztaktik der Feuerwehr eine entscheidende Rolle. Auch die Sauerstoffreduktion im Fass durch Anreicherung mit Argon, die in diesen Untersuchungen ein Sicherheitsaspekt zum Schutz der Bauteile war, findet sich bereits in Lagern von Lithium-Ionen-Akkumulatoren wieder. Dort soll durch die Sauerstoffreduktion bereits die Gefahr der Brandentstehung deutlich verringert sowie die Ausbreitungswahrscheinlichkeit und -geschwindigkeit deutlich gesenkt werden. Weitere Relevanz gewinnt der Versuchsaufbau dadurch, dass er mit einer vollständig von Wasser bedeckten Zelle durchgeführt wurde. Aus eigenen Erfahrungen und aktuell gängigen und geschulten Vorgehensweisen mit havarierten Großspeichern, wie sie in BEV verbaut sind, ist festzustellen, dass das Versenken in einem Wasserbad die Gefahr einer Wiederentzündung der Zelle verringern kann.

Ein Fehler, der in diesem Versuchsaufbau zum Tragen kommt, aber in der Berechnung nicht betrachtet wurde, ist der Faktor, dass die starke Erhitzung der Zelle und die folgende stark exotherme Reaktion das Wasser im Fass zu Teilen so weit erhitzen, dass Wasserdampf entsteht, der durch die

Volumenausdehnung den Druck im Fassinneren erhöhen und die Werte der tatsächlichen Venting-Gas-Volumina verfälschen kann.

7 Bezug zur Feuerwehr und Relevanz für das Einsatzgeschehen

Die Relevanz für das Einsatzgeschehen und somit Bezug zum Studiengang Rescue Engineering besteht darin, dass Einsatzkräfte der Gefahrenabwehr bei Einsätzen mit brennenden Akkumulatoren auch giftigen Dämpfen und Gasen ausgesetzt sind, die nicht allein durch die Verbrennung (an-) organischer Bestandteile produziert werden. Gase, die beim Brand von Lithium-Ionen-Akkumulatoren entstehen, sind zudem in gewissen Konzentrationen brennbar oder explosiv.

Gefahren, die bei Einsätzen, wie zum Beispiel BEV-Bränden im Freien weniger relevant sind, bedürfen bei Bränden in geschlossenen Räumen, wie es bei Heimspeichern im Keller oder Elektrofahrzeugen in Tiefgaragen oder anderen geschlossenen Garagen der Fall sein kann, besonderer Betrachtung. Um aber eine Aussage über Risiken von Venting-Gas-Explosionen treffen zu können, ist die Bestimmung des Volumens zur weiterführenden Ermittlung von Gaskonzentrationen unabdingbar.

Auch die Auswirkungen eines Durchzündens des Venting-Gases sind für alle beteiligten Personen und vor allem Einsatzkräfte nicht zu vernachlässigen und sollten beim abwehrenden Brandschutz betrachtet werden. Der Druckschlag, der wie anfangs erwähnt, in der Lage ist, Fensterscheiben zu zerstören und Dachstühle anzuheben, wird in solchen Fällen auch für Menschen schnell lebensgefährlich.

8 Fazit und Forschungsbedarf - Zukunftsaussichten

Die für die jeweilige Anwendung geforderten Speicherkapazitäten gesamt und pro Speicher werden in Zukunft weiter ansteigen. Benötigte Speicher für Elektrofahrzeuge, zur Versorgung von Industrieanwendungen oder Wohnsiedlungen, die weiterhin an Energiedichte gewinnen und werden, damit aber auch erhöhtes Gefahrenpotenzial in sich bergen, machen daher auch einen Weiterausbau notwendig. Zur Sicherheit aller tragen auch Leitfäden und Richtlinien auf Basis von Untersuchungen, ähnlich zu diesen, bei.

Wie jede Technologie, braucht auch diese ausreichend Zeit, weiter auszureifen und es liegt in den Händen vieler Forscher: innen, die klimatisch notwendige Energiewende, aber auch die Betrachtung neu entstehender Gefährdungen voranzutreiben. Auch wenn das Forschungsinteresse in diesem Sektor sehr groß ist, wird es auch hier keine „perfekte“ Zelle fernab von Risiken mit immensen Kapazitäten und hohen Energiedichten geben, aber es steht allen technisch versierten und von Wissenschaft begeisterten Menschen offen, eine Annäherung daran zu schaffen.

9 Literaturverzeichnis

1. SWR. Batteriespeicher explodiert in Wohnhaus in Althengstett . 2022.
<https://www.swr.de/swraktuell/baden-wuerttemberg/karlsruhe/explosion-batteriespeicher-althengstett-100.html> [Zugriff 23.06.2022].
2. Kunkelmann J. Forschungsbericht Nr. 192: Studie zur Brandbekämpfung von Lithium-Ionen-Batterien (Akkus) und Lithium-Metall-Batterien [pdf]. 2017 .
3. Scharner S. Quantitative Charakterisierung des Sicherheitsverhaltens von Lithium-Ionen Zellen. Berlin, 25.01.2018.
4. Mähliß J. Lithium-Ionen-Batterietechnologie. Rüsselsheim, 03.06.2016.
5. Bosshard M. Wie sind Batteriesysteme aufgebaut? . 2021. <https://www.designwerk.com/wie-sind-batteriesysteme-aufgebaut/> [Zugriff30.06.2022].
6. Einhell Germany AG. Gemacht für anspruchsvolle Arbeiten . 2022.
<https://www.einhell.de/shop/de-de/18v-4-0-ah-power-x-change.html> [Zugriff01.07.2022].
7. Panasonic. LITHIUM-ION/NNP + HRL TECHNOLOGY: NCR-18650E . <https://industry.panasonic.eu/> [Zugriff 15.07.2022].
8. Mähliß J. Trends im Lithium-Ionen-Batterie-Markt. E-world energy & water Smart Tech Forum, 11.02.2020.
9. Hongbo G. Inspection report . 2012 .
10. Boyd W, Million W. Thermisches Durchgehen von Lithium-Ionen-Batterien: Was ist daran so schlimm? . <https://lionsmart.com/thermisches-durchgehen-von-lithium-ionen-batterien-was-ist-daran-so-schlimm/> [Zugriff 28.06.2022].
11. DIN EN 62619 (VDE 0510-39): 2017-11.
12. Marné A de. Charakterisierung von Li-Ionen Batterien bezüglich elektrischer, mechanischer, chemischer und sicherheitsrelevanter Eigenschaften: DEMO-Bericht, 01.10.2010.
13. Sturk D, Rosell L, Blomqvist P, Ahlberg Tidblad A. Analysis of Li-Ion Battery Gases Vented in an Inert Atmosphere Thermal Test Chamber. batteries. 2019;5:61. doi:10.3390/batteries5030061.
14. Ji W, Jiang B, Ai F, Yang H, Ai X. Temperature-responsive microspheres-coated separator for thermal shutdown protection of lithium ion batteries. RSC Adv. 2015;5:172–6. doi:10.1039/C4RA11500G.

15. Zhang H, Eshetu GG, Judez X, Li C, Rodriguez-Martínez LM, Armand M. Elektrolytadditive für Lithiummetallanoden und wiederaufladbare Lithiummetallbatterien: Fortschritte und Perspektiven. *Angew. Chem.* 2018;130:15220–46. doi:10.1002/ange.201712702.
16. Weithalsfass HDPE 41,7 l . <https://www.schaefer-shop.de/p/weithalsfass-410-mm-hdpe?selectedItem=68047> [Zugriff22.07.2022].
17. Aqua-Bidest Reinstwasser . https://www.ksmedizintechnik.de/produkt/aqua-bidest-reinstwasser/?attribute_groesse=10+Liter+Kanister [Zugriff22.07.2022].
18. Lenntech. Elektrische Leitfähigkeit des Wassers . <https://www.lenntech.de/anwendungen/reinstwasser/leitfaehigkeitsmessung/leitfahigkeit.htm> [Zugriff22.07.2022].
19. Maloney T. Lithium Battery Thermal Runaway Vent Gas Analysis. New Jersey, 11-2016.
20. vfdb. Unfallhilfe und Bergen von Fahrzeugen mit Hochvolt-Systemen: Merkblatt 06/04. In:
21. Windisch K. Das Gay-Lussac'sche Gesetz. In: Windisch K, editor. Die Bestimmung des Molekulargewichts in theoretischer und praktischer Beziehung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg,1892. p. 197–201. doi:10.1007/978-3-642-51841-6_15.
22. KUCHLING. PHYSIK, 21.A. [Place of publication not identified]: CARL HANSER Verlag GMBH &, 2014.
23. Thurnreiter Marina. Plakat: Zellfertigung: Von der Elektrode zur Lithium-Ionen-Zelle.
24. otom® Group GmbH. Datenblatt Drucktransmitter G1/4" oder G1/2" für Über- und Unterdruck mit M12 Steckverbinder (0-10V/4-20mA) . <https://www.sensorshop24.de/drucktransmitter-g1-4-oder-g1-2-fuer-ueber-und-unterdruck-mit-m12-steckverbinder-0-10v-4-20ma> [Zugriff15.07.2022].

10 Anhangsverzeichnis

1. Abbildung 11: Poster Zellfertigung
2. Summary of FTIR absorption peaks used for quantitative analysis of emitted gas composition.
3. Tabelle 2: Ergebnisse der Berstdruckmessungen am Sicherheitsventil mit Hochdruckpumpe (600 bar)
4. Abbildung 11: Programmablauf Vakuumtrockenschrank (eigene Darstellung)
5. Abbildung 14: Mikroskopaufnahme mit sichtbaren Salzablagerungen (eigene Darstellung)
6. Abbildung 16 : Mikroskopaufnahme eines Salzkristalles (eigene Darstellung)
7. Endgültiger Versuchsaufbau von Innen (eigene Darstellung)
8. Datenblatt Panasonic-Zelle
9. Datenblatt Drucksensor
10. Prüfprotokoll Drucksensor
11. Datenblatt Messumformer
12. Datenblatt Temperaturfühler

11 Anhang

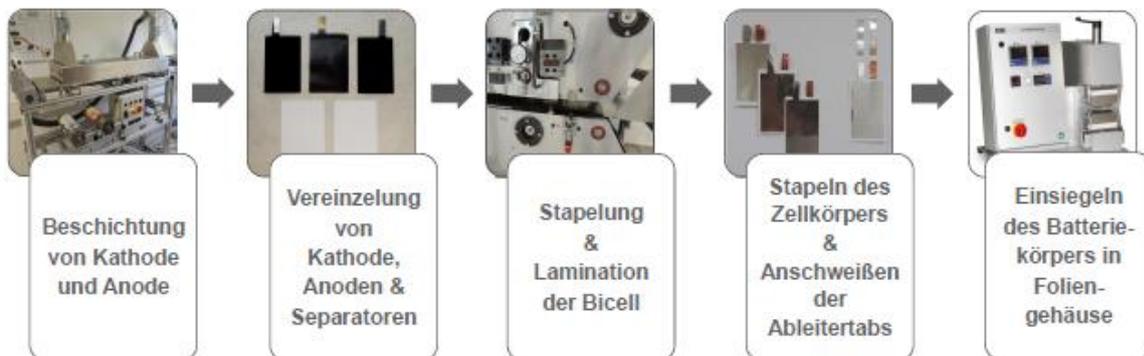
Anhang 1:



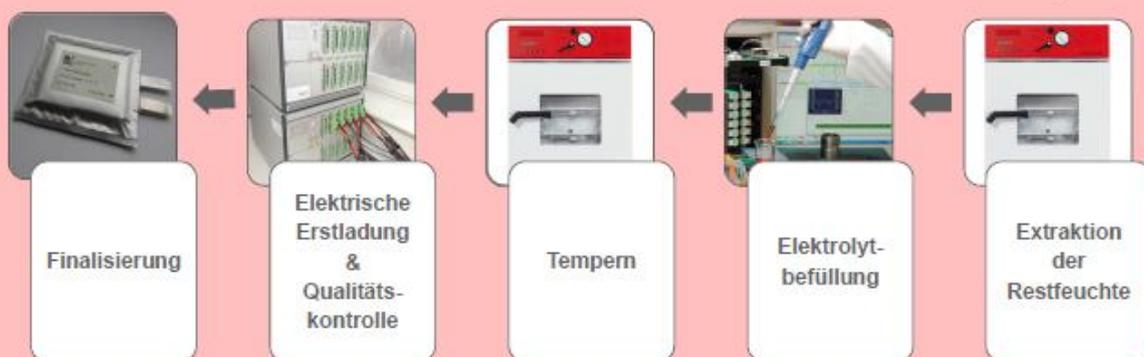
ZELLFERTIGUNG

DER HERSTELLUNGSPROZESS EINER LITHIUM-IONEN-ZELLE

FERTIGUNGSPROZESS



AB HIER TROCKENRAumbedingungen Rest H₂O-Gehalt < 30 ppm



Kontakt
Martina Thurnreiter
Technologiezentrum Energie
Wiesenweg 1
94099 Ruhstorf a. d. Rott
Tel.: +49 (0)9531 - 914044 26
Email: Martina.Thurnreiter@haw-landshut.de

Abbildung 12: Poster Zellfertigung - Fertigungsprozess [23]

Anhang 2:

Tabelle 2: summary of FTIR absorption peaks used for quantitative analysis of emitted gas. [13]

Type of Gases	Gas Species	Absorption Band (cm^{-1})	LFP	NMC/LMO
Combustion Gases	CO_2	2329	Strong peak	Strong peak
	CO	2134	Not conclusive due to interference	Not conclusive due to interference
Organic carbonates	DEC			
	DMC	1770 and 1280	Major peaks	Major peaks
	EMC			
	PC	1870 and 1100	Major peaks	Major peaks
Fluorinated hydrocarbons		1100	Major peak but cannot separate from PC	Major peak but cannot separate from PC
Acid gases	HF	4075 ^a	4000–4200 band clearly identified	4000–4200 band clearly identified
	POF_3	1416,991, and 871 ^b	Not conclusively identified	Not conclusively identified

^aWave number used for quantification. ^bWave numbers used for qualitative assessment.

Anhang 3:

Tabelle 3: Ergebnisse Berstdruckmessungen am Sicherheitsventil (Hochdruckpumpe, 600 bar) [12]

GWP	Berstdruck	Farbe Dichtung	Bemerkung
12345#	bar		
1	24	rot	Probe aus vorherigem Versuch weiterverwendet
2	23	schwarz	Probe aus vorherigem Versuch weiterverwendet
3	23	rot	Knacken bei 11 bar, kein Tropfen
4	22	schwarz	Kein Knacken, kein Tropfen
5	23	farblos	Öffnung, bleibendes Leck
6	22	farblos	Öffnung, bleibendes Leck
7	24	farblos	Öffnung, bleibendes Leck
8	23	farblos	Öffnung, bleibendes Leck
9	21	farblos	Öffnung, bleibendes Leck
10	14	farblos	Öffnung, Leck, eindeutig
11	20	farblos	Knacken bei 12 bar, danach bis 22 bar dicht
12	10	-	Vergleichbare Zelle Typ B

Anhang 4:

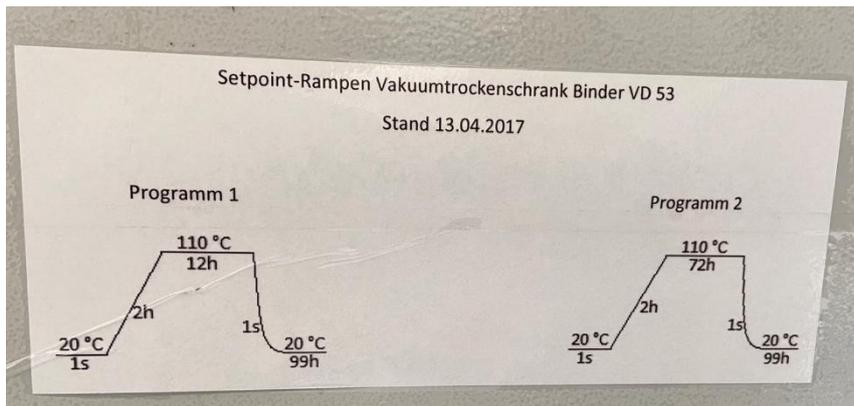


Abbildung 13: Programmablauf Vakuumtrockenschrank (eigene Darstellung)

Anhang 5:

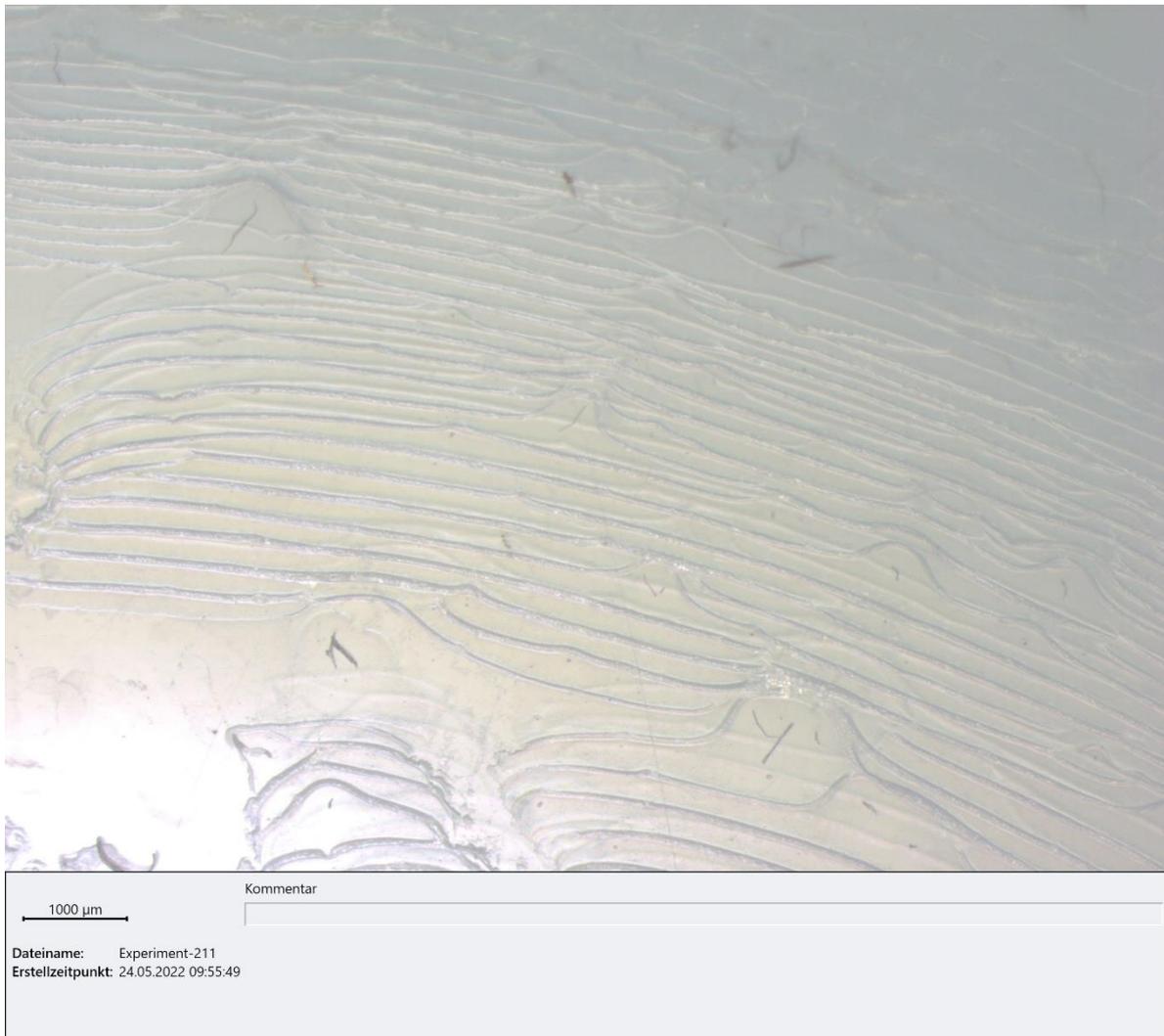


Abbildung 14: Mikroskopaufnahme mit sichtbaren Salzablagerungen (eigene Darstellung)

Anhang 6:



Abbildung 15: Mikroskopaufnahme eines Salzkristalles (eigene Darstellung)

Anhang 7:

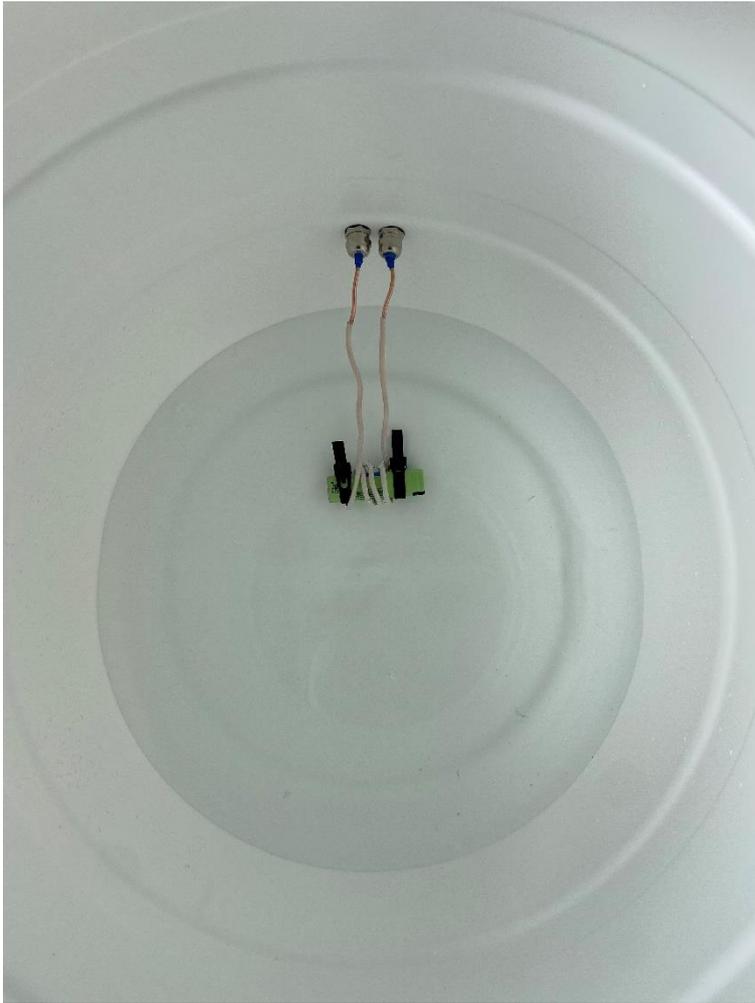


Abbildung 16: Endgültiger Versuchsaufbau innen (eigene Darstellung)

Anhang 8:



Abbildung 17: Versuchsaufbau - Fass nach Explosion von Innen (eigene Darstellung)

Datenblatt Panasonic-Zelle [7]



NCR-18650E

LITHIUM-ION / NNP + HRL TECHNOLOGY

Panasonic is one of the leading Lithium-Ion battery manufacturers in the world. A perfect combination of high energy density, safety and long life shows what is possible with this battery technology. A continuous co-development with electrical companies all over the world has led to outstandingly good results. Panasonic especially focuses on enhancing safety technologies such as PSS and HRL in order to always guarantee people's safety. On the top of this we have invented our so called NNP technology which gives us the possibility to achieve eminently high battery capacities. Excellent battery safety on one hand, and superior battery performance on the other: this is what Panasonic stands for.

LI-ION • 3D ILLUSTRATION**

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1 Positive pole | 6 Cathode |
| 2 PTC (positive temperature coefficient device) | 7 Anode |
| 3 Gasket | 8 Negative pole (cell can) |
| 4 Collector | 9 Separator |
| 5 Insulator | 10 CID (current interrupt device) |
| | 11 Exhaust gas hole |

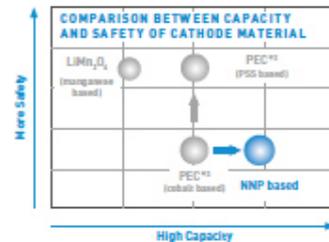


NNP TECHNOLOGY

Li-Ion battery cells have become indispensable as a power source for cordless equipment, such as laptops, that supports a ubiquitous society. As cordless devices become more sophisticated and powerful, they require more robust battery cells. Panasonic has responded to these challenges with the new battery cells, employing its unique high capacity nickel based positive electrode technology as well as its material and processing technology which prevents deformation of the alloy-based negative electrode when subjected to repeated charge and discharge. This new battery technology is called **Nickel Oxide based New Platform**.*2

Characteristics of the new Panasonic NNP Technology:

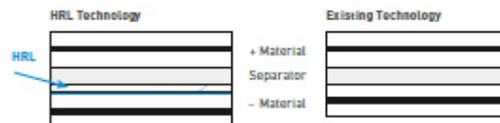
- Superior cycle life performance
- High energy density contributes to downsizing and weight reduction
- The new nickel positive electrode exceeds regarding durability in actual use and charge retention
- Excellent shelf-life due to low self-discharge performance



HRL TECHNOLOGY

As a power source for mobile and digital equipment essential for a ubiquitous networking society, demand for Lithium-Ion batteries has grown fast. As such equipment including notebook PCs, mobile phones, medical equipment and power-tools become more powerful, sophisticated and feature-laden, they require more robust and safer batteries. Increasing energy-density, however, raises the risk of overheating and igniting due to short-circuiting. Panasonic employs the HRL (Heat Resistance Layer) Technology to improve the safety of Lithium-Ion batteries significantly. This heat resistance layer consist of an insulating metal oxide on the surface of the electrodes which leads the battery not to overheat even if a short-circuit occurs.

Safety is the base for everything. Higher Energy can be established based on safety technology.



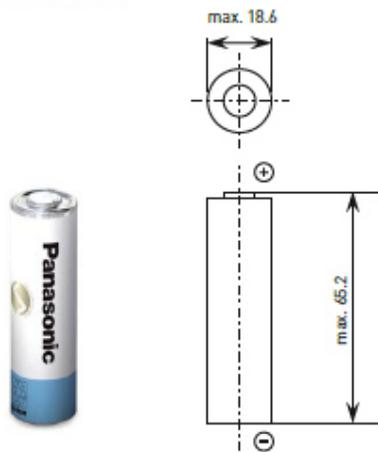
*1 This battery is not equipped with a PTC.
 *2 Please contact Panasonic to get further information about our new NNP battery series and our entire Li-Ion line-up.
 *3 PEC: Panasonic Energy Company.



NCR-18650E

LITHIUM-ION / NNP + HRL TECHNOLOGY

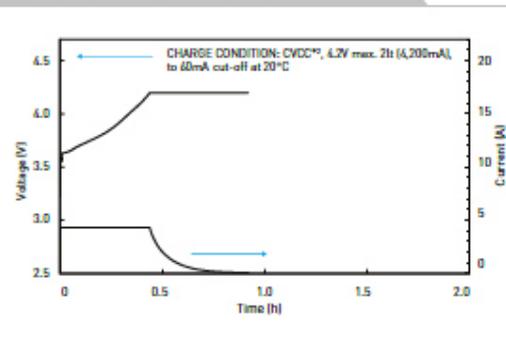
DIMENSIONS (MM)



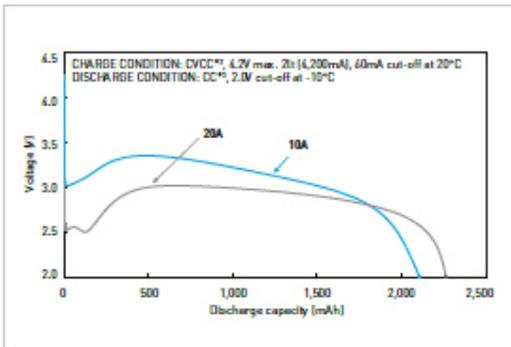
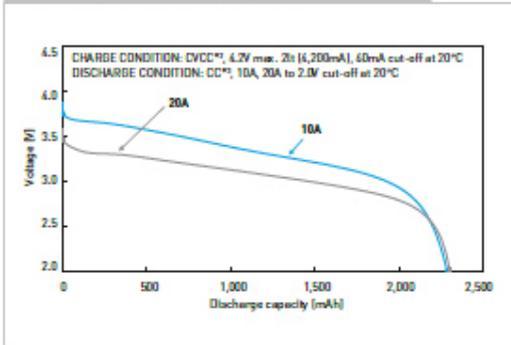
SPECIFICATIONS

Model Number	NCR-18650E
Nominal voltage (V)	3.6
Nominal capacity*1 - Minimum (mAh)	2,100
Nominal capacity*1 - Typical (mAh)	2,250
Dimensions - Diameter (mm)	max. 18.6
Dimensions - Height (mm)	max. 65.2
Approx. Weight (g)	45

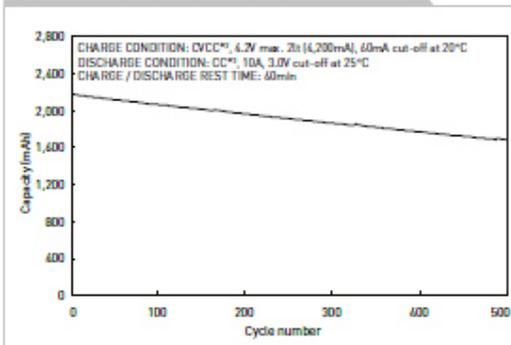
TYPICAL CHARGE CHARACTERISTICS



TYPICAL DISCHARGE CHARACTERISTICS



TYPICAL LIFE CHARACTERISTICS



*1 Charge: Constant Voltage / Constant Current, 4.2V, max. 4,200mA, 60mA cut-off; Discharge: Constant Current, 10A, 2.0V cut-off; Temperature: 20°C
 *2 CVCC: Constant Voltage / Constant Current ** CC: Constant Current

⚠ Notice to Readers

We are unable to support single cell business or accept orders from consumers. We design Lithium-Ion battery packs including a suitable safety unit device based on the technical specification of the customer. Due to the need for careful review when selecting Lithium-Ion battery solutions please contact your local Panasonic Sales Office. In order to avoid a lack of supply please check the battery availability with your Panasonic sales team before design-in.



Panasonic Industrial Devices Sales Europe | Winsbergring 15 | 22525 Hamburg | Website: <http://industrial.panasonic.com/eu>

Anhang 10:

Datenblatt Drucksensor [24]



otom® Group GmbH
Niederwiesen 7
D-78199 Brünlingen

info@sensorshop24.de
Tel. 0771 8975 080
Mo-Fr, 8 - 16 Uhr

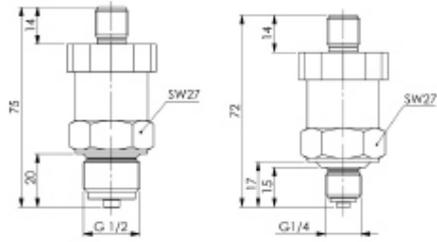


Drucktransmitter G1/4" oder G1/2" für Über- und Unterdruck mit M12 Steckverbinder (0-10V/4-20mA)

Produktbilder



Maßzeichnung Drucktransmitter G1/4" oder G1/2" für Über- und Unterdruck mit M12 Steckverbinder (0-10V/4-20mA)



Elektrischer Anschluss Drucktransmitter G1/4" oder G1/2" für Über- und Unterdruck mit M12 Steckverbinder (0-10V/4-20mA)



Beschreibung

Unser Drucktransmitter mit keramischer Messzelle eignet sich bestens zur Relativdruckmessung nicht-aggressiver Medien. Durch den Messumformer erhält man ein standardisiertes Ausgangssignal von 0-10V oder 4-20mA. Unser Drucktransmitter zeichnet sich durch seine hohe Genauigkeit, hohe Überdrucksicherheit, große Vibrationsfestigkeit und geringe Hysterese aus. Verfügbar ist er in zwei verschiedenen Prozessanschlussvarianten, G1/2" und G1/4".

Technische Details

Ausgangssignal*	0-10V oder 4-20mA
Spannungsversorgung	12-30V DC / 12-30V AC/DC ; 24V DC / 24 V AC/DC
Berstdruck	2,5x.f.s.
Prozessgewinde*	G1/2" SW27 oder G1/2" SW27 (weitere auf Anfrage)
Prozessanschluss	M12 Steckverbinder
Messbereich*	0...1,6bar, 0...2,5bar, 0...4bar, 0...6bar, 0...10bar, 0...16bar, 0...25bar, 0...40bar, 0...60bar, -1...0bar, -1...0,6bar, -1...1,5bar, -1...3bar, -1...5bar, -1...9bar, -1...15bar, 0...-1bar, 0...1bar, 0...5bar, 0...0,5bar, -1...+1bar (weitere auf Anfrage)
Linearität	<1%f.s.
Hysterese	<0,5%f.s.
Werkstoff	Gehäuse 1.4305, Sensor Al ₂ O ₃ , Dichtung Viton®
Einsatztemperatur	0°C...+85°C
Schutzart	IP65
*konfigurierbar	

Mehr Informationen

Lieferzeit	4-5 Werktage*
Produktkennzeichnung	Sensoren Made in Germany
Einsatzgebiete	Verfahrenstechnik Prozesstechnik Umwelttechnik usw.
Lieferumfang	Drucktransmitter Bedienungsanleitung Einzel verpackt

Weitere Optionen

Ausgangssignal	0-10V, 4-20mA
Druckbereich	0 ... 1,6 bar, 0 ... 2,5 bar, 0 ... 4 bar, 0 ... 6 bar, 0 ... 10 bar, 0 ... 16 bar, 0 ... 25 bar, 0 ... 40 bar, 0 ... 60 bar, -1 ... 0 bar, -1 ... 0,6 bar, -1 ... 1,5 bar, -1 ... 3 bar, -1 ... 5 bar, -1 ... 9 bar, -1 ... 15 bar, 0...1bar, 0...5bar, 0...0,5bar, -1...1bar
Prozessgewinde	G1/4", G1/2"



Anhang 11:

Prüfprotokoll Druckaufnehmer

Prüfprotokoll
test certificate

Typ Type	Drucktransmitter	DT2-U05/01
Fühler-Nr. Serial number	115005025677	
Hersteller Manufacturer	TITEC Temperaturmesstechnik GmbH	
Ausgang Output	0...10 V	
Messbereich Range	0...10 bar	
Genauigkeit Accuracy	< 1 % FS	
Datum der Prüfung Date	31.05.2022	

Die Prüfung erfolgte nach der Richtlinie DKD-R-6-1 (Ausgabe 03/2014), durch direkten Vergleich der Messwerte des Prüfgegenstandes mit denen des Bezugs- oder Gebrauchsnormales.
Testing was carried out of according to DKD-R-6-1 (Ausgabe 03/2014) by comparing the measured values of the tested item with those of the reference or working standard.

Umgebungsbedingungen:
Conditions

Temperatur:	24 ± 1,0 °C
Relative Feuchte:	40 ± 5 %
Umgebungsdruck:	1024 ± 2 hPa

Messergebnisse:
Results

Soll [bar]	Ist [bar]	Abweichung [%] FS
0,000	0,005	0,050
2,500	2,489	-0,010
5,000	4,997	-0,030
7,500	7,503	0,030
10,000	9,999	-0,010

Prüfer: J. Windisch

TITEC Temperaturmesstechnik GmbH – Niederwiesen 7 – 78198 Brauningen
Tel. 0771/158030-0 – Fax 0771/158030-21 – www.titec-gmbh.de – info@titec-gmbh.de

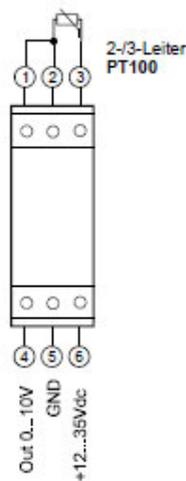
Datenblatt Temperatur-Messumformer

MU-PT100-U010 Analoger PT100 Temperatur-Messumformer

deutsch

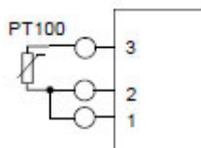
TECHNISCHE DATEN

Eingang:	PT100, 2 oder 3-Leiteranschluß
Temperatursensor:	PT100 (DIN EN 60751)
Eingangmeßbereich:	siehe Etikett : z.B. 0...200°C oder -50...+100°C
Ausgang:	0 ... 10V
Versorgungsspannung:	12 ... 35VDC, Verpolungsgeschützt
Übertragungskennlinie:	Temperaturlinear
Stromaufnahme:	max. 25mA + Laststrom
Lastwiderstand:	min. 1 kΩ
Linearitätsfehler:	max. 0,05%
Meßfehler:	max. 0,1%
Betriebstemperaturbereich:	0... 50°C
Ausgang bei Fühlerbruch:	0V oder >10,5V
Montage:	35 mm-Schiene
Anschlüsse:	Schraubklemmen mit Drahtschutz, 0,2..2,5 mm ²
Abmessungen:	75 x 15 x 53 mm (H x B x T)
Material:	Polycarbonat
Gehäuse:	EMG15
Gewicht:	ca. 40g



Die Ausgangsspannung folgt linear dem am Eingang anliegenden Temperatursignal. Zwischen dem Sensor und der Versorgungs- bzw. Ausgangsspannung darf keine galvanische Trennung bestehen.

Eingangsbeschaltung



Bei der Zweileiterschaltung geht der Widerstand der Zuleitung in das Meßergebnis ein. Deshalb sollte diese Beschaltung nur bei kurzen Leitungslängen oder geringen Genauigkeitsanforderungen gewählt werden. Zwischen die Anschlüsse 1 und 2 muß am Meßumformer eine Brücke geklemmt werden.

MERKMALE

- **Hochstabiles Sensorelement mit Präzisionsausgang**
- **Genauigkeit/Toleranz IEC 60751 Klasse A.**
- **Temperaturmessbereich von -20 bis +100 °C.**
- **Starre korrosionsbeständige Ummantelung aus Edelstahl 316 zum Schutz von Sensorelement**
- **Die PVC-Kabelisolierung ist robust und beständig gegen Abrieb, Korrosion und Chemikalien einschließlich Ölen, Säuren und Laugen**

2-adriger PT1000-Sensor von RS Pro, -20 °C min. +100 °C max., 50 mm Sondenlänge x 5 mm Sondendurchmesser

RS Best.-Nr. 896-8399



Professionelle Produkte von RS bieten Ihnen hochwertige Teile in allen Produktkategorien. Unsere Produktpalette wurde von Ingenieuren getestet und bietet eine vergleichbare Qualität wie die führenden Marken, ohne einen Premium-Preis zu zahlen.

Produktbeschreibung

Von RS PRO: ein hochwertiger und zuverlässiger Pt1000 PRT (Platin-Widerstandsthermometer) oder RTD (Resistance Temperature Detector)-Tastkopf. Dieser RTD-Tastkopf ist robust konstruiert, wobei das Sensorelement in einem starren Edelstahlgehäuse eingebettet ist. Die Leitungen verfügen über eine robuste und langlebige flexible PVC-Isolierung. Dieses Platin-Widerstandsthermometer bietet eine genaue und zuverlässige Temperaturmessung für ein breites Anwendungsspektrum.

Allgemeine

Sensortyp	PT1000
Sondenmaterial	Edelstahl
Anzahl der Drähte	2
Genauigkeit	Klasse A
Baugewerbe	Protector mit Spitze in 2-Leiter-Kabel SS304L, isoliertes PVC/PVC-Sechskantcrimpen
Toleranz	$\pm 0,15 + 0,002$. [T°c]
Anwendungen	Diese Platin-Widerstandstemperaturfühler haben eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten wie: Heizung, Klimaanlage, Stocke und Grills, Lebensmittelverarbeitung und Energie

Mechanische

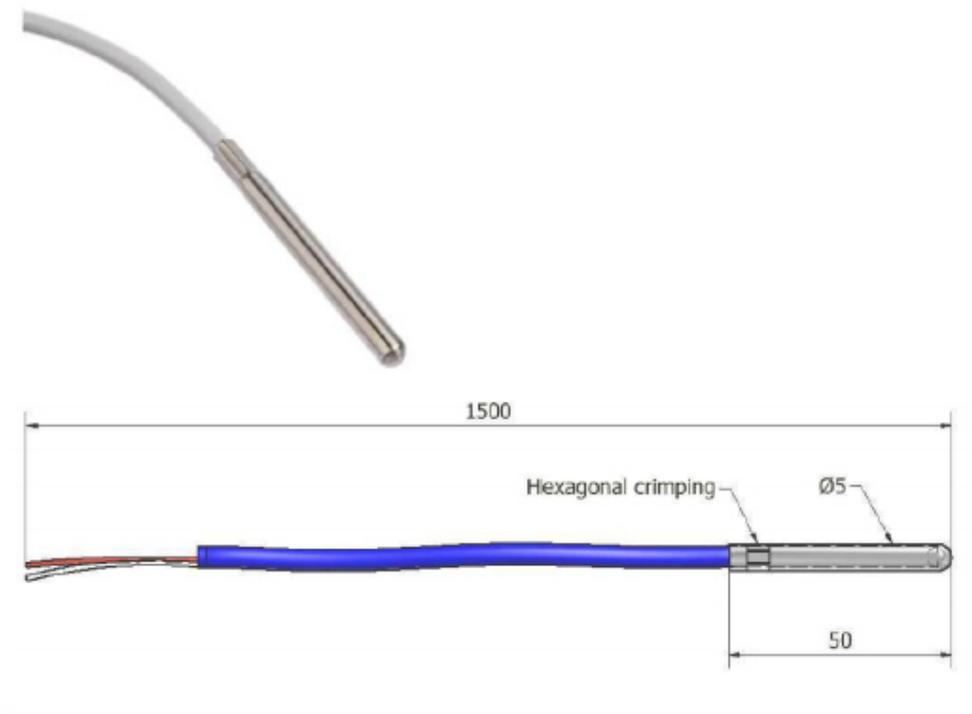
Sondenlänge	50mm
Sondendurchmesser	5mm
Schenkellänge	Gesamtlänge (Spitze + Kabel) = 1500 mm
Typ der Anschlussklemmen	Kabel
Kabellänge	1.5m
Prozessanschluss	Sonde
Ummantelung	Edelstahl

Betriebsumgebungsspezifikationen

Minimale Temperaturmessung	-20°C
Maximale Temperaturmessung	+100°C

Zulassungen

Konformität/Zertifizierung	IEC
Zertifizierung für Gefahrenbereiche	IEC 60751



RTD Ø5 x 50 . Pt1000 . 2 wires . Length 1.5m

12 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst habe. Wurde geistiges Eigentum Dritter in Form von Inhalt, Wort oder Bild, wörtlich oder dem Sinn nach verwendet, wurde dies dementsprechend gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt oder veröffentlicht.

Ruhstorf, den 22.07.2022

Moritz Müller