



Brandbekämpfung bei Lithium-Ionen-Batterien

Forschungsstelle für Brandschutztechnik am KIT - Engler-Bunte-Institut, Lehrstuhl für Verbrennungstechnik (EBI-VBT), www.ffb.kit.edu



Einsatzgebiete

■ Lithium-Ionen-Batterien (Akkumulatoren, Sekundärbatterien)

- Antriebsbatterien in elektromotorbetriebenen Fahrzeugen (HV-Systeme)
- E-Bikes
- Starterbatterien
- „schnurlose“ Elektrowerkzeuge und Gartengeräte
- Mobiltelefone, Smartphones, Kameras, Camcorder, Spielzeuge
- Sicherheitsstromversorgungen, Notfallsysteme
- Medizinische Geräte
- Solarspeicher (privater und kommerzieller Bereich)

■ Lithium-Metall-Batterien (Primärbatterien)

- netzunabhängige Versorgung von elektronischen Geräten
- in der Sicherheitstechnik z.B. bei Langzeit-Rauchwarnmeldern
- in elektronischen Energiezählern und Heizungskostenverteilern
- als Pufferbatterien für elektrische Geräte wie z.B. Kameras, Uhren, speicherprogrammierbare Steuerungen (SPS)
- in Airbags, Motorsteuerungen, Bordcomputern

Lithium-Ionen-Zellen - Zusammensetzung und toxikologische Eigenschaften (Auswahl)

■ Negative Elektrode (Anode)

■ Lithium-Interkalationsverbindung ($\text{Li}_{1,0}\text{C}_6$):

- Lithium-Ionen werden reversibel in eine feste Wirtsmatrix (Graphit) eingelagert
- Dendritische Lithiumabscheidungen möglich (=> Kurzschluss, therm. Zersetzung)
- In fester Form toxikologisch unbedenklich, als Feinstaub bedenklich

■ Lithium-Titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

- höhere Sicherheit gegenüber z.B. Überladung, Tiefentladung, mechan. Beschädigung, Kurzschluss
- geringere Energiedichte
- leicht reizend für die Atemwege

■ Kupfer als Stromableiter:

- Abscheidung von Kupfer (Dendritbildung) und Kurzschluss möglich

■ Separator

■ Polyethylen (PE), Polypropylen (PP):

- Schmelztemp: ca. 130 – 135° bzw. ca. 160 – 165°C

■ Vliesstoff Komposite-Separatoren:

- Polymervlies mit gesinterter Keramikbeschichtung, Temperaturbeständigkeit bis 700°C

Lithium-Ionen-Zellen - Zusammensetzung und toxikologische Eigenschaften (Auswahl)

■ Elektrolyt

- Organische Substanzen: brennbar, überwiegend schwach wassergefährdend (WGK 1), Dämpfe schwerer als Luft
 - Ethylencarbonat (EC, $C_3H_4O_3$)
 - Propylencarbonat (PC, $C_4H_6O_3$)
 - Dimethylcarbonat (DMC, $C_3H_6O_3$)
 - Diethylcarbonat (DEC, $C_5H_{10}O_3$)
 - Ethylmethylcarbonat (EMC, $C_4H_8O_3$)
- Leitsalz im Elektrolyt:
 - Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$)
 - überwiegende Verwendung, verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden, stark wassergefährdend
 - **Angaben in Sicherheitsdatenblättern von Elektrolyten variieren zwischen WGK 2 und WGK 3, teilweise findet sich die Angabe „kann Krebs erregen“**
 - Lithiumbis(oxalato)borat ($LiBOB$):
 - fluorfrei, etwas geringere Leitfähigkeit als $LiPF_6$, Toxizität und Wassergefährdung: keine Angabe
 - Vinylencarbonat (VC)
 - SEI filmbildendes Additiv, ätzend, giftig, wassergefährdend (WGK 2)

Lithium-Ionen-Zellen - Zusammensetzung und toxikologische Eigenschaften (Auswahl)

- Positive Elektrode (Kathode):
 - Lithiumcobaltdioxid (LiCoO_2):
 - bei hohen Temperaturen und Überlastung starke exotherme Reaktion unter Sauerstoffabgabe aufgrund der Zersetzung
 - reizend, gesundheitsgefährdend, möglicherweise krebserregend
 - Lithiumeisenphosphat (LFP, LiFePO_4):
 - thermodynamisch sehr stabil, beim Erhitzen keine Sauerstoffabgabe im Gegensatz zu Lithiumcobaltdioxid, schlechte elektrische und ionische Leitfähigkeit, ungiftig
 - Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2)$)
 - Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (LiNiCoAlO_2)
 - Ni, Co: giftig
 - Manganspinell (LiMn_2O_4):
 - keine Zersetzungsreaktionen bei höheren Spannungen und hohen Temperaturen,
 - geringe Toxizität
 - Aluminium als Stromableiter: hohe thermische Stabilität

Lithium-Metall-Batterien - Zusammensetzung und toxikologische Eigenschaften (Auswahl)

■ Negative Elektrode (Anode):

■ Lithium (Metall)

- leichtentzündlich, Lithium verbrennt zu Lithiumoxid
- Umsetzung mit Wasser zu Lithiumhydroxid (ätzend, giftig) und Wasserstoff (Knallgasbildung)
- Umsetzung mit Stickstoff zu Lithiumnitrid
 - leicht entzündlich, ätzend, exotherme Reaktion, erfolgt langsam bereits bei Zimmertemperatur
- wassergefährdend (WGK 2)

■ Separator

■ Polyethylen (PE)

- Schmelztemp: ca. 130 – 135°C

Lithium-Metall-Batterien - Zusammensetzung und toxikologische Eigenschaften (Auswahl)

■ Elektrolyt

- Organische Substanzen: brennbar, schwach wassergefährdend (WGK 1),
 - Ethylencarbonat (EC, $C_3H_4O_3$): fest
 - Propylencarbonat (PC, $C_4H_6O_3$): flüssig, Dämpfe schwerer als Luft
 - Ethylenglycoldimethylether (DME, $C_4H_{10}O_2$): leichtentzündlich, giftig,
- Thionylchlorid ($SOCl_2$)
 - Dämpfe schwerer als Luft
 - nicht brennbar, Oxidationsmittel
 - zersetzt sich in Wasser mit heftiger Reaktion
 - giftig
- Leitsalz im Elektrolyt:
 - Lithiumperchlorat ($LiClO_4$)
 - starkes Oxidationsmittel, brandfördernd (sauerstoff-abgebende Verbindung)
 - gesundheitsschädlich
 - Aluminiumchlorid ($AlCl_3$)
 - ätzend

Lithium-Metall-Batterien - Zusammensetzung und toxikologische Eigenschaften (Auswahl)

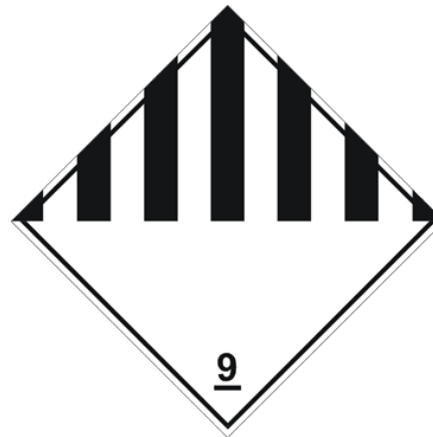
- Positive Elektrode (Kathode)
 - Mangandioxid
 - brandfördernd, oxidierender Stoff
 - gesundheitsschädlich
 - Graphit
 - brennbar

Transport von **Lithium-Ionen-Batterien** und **Lithium-Metall-Batterien**

Nach den UN Transportvorschriften für gefährliche Güter [UN – Model Regulations /2015/] (=> Orange Book) werden seit dem 1.1.2009

- **alle Lithium-Ionen-Zellen/-Batterien** und **Lithium-Metall-Batterien**
- als **Gefahrgut der Klasse 9** (Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände)

eingestuft.



- Eine Voraussetzung für die Zulassung zum Transport sind der Nachweis der Tests nach [UN - Tests and Criteria /2015/], Teil III, Abschnitt 38.3. bzw. die deutsche Übersetzung der BAM]

Fahrzeuge nach UN Vorschriften

■ UN 3166

Fahrzeuge mit Antrieb durch entzündbares Gas oder entzündbare Flüssigkeit (incl. Hybrid-Fahrzeuge mit Lithium Ionen Batterien)

■ UN 3171

Batteriebetriebene Fahrzeuge oder batteriebetriebene Geräte
z.B. auch E- Bike mit eingebautem Akku aber nicht E-Bike mit zusätzlich
in einem Karton beigefügten Akku

**fallen unter Gefahrgut der Klasse 9
unterliegen jedoch nicht den Vorschriften des
ADR für die Straße.**

Quelle:

ADR 2015: European Agreement Concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road

Volume I, Volume II, United Nations, New York and Geneva, 2014

<http://www.unece.org/trans/danger/publi/adr/adr2015/15contentse.html>

Energieinhalt von Lithium-Ionen-Batterien

■ Camcorder:	7,4V DC; 2,55 Ah	0,02 kWh (20 Wh)
■ Elektrowerkzeuge	36 V DC; 5 Ah	0,18 kWh (180 Wh)
■ E-Bikes	36 V DC; 17 Ah	0,6 kWh (600 Wh)
■ Elektrofahrzeuge:		
■ Smart Fortwo Electric Drive		17,6 kWh
■ BMW i3	360 V DC	21,6 kWh
■ Tesla	375 V DC;	60 – 85 kWh
■ Cobus 2500e	400 V DC;	150 kWh
■ E-Force One LKW	400 V DC,	240 kWh
■ Stationäre Speicher für private PV-Anlagen: max. ca. 500 V; 1 bis ca. 10 kWh		
■ Kommerzielle stationäre Batteriespeicher		
■ WEMAG AG, Schwerin: Stromnetzstabilisierung:		5 MWh
■ BYD (China): Solar- und Windenergiespeicheranlage		36 MWh

Energiedichte von Energiespeichern u. Primärenergieträgern

■ Blei-Akku:	ca. 35 Wh/kg
■ NiMH-Akku:	ca. 70 - 100 Wh/kg
■ Lithium-Ionen-Batterie:	ca. 100 – 200 Wh/kg
■ Benzin / Diesel:	ca. 12.000 Wh/kg
■ Wasserstoff:	ca. 33.300 Wh/kg

Eine Lithium-Ionen-Batterie kann im Versagensfall
das 6 – 10 fache
der elektrisch gespeicherten Energie in Form von thermischer Energie
freisetzen.

Gefährdungsbeurteilung - 1

- Die Wahrscheinlichkeit eines Versagens von lithiumhaltigen Batterien hängt stark von der Qualität der Zellen und der Sicherheitssysteme ab.
- Von batteriebetriebenen Geräten und Fahrzeugen von Herstellern, die hohe Qualitäts- und Sicherheitsansprüche gewährleisten, geht beim Betrieb und bei Ladevorgängen sicherlich nur eine sehr geringe Gefahr aus.
- Als problematisch müssen aber batteriebetriebene Geräte und Fahrzeuge angesehen werden, die über kein ausreichendes Sicherheitssystem verfügen.
- Diese sind eher in Produkten im Niedrigpreissegment oder bei nicht fachgerecht zusammengebauten Batteriesystemen zu finden.

Gefährdungsbeurteilung - 2

- Das thermische Durchgehen bei Lithium-Ionen-Batterien wird durch zu hohe Zelltemperaturen ausgelöst, die auf folgende Ursachen zurückgeführt werden können:
 - starke äußere Erwärmung (z.B. Feuer)
 - äußerer Kurzschluss
 - innerer Kurzschluss durch Zellfehler oder Crash
 - Überladung der Zelle
 - Tiefentladung der Zelle
- Die meisten Lithium-Ionen-Zellen sind nach Literaturlauswertungen nicht für Betriebs- und Lagertemperaturen über 60°C ausgelegt.
 - Nach Angaben des [VDA /2016/] kommen ebenfalls Lithium-Ionen-Batterien mit einer zulässigen Betriebstemperatur von 85°C zum Einsatz.

Gefährdungsbeurteilung - 3

- Im Falle des Versagens von Lithium-Ionen-Batterien entstehen je nach Zusammensetzung der Batterien neben der Bildung von
 - **Fluorwasserstoff** und Phosphorpentafluorid bzw. Phosphorsäure
 - weitere giftige und kanzerogene Stoffe z.B. **polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)**
- Weiterhin je nach Zusammensetzung der Batterien Freisetzung von
 - **Schwermetalle in Form von Nickel- und Cobaltoxiden**
 - Graphit
 - mögliche Gefährdung durch Entzündung, insbesondere bei großen Batterien in Räumen sowie
 - mögliche Beschädigung von Geräten durch Kurzschlüsse

Gefährdungsbeurteilung - 4

- Beim Versagen von Lithium-Ionen-Batterien freiwerdende **schwere Elektrolytdämpfe** können sich vor der Entzündung im Bodenbereich sammeln und quasi einen zündfähigen See bilden, der **zunächst nicht z.B. von optischen Rauchmeldern an der Decke detektiert** wird.
- Beim Versagen von Lithium-Ionen-Batterien sei hierdurch insbesondere auch auf die mögliche **Gefährdung von schlafenden Personen** hingewiesen.

Gefährdungsbeurteilung - 5

- Für Feuerwehreinsatz- und Rettungskräfte sind die personenschutz- und umweltrelevanten Erfordernisse von großer Bedeutung:
 - **persönliche Schutzausrüstung**
 - Gefährdung durch Brand
 - chemische Stoffe
 - elektrische Gefährdung
 - **Brandbekämpfung**
 - **Löschmittelrückhaltung**
 - z.B. Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) und Elektrolytbestandteile: teilweise stark wassergefährdend und krebserregend

Wassergefährdungsklassen

- Wassergefährdende Stoffe werden entsprechend ihrer Gefährlichkeit in eine der folgenden Wassergefährdungsklassen eingestuft:
 - WGK 3: stark wassergefährdend
 - WGK 2: wassergefährdend
 - WGK 1: schwach wassergefährdend
- Nicht wassergefährdend sind Gemische, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:
 - a) Der Gehalt an Komponenten der WGK 1 ist geringer als 3 % Massenanteil.
 - b) Der Gehalt an Komponenten der **WGK 2 und 3 ist geringer als 0,2 % Massenanteil.**
 - c) Es sind keine Komponenten der WGK 3, krebserzeugende Komponenten oder Komponenten unbekannter Identität zugesetzt.
 - d) Dem Gemisch sind keine Dispergatoren zugesetzt.

Quelle:
Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe - VwVwS), Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit sowie Umweltbundesamt, Berlin, 1999, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/wassergefaehrdende-stoffe>

Gefährdungsbeurteilung - 6

Für die Einsatzkräfte ist nicht nur das

- Versagen von lithiumhaltigen Batterien bei der Verwendung in Geräten oder Fahrzeugen mit **fest eingebauten Batterien**

von Interesse, sondern auch die Gefahr von Bränden im Zusammenhang mit

- **größeren Ansammlungen beim Transport** (Straße, Schiene, Flugzeug, Schiff),
- **Lagerung** in größeren Mengen in Gebäuden,
- **Brände** durch versagende Batterien **in Wohngebäuden, Hotels** etc.,
- In **geschlossenen Räumen** ist bei **Öffnung einer Tür** eine mögliche Gefährdung durch **Zündung von brennbaren Elektrolytdämpfen, Rauchgasdurchzündung oder Backdraft** zu berücksichtigen.

Gefährdungsbeurteilung - 7

- Gefährdungen und Versagen von Batterien aufgrund der **Überschwemmung von Kellerräumen**, z.B. bei Photovoltaik-Speichern und Elektrofahrrädern.
- **Photovoltaik-Speicher in Dachgeschossen**: Mögliche Überhitzung aufgrund höherer Temperaturen.
- Bei der **Brandbekämpfung mit Wasser** und **Überschwemmung** ist **eine mögliche Wasserstoff- bzw. Knallgasbildung** zu berücksichtigen.
- Eine weitere mögliche **Brandgefahr** ergibt sich beim **Sammeln**, bei der **Lagerung** und beim **Recycling von gebrauchten oder beschädigten Batterien**, teilweise noch im geladenen Zustand und mit nicht isolierten Anschlusspolen.

Brandbekämpfung

■ Einsatz von Wasser

Ist zur **Kühlung und Brandbekämpfung** durch die Feuerwehreinsatzkräfte unter Beachtung bestimmter Randbedingungen **geeignet**:

- Mindestabstände beim Löschen gemäß DIN VDE 0132
- Ausreichend große Wassermenge
- mögliche Bildung von Wasserstoff bzw. Knallgas
- Thermal Runaway (Thermisches Durchgehen) insbesondere von großen Batterien kann nur sehr bedingt gestoppt werden.
- Eine **direkte Kühlung eingebauter Batterien** z.B. in einem Fahrzeug ist **nicht möglich**. Dies führt ggf. zu einer Erhöhung des Wasserbedarfs.
- Der Einsatz geeigneter **Additive und Netzmittel** kann hier helfen, den Wasserbedarf zu reduzieren und den Löscherfolg zu beschleunigen.

■ Einsatz von Löschgasen:

- Nur sehr geringe Kühlwirkung
- Thermal Runaway kann nicht gestoppt werden
- Ggf. Verhinderung der Entzündung benachbarter Brandlast durch Inertisierung bzw. Sauerstoffreduktion

Entladung von Lithium-Ionen-Batterien - 1

- **Entladen der Batterie über mehrere Tage in einem Wasser-/Salzbad**
 - Verwendung von Leitungswasser
 - Ggf. Zugabe von Kochsalz (NaCl) oder Natriumsulfat (Na_2SO_4)
 - Nicht in geschlossenen Räumen ohne entsprechende Lüftungsmaßnahmen wegen möglicher Wasserstoffreaktion mit Luft (Knallgasexplosion) aufgrund von Elektrolysereaktionen.
 - H_2 : untere Expl.grenze: 4,0 Vol.-%, obere Expl.grenze: 77 Vol.-%
 - Nicht möglich bei einer im Fahrzeug eingebauten Batterie oder hermetisch dichten Modulen.

Entladung von Lithium-Ionen-Batterien - 2

■ Entladen der Batterie durch ohmschen Lastwiderstand

- Nur bei noch intakten und zugänglichen Batterien, Batteriemodulen und Anschlusssteckern möglich.
- Batteriemanagementsystem (BMS) muss Entladung erlauben.
- Dauer der Entladung über mehrere Stunden (in Abhängigkeit vom Energieinhalt der Batterie)
- Der Lastwiderstand kann sehr heiß werden.

■ Entladen der Batterie durch elektronische Lasten

- Laststrom in einem definierten Bereich elektronisch regelbar.
- Nur bei noch intakten und zugänglichen Batterien, Batteriemodulen und Anschlusssteckern möglich.
- Batteriemanagementsystem (BMS) muss Entladung erlauben.
- Dauer der Entladung ggf. über mehrere Stunden (in Abhängigkeit vom Energieinhalt der Batterie) bei gegenwärtig verfügbaren handelsüblichen elektronischen Lasten.
 - Die Geräte sind üblicherweise über Lüfter luftgekühlt.
- Bei einer zu schnellen Entladung besteht ggf. die Gefahr, dass die Batterie überhitzen kann und unsicher wird.

Prüfung der Feuerbeständigkeit von Lithium-Ionen Fahrzeugbatterien nach ECE R 100

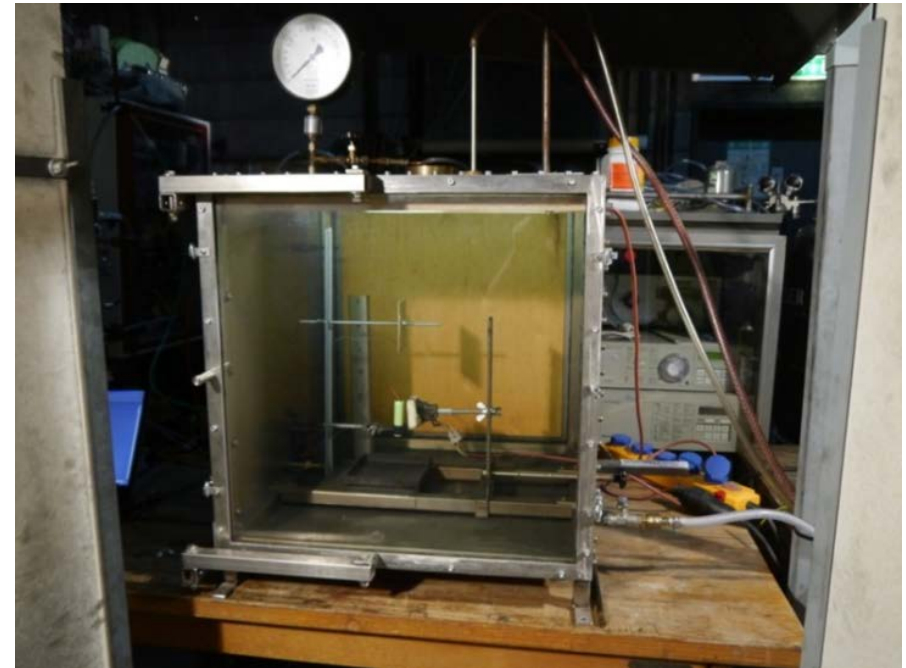


Quelle:

ECE Regulation No. 100, Uniform provisions concerning the approval of vehicles with regard to specific requirements for the electric power train, Revision 2, Annex 8E, Fire resistance, United Nations, Genf 2013, <http://www.unece.org/trans/main/wp29/wp29regs81-100.html>

Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien

Brand- und Rauchverhalten ohne und mit reduzierter Sauerstoffatmosphäre



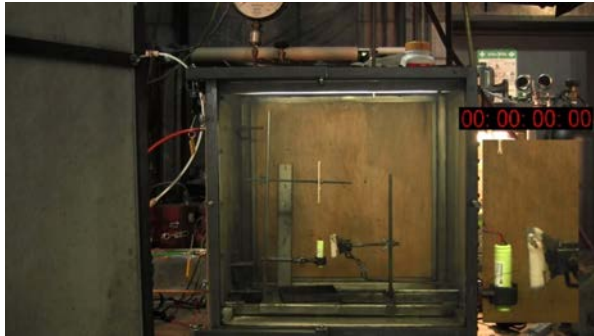
Versuchsaufbau

Versuch mit Lithium-Ionen-Batterie

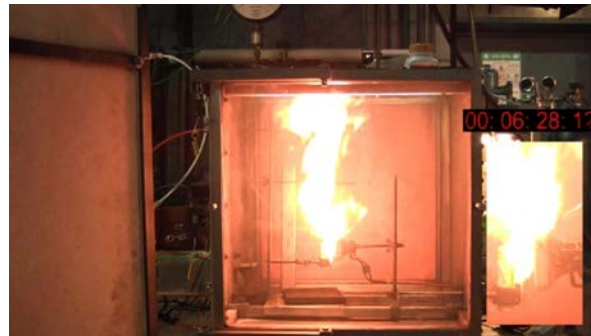
Zylindrische Zelle: Typ 18650

Versuchsbedingungen

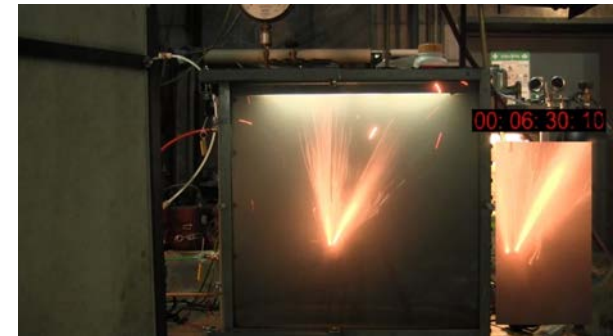
- Thermische Belastung: Aufheizung der Batterie mit Keramikstrahler (6 * 6 cm), Oberflächentemperatur: ca. 660 °C, Abstand: 1,5 cm
- Brand- und Rauchausbreitung in normaler Luftatmosphäre



Zeit: 0
Einschalten des Wärme-
strahlers



Zeit: 6 min 28 s
Thermisches Durchgehen
(Thermal Runaway) der
Lithium-Ionen-Batterie und
Entzündung eines darüber
aufgehängten Pappkartons
(=> Zündung benachbarter
Brandlast)



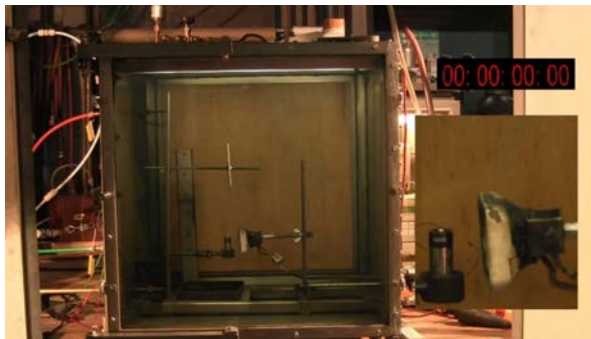
Zeit: 6 min 30 s
Thermisches Durchgehen
der Batterie –
fortgeschrittenes Stadium

Versuch mit Lithium-Metall-Batterie

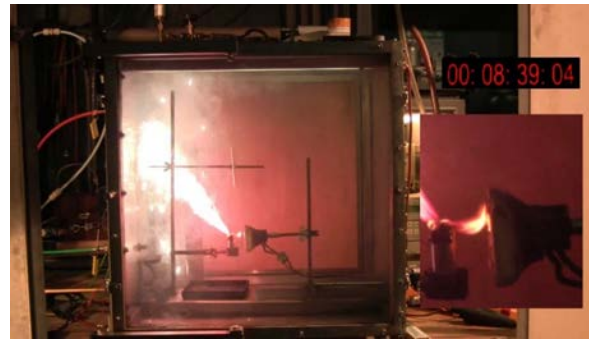
Lithium Fotobatterie CR-123A

Versuchsbedingungen

- Thermische Belastung: Aufheizung der Batterie mit Keramikstrahler (6 * 6 cm), Oberflächentemperatur: ca. 660 °C, Abstand: 1,5 cm
- Brand- und Rauchausbreitung in normaler Luftatmosphäre



Zeit: 0
Einschalten des Wärme-
strahlers



Zeit: 8 min 39 s
Thermisches Durchgehen
(Thermal Runaway) der
Lithium-Metall-Batterie



Zeit: 8 min 49 s
Entzündung eines darüber
aufgehängten Pappkartons
(=> Zündung benachbarter
Brandlast)

Forschungsbericht

Untersuchung des Brandverhaltens von Lithium-Ionen- und Lithium-Metall-Batterien in verschiedenen Anwendungen und Ableitung

einsatztaktischer Empfehlungen

- Aufbau, Eigenschaften und Einsatzgebiete
- Sicherheitstechnische u. toxikologische Betrachtungen
- Gefahrgutrechtliche Bestimmungen - Transport
- Lagerung
- Sammlung und Recycling
- Branddetektion und Brandbekämpfung
- Versuche an der FFB

im Auftrag der ständigen Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung, Karlsruhe, KIT - Forschungsstelle für Brandschutztechnik (2015)

**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!**