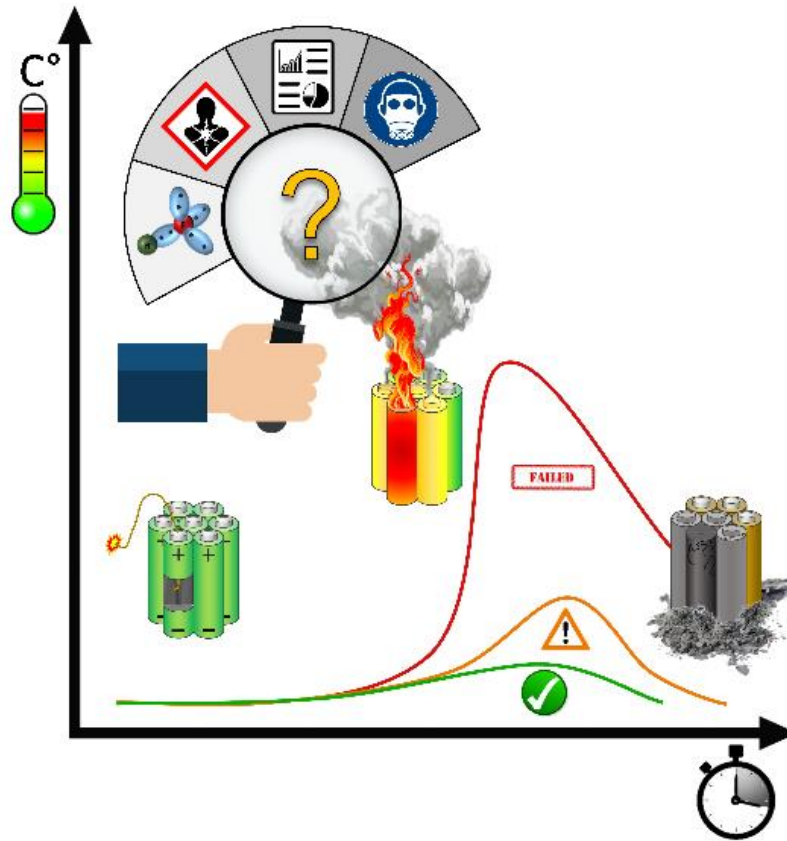


Risikobewertung von Lithium-Ionen-Batterien (RiskBatt)



Kurzfassung der Ergebnisse des Fördervorhabens

„RiskBatt“ – Risikoanalyse für lithiumionenbasierte Energiespeichersysteme im sicherheitskritischen Havariefall unter besonderer Berücksichtigung der dabei freigesetzten toxischen und explosiven Schadgase (Förderkennzeichen 03EI3010A)

Autoren Dr.-Ing. Ralf Benger, Dr.-Ing. Jens Grabow, Dr.-Ing. Nury Orazov und
 Dr.-Ing. Sabine Weineck

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Inhaltsverzeichnis

I.	Abkürzungsverzeichnis	i
1	Ausgangslage / Projektbeschreibung	1
2	Stand der Technik	2
3	Verfahren zur Risikoanalyse	5
4	Methoden und Ergebnisse.....	6
4.1	Untersuchte Zellen, Parametervariationen und Versuchskombinationen	6
4.2	Externer Kurzschluss von Pouch-Zellen.....	7
4.3	Überladung von Rundzellen	8
4.4	Überladung und thermische Rampe von Rundzellen in einem Druckbehälter.....	10
4.5	Thermische Rampe bei Rundzellen unterschiedlicher Alterung	12
4.6	Nagelpenetration von Pouch-Zellen.....	12
4.7	Nadelpenetration von Pouch-Zellen zur Nachbildung des internen Kurzschlusses.....	13
4.8	Thermische Rampentests von prismatischen Zellen mit Druckmessung.....	15
5	Entwicklung einer Methode zur nicht-invasiven Bewertung thermisch vorgeschädigter Zellen..	18
5.1	Korrelation der Zersetzungsreaktionen mit elektrochemisch messbaren Größen.....	18
5.2	Entwicklung einer Bewertungsskala.....	23
6	Risikoeinschätzung bei der Havarie von Lithium-Ionen-Batterien anhand der austretenden Gase und Stäube	24
6.1	Erwartete Stoffe bei einer Havarie einer LIB und Auswahl der Messtechnik	24
6.2	Bewertungskriterien für die austretenden Stoffe	26
6.3	Durchgeführte Gasmessungen	28
7	Zusammenfassung und Ausblick	37
8	Veröffentlichungen.....	38
8.1	Abschlussbericht „RiskBatt“-Projekt	38
8.2	Dissertationen	38
8.3	Fachzeitschriften	38
8.4	Konferenzbeiträge.....	39
9	Danksagung	39
10	Kontakt	39
11	Literaturverzeichnis	40
12	Anhang.....	44

I. Abkürzungsverzeichnis

DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
KW	Kohlenwasserstoffe
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LFP	Lithium-Eisenphosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
LTO	Lithium-Titanat
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
SOC	Ladezustand
TR	Thermal Runaway

1 Ausgangslage / Projektbeschreibung

Das vorliegende Papier fasst die wesentlichen Ergebnisse zusammen, die an der Technischen Universität (TU) Clausthal im vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz geförderten Verbundprojekt „Risikoanalyse für Lithiumionenbasierte Energiespeichersysteme im sicherheitskritischen Havariefall unter besonderer Berücksichtigung der dabei freigesetzten toxischen und explosiven Schadgase - RiskBatt“ (FKZ: 03EI3010) erzielt wurden. Es spiegelt weder die gemeinsame Auffassung des Gesamtkonsortiums in allen Details wider, noch werden an dieser Stelle alle Ergebnisse im Detail vorgestellt. Hierzu sei auf die jeweiligen Schlussberichte der Projektpartner [<https://www.tib.eu/de/researcher-entdecken/sammelschwerpunkte/deutsche-forschungsberichte>] und die angegebene Literatur verwiesen.

Projektpartner unter der Konsortialführung des Forschungszentrums Energiespeichertechnologien der TU Clausthal waren im Zeitraum von April 2020 bis September 2023 die BorgWarner Akasol GmbH, das Fraunhofer Heinrich-Hertz-Institut, Abteilung Faseroptische Sensorsysteme sowie assoziiert die Fa. Stöbich Brandschutz GmbH, die Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse (BG ETEM) und der Fachbereich Feuerwehren der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV).

Bei Lithium-Ionen-Batterien (LIB) können aufgrund verschiedener Fehlerursachen sicherheitskritische Zustände auftreten. Aus diesem Grund müssen zur Zulassung und Zertifizierung von Batteriezellen und -systemen eine Vielzahl von verschiedenen, genormten Sicherheitstests durchgeführt werden. Es ist jedoch bekannt, dass die aktuellen Testvorschriften einen Parameterspielraum für die Testdurchführung möglich machen, welcher das Testergebnis signifikant beeinflusst. Weiterhin ist es für eine realitätsnahe Bewertung des von Lithium-Ionen-Batterien ausgehenden Gefahrenpotentials essenziell, die Einflussgrößen auf den Reaktionsverlauf bei einem Batteriefehler zu erkennen und bewerten zu können. Dieses ist für Transport, Lagerung und Betrieb aber insbesondere auch bereits vorher bei der Konstruktion von Batteriesystemen aus Batteriezellen zu beachten und erhöht deren Sicherheit in allen Anwendungen.

Die vielfältigen Einflussgrößen auf das Havarieverhalten einer LIB (hier bezogen auf eine Zelle) sind bspw. (Auswahl):

- Zellchemie
- Zellgröße / Kapazität
- Zelltyp / Bauform
- Art und Ausprägung des Fehlers (Trigger)
- Alter / Gesundheitszustand
- Ladezustand
- Umgebungsbedingungen

In „RiskBatt“ wurden daher zur Risikoanalyse sowohl einzelne als auch zum Modul verschaltete Zellen gezielt bei sogenannten „Abuse-Tests“ (Abuse meint hier den Missbrauchsbetrieb, also außerhalb der Spezifikation) in einen sicherheitskritischen Zustand gebracht und die Charakteristik der Fehlerfälle mit umfangreicher Messtechnik aufgezeichnet und ausgewertet. Die Ergebnisse, insbesondere die Messdaten der Gasanalyse, wurden bewertet und sowohl zur Ableitung von konstruktiven Maßnahmen für neue, sicherere Batterieanwendungen und die Schadensrisikobewertung als auch die Erhöhung des Personenschutzes bei Batteriebränden herangezogen. Einzelne Untersuchungen haben darüber hinaus dazu beigetragen, die zellinternen Prozesse bei einem Fehler, wie dem internen Kurzschluss oder

einer unzulässigen Erwärmung, besser zu verstehen und Kriterien für den Sicherheitszustand beschädigter Zellen zu entwickeln.

2 Stand der Technik

Der sichere Betrieb von LIB ist eine große Herausforderung, da es aufgrund des relativ kleinen Betriebsfensters (Spannung und Temperatur) in der praktischen Anwendung immer wieder zu Fehlerfällen mit Batteriebränden kommt.

Die Anzahl an verwendeten Lithium-Ionen-Zellen, vermehrt auch in großen Energiespeichersystemen (E-Mobilität, Stationäre Speicher), nimmt weiter zu (siehe Abbildung 2-1), sodass aus ökologischen und ökonomischen Gründen die Sicherheit dieser Technologie weiter erhöht werden muss.

Oftmals geht der Fehlerfall von einer einzelnen Zelle aus und kann zum Thermischen Durchgehen (engl. Thermal Runaway, TR) führen, wobei eine Fehlerfortpflanzung (Thermische Propagation, TP) zum Abbrand eines gesamten Batteriesystems führen kann und aufgrund der großen freigesetzten thermischen Energiemenge und des hohen Schadens besonders gefürchtet ist.

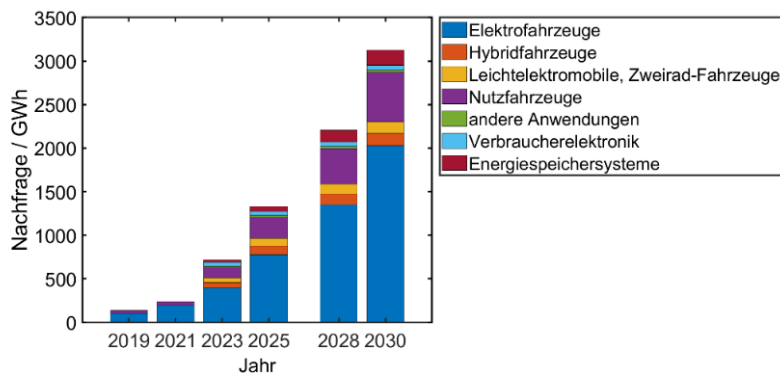


Abbildung 2-1: Prognostizierte Nachfrage nach LIBs in verschiedenen Marktsegmenten bis 2030. Daten entnommen aus [1].

Zur Bewertung der Sicherheit haben sich verschiedene Normen etabliert [2], welche spezifische Test-szenarien auf Zell-, Modul- und Systemebene vorschreiben. Im Allgemeinen kann hierbei zwischen mechanischen, elektrischen und thermischen Fehlerarten unterschieden werden, wie in Abbildung 2-2 dargestellt ist. Tabelle 2-1 zeigt eine Auswahl von Tests bzw. Normen und die darin enthaltenen Test-szenarien. Jedoch führen nicht alle Fehlerfälle zwangsläufig zum TR. Derzeit wird die Schadensschwere typischerweise nach dem sogenannten Hazard Level (HL) charakterisiert (siehe Abbildung 2-2). Für automobile Anwendungen müssen Zellen bei allen Sicherheitstests ein $HL \leq 4$ einhalten, welches eine Entzündung (HL 5) oder den Auswurf von festen Zellbestandteilen (HL 6) untersagt [3], [4]. Wie in Abbildung 2-2 ersichtlich, basiert die Auswertung der Tests maßgeblich auf der visuellen Beobachtung des Prüflings.

Die unzureichende eindeutige Definition einiger Versuchsparameter erzeugt Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit bestimmter Tests [5], [6] und bietet Spielraum zur Erfüllung der Kriterien für das Bestehen der Tests. Bezüglich der Nagelpenetration sind beispielsweise das Nagelmaterial, die Nageloberfläche oder die Einstichposition nicht näher spezifiziert [5], obwohl die Signifikanz dieser Parameter offensichtlich und nachgewiesen ist [7].

Tabelle 2-1: Übersicht über verschiedene Normen und darin enthaltene Tests (Auswahl). (x) bedeutet dabei in der jeweiligen Testart kleine Variationen. Bei „o“ widersprechen sich die angegebenen Quellen.

Testart		mechanisch								thermisch			elektrisch			
Test / Norm	Quelle	Vibration	Mech. Schock	Mech. Integrität/Crush	Eindrücken/Impact	Penetration	Falltest	Überrolltest	Höhensimulation	Projektill	Therm. Schocktest	Übertemperatur	Feuerbeständigkeit	Kurzschluss	Überladen	Tiefentladen/Umpolen
SAND 2005-3123	[8]	x	x	x		x	x				x	x	x	x	(x)	x
ECE R100	[9], [10]	x	x	x	(x)		o				x	x	x	x	x	x
ECE R136	[9]	x	x								x	x	x	x	x	x
UN T 38.3	[8], [9], [10], [11]	x	x	o	o		x		x		x	o		x	x	x
IEC62133	[8], [11], [12]	x	x	x			x		x		x	x		x	(x)	x
IEC 62281	[9], [11], [12]	x	x	o	x		o		x		x			x	x	x
IEC 62660-2	[9], [10], [12]	x	x	x							x	x		x	x	x
ISO 6469	[9]													x		
SAE J2464	[8], [9], [11]	o	x	x		x	x	x			x	x	x	x	x	x
SAE J2929	[8]	x	x	x			x				x	x	x	x	x	x
UL1642	[8], [11], [12]	x	x	x	x				x	x	x	x		x	(x)	x
UL2054	[8], [11], [12]	x	x	x	x					x	x	x		x	(x)	x
BATSO 01	[8], [11], [12]	x	x	x			x		x	x	x			x	(x)	
GB/T 31485	[10]	x		x		x	x	x			(x)			x	x	x
QCT 743	[8], [10]	x		x		x	o		o		o	x		x	x	x
GB/T 31467	[10]	x		x	(x)		x	x	x			x	x	x	x	

Des Weiteren basiert die Charakterisierung auf Basis weniger Messgrößen und der visuellen Beobachtung, welche für die Bewertung Interpretationsfreiheiten bietet [5], [13]. Wie nah das beobachtete Schadensereignis an dem Thermischen Durchgehen der Zelle ($HL > 4$) liegt, wird nicht näher quantifiziert, sodass eine aussagekräftige Sicherheitsbewertung schwierig bleibt [3], [5], [13]. Vorbeschädigte Zellen werden bisher nicht ausreichend untersucht, sodass die Auswirkungen der Vorschädigungen auf die Sicherheit nicht bekannt sind, was mit potenziellen Risiken verbunden ist. Derzeit sind keine Methoden zur Bewertung und Risikoabschätzung vorgeschädigter LIB bekannt.

Angewandte Versuchsparameter bei Sicherheitstests entsprechen nicht immer realen Fehlerfällen und sollten daher unter Berücksichtigung der Anwendung konkretisiert werden. Unabhängig von einer bestimmten Triggermethode werden folgende Parameter als kritisch identifiziert, die einen Einfluss auf den Testverlauf haben und genauer definiert werden sollten:

- Mechanische Verspannung von prismatischen und Pouch- Zellen während der Versuchsdurchführung zur Nachbildung der Bedingungen, die in einem Modul/Pack auftreten
- Vortemperierung der Zellen zur einheitlichen Definition der Anfangstemperatur

Kurzfassung RiskBatt

- Standardisierte Vorzyklisierung der Zellen (Ausbildung von Passivierungsschichten, „eingefahrener“ Zustand)
- Festlegung von Trigger-abhängigen Versuchswiederholungen zum Nachweis der Reproduzierbarkeit
- Untersuchung von gealterten Zellen: Bei Sicherheitstests mit gealterten Zellen müssen die verschiedenen Alterungsmechanismen (insbesondere das sicherheitskritische Lithium-Plating¹) berücksichtigt werden.

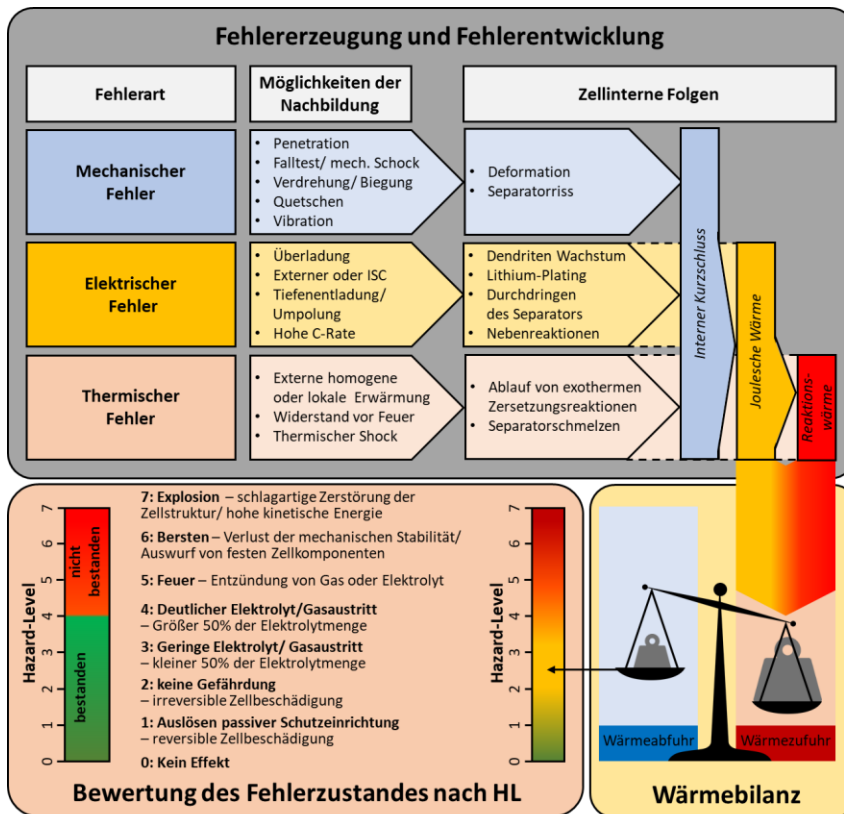


Abbildung 2-2: Entstehung und Folgen von sicherheitskritischen Fehlern, welche zu verschiedenen Schadensfällen führen. Bewertung des Schadensmaßes durch Hazard-Level (HL) nach EUCAR [3], [13], [14], [15], [16], [17].

¹ Beim sog. Plating entstehen metallische Ablagerungen auf der Elektrodenoberfläche von LIB, die als Dendriten durch die Zelle wachsen können und damit einen internen Kurzschluss erzeugen können, der mit einer hohen Wärmeentwicklung einhergeht.

3 Verfahren zur Risikoanalyse

Die Risikoanalyse von Lithium-Ionen-Batterien stand als übergeordnetes Ziel im Fokus des Projektes RiskBatt. Die aus den experimentellen Versuchen erhaltenen Ergebnisse stellten die Ausgangsparameter für die Risikoanalyse dar. Für die Risikoabschätzung müssen sowohl die Eintrittswahrscheinlichkeiten als auch die Schwere des auftretenden Fehlerfalls ermittelt werden (siehe Abbildung 3-1).

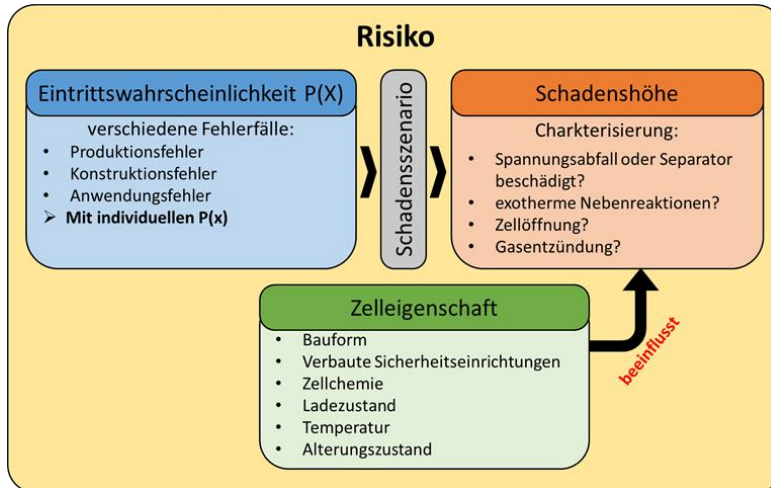


Abbildung 3-1: Zusammenhänge der Risikobetrachtung.

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Fehlerzustandes wird maßgeblich durch die Produktionsqualität der Hersteller und der konkreten Anwendung definiert. Aus diesem Grund stand das Herausstellen dieser Auftretswahrscheinlichkeiten nicht im Fokus des Projektes. Vielmehr wurde die Schadenshöhe anhand der vordefinierten Parameter ermittelt, welche von den Versuchsergebnissen abgeleitet worden sind. Außerdem wurde im Projekt das Gefährdungspotential von äußerlich unbeschädigten Zellen untersucht, bei welchen ein Abuse ohne Zellöffnung stattgefunden hat. Das konzeptionelle Schema der Vorgehensweise zur Abschätzung des Gefährdungspotentials ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

Die Risikoanalyse basiert sowohl auf dem Verhalten der Zelle im Abuse-Fall selbst als auch auf der Nachcharakterisierung der Zelle durch eine Post-Abuse-Analyse. Das Abuse-Verhalten wird maßgeblich durch das Temperatur- und Spannungsverhalten sowie das Dehnungsverhalten beschrieben. Sofern es durch Bersten zu einer unkontrollierten Zellöffnung kommt, können zusätzlich verschiedenste Gaskonzentrationen gemessen werden. Des Weiteren kann der Ausgasungsprozess mit eventueller Entzündung der Gase separat charakterisiert werden. Hierfür kann im Allgemeinen eine Einstufung nach den sogenannten Hazard-Levels erfolgen, welche beispielsweise durch die Druckbedingungen, die in der Versuchskammer gemessen werden, ergänzt werden. Bleibt die Zelle in einem äußerlich unbeschädigten Zustand, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Nachcharakterisierung.

Für diese Zellen, welche ein Abuse ohne äußere Beschädigung überstehen, wurde eine umfangreiche Nachcharakterisierung durch eine Post-Abuse-Analyse des elektrischen Verhaltens (z. B. Kapazitätsmessung, Impedanzspektroskopie, Magnetfeldmessung) durchgeführt. In bestimmten Fällen (z. B. bei erwarteter lokaler Separator-Schädigung oder Lithium-Plating) war auch eine Zellöffnung zur Bestimmung des zellinternen Schädigungszustandes sinnvoll. Ziel war es, charakteristische Kennzahlen aus den Messgrößen abzuleiten, welche schließlich als Grundlage zur Risikobewertung dienen.

Es wurden folgende Hauptziele verfolgt:

- Untersuchung der Sicherheitsrisiken bei der Weiterverwendung dieser Zellen

- Bewertung der inneren Beschädigung und Ableiten von Kriterien zur Online-Identifizierung von Post-Failure-Zuständen (als Folge von Betriebsfehlern)

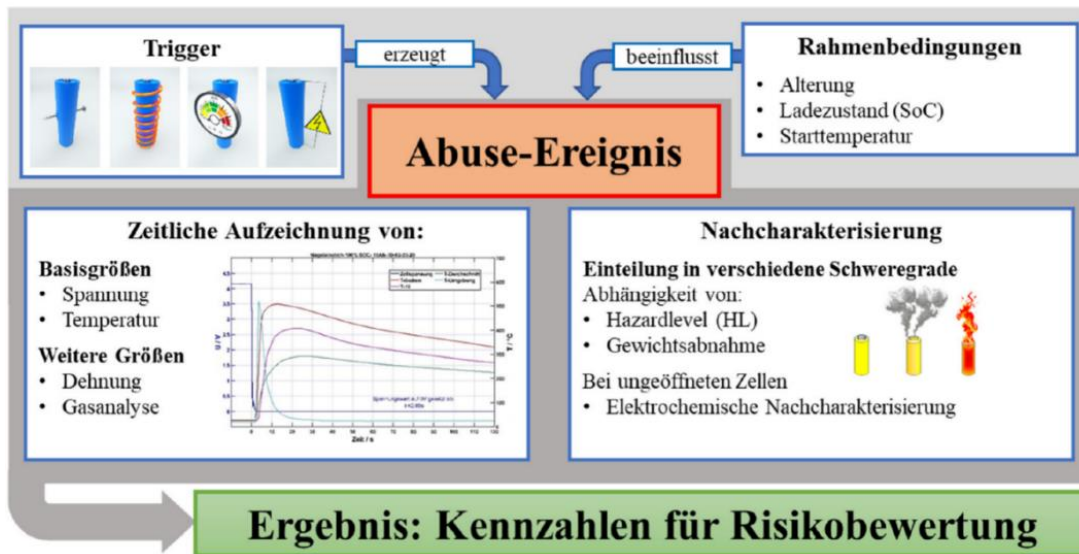


Abbildung 3-2: Schema zur Definition verschiedener Kennzahlen aus dem Abuse-Ereignis als Grundlage für die Risikobewertung.

4 Methoden und Ergebnisse

4.1 Untersuchte Zellen, Parametervariationen und Versuchskombinationen

Um die Auswirkungen der verschiedenen Einflussgrößen auf das Abuse-Verhalten der LIB möglichst umfänglich zu untersuchen, sind im Rahmen des Projekts etwa 250 Einzelversuche durchgeführt worden. Bei Interesse an einzelnen Ergebnissen sei auf den vollständigen Bericht (<https://www.tib.eu/de/>) verwiesen oder zur Kontaktaufnahme mit den Autoren aufgerufen. Folgende Testvariationen wurden betrachtet:

Tabelle 4-1: Übersicht der Variationen in den Missbrauchsversuchen.

Fehler/Trigger	Zellvariationen	Zellchemien	Ausführung	Parametervariationen
Externer Kurzschluss	Zylindrisch (18650, 21700)	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC111, 622, 811)	High Energy	Ladezustand
Überladung	Prismatisch (10-37Ah)	Lithium-Mangan-Oxid (LMO)	High Power	Temperatur
Übertemperatur/ Thermische Rampe	Pouch (5, 10, 53Ah)	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA)		Stromrate
Nagelpenetration (Nachbildung interner Kurzschluss)	Rundzellenmodule	Lithium-Eisen-Phosphat (LFP)		Atmosphäre
Nagelpenetration (Nachbildung lokaler interner Kurzschluss)	Pouch-Zellmodule	Lithium-Cobalt-Oxid (LCO)		Gesundheitszustand
		Lithiumtitanat (LTO)		Verspannung

Um den Versuchsumfang auf einen überschaubaren Bereich zu begrenzen, sind spezifische Parametervariationen und Versuchskombinationen ausgewählt worden.

Tabelle 4-2: Übersicht der ausgewählten spezifischen Parametervariationen und Versuchskombinationen.

Versuch	Abschnitt	Parametervariation und Untersuchungshintergrund
Externer Kurzschluss von Pouch-Zellen	4.2	Verspannung und Temperierung
Überladung von Rundzellen	4.3	Chemie, Kapazität, Ausführung
Überladung und thermische Rampe bei Rundzellen im Druckbehälter	4.4	Trigger, Chemie, Atmosphäre
Thermische Rampe bei Rundzellen unterschiedlicher Alterung	4.5	Chemie und Alterung
Nagelpenetration Pouch-Zellen	4.6	Ladezustand
Nadelpenetration Pouch-Zellen	4.7	Ladezustands und Bewertung des internen Kurzschlusses
Thermische Rampe bei prismatischen Zellen	4.8	Ladezustands und Bewertung der Druckentwicklung

4.2 Externer Kurzschluss von Pouch-Zellen



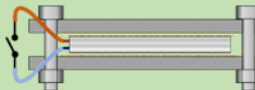
Ein externer Kurzschluss der Zelle liegt vor, wenn zwischen den beiden Zellpolen ein hinreichend niederohmiger Widerstand R_{ESC}^2 besteht ($R_{ESC} \ll R_{Last}$). Somit ist ein externer Kurzschluss einer Entladung der Zelle mit einem extrem hohen Strom gleichzusetzen. Der externe Kurzschluss ist Bestandteil vieler Normen [2] und kann z. B. aufgrund von Isolationsfehlern, leitenden Fremdteilen oder Feuchtigkeit in der Umgebung der Zelle entstehen [13], [18], [19], [20]. Der externe Kurzschluss einer Zelle führt üblicherweise nicht zu einem TR und ist im Projekt untersucht worden, um den Einfluss der Verspannung von Pouch-Zellen auf das elektrische und thermische Kurzschlussverhalten zu bestimmen. Es wurden drei Varianten verglichen: 1. Zelle ohne Verspannung und ohne Isolationsmaterial, 2. Zelle verspannt, aber ohne Isolationsmaterial und 3. Zelle verspannt und isoliert.

Bei der Versuchsdurchführung mit einer 53 Ah Pouch-Zelle zeigten sich zum Teil erhebliche Unterschiede, wobei der maximale Kurzschlussstrom kaum beeinflusst worden ist (siehe Tabelle 4-3). So hatte die verspannte und isolierte Zelle zwar wie erwartet die höchste maximale Temperatur, die mit dem Kurzschluss entnommene Energie und auch der Massenverlust waren jedoch geringer als bei der verspannten, aber nicht isolierten Zelle. Als Grund hierfür kann vermutlich der lokale Porenverschluss des Separators³ im ersten Fall herangezogen werden, der den weiteren Stromfluss (Ionenfluss) in der Zelle unterbindet.

² ESC steht für External Short Circuit

³ bei sogenannten Shutdown Separatoren aus PP/PE/PP schmilzt die innere PE-Schicht ab ca. 135°C, die äußeren Schichten aus PP bleiben aber thermisch stabil und verhindern so den internen Kurzschluss. Das geschmolzene PE verstopft nun die Poren und behindert den Ionenfluss in der Zelle (und damit auch den externen Kurzschlussstrom).

Tabelle 4-3: Auswirkungen der Verspannung und Isolation von Pouch-Zellen auf einen externen Kurzschluss [21], [22], [23].

	1) Verspannt: ✗ Therm. Isolation: ✗	2) Verspannt: ✓ Therm. Isolation: ✗	3) Verspannt: ✓ Therm. Isolation: ✓
			
Max. Strom in A ($R_{ESC} = 1 \text{ m}\Omega$)	1590	1660	1656
Max. Temperatur T-Ober in °C	110	125	141
Entnommene Energie in Wh	43	90	72
Massenverlust in %	6	7	6
Anmerkung	<ul style="list-style-type: none"> • Aufblähen • Geringste Erwärmung 	<ul style="list-style-type: none"> • Langsamere Temperaturanstieg • Höchste entnommene Energiemenge 	<ul style="list-style-type: none"> • Höchste max. Temperatur

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass die Art der Verspannung einen deutlichen Einfluss auf das externe Kurzschlussverhalten der Zelle hat. Die Konfiguration, bei welcher die Zelle verspannt und isoliert vorliegt, kann aufgrund der höchsten Temperatur an der Oberfläche als „Worst-Case-Szenario“ betrachtet werden. Hinzu kommt, dass die Zelltemperatur durch die thermische Isolation weniger anfällig auf Temperaturschwankungen der Umgebung reagiert. Des Weiteren ermöglicht die thermische Isolation in der Funktion als Füllstoff die Positionierung von weiteren Temperatursensoren auf der Zelloberfläche. Aus diesen genannten Gründen wurde die Konfiguration „verspannt und isoliert“, soweit möglich, als Standardkonfiguration für die weiteren Untersuchungen definiert. Darüber hinaus bildet diese Konfiguration auch die reale Situation in einem verspannten Batteriespeicher am besten nach.

4.3 Überladung von Rundzellen

Es wurden neun unterschiedliche Rundzellen des Typs 18650 in freier Atmosphäre (Messhaube) mit einer Stromrate von 1 C (entspricht einer einstündigen Entladung; z. B. 1,6 A bei einer 1,6 Ah Zelle ($\pm 1 \text{ C}$) und einer Temperatur von 25 °C überladen. Wenn der Strom nicht zum TR geführt hat, ist die Rate auf 2 C erhöht worden (3,2 A bei einer 1,6 Ah Zelle). Aufgrund der zusätzlich zugeführten elektrischen Energie gilt die Überladung als einer der kritischsten Trigger-Methoden.

Überladung - das steckt dahinter:

Während der Ladung diffundieren Lithium-Ionen stets von der Kathode zur Anode. Mit der fortlaufenden Delithierung wird die Struktur der Kathode zunehmend instabiler [24]. Außerdem steigt die thermodynamische Barriere für die Deinterkalation von Lithium stark an, was zu einer starken Zunahme des Innenwiderstands beziehungsweise einem hohen Spannungsanstieg führt [25]. Anschließend kommt es zum Zusammenbruch der Kathodenstruktur, welche durch eine Wärmeentwicklung und Sauerstofffreisetzung begleitet wird [26]. Freigesetzter Sauerstoff beschleunigt die Zersetzung des Elektrolyten. Durch die Zersetzung entstandene Gasmengen bringen die Zelle zum Öffnen [19]. An der Oberfläche der Anode scheiden sich während der Überladung Lithium-Ionen aufgrund von übermäßigem Ionentransfer ab (Plating, siehe Fußnote auf S. 4), wodurch die thermische Stabilität der Zelle ebenfalls sinkt [27]. Die stetig steigende Temperatur der Zelle und sinkende Stabilität der Aktivmaterialien initiieren schließlich ein thermisches Durchgehen [27], [28], [29].

Zur Bewertung des Risikopotentials der Zellen bei der Überladung sind verschiedene Kriterien ermittelt worden (siehe Tabelle 4-4). Diese sind die maximale Spannung, der maximale Ladezustand, der maximale Ladezustand, bei dem die Zelle 60 °C erreicht, die Temperatur, ab der der Temperaturgradient > 1 K/s wird (Start des TR, T_{Onset}), die maximale Temperatur, der Überladestrom, der Massenverlust und ob es zu einer Flammenbildung gekommen ist.

Infobox 1

Tabelle 4-4: Kriterien zur Beurteilung des Zellverhaltens bei der Überladung.

Zellchemie	LCO 2,6 Ah	NMC- HP 2,2 Ah	NMC- HE 3,5 Ah	NCA-HE 3,4 Ah	LFP 1,6 Ah	LFP-HP 1,1 Ah	NMC 2,9 Ah	LMO 2,7 Ah	LTO 1,3 Ah
U_{max} in V	5,5	6,9	5,6	6,7	80,0	46,9	9,8	7,8	10,9
SOC _{max} in %	192	360	131	141	176	294	437	216	166
SOC ($T > 60\text{ °C}$) in %	184	207	128	138	159	287	146	196	166
T_{Onset} in °C	73	69	60	65	47	149	58	71	42
T_{max} in °C	554	1158	1300	937	179	152	815	474	192
Stromrate in C	1	2	1	1	1	2	2	1	1
Massenverlust Δm in %	63	61	55	58	8	7	49	63	7
Flamme	ja	ja	ja	ja	nein	nein	ja	ja	nein

Um neben den reinen Zahlenwerten eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen, sind für folgende Abbildung die Werte auf den schlechtesten Wert normiert worden. Dabei bedeutet ein umso höherer Wert eine „verträglichere“ Reaktion. Demnach sind die LFP- und die LTO-Zelle am gutmütigsten im Falle einer Überladung.

So zeigt sich, dass die HE-Zellen (engl. High Energy) im Vergleich zu den anderen Zellen bei einem relativ niedrigen Ladezustand thermisch durchgehen. Bei den HP-Zellen (engl. High Power) stellte sich bei einem Ladestrom von 1 C ein stationärer Zustand ein, sodass der Strom verdoppelt werden musste, um den TR auszulösen. Die HE-Zellen gehen aufgrund des höheren Innenwiderstands thermisch früher durch als die HP-Zellen.

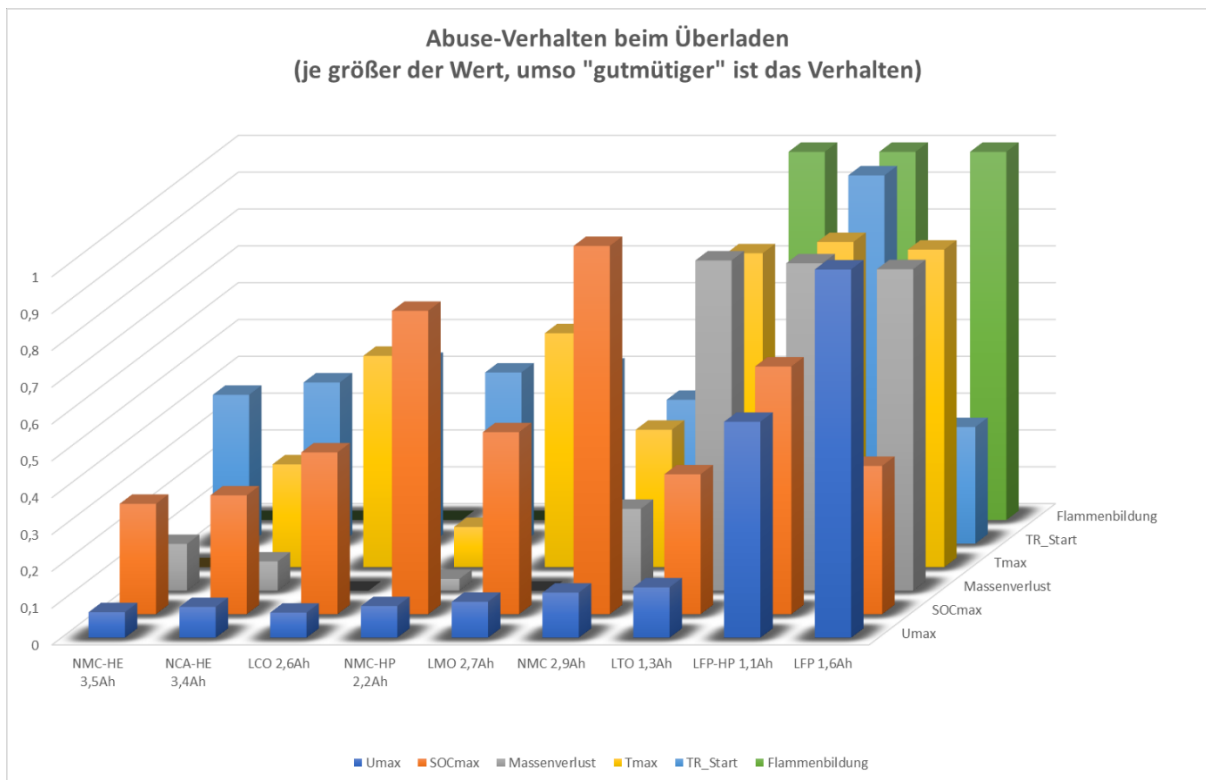


Abbildung 4-1: Abuse-Verhalten von unterschiedlichen getesteten Zellen während der Überladung. Auswertung nach Maximalwerten von Spannung, Ladezustand, Massenverlust, Zelltemperatur, Starttemperatur des TR und ob es eine Flammenbildung gab oder nicht. Der Maximalwert signalisiert das Optimum und wird zu „1“ gesetzt.

Daraus kann folgender Verbesserungsvorschlag zur Harmonisierung der bestehenden Normen abgeleitet werden: Festlegung des Ladestroms nicht in Bezug auf die Kapazität (bestimmte C-Rate), sondern in Bezug auf eine konstante Verlustleistung der Zelle, die in direktem Zusammenhang mit dem Innenwiderstand der Zelle steht. Dabei ist es wichtig, dass die Wärmeabfuhrbedingungen unter anderem durch eine konstante Umgebungstemperatur möglichst konstant gehalten werden. Ein weiterer Parameter, der die Wärmeabfuhr beeinflusst, ist die Bauform, sodass die konstante Verlustleistung in Abhängigkeit von der Bauform definiert werden muss. Der Ladestrom kann aus dieser Leistung und dem spezifischen Innenwiderstand der Zellart berechnet werden. Laut Datenblatt beträgt der Innenwiderstand der 3,5 Ah HE-Zelle und der 2,2 Ah HE-Zelle 35 mΩ. Daher sollte der Ladestrom bei dem Überladeversuch für beide Zellen gleich sein, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten:

$$I = \sqrt{\frac{P}{R}} \quad 4.1$$

4.4 Überladung und thermische Rampe von Rundzellen in einem Druckbehälter

Weitere Versuche sind zur Untersuchung des Einflusses des Triggers und der Atmosphäre in einem Druckbehälter durchgeführt worden. Hierbei wurden drei unterschiedliche Zellchemien für jede Bedingung jeweils dreimal getestet. Neben der Überladung wurde die thermische Rampe (Erhöhung der Temperatur um 5 °C/min bis zum thermischen Durchgehen) als Trigger untersucht.

Tabelle 4-5: Charakteristische Punkte und messtechnische Größen für Testreihe 2 und 3 bei der Überladung und dem thermischen Test von jeweils drei Zellen.

Atmosphäre	Luftatmosphäre (im Druckbehälter)					
	Überladen			Thermische Rampe		
	LFP	LTO	NMC	LFP	LTO	NMC
Char. Größen						
t_{TR} in s	568	1274	525	2533	2694	2600
T_{TR} in °C	-	66,6	77	-	-	182
T_{max} in °C	-	211	352	-	-	340
T_{FI} in °C	61,8	494	1276	72	249	1298
SOC _{max} in %	131,6	171	129	100	100	100
U_{max} in V	25	10,2	12,6	3,3	2,6	4,1
Δm in %	8	29	51,6	15,2	24	56
p_{max} in bar	0,06	4,7	6,38	0,1	0,52	6,5
Atmosphäre	Stickstoffatmosphäre (im Druckbehälter)					
	Überladen			Thermischer Test		
	LFP	LTO	NMC	LFP	LTO	NMC
Char. Größen						
t_{TR} in s	593	1170	531	2565	2740	2570
T_{TR} in °C	-	91	71	-	193	182
T_{max} in °C	-	260	411	-	215	234
T_{FI} in °C	101,3	52	856	75	74	1350
SOC _{max} in %	133	165	130	100	100	100
U_{max} in V	58,7	13,1	17,5	3,3	2,6	4,1
Δm in %	7,1	24,6	47,6	14,8	19,5	60,4
p_{max} in bar	0,16	0,52	5	0,2	0,52	3,4

Es zeigt sich, dass die Stabilität und damit die Sicherheit der Zellen in folgender Reihenfolge abnimmt: LFP>LTO>NMC und dass die maximale Zelltemperatur T_{max} , die maximale Abgastemperatur T_{FI} sowie der maximale Behälterdruck bei luftgefülltem Behälter höher sind als bei stickstoffgefülltem Behälter. Insbesondere der maximale Druck unterscheidet sich deutlich. Bei dem Überladeversuch der LTO-Zellen ist der Unterschied am höchsten. Daraus lässt sich ableiten, dass der Sauerstoffgehalt einerseits zu einer besseren Verbrennung und höheren Temperaturen und andererseits zur möglichen Bildung explosionsfähiger Gasgemische führen kann. Im Umkehrschluss lässt sich ableiten, dass eine sauerstoffreduzierte Atmosphäre die Havariegefahr drastisch reduziert.

4.5 Thermische Rampe bei Rundzellen unterschiedlicher Alterung

Um den Einfluss der Alterung auf die Stabilität der Zellen zu untersuchen, wurden die Zellen zunächst zyklisch gealtert und danach mit der thermischen Rampe getestet. Die Belastung der Zellen entsprach den maximal zulässigen Lade- und Entladeströmen nach den Angaben des Herstellers, die im jeweiligen Datenblatt ersichtlich sind. Zeitbedingt wurde die maximale Zyklenzahl auf 400 begrenzt. Wenn die Kapazität schon deutlich früher abgenommen hat, wurden nur 300 Zyklen durchgeführt.

Tabelle 4-6: Charakteristische Punkte und messtechnische Größen für die Versuchsreihe „Variation der Zellchemie und des Alterungszustands“.

Zellchemie	SOH in %	T_{TR} in °C	T_{max} in °C	T_{VENT} in °C	T_{FI} in °C	Δm in %
LCO	75	196	345	146	795	26
	100	201	330	155	836	35
LMO	65	197	304	161	550	50
	100	195	295	173	667	47
NCA	83	201	313	143	990	47
	100	199	313	140	1125	50
NMC	84	198	245	-	1006	49
	100	194	245	173	1353	49
NMC HE	88	199	265	145	1331	54
	100	194	242	153	1568	60
NMC HP	85	275	286	144	-	24
	100	236	303	156	950	28
LTO	96	197	206	167	-	40
	100	193	202	-	-	21
LFP	93	-	-	158	-	12
	100	-	-	167	-	13

Beim Vergleich der Kenngrößen kann festgestellt werden, dass die gealterten Zellen im Allgemeinen an thermischer Stabilität gewonnen haben. NMC HP zeigte die beste Entwicklung, gefolgt von NCA, LMO, NMC und LCO. LFP und NMC HE Zellen zeigten nur eine geringe Verbesserung und die thermische Stabilität der LTO-Zelle hat abgenommen, wobei es jedoch bei LTO-Zellen in allen Fällen nicht zum Brand gekommen ist. Die Verbesserung der thermischen Stabilität durch zyklische Alterung kann durch den Kapazitätsverlust erklärt werden, der die gespeicherte Energie reduziert. Außerdem wächst während der Alterung die Passivierungsschicht auf den Elektrodenoberflächen, wodurch die thermische Stabilität der Zellen ebenfalls verbessert wird.

Achtung! Dieses Verhalten ist nicht auf alle gealterten Zellen übertragbar! Insbesondere Zellen, bei denen die Gefahr für ein mögliches Plating besteht, können deutlich instabiler werden [30], [31] und eine heftigere Reaktion beim TR aufzeigen [32], [33], [34].

Infobox 2

4.6 Nagelpenetration von Pouch-Zellen

Die Nagelpenetration ist Bestandteil vieler derzeitiger Normen zur Nachbildung eines internen Kurzschlusses [2], [13], [35]. Die Eignung als praxisnahes Fehlerszenario ist jedoch umstritten [5], [36]. Insbesondere die schlechte Reproduzierbarkeit ist ein wesentlicher Kritikpunkt [13], [37]. Zur Bewertung der Nagelpenetration sind einige Versuche mit eigenem Prüfaufbau in Anlehnung an bestehende

Normen durchgeführt worden, wobei der genaue Versuchsaufbau nicht definiert ist. Die Versuche sind für eine 10 Ah Pouch-Zelle bei zwei verschiedenen Ladezuständen durchgeführt worden: 100 % Ladezustand entsprechend der Norm [2] sowie 70 % SOC, um einen Beschädigungszustand hervorgerufen, welcher nach der Literatur nicht mehr zwangsweise zum TR der Zelle führt [38], [39]. Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit ist dieser Grenzzustand besonders interessant, weshalb die Tests mehrfach wiederholt wurden. Alle durchgeführten Tests haben zu einem TR geführt, wobei es insbesondere bei der vollgeladenen Zelle zu einer explosionsartigen Entzündung der Rauchgase und einem Verlust der mechanischen Integrität kam (HL 7).

Tabelle 4-7: Charakteristischen Merkmale der Nagelpenetration mit 3 mm Edelstahl Nagel (10 Ah Pouch-Zelle) bei den Ladezuständen 100 % und 70 %.

Kenngröße	100% Ladezustand (n=2)	70% Ladezustand (n=4)
T_{\max} in °C	623 (± 70)	444 (± 20)
Δm in %	60 (± 1)	46 (± 4)
Hazard Level	7	6
mech. Beschädigung	<ul style="list-style-type: none"> großflächige Zellöffnung an oberer, rechter und linker Stirnseite (2/2) 	<ul style="list-style-type: none"> Zellöffnung nahe der Zellpole (4/4) geringfügige Öffnung an rechter Seite (2/4)

Die Reproduzierbarkeit der erzielten Ergebnisse scheint deutlich höher zu sein als die in bisheriger Literatur dargestellten Versuche zur Nagepenetration [40]. Eine akribische Versuchsvorbereitung (inkl. Vorkonditionierung), kombiniert mit temperierten und verspannten Zellen [41], [42], wird als positiver Einfluss auf eine verbesserte Reproduzierbarkeit festgehalten. Die Ergebnisse bestätigen auch, dass die nach Norm durchgeführte Nagelpenetration aufgrund der schnellen Kurzschlussentwicklung (< 1 s) nicht zur Nachbildung der meisten realen Kurzschlüsse geeignet ist. Durch die Nagelpenetration in dieser Form können keine Messdaten erzeugt werden, welche sich zur Verifizierung von Detektionsmethoden eignen. Weiterhin können neuartige Schutzkonzepte, welche als Ansatz die Kritikalität eines internen Kurzschlusses (engl. Internal Short Circuit, ISC) minimieren, nur begrenzt auf eine praxisnahe Eignung bewertet werden. Der Nageltest in dieser Form entspricht einem Worst-Case-Szenario und eignet sich eher zur Nachbildung einer externen Penetration durch Fremdgegenstände. Inwieweit eine solche Penetration in der Praxis relevant ist, muss jedoch je nach spezifischer Anwendung diskutiert werden.

4.7 Nadelpenetration von Pouch-Zellen zur Nachbildung des internen Kurzschlusses

Der interne Kurzschluss gilt als einer der häufigsten und kritischsten Fehler, die zu einem TR führen können. Kritisch ist v. a., dass eine rechtzeitige Detektion mithilfe von Sensorik, die nach derzeitigem Stand verfügbar ist, kaum oder nicht möglich scheint. Um die Auswirkungen und die zeitliche Entwicklung eines ISC besser beurteilen zu können, sind sowohl Versuche mit verschiedenen Penetrationstiefen bei unterschiedlichen Ladezuständen durchgeführt worden als auch Versuche, bei denen die Nadel nur so weit eingestochen wurde, dass erst das wiederholte Aufladen der Zellen zu einem (verzögerten) Kurzschluss geführt hat. Dieses entspricht der realitätsnahen Kurzschlussnachbildung, bei der die Volumenänderungen beim Laden und Entladen oder mit der Alterung der Zellen erst mit der Zeit zu einem kritischen Kurzschluss führen. Als mögliche Ursache können fertigungsbedingte Fremdpartikel [23], [43] oder Lithium-Plating [44] genannt werden. Der durch eine Aufladung initiierte Kurzschluss führte zu lokalen Temperaturen an der Oberfläche bis 170 °C, hat aber nicht zu einem TR geführt und wird daher hier nicht weiter dargestellt. Es sei auf [23] verwiesen.

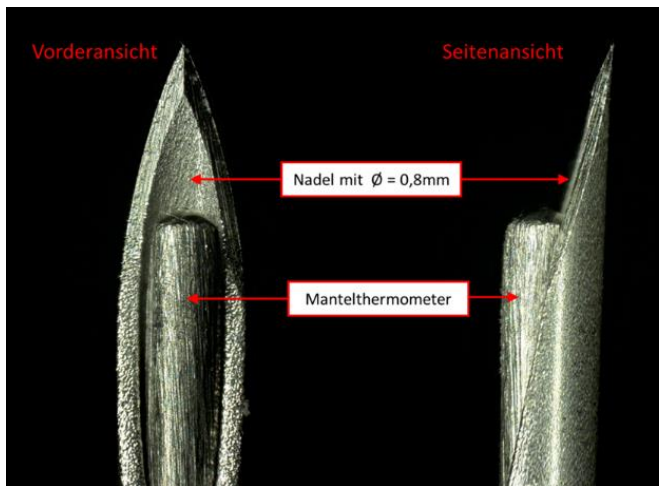


Abbildung 4-2: Verwendete medizinische Kanüle zur Erzeugung der Mikrokurzschlüsse in Pouch-Zellen. Mikroskopaufnahme (mit 200-facher Vergrößerung) mit integriertem Mantelthermometer zur lokalen Temperaturmessung.

Bei dem direkt durch die Penetration der Nadel erzeugten Kurzschluss besteht die Möglichkeit, die Penetration unmittelbar nach dem Auftreten des 1. ISC stoppen zu können (Penetrationstiefe 0 μm). Sofern es nach der Initiierung zu einer weiteren dynamischen Kurzschlussentwicklung kommt, ist zu erwarten, dass ableitbare allgemeingültige Zusammenhänge in Erscheinung treten. Trotz der zu erwartenden Streuungen in den Ergebnissen können relevante Parameter gezielt variiert werden, woraus sich neue wissenschaftliche Erkenntnisse ergeben. Die sechsmalige Wiederholung identischen Testbedingungen ermöglicht hierbei eine statistische Auswertung und eine fundierte Bewertung. Konkret wird der Ladezustand und die Penetrationstiefe der Nadel, welche zu einem veränderten Kurzschlusswiderstand führen, nach dem 1. ISC gezielt variiert (0, -25 und -100 μm).

Im Gegensatz zur Nagelpenetration führt der lokale Kurzschluss, erzeugt durch Nadeleinstich, nicht zwingend zum TR. Zur Beurteilung der Schwere der Beschädigung werden zusätzliche Parameter herangezogen. Die gemittelten Werte sind in der folgenden Tabelle (Tabelle 4-8) aufgeführt. Der Kurzschlussstyp bezieht sich auf Abbildung 4-4. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Ergebnisse bei einem Ladezustand von 100 % dargestellt.

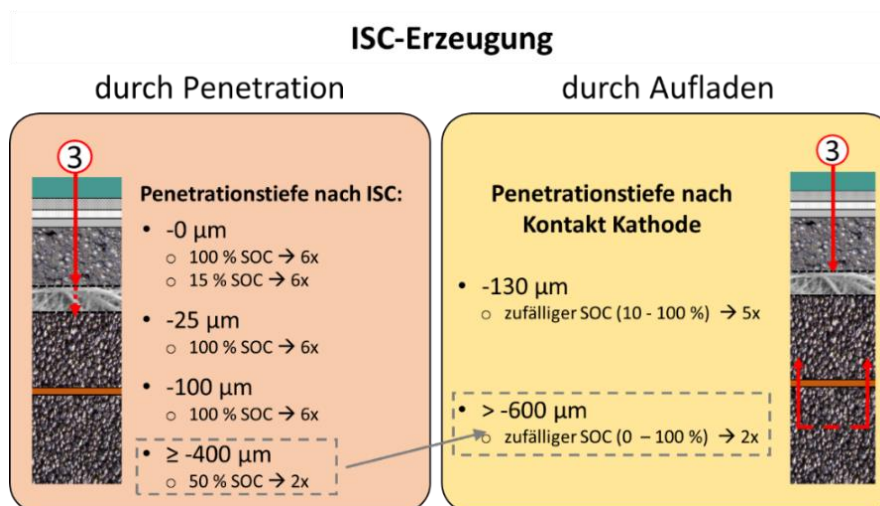
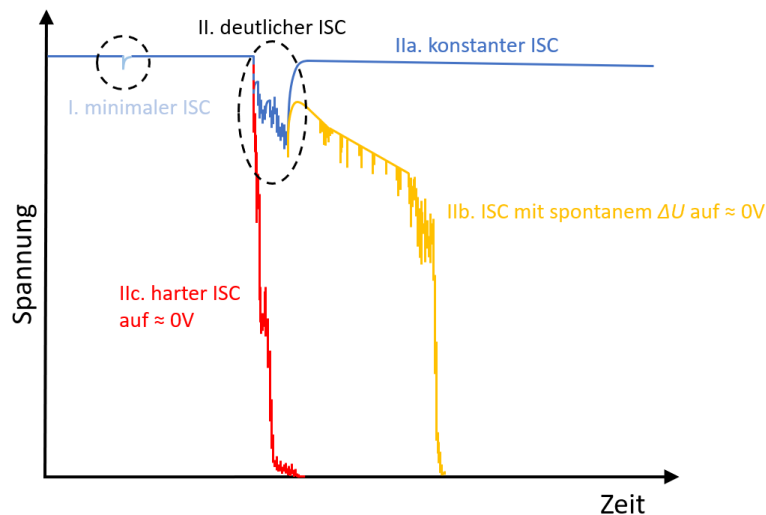


Abbildung 4-3: Übersicht über die betrachteten ISC-Versuche, die nach dem Prinzip der ISC-Erzeugung eingeteilt werden.

Typ I: Minimaler ISC. Der Stromfluss wird unterbrochen, bevor exotherme Nebenreaktionen initiiert werden. Spannungsabsenkung und Temperaturanstieg fallen gering aus, und die Spannung relaxiert schnell auf den Ausgangswert zurück. Es bleibt ein geschädigter Bereich zurück, von dem möglicherweise weitere ISC ausgehen können [45].

Tritt hingegen ein größerer lokaler Wärmeeintrag auf, entwickelt sich ein stärkerer Haupt-ISC (**Typ II**) [46] mit einem stärkeren Spannungsabfall (z. B. $\Delta U > 0,1$ V nach [47]) und einem deutlichen

Temperaturanstieg ($\Delta T > 10 \text{ }^\circ\text{C}$). Die weitere Versagensentwicklung dieses ISC-Typs II lässt sich weiter in drei Untertypen (a, b und c) unterteilen, wie in Abbildung 4-4 dargestellt. Bei **Typ IIa** folgt auf die dynamische Kurzschlussentwicklung die Unterbrechung des ISC-Stroms, was zu einer Relaxation der Zellspannung und einem Absinken der lokalen Temperaturen führt. Aufgrund der Schädigung innerhalb der Zelle ist die Selbstentladung gering, aber ziemlich konstant. Im Gegensatz dazu entwickelt sich beim **Typ IIb** ein kontinuierlicher dynamischer ISC, der durch Perioden mit stärkeren und schwächeren Spannungsabfällen gekennzeichnet ist. Schließlich kommt es zum TR der Zelle, und die Spannung fällt spontan auf 0 V ab. Eine heftigere Zellreaktion und ein abrupter Spannungsabfall auf 0 V ist als **Typ IIc** gekennzeichnet.



Insbesondere die Kombination von exothermen Nebenreaktionen [48], die lokale Verdampfung des Elektrolyten [49] und das Schmelzen des Separators [20], [50] führen zu einem individuellen und schwer vorhersehbaren ISC-Verhalten vom Typ II. Darüber hinaus ist bekannt, dass der Ladezustand einen wesentlichen Einfluss auf den Versagensverlauf hat [50], [51], [52].

Abbildung 4-4: Beispielhafte Spannungsverläufe verschiedener typischer ISC-Charakteristika [23], [47].

Tabelle 4-8: Auswertung von jeweils sechs Nadelpenetrationsversuchen mit unterschiedlicher Eindringtiefe nach dem ersten Kurzschluss.

Eindringtiefe [µm]	0		25		100	
Merkmal						
ISC-Typ (Häufigkeit)	IIa (6/6)		IIa (5/6) / IIb (1/6)		IIa (2/6) / IIb (4/6)	
TR-Häufigkeit	0		1/6		4/6	
	MW	Median	MW	Median	MW	Median
$R_{ISC,min}$ in mΩ	320	310	230	260	70	10
$I_{ISC,max}$ in A	16	13	62	16	211	275
$P_{ISC,max}$ in W	65	54	200	65	622	841
t bis zum stärksten ISC in s	216	263	246	160	550	504
T_{max} an der Oberfläche in $^\circ\text{C}$	140	116	204	146	436	548
Masseverlust in %	0,6	0	9,2	0,1	36	52

4.8 Thermische Rampentests von prismatischen Zellen mit Druckmessung

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität durch elektrochemische Charakterisierung mit dem Ziel, eine Bewertungsmethode zu entwickeln, ist es zunächst notwendig, die Temperaturgrenzen der Prozesse zu bestimmen, welche vor dem Bersten der Zelle auftreten. Im Folgenden werden mit Hilfe der Druckmessung die ersten Zersetzungsprozesse während eines thermischen Rampentests charakterisiert.

Die SOC-Abhängigkeiten der zu detektierenden Prozesse sind unterschiedlich. Die Zersetzung der vorhandenen SEI-Schicht (engl. Solid-Electrolyte-Interface) und das Schmelzen des Separators sind SOC-unabhängig, während die Regeneration der SEI-Schicht ladezustandsabhängig ist. Deswegen wurde in dieser Versuchsreihe der Ladezustand der Zellen variiert, um diese drei Prozesse trennen zu können. Die Tests wurden bei den Ladezuständen 20 %, 50 % und 80 % durchgeführt.

Da das Ziel der Versuchsreihe die thermische Charakterisierung der relevanten Prozesse mit Hilfe der Druckmessung ist, wird nach dem Öffnen der Zelle (durch die Berstöffnung) kein weiterer Erkenntnisgewinn erwartet. Deswegen werden die Zellen beim Erreichen eines kritischen Innendrucks bzw. einer kritischen Temperatur zur Nachcharakterisierung abgekühlt.

Die folgenden Abbildungen zeigen den Druckverlauf für die drei Ladezustände 20 %, 50 % und 80 % über die Temperatur bis zu einer als kritisch definierten Temperatur von 148 °C, die Druckänderung sowie den Gleichstrom-Innenwiderstand über der Temperatur und schließlich die logarithmische Druckänderung über dem Kehrwert der Temperatur. Letzteres kann als eine Form der Arrhenius-Darstellung interpretiert werden:

$$\ln\left(\frac{k}{A}\right) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}, \text{ wobei } \frac{k}{A} \sim \frac{dp}{dt} \quad 4.2$$

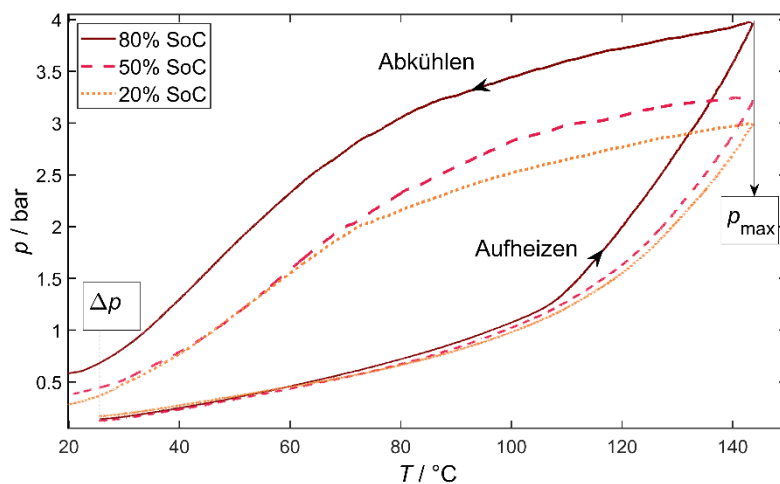


Abbildung 4-5: Innendruck der Zelle während des thermischen Rampentests mit anschließender Abkühlung für die Ladezustände 20 %, 50 % und 80 %. Bei der Ausgangstemperatur von 25 °C (gestrichelte Linie) kann nach dem Kühlen der irreversible Druckanstieg Δp bestimmt werden.

In Abbildung 4-5 sind die Druckverläufe dieser drei Zellen während des thermischen Rampentests mit anschließender Abkühlung in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bis zu einer Temperatur von ca. 107 °C verlaufen die Kurven nahezu identisch. Ab 107 °C weichen sie mit steigender Temperatur immer stärker voneinander ab. Offensichtlich beginnt bei dieser Temperatur die ladezustandsabhängige SEI-Regeneration.

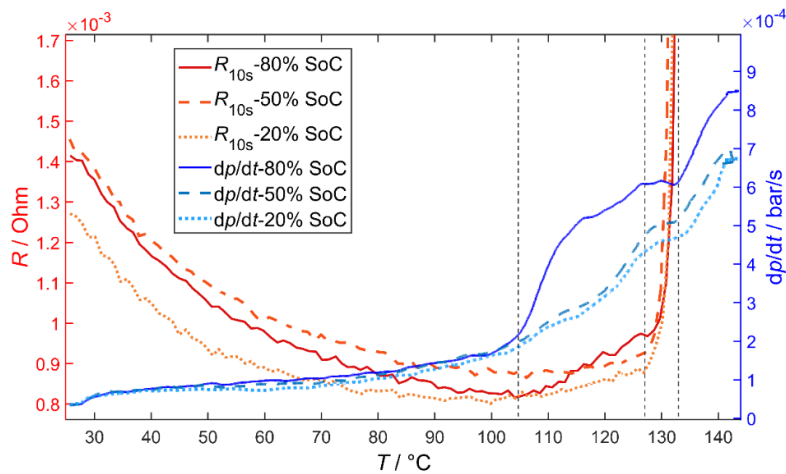


Abbildung 4-6: Der Innenwiderstand sowie die Zeitableitung des Innendruckes dp/dt in Abhängigkeit von der Zelltemperatur für die Ladezustände 20 %, 50 % und 80 %. Im Verlauf der zeitlichen Druckänderung sind Bereiche mit unterschiedlicher Steigung zu erkennen, welche mit vertikalen gestrichelten Linien getrennt sind.

Die obige Abbildung zeigt neben der Druckänderung den Gleichstromwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur. Im ersten Bereich bis ca. 104 °C ist die zeitliche Druckänderung dp/dt für alle Ladezustände nahezu gleich und steigt mit zunehmender Temperatur langsam an. Die Innenwiderstände weisen aufgrund der unterschiedlichen Ladezustände und der Streuung einen kleinen Offset zwischen den Zellen auf und nehmen im ersten Bereich mit steigender Temperatur nahezu gleichmäßig ab, da die Leitfähigkeit zunimmt [53], [54].

Im zweiten Bereich von ca. 104 °C bis 127 °C ist eine stärkere Gasbildung zu sehen, wobei die Steigung des Innendruckes deutlich zunimmt. Dieser Anstieg ist bei 80 % SOC deutlich stärker als bei 50 % und 20 %. Aufgrund der SOC-abhängigen Unterschiede in der Gasbildung kann in diesem Bereich auf die Reaktion der SEI-Regeneration geschlossen werden. Beim Innenwiderstand wird in diesem Bereich für alle drei Zellen ein relativ geringer Anstieg beobachtet, welcher mit der Gasbildung erklärt werden kann. Da die Gasbildung bei 80 % SOC deutlich stärker ist, zeigt diese Zelle im zweiten Bereich eine größere Steigung des Innenwiderstands.

Ab ca. 127 °C bis 133 °C folgt eine Abflachung des zeitlichen Druckverlaufs für alle getesteten Zellen. Dieser SOC-unabhängige Prozess ist auf das Schmelzen des PE-Anteils des Separators zurückzuführen. Das endotherme Schmelzen kühlt die Zelle intern ab und führt so zu einer Verzögerung des Druckaufbaus. Durch das Schmelzen des PEs werden die Poren des Separators verschlossen und die Ionenleitung behindert. Dadurch steigt der Innenwiderstand aller drei Zellen sprunghaft an. Bei höheren Temperaturen ist eine elektrische Belastung der Zelle bzw. die Messung des Innenwiderstands wegen der Über- und Unterschreitung der Spannungsgrenzen nicht mehr möglich. Im letzten Bereich über 135 °C zeigt die zeitliche Druckänderung dp/dt für alle drei Zellen eine Kurve mit nahezu konstanter Steigung, die einen SOC-abhängigen Offset aufweist.

Zur Bestimmung der Starttemperatur der SEI-Zersetzung ist in Abbildung 4-7 eine andere Darstellung gewählt worden, die einem Arrhenius⁴-Plot entspricht. Die Steigungsänderungen der Kurven, welche mit senkrechten gestrichelten Linien getrennt sind, können als neu einsetzende Reaktionen interpretiert werden. Da in den Bereichen zwischen den gestrichelten Linien eine bestimmte Zersetzungsreaktion dominiert, stellt sich dort ein linearer Verlauf ein. So lässt sich durch die Abbildung auch der Beginn der SEI-Zersetzung bestimmen. Die Zersetzung ist ladezustandsunabhängig und liegt im Bereich von ca. 82 °C bis 104 °C.

⁴ graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit einer Größe, in der der Logarithmus der Größe über dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen wird

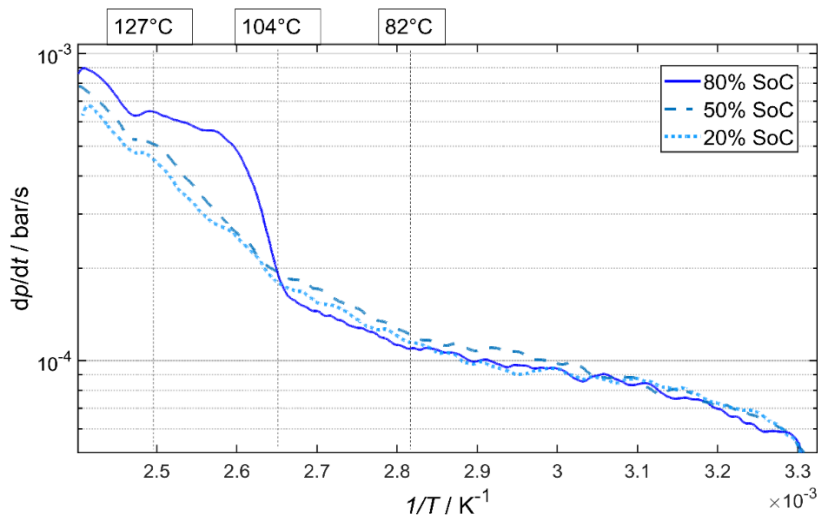


Abbildung 4-7: Arrhenius-Plot der durchgeführten thermischen Rampentests für drei Ladezustände unter der Annahme einer linearen Korrelation zwischen Geschwindigkeitskonstante k und der zeitlichen Druckänderung dp/dt . Die durch gestrichelte Linien getrennten Steigungsänderungen der Kurven sind als neu einsetzende Reaktionen zu interpretieren.

Ab ca. 104 °C ändert sich die Steigung der Kurven. Für einen SOC von 80 % stellt sich jedoch bis zum Schmelzpunkt des Separators (bis ca. 127 °C) kein linearer Verlauf ein. Dies liegt vermutlich daran, dass der transiente Übergang zum stationären Verlauf aufgrund der stärkeren inneren Erwärmung und Druckänderung länger dauert. Nach vollständigem Aufschmelzen des PE (ab ca. 133 °C) ergibt sich für alle drei Zellen eine lineare Kurve mit gleicher Steigung, wobei der Versatz zwischen den einzelnen Kurven die unterschiedlichen Konzentrationen der Reaktanden widerspiegelt. Der Arrhenius-Plot ermöglicht somit eine bessere Trennung der Reaktionen, sodass auch der Beginn der ersten Reaktion bestimmt werden kann. Dieser liegt für die untersuchte Zelle bei ca. 82 °C, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur steht. Außerdem können die Prozesse durch die Änderung der Steigung auch ohne Variation des Ladezustandes voneinander getrennt werden.

5 Entwicklung einer Methode zur nicht-invasiven Bewertung thermisch vorgeschädigter Zellen

5.1 Korrelation der Zersetzungsreaktionen mit elektrochemisch messbaren Größen

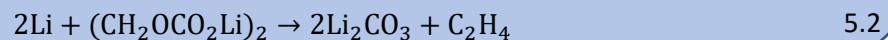
Da die Druckmessung keine praxistaugliche Überwachungsmöglichkeit in kommerziellen Zellen darstellt, sind weitere Versuche durchgeführt worden, um eine Korrelation aus Zersetzungsreaktionen (Druck) und einfach messbaren Größen, wie Kapazität und Widerstand bzw. Impedanz zu ermitteln. Hierzu wurden gezielt Temperaturstufen angefahren, an deren Anschluss Impedanz und Kapazität bestimmt wurden. Abbildung 5-2 zeigt die Temperaturstufen und Abbildung 5-3 als Ergebnis der thermisch initiierten Degradation die Druck-, Temperatur- und Widerstandsänderung. Wie zuvor, lassen sich drei Temperaturbereiche identifizieren, sodass ein Zusammenhang zwischen thermischer Zersetzungsreaktion, nachgewiesen durch die Druckänderung, und Widerstands- bzw. Kapazitätsänderung angenommen werden kann.

SEI und Druckentstehung - das steckt dahinter:

Für die Bewertung von äußerlich unbeschädigten Zellen sind die Reaktionen besonders relevant, welche bis zum Öffnen der Zelle auftreten. Es ist bekannt, dass diese Reaktionen hauptsächlich an der Anodenoberfläche bei der Nutzung von Graphit als Anodenmaterial auftreten. Diese sind u. a. die Zersetzung der sogenannten SEI-Schicht und die balancierte Reaktion der SEI-Zersetzung und SEI-Regeneration [19].

Die SEI-Schicht bildet sich, da das Potential der Graphitanode unterhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters von standardmäßig verwendeten flüssigen Elektrolyten liegt (ab einer Spannung von 1 V gegen Li/Li+, d. h. bei der ersten Ladung der Zelle [55]). Der Bildungsprozess wird als Formierung bezeichnet. Die SEI-Schicht hat zwei wichtige Effekte, die für die Verwendung von Graphit als Anodenmaterial notwendig sind. Erstens passiviert sie die Graphitoberfläche und verhindert eine weitere Zersetzung des Elektrolyten. Zweitens verhindert die SEI-Schicht die Interkalation von solvatisierten Lithium-Ionen in die Anode und damit das Abblättern der Graphenschichten, verbunden mit einem Verlust von Aktivmaterial [56]. Die SEI-Schicht besteht aus thermisch metastabilen organischen Komponenten wie $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ (Lithium-Ethylen-Dicarbonat) als Reduktionsprodukt von EC mit Lithium und stabilen anorganischen Komponenten wie LiF und Li_2CO_3 . Die genaue Struktur der SEI-Schicht und somit auch ihre thermische Stabilität hängt von Parametern wie der Zusammensetzung des Elektrolyten, den verwendeten Additiven und der Temperatur der Formierung ab [57]. Dementsprechend unterscheiden sich auch die charakteristischen Temperaturen der SEI-Zersetzungsreaktion.

Die Starttemperatur für die Zersetzungsreaktion liegt normalerweise zwischen 80 °C und 90 °C [19], [58]. Folgende Zersetzungsreaktionen der SEI sind bekannt [59]:

**Infobox 3a**

Es ist nun zu analysieren, wie diese abgelaufenen SEI-Reaktionen den Sicherheitszustand der Zelle beeinflussen, um bei einem bestimmten Beschädigungsgrad eine Aussage über den sicherheitstechnischen Zustand der Zelle im Vergleich zum Zustand vor der Beschädigung treffen zu können. Dafür kann die thermische Stabilität einer Zelle aus dem thermischen Stufentest, bei der nur die SEI-Reaktionen abgelaufen sind, mit dem entwickelten thermischen Rampentest untersucht werden. Die Ergebnisse des thermischen Rampentests mit vorgeschädigter Zelle zeigen, dass die thermische Stabilität der Zelle durch Erwärmung verbessert werden kann. Abgelaufene SEI-Reaktionen stellen somit kein erhöhtes Sicherheitsrisiko dar, sofern eine thermische Belastung vorliegt. Das Sicherheitsrisiko der drei Bewertungsbereiche ist als gering einzustufen, solange der Separator noch nicht geschmolzen ist.

Für die Reaktionen steht nur eine endliche Menge an metastabilem SEI zur Verfügung, sodass dessen Konzentration irgendwann erschöpft ist, was zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit führt [59]. Ist die Zersetzung der SEI so weit fortgeschritten, dass ein Kontakt des Graphits mit dem Elektrolyten möglich ist, wird aufgrund des niedrigen Anodenpotentials eine neue SEI-Schicht gebildet. Dabei reagiert das im Graphit interkalierte Lithium stark exotherm mit dem Elektrolyten [60]. Daher ist eine stabile SEI als Schutzschicht entscheidend für die Sicherheit der Lithium-Ionen-Zelle [4]. Die Reaktivität und damit die freigesetzte Wärme ist proportional zum Ladezustand der Anode bzw. der Zelle [60]. Da die neu gebildete SEI-Schicht aufgrund der hohen Temperatur teilweise wieder zersetzt wird, kommt es zu einer Gleichgewichtsreaktion zwischen SEI-Zersetzung und -Regeneration [19] (siehe Abbildung 5-1):

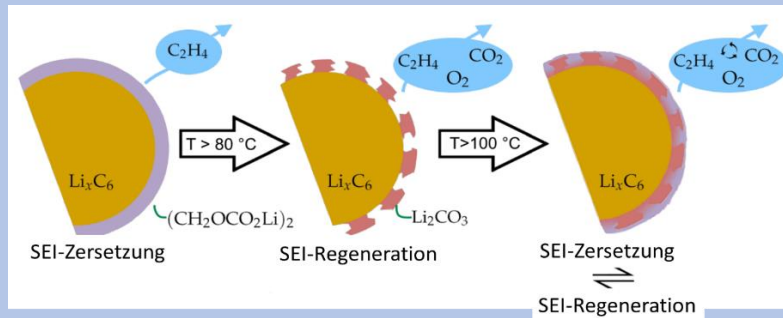
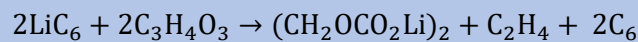


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Gleichgewichtsreaktion zwischen SEI-Zersetzung und -Regeneration in Anlehnung an [19], [61].

Die chemische Gleichung für eine der möglichen Reaktionen des geladenen Graphits mit der Elektrolytkomponente EC ist in Gleichung 5.3 gegeben [61].



5.3

Infobox 3b

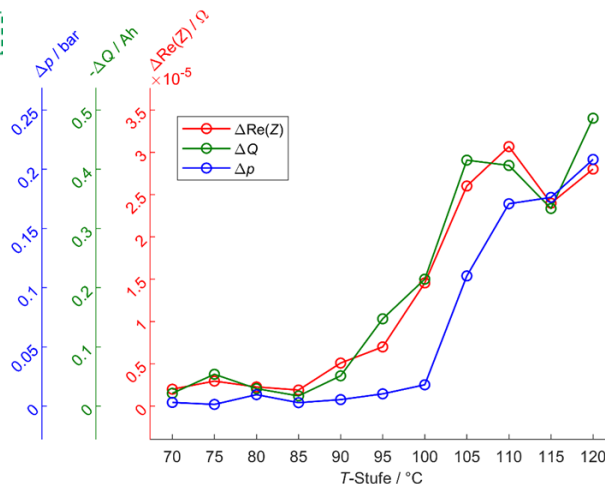
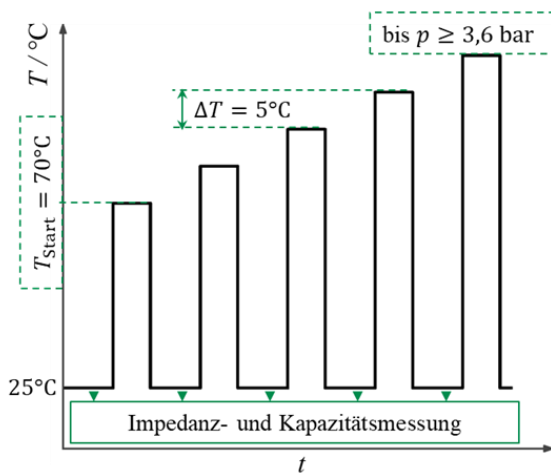


Abbildung 5-2: Temperaturprofil (thermischer Stufentest) zur Erzeugung von verschiedenen Beschädigungszuständen. Nach jeder thermischen Belastung folgt bei 25 °C eine Impedanz- und eine Kapazitätsmessung.

Abbildung 5-3: Änderung der Kapazität ΔQ , des Realteils der Impedanz $\Delta \text{Re}(Z)$ und des Drucks Δp in Abhängigkeit von den Temperaturstufen. In allen drei Kurven sind drei Temperaturbereiche zu erkennen. Die Verläufe von ΔQ und $\Delta \text{Re}(Z)$ stimmen relativ gut überein, während der Verlauf der Druckänderung im Bereich zwischen 90 °C und 110 °C eine Abweichung aufweist.

Es konnte sogar gezeigt werden, dass die thermische Stabilität einer thermisch vorbehandelten Zelle gesteigert werden kann, da sich offensichtlich eine stabilere SEI-Schicht ausgebildet hat [62].

Die weitergehende Frage ist nun, wie sich ein (lokales) Schmelzen des Separators auf die Sicherheit auswirkt und ob sich dieses ebenfalls nicht-invasiv nach einer erfolgten thermischen Belastung elektrochemisch nachweisen lässt. Hierzu sind Untersuchungen an Laborzellen mit gezielt thermisch vorgeschädigten Separatoren durchgeführt worden wie auch mit prismatischen Zellen (37 Ah), die einseitig temperiert wurden, um ein inhomogenes Schmelzen des Separators zu erzwingen (wie es z. B. bei einem dynamischen ISC auftreten kann, siehe Abschnitt 4.7).

Zur Analyse der Schädigung sind bei den Laborzellen Änderungen der Widerstände bzw. Impedanzen und der Kapazität bestimmt worden. Ferner wurde die Spannungserholung nach Beendigung einer Entladung, die sogenannte Relaxation, ausgewertet. Dieses Verfahren bietet sich v. a. auch bei größeren kommerziellen Zellen an, da keine Ladung der Zellen nötig ist und damit das Risiko bei einer „Post-Abuse“ Untersuchung reduziert werden kann.

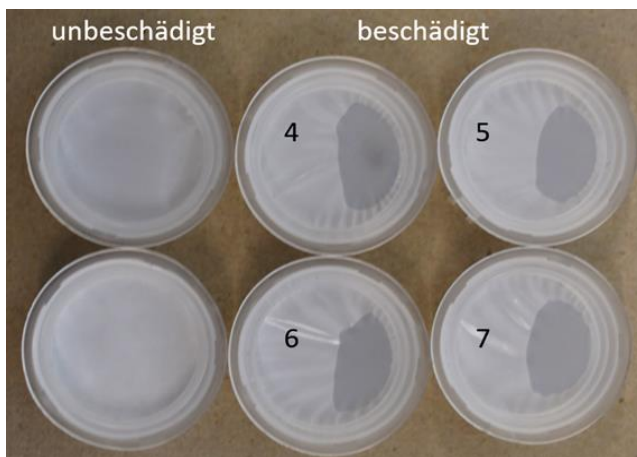


Abbildung 5-4: Isolationshülsen mit eingebautem Separator zum Einbau in Laborzellen. Rechts sind vier Separatoren mit lokaler thermischer Beschädigung/Behandlung aufgeführt. Die beschädigte Fläche ist durch die Veränderung der Transparenz deutlich erkennbar.

Die lokale Schädigung des Separators hat zur Folge, dass Teile der Zelle keinen Transport von Lithium-Ionen ermöglichen und damit nicht entladen werden können. Dadurch wird das Entladeende (die Entladeschlussspannung) erreicht, obwohl noch Lithium-Ionen im Graphit eingelagert sind und die Kathode noch nicht vollständig lithiiert ist. Diffusionsprozesse nach der Entladung führen zu einem Spannungsanstieg, da die Konzentration der Lithium-Ionen in der Anode noch entsprechend hoch ist.

Gleiches Vorgehen ist für die prismatischen Zellen (37 Ah) wiederholt worden, wobei drei unterschiedliche Zustände betrachtet wurden: 1. unbeschädigt, 2. inhomogen beschädigt (einseitige Erwärmung bis 225 °C) 3. Homogen beschädigt (beidseitig mit kleiner Temperaturänderungsrate erwärmte Zellen aus Stufentests).

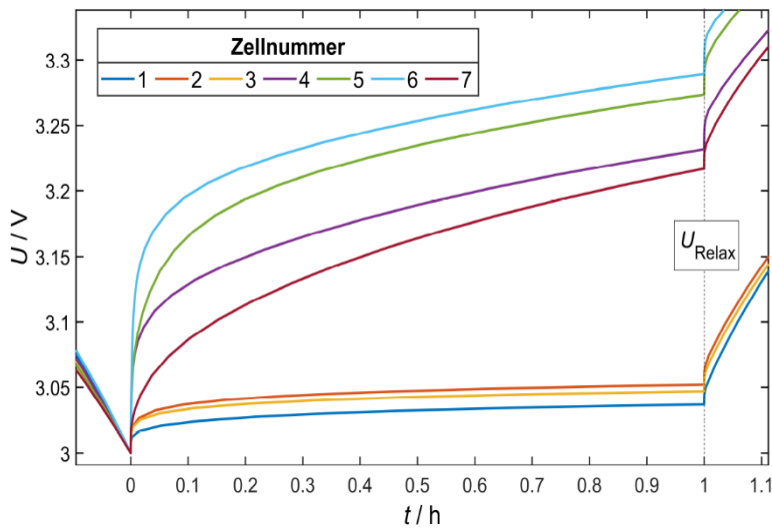


Abbildung 5-5: Relaxation der Zellspannungen nach einer vollständigen Entladung mit C/20. Dargestellt sind die Spannungen von drei Zellen mit unbeschädigtem Separator (Zellnummern 1-3) und vier Zellen mit beschädigtem Separator (Zellnummern 4-7).

Abbildung 5-6 zeigt die Spannungen eine Stunde nach einer Entladung mit C/5. Zu erkennen ist zum einen, dass die inhomogen erwärmten Zellen (rote Kreise) auf einen sehr hohen Wert relaxieren, das wiederum mit dem lokale Aufschmelzen und den Porenverschluss des Separators zu erklären ist. Zum anderen ist der schon oben diskutierte Einfluss einer homogenen Erwärmung auf die SEI-Schicht an der sehr kleinen Relaxationsspannung erkennbar. Eine gleichmäßige, behutsame Erwärmung scheint die Bildung einer stabilen und homogenen SEI-Schicht zu begünstigen, was in einer homogenen Stromdichteverteilung resultiert und zu verhältnismäßig kleineren Diffusionsüberspannungen am Ende der Entladung führt.

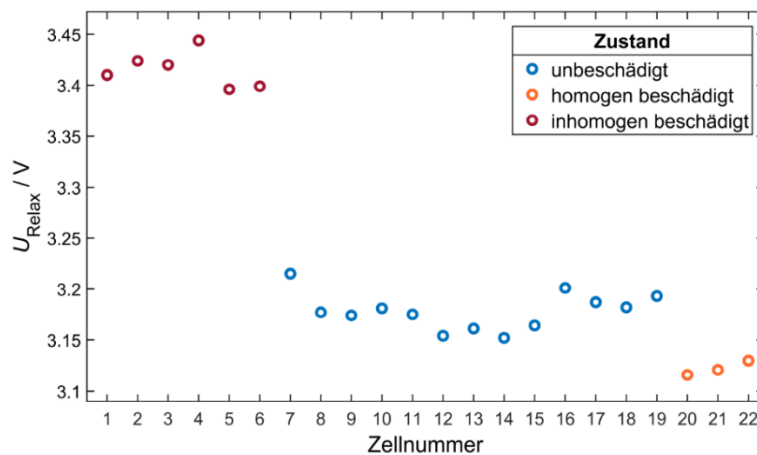


Abbildung 5-6: Zellspannungen eine Stunde nach einer vollständigen Entladung mit C/5. Die Zellen 1 bis 6 sind inhomogen beschädigte Zellen. Die Zellen 7 bis 19 sind in neuwertigem Zustand. Die Zellen 20 bis 22 sind homogen beschädigte Zellen nach dem thermischen Stufentest.

Die thermische Beschädigung der Zellen mit einem lokalen Porenverschluss des Separators führt zu starkem Lithium-Plating beim Zyklisieren dieser Zellen. Dies löst in wenigen Zyklen interne Kurzschlüsse aus, die nur während des Ladevorgangs der Zelle auftreten. Deswegen können diese Kurzschlüsse mit konventionellen BMS nicht erkannt werden. Bei der weiteren Zyklisierung der Zellen lösten die internen Kurzschlüsse bei einer der Zellen bereits nach sechs Zyklen einen TR aus. Das bedeutet, dass der Gefährdungszustand der thermisch beschädigten Zellen mit lokalem Porenverschluss des Separators deutlich zunimmt.

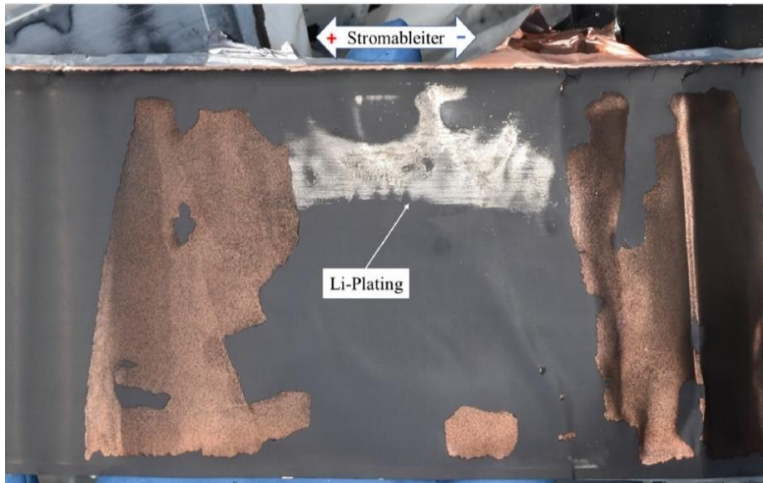
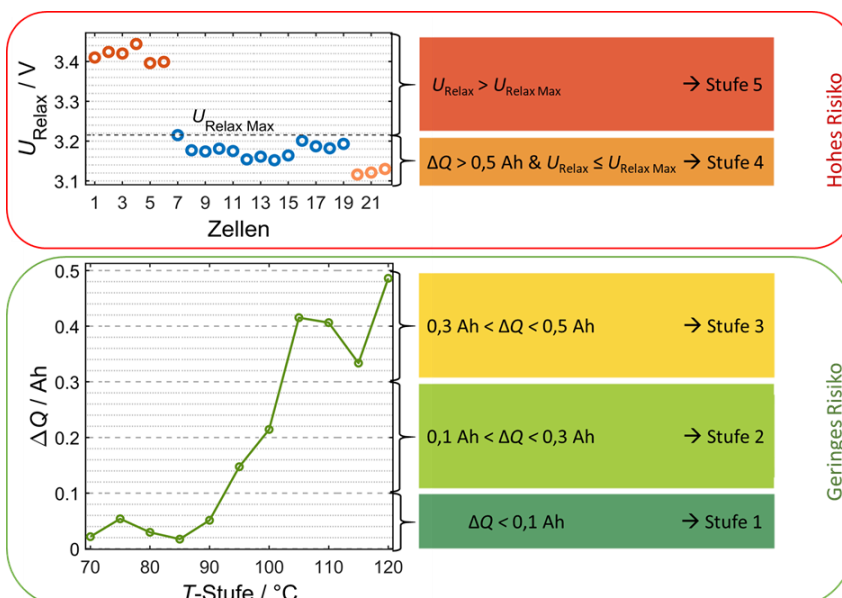


Abbildung 5-7: Anodenschicht mit silberfarbenen Flächen zwischen Plus- und Minuspol. An den Stellen, an denen Kupfer sichtbar ist, wurde beim Entfernen der Separatorfolie Graphit mitgerissen [62].

5.2 Entwicklung einer Bewertungsskala

Die Bewertungsskala für die abgelaufenen SEI-Reaktionen kann aus der Kapazitätsabnahme oder der Widerstandszunahme nach einer thermischen Schädigung abgeleitet werden (siehe Abbildung 5-3). Die Bewertung der Separator-Beschädigungen erfolgt über die Messung der Spannungsrelaxation nach einer Entladung. Dabei muss der Einfluss der abgelaufenen SEI-Reaktionen auf das Relaxationsverhalten berücksichtigt werden. Abbildung 5-8 zeigt eine 5-stufige Skala für die 37 Ah-Zelle zur Bewertung der inneren thermischen Beschädigung. Unten ist die Skala bis Stufe 3 für die Bewertung der SEI-Reaktionen dargestellt. Die Zuordnung zu den Bewertungsstufen erfolgt nach der Kapazitätsabnahme durch die Beschädigung (ΔQ). Die thermische Stabilität der Zellen nimmt durch die aufgetretenen SEI-Reaktionen nicht ab (siehe Kapitel 5.1), sodass das Risiko bei solchen Beschädigungen als gering einzustufen ist. Dennoch dürfen die Zellen nicht weiterverwendet werden. Der Anwender muss die im Datenblatt angegebenen Sicherheitsgrenzen einhalten. Für die 37 Ah-Zelle beträgt die obere Temperaturgrenze 80 °C. Wird diese Temperatur einmal überschritten, darf die Zelle nicht mehr verwendet werden. Diese Temperaturgrenze entspricht hier einer Beschädigung ab Stufe 2. In

Abbildung 5-8 oben ist die Skala mit zwei weiteren Stufen zur Bewertung der Separator-Beschädigung dargestellt. Stufe 4 wurde eingeführt, um den Einfluss der abgelaufenen SEI-Reaktionen auf das Relaxationsverhalten zu berücksichtigen.



Zeigt eine Zelle einen höheren Kapazitätsverlust als in Stufe 3, aber keine auffällige Spannungsrelaxation, wird diese in Stufe 4 eingestuft. In Stufe 5 werden Zellen eingestuft, die nach einer Entladung eine Spannungsrelaxation aufweisen, die größer ist als der zuvor definierte Wert $U_{\text{relax,max}}$. Die Ergebnisse zeigen, dass von Zellen mit beschädigtem Separator ein hohes Sicherheitsrisiko ausgeht. Daher wird der Risikozustand von Zellen mit beschädigtem Separator als hoch eingestuft.

6 Risikoeinschätzung bei der Havarie von Lithium-Ionen-Batterien anhand der austretenden Gase und Stäube

Für eine Vielzahl der in Kapitel 4 vorgestellten Versuche sind die freigesetzten Gase gemessen und bzgl. ihrer Gefahr für den Menschen in Risikoklassen eingeteilt worden. Zusätzlich wurde bei ausgewählten Versuchen eine Analyse der Feststoffpartikel durchgeführt.

6.1 Erwartete Stoffe bei einer Havarie einer LIB und Auswahl der Messtechnik

Aus dem Aufbau einer Batterie lassen sich die zu erwartenden Komponenten, die bei einem TR aus der Batterie freigesetzt werden, abschätzen. Dabei sind streng genommen neben den eigentlich Zellkomponenten auch Gehäuse- oder Elektronikteile, Füllstoffe, Isoliermaterial etc. zu berücksichtigen. Da die zusätzlichen Batteriebestandteile mehr oder weniger unabhängig von der verwendeten Batteriezelle sind, ist im Rahmen des Projekts folgendes betrachtet worden:

1. Einhausung
 - Metalle, wie Aluminium oder Stahl, aber auch Kunststoffe
2. Elektroden
 - Anode: Graphit, Kohlenstoffkomposite oder Lithiumtitanat
 - Kathode: lithiumhaltige Mischoxide
3. Elektrolyte
 - Leitsalze, organische Lösungsmittel und Binder-Polymere.
 - Leitsalze sind lithiumhaltige Mineralien wie z.B. Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6).
 - Organische Lösungsmittel sind häufig flüssige organische Carbonate (Kohlensäureester) wie Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Diethylcarbonat (DEC), Propylencarbonat (PC), Vinylencarbonat (VC) sowie das bei Raumtemperatur als Reinstoff feste Ethylencarbonat (EC).
 - Die Polymere sind z.B. Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropen (PVDF-HFP).
4. Separator
 - Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP)
5. Stromableiter
 - Metalle wie Aluminium und Kupfer

Aus den Komponenten lassen sich potenzielle Reaktionen und Reaktionszwischenprodukte ableiten. Die organischen Lösungsmittel des Elektrolyten und einige Kunststoffe können in Abhängigkeit vom Sauerstoffzutritt pyrolysieren, vergasen und verbrennen. Hierbei können sich folgende Produkte gasförmig im Schwel- und Rauchgas bilden, wobei die flüssige Phase im Folgenden nicht betrachtet wird:

- Wasserdampf H_2O
- Kohlenstoffoxide CO und CO_2
- Stickstoffoxide NO_x

- Schwefeldioxid SO₂
- Fluorwasserstoff HF (z.B. aus dem Binderpolymer PVDF und aus den Leitsalzen)
- Halogenwasserstoffe HCl und HBr
- Kohlenwasserstoffe (KW) und (Teil-)Oxidationsprodukte von KW, HKW, Kunststoffen + Additiven wie Alkane, Alkene, Aromaten, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Carbonsäuren, HKW und Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Reaktionsprodukte aller genannten Stoffe untereinander;

Weiterhin sind als Partikel im Rauchgas

- Ruß aus der unvollständigen Verbrennung aller organisch-chemischen Stoffe, Kunststoffe und dem Graphit
- aus Kunststoffen freigesetzte Mineralpigmente

zu erwarten.

Aus den Metallen und Metalloxiden des Gehäuses, den Elektroden (Stromableiter), dem Anoden- und Kathodenmaterial sowie aus den Leitsalzen können folgende Stoffe entstehen:

gasförmig

- Sublimierte Metalle
- Gasförmige metallorganische Verbindungen (z.B. Nickelcarbonyl)
- Wasserstoff aus Reaktionen von Metallen mit intermediär gebildeten Säuren

fest (als Partikel im Rauchgas)

- Resublimierte Metalle
- Metalloxide der unedleren Metalle durch Luftoxidation
- Metallfluoride durch Reaktion mit Fluorwasserstoff HF
- (in untergeordneter Menge) Metallsalze durch Reaktion aus Metallen und Säurebildnern und Säuren
- Feste metallorganische Verbindungen

Zusammen mit diesen Betrachtungen und umfangreichen Literaturrecherchen sowie eigenen Messungen wurden mehr als 80 in Abuse-Tests identifizierte und zum Teil auch quantifizierte Komponenten ermittelt. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen sind in der Literatur breit veröffentlicht und werden hier nicht noch einmal aufgeführt (siehe z. B. [63], [64], [65]).

Eine so große Anzahl von zu untersuchenden Stoffen würde den Projektrahmen deutlich überschreiten. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern, hier insbesondere BG ETEM und DGUV, wurde ein Untersuchungsprogramm von 38 Gas-Komponenten zusammengestellt. Mit Hilfe der Stoffdatenbank GESTIS vom IFA⁵ und anderen Quellen im Internet sind diese Stoffe soweit wie möglich mittels

- GHS⁶-Gefahrenpiktogrammen und
- GHS-Einstufung bezüglich krebserregend und reproduktionstoxisch

gekennzeichnet.

Außerdem sind deren Grenzwerte soweit vorhanden bzgl.

- der Störfallbeurteilungswerte (engl. Acute Exposure Guideline Levels, AEGL)
- der IDLH-Werte⁷ (engl. Immediately Dangerous to Life and Health)

⁵ IFA: Institut für Arbeitsschutz

⁶ GHS: Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien

⁷ IDLH: Referenzwert für die Maximalkonzentration eines Stoffes in der Luft, bei der man, wenn man innerhalb von 30 Minuten flüchtet, keine schweren oder bleibenden Schäden davonträgt

- den Empfehlungen der MAK-Kommission⁸
- der TRGS (Technische Regeln für Gefahrstoffe) 900 - Arbeitsplatzgrenzwerte
- der TRGS 910 - risikobezogenes Maßnahmenpaket für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Stoffen und
- der EU-Arbeitsplatzgrenzwerte, sowie
- der TA Luft - Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft

aufgelistet.

Zur kontinuierlichen Messung der gasförmigen Stoffe sowie der Bestimmung des Volumenstromes wurden die in Tabelle 6-1 dargestellten Messgeräte bzw. -verfahren eingesetzt. Es handelt sich bei den Gasmessungen um extraktive Messverfahren.

Tabelle 6-1: Darstellung der Messgeräte bzw. Messverfahren zur Bestimmung der kontinuierlich zu messenden Komponenten.

Komponente	Messgerät/Verfahren
Sauerstoff (O ₂)	Paramagnetisches Verfahren ABB EL Magnos 206
Wasserstoff (H ₂)	Wärmeleitprinzip ABB AO 2020 Caldos 27
Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffs (C _{ges})	Flammenionisationsdetektor (FID) Bernhard Atomics, FID 3006 K
alle weiteren gasförmigen Stoffe	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) Gasmeter DX 400 mit SYCOS P-Hot
Volumenstrommessung	Druckmessdosen 0-500 Pa, ± 100 mbar, 0 – 2,5 bar Thermoelemente Typ K (1 mm), Zylindersonde Fa. Dosch

6.2 Bewertungskriterien für die austretenden Stoffe

Um die Gefahren, die von den aus LIB austretenden Gasen auf den Menschen ausgehen, einzuschätzen, wurden folgende Kriterien zur Definition von Gefahrenklassen festgelegt:

- Zur Beurteilung der Schwere des Ereignisses wird die maximal auftretende Gaskonzentration der austretenden Gase betrachtet.
- Zur Toxizität der Gase werden die Störfallbeurteilungswerte AEGL herangezogen; falls diese nicht vorhanden sind, wird auf den IDLH-Wert zurückgegriffen.
- Das Überschreiten der unteren Explosionsgrenze UEG im austretenden Gasgemisch führt automatisch zum höchstem Schweregrad
- Als krebserzeugend eingestuft Komponenten werden einem hohen Schweregrad zugeteilt. Stoffe, die auf den Menschen bekanntermaßen karzinogen sind, bekommen den Wert R=4; Stoffe, die wahrscheinlich beim Menschen karzinogen sind, werden dem Schweregrad 3 zugeordnet

Diese Kriterien sind im Bewertungsschema in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Es werden alle auftretenden Schweregrade addiert und der entsprechenden Risikoklasse zugeordnet. Führt z. B. eine der im Abgas einer Havarie gemessenen Konzentrationen zur Überschreitung des AEGL-2-Schwellenwertes (R=3) und wird dabei die UEG des Gases nicht überschritten (R=1) und ist keiner der auftretenden Stoffe als krebserregend eingestuft, so wird das Risiko als kritisch eingestuft. Die Eintrittswahrscheinlichkeit für das jeweilige Ereignis wird hier nicht beurteilt, da die Havarie bei diesen Versuchen erzwungen wurde.

⁸ Maximale Arbeitsplatz-Konzentration, diese Angaben sind wissenschaftliche Empfehlungen und kein geltendes Recht

Tabelle 6-2: Bewertungsschema für die Risikoabschätzung durch die bei einer LIB-Havarie austretenden Gase.

Risikoklasse	Einstufung	Toxizität	R	Explosionsgrenze	R	Krebserregend	R
6 bis 12	Katastrophal	$c \geq \text{AEGL3}$	4	$c \geq \text{UEG}$	4	ja	4
5	Kritisch	$c \geq \text{AEGL2}$	3	-	3	ja	3
4	Gering	$c \geq \text{AEGL1}$	2	-	2	-	2
3	Unbedeutend	$c < \text{AEGL1}$	1	$c < \text{UEG}$	1	nein	1

Störfallbeurteilungswerte AEGL

Störfallbeurteilungswerte sind vorgegebene Werte für die sicherheitstechnische Dimensionierung von störfallrelevanten verfahrenstechnischen Anlagen der Störfall-Verordnung des Bundesemissionschutzgesetzes. Die AEGL-Werte sind toxikologisch begründete Spitzenkonzentrationswerte:

- für verschiedene relevante Expositionszeiträume (10 Minuten, 30 Minuten, 1 Stunde, 4 Stunden, 8 Stunden)
- für drei verschiedene Effekt-Schweregrade,
 - AEGL-1: Schwelle zum spürbaren Unwohlsein;
 - AEGL-2: Schwelle zu schwerwiegenden, lang andauernden oder fluchtbehindernden Wirkungen;
 - AEGL-3: Schwelle zur tödlichen Wirkung.

Hier werden die Werte wegen des sehr kurzzeitigen Ereignisses für einen Expositionszeitraum von 10 Minuten herangezogen. Da diese Werte nicht für alle auftretenden Stoffe gelistet sind, wird dann auf den IDLH-Wert zurückgegriffen. Wenn eine der gemessenen Konzentrationen im Gemisch über einem der Schwellenwerte liegt, so wird das Gemisch in die entsprechende Risikoklasse eingeordnet.

IDLH

Der IDLH ist ein Referenzwert für die Maximalkonzentration eines Stoffes in der Luft, bei dem man, wenn man innerhalb von 30 Minuten flüchtet, keine schweren oder bleibenden Schäden davonträgt. Es werden die folgenden Schweregrade zugeordnet:

- $R = 1$ für $c < \text{IDLH}$ und
- $R = 4$ für $c \geq \text{IDLH}$

Untere Explosionsgrenze UEG

Die UEG ist der untere Grenzwert der Konzentration eines brennbaren Stoffes in einem Gemisch von Gasen, in dem sich nach dem Zünden eine von der Zündquelle unabhängige Flamme gerade nicht mehr selbständig fortpflanzen kann.

Die UEG-Daten der untersuchten Gase sind im Anhang (Tabelle 12-1 und Tabelle 12-2) aufgelistet. Die UEG von Gasgemischen können theoretisch nach der Formel von Le Chatelier bei bekannter Gaszusammensetzung wie folgt berechnet werden:

$$\text{UEG}_{\text{mix}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\text{UEG}_i}} \cdot 100 \quad 6.1$$

Dabei bezeichnen:

UEG_{mix} UEG des Gasgemisches
 UEG_i UEG einer Gaskomponente aus dem Gemisch

x_i	Volumenanteil einer Komponente im Gemisch
n	Anzahl der Komponenten

Krebserregende Stoffe

Die als krebserregend eingestuften Stoffe sind dem Anhang (Tabelle 12-1) zu entnehmen. Dabei erhalten

- Stoffe der Kategorie 1A den Schweregrad 4:
Stoffe, die auf den Menschen bekanntermaßen karzinogen sind
- Stoffe der Kategorie 1B den Schweregrad 3:
Stoffe, die wahrscheinlich beim Menschen karzinogen sind

6.3 Durchgeführte Gasmessungen

Für viele der in Kapitel 4 bereits genannten Versuche wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt und die maximal aufgetretenen Konzentrationen bestimmt. Eine Bestimmung der Gesamtvolumina hat nicht stattgefunden, da aufgrund des großen Luftvolumenstroms bei den Versuchen in der offenen Prüfumgebung die Ungenauigkeit zu groß war. Generell ist es schwierig, Aussagen über die Reproduzierbarkeit des Messsystems bezüglich der Gaskonzentrationen anhand von Abuse-Versuchen zu treffen, da die einzelnen Zellen sehr unterschiedlich reagieren können. Hierbei sind vor allem für die einzelnen Komponenten unterschiedliche Konzentrationsniveaus bei Havarie-Versuchen mit gleichen Zellen zu sehen. Große Unterschiede entstehen v. a. dann, wenn es Versuche mit und ohne Verbrennung der Kohlenwasserstoffe gibt. Vergleichbarer sind demnach Versuche mit gleichem Hazard-Level. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu testen, wurden (wie oben schon erwähnt) Abuse-Tests durch Nagelpenetrationen an NMC-Pouch-Zellen (10 Ah) mit verschiedenen Ladezuständen durchgeführt.

Bei diesen Versuchen mit einem Ladezustand zu Beginn von SOC = 100 % V1 und V6 gingen die Zellen in den TR, während die restlichen Zellen mit SOC = 70 % nur ausgegast haben. In Abbildung 6-1 ist die Summe der organisch gebundenen Kohlenwasserstoffe (C_{ges}) über der Zeit für die verschiedenen Versuche aufgetragen. Die Konzentrationspeaks schwanken (bis auf Zelle V1) im Bereich zwischen ca. 1400 und 1700 ppm. Die geringere Konzentration für V1 lässt sich dadurch erklären, dass durch den eintretenden TR die Kohlenwasserstoffe zum großen Teil verbrannt sind, was sich auch durch die erhöhte Konzentration an CO_2 (siehe Abbildung 6-2) sowie z. B. die geringeren Konzentrationen der Elektrolyte, hier beispielhaft von Ethylmethylcarbonat (EMC) (siehe Abbildung 6-4), bemerkbar macht. In abgeschwächter Form ist dies auch für V6 zu sehen.

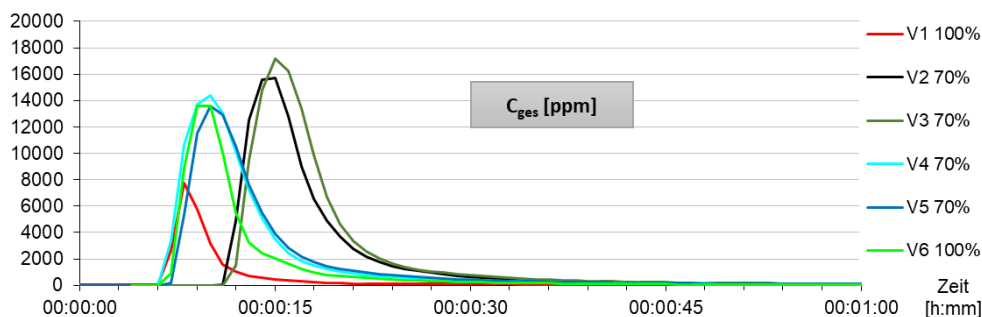


Abbildung 6-1:
 C_{ges} -Konzentrationen bei Pouch-Zellen (10 Ah) beim Nageltest bei einem Ladezustand von 100 % und 70 %.

Kurzfassung RiskBatt

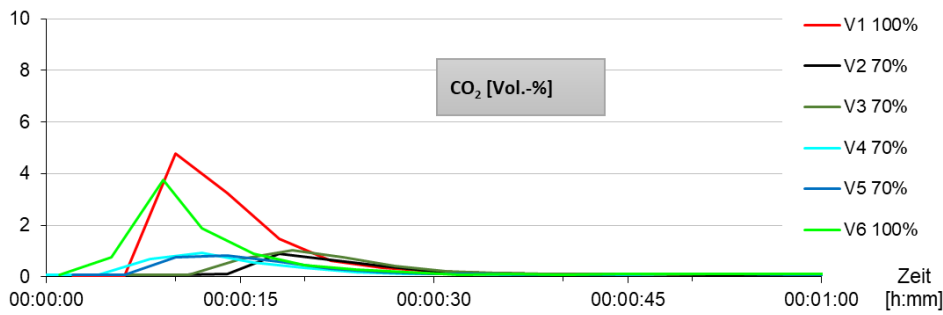


Abbildung 6-2: CO₂-Konzentrationen von Pouch-Zellen (10 Ah) beim Nageltest bei einem Ladezustand von 100% und 70%.

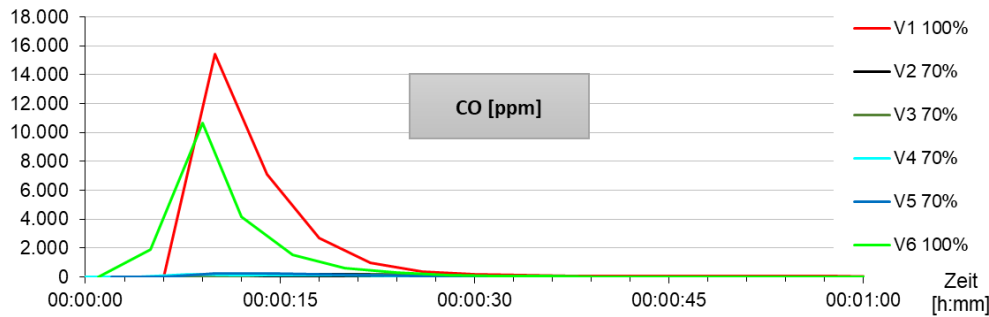


Abbildung 6-3: CO-Konzentrationen von Pouch-Zellen (10 Ah) beim Nageltest bei einem Ladezustand von 100% und 70%.

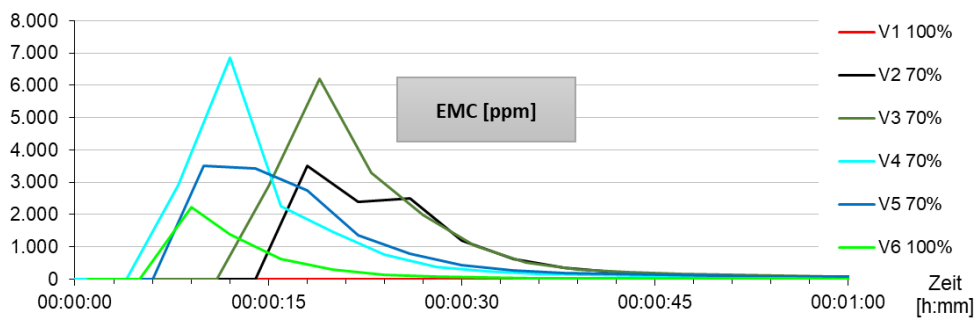


Abbildung 6-4: EMC-Konzentrationen von Pouch-Zellen (10 Ah) beim Nageltest bei einem Ladezustand von 100% und 70%.

Unter den vorgegebenen Bedingungen ergibt sich eine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit der Messungen. Bei der Messung von Fluorwasserstoff (HF) tritt eine Besonderheit auf, die für sehr kurzfristig auftretenden Konzentrationsspitzen von Bedeutung ist. Ein Teil des gebildeten HF lagert sich an den Wänden des Probeentnahmesystems ab und führt so zu einem verzögerten Anstieg der Messwerte. Dementsprechend nehmen diese Werte auch stark verzögert wieder ab. Dies ist in Abbildung 6-5 deutlich erkennbar.

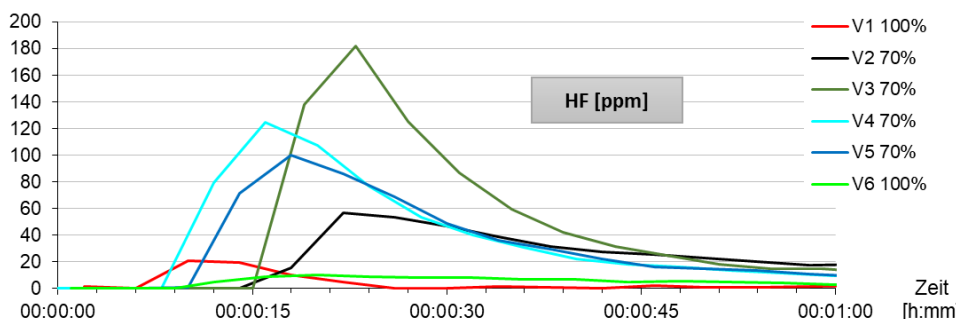


Abbildung 6-5: HF-Konzentrationen von Pouch-Zellen (10 Ah) beim Nageltest bei einem Ladezustand von 100% und 70%.

Tabelle 6-3 gibt einen Überblick über die Maximalkonzentrationen der identifizierten Stoffe aus den Versuchen mit Nagelpenetration.

Zelltyp	Kokam Pouch 10 Ah	
	70 %	100 %
CO	1178 ppm	14770 ppm
Ethylencarbonat	2584 ppm	567 ppm
Ethylmethylcarbonat	55 ppm	42 ppm
Dimethylcarbonat	55 ppm	42 ppm
Diethylcarbonat	949 ppm	2 ppm
Methan	89 ppm	1964 ppm
Acetylen	130 ppm	408 ppm
Ethan	2201 ppm	956 ppm
Propen	253 ppm	22 ppm
Formaldehyd	203 ppm	495 ppm
Acetaldehyd	296 ppm	363 ppm
Propionaldehyd	56 ppm	93 ppm
HF	182 ppm	10 ppm
Methanol	1276 ppm	7040 ppm
Ethanol	893 ppm	198 ppm
C _{ges}	17155 ppm	13594 ppm
H ₂	0,55%	0.52 %

Tabelle 6-3: Liste der bei dieser Versuchsreihe identifizierten Stoffe und deren maximale Konzentrationen (Trigger: Nagelpenetration).

Wie in den Abschnitten 4.3 bis 4.5 dargestellt, sind an Rundzellen (variierende Zellchemie) Überladeversuche und thermische Stabilitätstests bei unterschiedlicher Atmosphäre und Zellalterung durchgeführt worden. Bei diesen Versuchen hat ebenfalls eine Gasanalyse stattgefunden. Exemplarisch dafür sind in Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7 die Konzentrationsverläufe zeitabhängig und in Tabelle 6-4 die Maximalkonzentrationen wiedergegeben. Dabei konnten u. a. folgende Zusammenhänge festgestellt werden:

Als Indikator für den Zeitpunkt des TR lassen sich hervorragend die Verläufe der CO-Konzentrationen heranziehen, da CO erst gebildet wird, sobald eine Verbrennung stattfindet. Bei den Zellen mit NCA-, NMC Typ 1-, LCO-, LMO- und LTO-Zellchemie führte der Trigger zu einem TR. In Abbildung 6-6 sind die CO-Konzentrationen als Indikator für eine unvollständige Verbrennung über die Versuchszeit aufgetragen. Die genannten Zellen zeigen dort jeweils einen Peak. Die Zeitpunkte des „Durchgehens“ sind stark vom Zelltyp abhängig. Während dies bei der NMC Typ 1-Zelle schon nach 18 Minuten geschieht, so dauert es bei der LTO-Zelle knapp zwei Stunden.

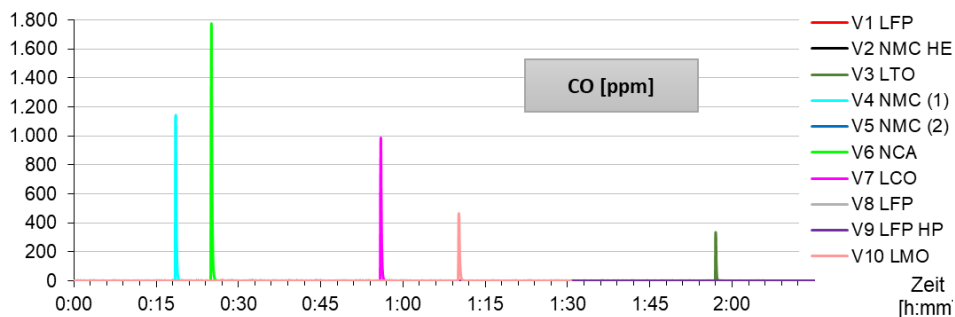


Abbildung 6-6: Verläufe der CO-Konzentrationen für die untersuchten Zellen bei Überladung.

Die Überladung der anderen Rundzellen in diesen Versuchen führte nur zum Ausgasen, wie es beispielhaft anhand der Konzentrationen von C_{ges} zu sehen ist. Es wird deutlich, dass manche Zellen nur sehr gering ausgasen wie z. B. die LFP HP (V9). Dies ist in Abbildung 6-8 deutlich zu sehen. Andere Zellen gasen mehrmals mit deutlichen Zeitabständen aus, wie es z. B. durch die LFP-Zelle (V1) mit viermaliger Gas-Freisetzung verdeutlicht wird.

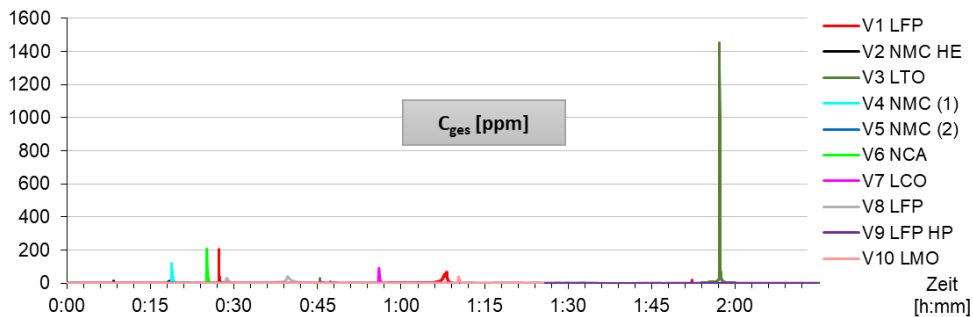


Abbildung 6-7: C_{ges} -Konzentrationen bei den untersuchten Zellen für zwei verschiedene Achsenskalierungen.

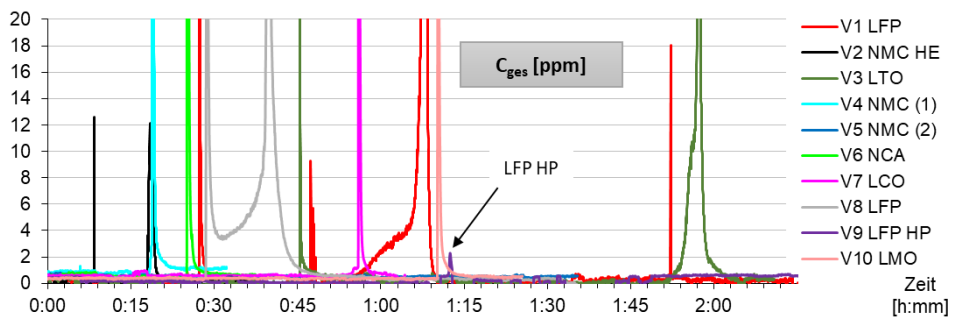


Abbildung 6-8: C_{ges} -Konzentrationen bei den untersuchten Zellen für zwei verschiedene Achsenskalierungen.

Tabelle 6-4 bis Tabelle 6-6 zeigen die bei den Versuchsbedingungen (250 m³/h abgesaugtes Volumen) identifizierten Stoffe und deren maximale Konzentrationen. Die besonders giftige Komponente HF liegt < 1 ppm (Grundrauschen).

Tabelle 6-4: Liste der bei dieser Versuchsreihe identifizierten Stoffe und deren maximale Konzentrationen. 18650er Rundzellen, unterschiedliche Zellchemie, Überladung, offene Umgebung. Die Farbskala orientiert sich immer am Höchstwert in der jeweiligen Zeile.

Zellchemie	V1 LFP	V2 NMC HE	V3 LTO	V4 NMC (1)	V5 NMC (2)	V6 NCA	V7 LCO	V8 LFP	V9 LFP HP	V10 LMO
Komponenten	Maximalwert									
CO	4 ppm	2 ppm	331 ppm	1143 ppm	1828 ppm	1775 ppm	986 ppm	2 ppm	4 ppm	461 ppm
Ethylencarbonat	2 ppm	<1 ppm	113 ppm	8 ppm	8 ppm	4 ppm	2 ppm	n.n.	15 ppm	2 ppm
Ethylmethylcarbonat	49 ppm	36 ppm	2 ppm	n.n.	n.n.	n.n.	2 ppm	7 ppm	<1 ppm	n.n.
Dimethylcarbonat	121 ppm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<1 ppm	40 ppm	<1 ppm	n.n.	4 ppm
Diethylcarbonat	<1 ppm	0 ppm	2 ppm	0 ppm	n.n.	<1 ppm	n.n.	n.n.	<1 ppm	n.n.
Methan	16 ppm	3 ppm	33 ppm	14 ppm	132 ppm	80 ppm	40 ppm	7 ppm	6 ppm	9 ppm
Acetylen	2 ppm	2 ppm	3 ppm	3 ppm	16 ppm	13 ppm	4 ppm	<1 ppm	<1 ppm	2 ppm
Ethan	8 ppm	6 ppm	43 ppm	3 ppm	9 ppm	3 ppm	2 ppm	4 ppm	3 ppm	4 ppm
Propen	11 ppm	11 ppm	9 ppm	8 ppm	17 ppm	10 ppm	10 ppm	6 ppm	6 ppm	4 ppm
Formaldehyd	<1 ppm	<1 ppm	63 ppm	11 ppm	29 ppm	21 ppm	12 ppm	n.n.	<1 ppm	5 ppm

Kurzfassung RiskBatt

Acetaldehyd	3 ppm	3 ppm	107 ppm	6 ppm	5 ppm	9 ppm	6 ppm	<1 ppm	4 ppm	5 ppm
Propionaldehyd	<1 ppm	<1 ppm	20 ppm	<1 ppm	<1 ppm	2 ppm	<1 ppm	n.n.	<1 ppm	n.n.
Methanol	2 ppm	<1 ppm	214 ppm	8 ppm	25 ppm	9 ppm	8 ppm	<1 ppm	<1 ppm	3 ppm
HF	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm
Ethanol	4 ppm	n.n.	131 ppm	4 ppm	8 ppm	5 ppm	3 ppm	3 ppm	29 ppm	4 ppm
C _{ges} ppm	207 ppm	25 ppm	1452 ppm	118 ppm	<1 ppm	208 ppm	92 ppm	42 ppm	106 ppm	40 ppm
H ₂	0,03 %	0,03 %	0,08 %	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 6-5: Maximal auftretende Konzentrationen bei der Havarie von Rundzellen mit unterschiedlicher Zellchemie und zwei unterschiedlichen Triggern in Druckkammer.

Zellchemie	LFP		NMC		LTO	
	Überladung	Rampe	Überladung	Rampe	Überladung	Rampe
Trigger						
Komponenten	Maximalwert					
CO	4 ppm	14 ppm	630 ppm	3119 ppm	189 ppm	31 ppm
Ethylencarbonat	10 ppm	33 ppm	87 ppm	39 ppm	47 ppm	60 ppm
Ethylmethylcarbonat	52 ppm	244 ppm	<1 ppm	6 ppm	<1 ppm	2 ppm
Dimethylcarbonat	157 ppm	515 ppm	<1 ppm	<1 ppm	25 ppm	68 ppm
Diethylcarbonat	3 ppm	7 ppm	<1 ppm	<1 ppm	3 ppm	4 ppm
Methan	12 ppm	5 ppm	8 ppm	93 ppm	15 ppm	12 ppm
Acetylen	2 ppm	2 ppm	2 ppm	18 ppm	3 ppm	4 ppm
Ethan	4 ppm	6 ppm	4 ppm	5 ppm	23 ppm	19 ppm
Propen	6 ppm	13 ppm	8 ppm	14 ppm	13 ppm	16 ppm
Formaldehyd	2 ppm	3 ppm	2 ppm	8 ppm	16 ppm	4 ppm
Acetaldehyd	4 ppm	6 ppm	3 ppm	9 ppm	66 ppm	23 ppm
Propionaldehyd	3 ppm	4 ppm	2 ppm	3 ppm	12 ppm	11 ppm
Methanol	3 ppm	4 ppm	2 ppm	5 ppm	20 ppm	13 ppm
HF	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm
Ethanol	7 ppm	5 ppm	3 ppm	13 ppm	38 ppm	16 ppm
C _{ges} ppm	281 ppm	857 ppm	135 ppm	725 ppm	1212 ppm	805 ppm
H ₂	0,02 %	n.n.	n.n.	0,02 %	0,03 %	n.n.

Aus den gemessenen Größen sind für die verschiedenen Versuchsbedingungen nach Kap. 6.2 die Risikoklassen ermittelt worden. Hierbei gilt es zu beachten, dass es um die Gefährdung gegenüber dem Menschen geht und dass sich diese eklatant von anderen Risikobewertungen wie dem Hazard Level (siehe Kapitel 2) unterscheiden. Da bei fast allen Messungen sowohl CO als auch Formaldehyd in kritischer Konzentration vorlagen, sind die Gefährdungen entsprechend katastrophal.

Tabelle 6-6: Maximal auftretende Konzentrationen bei der Havarie von gealterten und neuen Zellen mit verschiedener Zellchemie (Trigger: Thermische Rampe). Änderungen (alt-neu), grün: Komponente hat geringere, rot: Komponente hat im gealterten Zustand höhere Konzentration.

Zellchemie	NMC HE			LFP			NMC HP			LTO		
	gealtert	neu	Änderung	gealtert	neu	Änderung	gealtert	neu	Änderung	gealtert	neu	Änderung
Komponenten	Maximalwert											
CO	145 ppm	315 ppm	-170 ppm	1 ppm	2 ppm	-1 ppm	2349 ppm	4982 ppm	-2632 ppm	178 ppm	40 ppm	138 ppm
Ethylencarbonat	6 ppm	25 ppm	-19 ppm	6 ppm	7 ppm	-1 ppm	18 ppm	8 ppm	10 ppm	178 ppm	145 ppm	34 ppm
Ethylmethylcarbonat	n.n.	n.n.	n.n.	150 ppm	385 ppm	-235 ppm	14,7 ppm	18,1 ppm	-3 ppm	n.n.	111,1 ppm	-111 ppm

Kurzfassung RiskBatt

Dimethylcarbonat	110 ppm	110 ppm	0 ppm	358 ppm	732 ppm	-374 ppm	192 ppm	192 ppm	0 ppm	1059 ppm	1059 ppm	0 ppm
Diethylcarbonat	0,8 ppm	0,8 ppm	0 ppm	1,4 ppm	4,5 ppm	-3 ppm	1,6 ppm	0,9 ppm	1 ppm	3,9 ppm	0,5 ppm	3 ppm
Methan	n.n.	n.n.	n.n.	8 ppm	8 ppm	0 ppm	87 ppm	149 ppm	-62 ppm	n.n.	18 ppm	-18 ppm
Acetylen	2 ppm	6 ppm	-4 ppm	1 ppm	2 ppm	0 ppm	22 ppm	38 ppm	-16 ppm	11 ppm	2 ppm	9 ppm
Ethan	n.n.	n.n.	n.n.	19 ppm	9 ppm	9 ppm	7 ppm	8 ppm	-1 ppm	n.n.	30 ppm	-30 ppm
Propen	608 ppm	9 ppm	599 ppm	18 ppm	37 ppm	-19 ppm	33 ppm	37 ppm	-4 ppm	24 ppm	26 ppm	-2 ppm
Formaldehyd	3 ppm	11 ppm	-8 ppm	4 ppm	< 1 ppm	3 ppm	15 ppm	12 ppm	3 ppm	7 ppm	4 ppm	3 ppm
Acetaldehyd	24 ppm	9 ppm	15 ppm	3 ppm	3 ppm	-1 ppm	11 ppm	7 ppm	3 ppm	54 ppm	20 ppm	33 ppm
Propionaldehyd	1,4 ppm	3,7 ppm	-2 ppm	1,0 ppm	2,6 ppm	-2 ppm	1 ppm	1,3 ppm	0 ppm	6,2 ppm	5,4 ppm	1 ppm
Methanol	1,1 ppm	1,7 ppm	-1 ppm	1,6 ppm	1,4 ppm	0 ppm	1,3 ppm	2,4 ppm	-1 ppm	2,9 ppm	1,4 ppm	2 ppm
HF	< 1 ppm	< 1 ppm	0 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	0 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	0 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	0 ppm
Ethanol	23 ppm	6 ppm	17 ppm	4 ppm	4 ppm	-1 ppm	22 ppm	5 ppm	17 ppm	26 ppm	38 ppm	-13 ppm
C _{ges}	545 ppm	231 ppm	314 ppm	516 ppm	808 ppm	-292 ppm	444 ppm	690 ppm	-246 ppm	1549 ppm	737 ppm	812 ppm
H ₂	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,02 %	n.n.	0,01 %	0,02 %	n.n.

Tabelle 6-7: Risikoabschätzung für die austretenden Gase bei der Havarie von Pouch-Zellen (Trigger: Nagelpenetration).

Risikoeinstufung	Pouch-Zellen 10 Ah	
	SOC = 70 %	SOC = 100 %
Schweregrad	R	
Toxizität	4	4
UEG	1	1
Krebserregend	3	3
Summe R	8	8

Tabelle 6-8: Risikoabschätzung für die austretenden Gase bei der Havarie von Rundzellen (variierende Zellchemie, Trigger: Überladung).

Zelltyp	18650er Rundzellen									
	V1 LFP	V2 NMC HE	V3 LTO	V4 NMC (1)	V5 NMC (2)	V6 NCA	V7 LCO	V8 LFP	V9 LFP HP	V10 LMO
Schweregrad	R									
Toxizität	1	1	2	2	3	3	2	1	1	2
UEG	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Krebserregend	1	1	3	3	3	3	3	1	1	3
Summe R	3	3	4	6	4	4	6	3	3	6

Tabelle 6-9: Risikoabschätzung für die austretenden Gase bei der Havarie von Rundzellen mit unterschiedlicher Zellchemie und zwei unterschiedlichen Triggern.

Zelltyp	Rundzellen					
	LFP		NMC		LTO	
Trigger	Überladung	Rampe	Überladung	Rampe	Überladung	Rampe
Schweregrad	R					
Toxizität	2	2	3	4	2	2
UEG	1	1	1	1	1	1
Krebserregend	3	3	3	3	3	3
Summe R	6	6	7	8	6	6

Tabelle 6-10: Risikoeinschätzung für die austretenden Gase bei der Havarie von gealterten und neuen Zellen mit verschiedener Zellchemie (Trigger: Thermische Rampe).

Zelltyp	Rundzellen alt/neu							
	LCO	LMO	NCA	NMC	NMC HP	LFP	NMC HE	LTO
Schweregrad	R							
Toxizität	2	3	3 / 4	4	3 / 4	4 / 1	4	4
UEG	1	1	1	1	1	1	1	1
Krebserregend	3	3	3	3	3	3	3	3
Summe R	6	7	7 / 8	8	7 / 8	8 / 5	8	8

Für Schweregrade mit nur einer Ziffer gilt, dass sowohl gealterte als auch neue Zellen dort dem gleichen Schweregrad zugeteilt wurden.

Neben gasförmigen Bestandteilen werden beim Öffnen der Zelle auch flüssige oder feste Bestandteile an die Umgebung abgegeben, die sich in den Versuchen z. T. als Sediment ablagern oder luftgetragen mit dem Abgas abgeführt werden. An dieser Stelle werden die luftgetragenen Stoffe betrachtet. Probenentnahmen sind sowohl für Zell- als auch für Modulversuche durchgeführt worden. Letztere sind aufgrund der größeren ausgetragenen Menge qualitativ besser auszuwerten. Ferner ist zu beachten, dass bei den Havarie-Versuchen das Abgas abgesaugt wurde. Das führt dazu, dass vermutlich mehr Partikel als bei einer Havarie ohne Absaugung gesammelt werden.

Tabelle 6-11: Übersicht über die verschiedenen bei den Versuchen eingesetzten Module.

Lfd. Nr.	Modulaufbau	Zellchemie	Kapazität Ah
V1	12 Pouch-Zellen in Reihe	NMC	57 Ah
V2	12 Pouch-Zellen in Reihe	NMC	53 Ah
V3	600 Rundzellen (LG) Verschaltung 20S30p	NMC	148 Ah
V4	600 Rundzellen (LG) Verschaltung 20S30p	NMC	148 Ah

Es wurden bei beiden an den Pouch-Modulen V1 und V2 durchgeführten Havarie-Versuchen Staubmessungen durchgeführt. Allerdings konnte nur für V1 die Staubmasse in die entsprechende Staubkonzentration umgerechnet werden. Die gemessene Staubkonzentration von 1,54 g/m³ ist als sehr hoch anzusehen. So darf z.B. eine Anlage gemäß TA Luft in der Regel nur 20 mg/m³ Staub emittieren.

Die Staubproben wurden am Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA DGUV) mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) untersucht. Es

wurden die Elemente Li, Be, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, As, Se, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Ba, Tl, Pb und Bi gefunden. Es wurden keine weiteren Metalle oberhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt. In Tabelle 6-12 sind diese Konzentrationen für die beiden Staubproben zusammengefasst. Die hohen Konzentrationen von Lithium, Aluminium, Mangan sowie Cobalt und Nickel sind den Inhaltsstoffen der im Modul verbauten Zellen zuzuordnen. Das Verhältnis von Mangan, Kobalt und Nickel ermöglicht Rückschlüsse auf die Stöchiometrie der verwendeten NMC-Zellen. Es scheint, dass es sich um 523-NMC-Zellen handelt.

Tabelle 6-12: Konzentrationen der in den Staubproben bestimmten Staubinhaltsstoffe aus der Havarie von Pouch-Modulen.

Element	Konzentration in mg/m ³	
	V1	V2
Lithium	387	458
Aluminium	440	825
Calcium	1,22	1,46
Titan	1,15	1,17
Vanadium	0,06	0,24
Chrom	2,55	0,05
Mangan	995	1654
Eisen	29,7	11,1
Cobalt	1014	1188
Nickel	2852	2306
Kupfer	67,0	161
Zink	2,99	1,61
Gallium	0,03	0,02
Arsen	0,09	0,03
Molybdän	0,06	0,02
Zinn	0,20	0,09
Antimon	2,24	1,66
Barium	0,10	0,27
Blei	0,90	0,04
Bismut	0,73	<BG

Auch wenn bei den Versuchen oxidierende Bedingungen vorherrschen und die Mehrzahl der an den Reaktionen beteiligten Metalle als Oxide, Fluoride oder als andere Metallsalze vorliegen, können Reste elementar auftretender Metallstäube nicht ausgeschlossen werden. Eine Aussage über den Anteil elementarer und salzartiger Metalle in den Stäuben kann durch die Analytik durch ICP-OES nicht getroffen werden. Eine Zusammenstellung der analysierten Elemente und der bei den Versuchsbedingungen daraus möglicherweise entstehenden Oxide und Fluoride sind in Tabelle 12-2 zusammengestellt. Diese Grenzwerte lassen sich nicht unmittelbar auf die vorliegende Problematik anwenden, da sie definitionsgemäß z. B. als 1/2-Stunden-Mittelwert bei stationär betriebenen Anlagen in der Emission (TA Luft) oder als 8-Stunden-Mittelwert durch personenbezogene Probeentnahme (EU Arbeitsplatzgrenzwerte) ermittelt werden müssen. Dies ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht möglich. Jedoch geben sie wertvolle Hinweise über die Gefahr, die durch die jeweiligen Stoffe ausgeht. Dennoch muss festgestellt werden, dass die vorgefundenen Konzentrationen die Grenzwerte (soweit vorhanden) um ein Vielfaches überschreiten.

Staubproben bei den Versuchen mit 21700er Rundzellen

Bei diesen Versuchen wurden die Zellen durch Erwärmung zur Havarie gebracht. Die Absaugung der Ofenabgase konnte erst nach der Havarie gestartet werden, so dass die ermittelten Staubkonzentrationen, denen einer Havarie im Freien entsprechen.

Tabelle 6-13: Gemessene Staubkonzentrationen bei der Havarie von Einzelzellen.

Lfd. Nr.	Staubkonzentration [g/m ³]
V3	1,80
V4	3,00
V6	1,56
V8	0,82
V9	0,77

Tabelle 6-14: Konzentrationen der in den Staubproben bestimmten Elemente (Rundzellen).

Element	Konzentration in mg/m ³				
	V3	V4	V6	V8	V9
Lithium	49,8	57,4	27,3	27,3	16,4
Aluminium	27,6	885	35,2	29,6	17,4
Calcium	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Titan	0,69	1,78	0,88	0,56	0,31
Vanadium	0,02	0,18	0,02	0,02	< BG
Chrom	0,12	0,09	0,09	0,04	0,02
Mangan	50,7	78,6	42,5	15,4	24,3
Eisen	1,72	6,27	1,89	0,38	0,4
Cobalt	49,3	97,4	50,2	16,1	25,8
Nickel	345	1026	512	119	200
Kupfer	20,7	42,9	22,1	6,34	9,08
Zink	0,22	0,24	0,07	0,05	0,09
Gallium	< BG	0,14	< BG	< BG	< BG
Arsen	< BG	0,01	< BG	< BG	< BG
Molybdän	0,05	< BG	< BG	< BG	< BG
Zinn	0,01	0,11	0,01	< BG	0,05
Antimon	0,14	0,05	0,03	0,04	0,84
Barium	0,08	0,09	0,04	1,05	0,02
Blei	0,05	0,10	0,03	0,02	0,02
Bismut	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

Die Staubkonzentrationen liegen wiederum im Grammbereich und liegen mit 0,77 bis 3 (Faktor 3,7) relativ gut beieinander. Bei den Staubinhaltsstoffen (siehe Tabelle 6-14) liegen wiederum die Konzentrationen der Hauptbestandteile der Batterien (Li, Al, Mn, Co, Ni und Cu) weit oberhalb der in Tabelle 12-2 aufgeführten Grenzwerte.

Staubmessungen bei Versuchen mit Rundzellen-Modulen

Die Zellen in diesen beiden Modulen (siehe Tabelle 6-15) wurden mit zwei unterschiedlichen Triggern zur Havarie gebracht.

Lfd. Nr.	Staubkonzentration In g/m ³
V1	0,08
V2	0,38

Tabelle 6-15: Gemessene Staubkonzentrationen bei der Havarie von Rundzellen-Modulen.

Die Staubkonzentrationen lassen sich nicht miteinander vergleichen, da verschiedene Problematiken zusammentreffen:

- Die Dauer der Havarie ist kurz und lässt sich nur schwer der Staubmessung zuordnen
- Bei Versuch 1 wurden während der Messung zwei Zellen penetriert und zwei Zellen sind propagiert. Bei Versuch 2 sind während der Staubmessung die beiden Trigger-Zellen havariert.

- Der abgesaugte Volumenstrom für V1 lag bei $\dot{V}_1 = 800 \text{ m}^3/\text{h}$, während bei V2 nur mit $\dot{V}_2 = 330 \text{ m}^3/\text{h}$ abgesaugt wurde.

Tabelle 6-16: Konzentrationen der in den Staubproben bestimmten Elemente (Rundzellen-Module).

Element	Konzentration in mg/m^3		Element	Konzentration in mg/m^3	
	V1	V2		V1	V2
Lithium	4,22	14,37	Kupfer	1,88	6,11
Aluminium	4,69	13,38	Zink	0,86	0,18
Calcium	0,25	0,15	Gallium	<BG	<BG
Titan	0,13	0,21	Arsen	0,003	<BG
Vanadium	0,01	0,02	Molybdän	0,03	0,06
Chrom	0,46	0,73	Zinn	0,08	0,01
Mangan	4,58	10,7	Antimon	0,15	0,03
Eisen	15,3	18,2	Barium	0,11	0,06
Cobalt	3,99	10,9	Blei	0,13	0,05
Nickel	21,12	77,63	Bismut	<BG	<BG

Hier liegen die Konzentrationen der Staubinhaltsstoff erwartungsgemäß in einer ähnlichen Größenordnung wie in Tabelle 6-16, nur dass zusätzlich zu den genannten Elementen noch Eisen in höherer Konzentration - vermutlich bedingt durch das Modulgehäuse - vorliegt.

Zusammenfassend kann zu allen Staubmessungen festgestellt werden, dass die Staubkonzentrationen bei allen Versuchen die Staubgrenzwerte der TA Luft um mindestens zwei Zehnerpotenzen überschreiten, wobei noch nicht eingerechnet wurde, dass die Versuche teilweise mit sehr hoher Verdünnung, bedingt durch die Sicherheitsaspekte, realisiert werden mussten. Zudem muss aufgrund der vorliegenden Elemente mit teilweise ätzenden und giftigen Verbindungen gerechnet werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Auswertung von Sicherheitstests von Lithium-Ionen-Batterien basiert maßgeblich auf der visuellen Beobachtung des Prüflings und liefert nur begrenzte Informationen darüber, wie der Sicherheitsgrad einzustufen ist. Problematisch ist, dass Testszenarien selten den realistischen Fehlerfall nachbilden, nicht immer eindeutig definiert und nur wenig reproduzierbar sind. Die Varianz der Tests und die Vielzahl der Zellparameter machen eine Einschätzung des Risikos von LIB sehr schwierig.

Es wurde daher eine große Testmatrix (> 150 Versuche) untersucht, wobei Versuche optimiert und die austretenden Gase analysiert worden sind. Für eine Risikoabschätzung müssen sowohl Eintrittswahrscheinlichkeiten als auch die Schwere (durch Gasanalyse) des auftretenden Fehlers ermittelt werden.

Zudem wurde eine Versuchsumgebung zur verbesserten Risikoeinschätzung entwickelt, Abuse-Tests durchgeführt sowie ein Verfahren zur Bewertung von äußerlich unbeschädigten Zellen nach thermischem Abuse entwickelt. Auf dieser Basis wurden Risikoeinschätzungen vorgenommen und die Ergebnisse in einer Datenbank festgehalten.

Die Bewertung der freigesetzten Gase erfolgte ohne die Betrachtung der Eintrittswahrscheinlichkeiten, da der TR jeweils erzwungen wurde und die vorherrschende Anwendungs- oder Ausführungsvarianz von Lithium-Ionen-Batterien einen verallgemeinerten Ansatz derzeit im Grunde noch nicht zulässt.

Trotz dieser definitorischen Unschärfen lassen sich aus den Havarie-Verläufen und den jeweiligen Testbedingungen stabilere und weniger stabile Zelltypen erkennen. Neben der Zellchemie spielt beispielsweise aber auch das Gasmanagement in einem Modul eine große Rolle, weswegen eine generelle Risikoabschätzung nicht möglich ist und immer eine Einzelfallentscheidung bleiben wird.

Nach der Durchführung des „RiskBatt“-Projekts steht nun ein funktionsfähiges Prüfstandskonzept einschließlich Prüfstand zur realitätsnahen Nachbildung von internen Kurzschlüssen sowie einem entsprechenden Messaufbau für deutlich realitätsnähere Abuse-Anwendungen zur Verfügung. Weiterhin ist eine Methode zur Zustandsbewertung thermisch beschädigter und äußerlich in Ordnung erscheinender Batterien entwickelt worden. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern hat „RiskBatt“ einen wichtigen Beitrag zum Verständnis und zur Bewertung von Havarien bei LIB geleistet und leistet diesen auch noch zukünftig. Weiterentwicklungen und Anwendungen können sein:

- Umsetzung und Erweiterungen der Zustandsbewertung für andere Trigger und Zellen
- Schnelle Zellbewertung, insbesondere für Lagerung und Transport gealterter Zellen
- Multisensorische Frühsterkennung der Havariegefahr, Detektionsmethoden und Umsetzungsmöglichkeit
- Gremienarbeit bei VDI und VDE/DKE sowie den Feuerwehren mit dem Ziel des Wissenstransfers und Vernetzung

8 Veröffentlichungen

8.1 Abschlussbericht „RiskBatt“-Projekt

Schlussbericht "RiskBatt" nach Nr.3.2 BNBest-BMBF 98: RiskBatt - Risk analysis for lithium-ion based energy storage systems in a safety-critical accident with special consideration of the released toxic and explosive noxious gases, <https://doi.org/10.2314/KXP:1913944476>, 2024, Technische Informationsbibliothek (TIB), Leibniz-Informationszentrum Technik und Naturwissenschaften

8.2 Dissertationen

J. W. Grabow, „*Experimentelle Nachbildung von internen Kurzschlüssen in Lithium-Ionen-Pouchzellen mittels präziser Nadelpenetration*“. Dissertation, Universitätsbibliothek der TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2023, <https://doi.org/10.21268/20231122-1>

N. Orazov, „*Methode zur Zustandsbewertung thermisch beschädigter Lithium-Ionen-Zellen*“. Dissertation, Universitätsbibliothek der TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2024, <https://doi.org/10.21268/20240429-0>

8.3 Fachzeitschriften

Hebenbrock, A.; Orazov, N.; Bengler, R.; Schade, W. Hauer, I.; Turek, T. *Innovative Early Detection of High-Temperature Abuse of Prismatic Cells and Post-Abuse Degradation Analysis Using Pressure and External Fiber Bragg Grating Sensors*. Batteries 2024, 10(3), S. 92; DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries10030092>.

Grabow, J.; Klink, J.; Orazov, N.; Bengler, R.; Hauer, I.; Beck, H.-P. *Triggering and Characterisation of Realistic Internal Short Circuits in Lithium-Ion Pouch Cells—A New Approach Using Precise Needle Penetration*. Batteries 2023, 9 (10), S. 496. DOI: [10.3390/batteries9100496](https://doi.org/10.3390/batteries9100496).

Grabow, J.; Klink, J.; Bengler, R.; Hauer, I.; Beck, H.-P. *Particle Contamination in Commercial Lithium-Ion Cells—Risk Assessment with Focus on Internal Short Circuits and Replication by Currently Discussed Trigger Methods*. Batteries 2023, 9, 9. DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries9010009>

Klink, J.; Hebenbrock, A.; Grabow, J.; Orazov, N.; Nylén, U.; Bengler, R.; Beck, H.-P. *Comparison of Model-Based and Sensor-Based Detection of Thermal Runaway in Li-Ion Battery Modules for Automotive Application*. Batteries 2022, 8, 34. DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries8040034>

8.4 Konferenzbeiträge

Grabow, J.; Bengler, R.; Hauer, I.; Beck, H.-P. *Influence of compression condition on the behaviour of lithium-ion cells in the event of an external short-circuit*, AABC Europe 2023

Orazov, N.; Bengler, R.; Wenzl, H.; Koch, I. (2023): *Improving the safety of lithium-ion cells through pressure-controlled removal of gaseous electrolyte during abuse*. AABC Europe 2023. DOI: 10.13140/RG.2.2.27299.63521.

Grabow, J.; Bengler, R.; Hauer, I.; Beck, H.-P. *Impurity particle contamination in lithium-ion batteries - a risk for safety-critical internal short circuits (ISC)*, Advanced Battery Power 2023, DOI: 10.13140/RG.2.2.13997.56808

9 Danksagung

Die TU Clausthal bedankt sich beim Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz für die Förderung des Projekts RiskBatt unter dem Förderkennzeichen 03EI3010A. Weiterer Dank gilt dem Projektträger Jülich für die administrative Begleitung und den Projektpartnern Fraunhofer HHI und BG E-TEM, ohne die das Projekt nicht erfolgreich hätte abgeschlossen werden könne. Ein besonderer Dank geht auch an Frau Katrin Pitzke und das Institut für Arbeitsschutz der DGUV für die Durchführung verschiedener Staub- und Wasseranalysen im Rahmen der Risikoeinschätzung.

10 Kontakt

Dr.-Ing Ralf Bengler

TU Clausthal - Forschungszentrum Energiespeichertechnologien - EST

Am Stollen 19A

38640 Goslar

+49 (5321) 3816-8067 (fon)

+49 (5321) 3816-99 8067 (fax)

mailto: ralf.bengler@tu-clausthal.de

www.est.tu-clausthal.de

www.batteriesicherheit.eu/

11 Literaturverzeichnis

- [1] R. Berger, „Lithium-Ionen-Batterien: Prognostizierte, globale Nachfrage nach Segment von 2019 bis 2030“, Statista. Zugegriffen: 11. Dezember 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1324056/umfrage/nachfrage-nach-lithium-ion-batterien/>
- [2] V. Ruiz, A. Pfrang, A. Kriston, N. Omar, P. van den Bossche, und L. Boon-Brett, „A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Bd. 81, S. 1427–1452, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.195.
- [3] J. Duan u. a., „Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review“, *Electrochem. Energy Rev.*, Bd. 3, Nr. 1, S. 1–42, Jan. 2020, doi: 10.1007/s41918-019-00060-4.
- [4] B. Y. Liaw u. a., „Managing Safety Risk by Manufacturers“, in *Li-battery safety*, J. Garche und K. Brandt, Hrsg., in Electrochemical power sources. , San Diego: Elsevier, 2019, S. 267–378.
- [5] V. Ruiz, A. Pfrang, und European Commission, „JRC exploratory research: Safer Li-ion batteries by preventing thermal propagation“, Petten, Netherlands, März 2018.
- [6] V. Ruiz, „Safety testing of lithium ion traction batteries; identifying gaps and shortcomings“, in *Advanced Battery Power*. Münster, 10. April 2018.
- [7] H. Döring und M. Wörz, „Initializing of thermal runaway for lithium-ion cells“, in JRC Petten workshop. Petten, Netherlands, 8. März 2018.
- [8] E. C. Castillo, „Standards for electric vehicle batteries and associated testing procedures“, in *Advances in battery technologies for electric vehicles*, First edition., Bd. 80, B. Scrosati, J. Garche, und W. Tillmetz, Hrsg., in Woodhead Publishing series in energy, vol. 80. , Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2015, S. 469–494.
- [9] Achim Kampker und PEM, „Prüfen von Lithium-Ionen-Batterien.: Testen nach den Standards: ECE R100; ECE R136; UN T 38.3.“
- [10] L. Hollmotz, „Sichere Lithium-Ionen Batterien im Automobil“, Aachen, 2. April 2019.
- [11] A. Wu, M. Tabaddor, C. Wang, J. Jeevarajan, und NASA Johnson Space Center, Houston, TX, United States, „Simulation of internal short circuits in lithium ion cells“, Jan. 2013.
- [12] C. Chanson, „Safety of Lithium ion batteries: The European Association for Advanced Rechargeable Batteries“, Jan. 2013.
- [13] D. Hoffmann, M. Petit, G. Marlair, S. Abada, und C.-Y. Wang, „Safety Tests for Li-Secondary Batteries“, in *Li-battery safety*, J. Garche und K. Brandt, Hrsg., in Electrochemical power sources. , San Diego: Elsevier, 2019, S. 387–453.
- [14] L. B. Diaz u. a., „Review—Meta-Review of Fire Safety of Lithium-Ion Batteries: Industry Challenges and Research Contributions“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 167, Nr. 9, S. 090559, Aug. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/aba8b9.
- [15] X. Feng, D. Ren, X. He, und M. Ouyang, „Mitigating Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries“, *Joule*, Bd. 4, Nr. 4, S. 743–770, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.02.010.
- [16] Y. Chen u. a., „A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards“, *J. Energy Chem.*, Bd. 59, S. 83–99, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.10.017.
- [17] J. Zhang, L. Zhang, F. Sun, und Z. Wang, „An Overview on Thermal Safety Issues of Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle Application“, *IEEE Access*, Bd. 6, S. 23848–23863, Jan. 2018, doi: 10.1109/ACCESS.2018.2824838.
- [18] X. Liu u. a., „Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries without Internal Short Circuit“, *Joule*, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.06.015.

- [19] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, und X. He, „Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review“, *Energy Storage Mater.*, Bd. 10, S. 246–267, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.05.013.
- [20] P. Kurzweil und K. Brandt, „3 Overview of Rechargeable Lithium Battery Systems“, in *Li-battery safety*, J. Garche und K. Brandt, Hrsg., in *Electrochemical power sources.*, San Diego: Elsevier, 2019, S. 47–82.
- [21] J. W. Grabow, R. Benger, N. Orazov, und S. Weineck, „Risikoanalyse für lithiumionenbasierte Energiespeichersysteme im sicherheitskritischen Havariefall unter besonderer Berücksichtigung der dabei freigesetzten toxischen und explosiven Schadgase“, Schlussbericht Riskbatt, 2024.
- [22] J. Grabow, R. Benger, I. Hauer, und Hans-Peter Beck, „Impurity particle contamination in lithium-ion batteries -a risk for safety-critical internal short circuits (ISC)“, 2023, doi: 10.13140/RG.2.2.13997.56808.
- [23] J. W. Grabow, „Experimentelle Nachbildung von internen Kurzschlüssen in Lithium-Ionen-Pouchzellen mittels präziser Nadelpenetration“, MyCoRe Community, 2023. doi: 10.21268/20231122-1.
- [24] R. Guo, L. Lu, M. Ouyang, und X. Feng, „Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries“, *Sci. Rep.*, Bd. 6, S. 30248, Jan. 2016, doi: 10.1038/srep30248.
- [25] C. Lyness *u. a.*, „Lithium-Secondary Cell: Sources of risks and their effects“, in *Li-battery safety*, J. Garche und K. Brandt, Hrsg., in *Electrochemical power sources.*, San Diego: Elsevier, 2019, S. 143–266.
- [26] C.-K. Lin, Y. Ren, K. Amine, Y. Qin, und Z. Chen, „In situ high-energy X-ray diffraction to study overcharge abuse of 18650-size lithium-ion battery“, *J. Power Sources*, Bd. 230, S. 32–37, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.032.
- [27] Q. Yuan, F. Zhao, W. Wang, Y. Zhao, Z. Liang, und D. Yan, „Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries“, *Electrochimica Acta*, Bd. 178, S. 682–688, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.07.147.
- [28] S. Tobishima und J. Yamaki, „A consideration of lithium cell safety“, *J. Power Sources*, Bd. 81–82, S. 882–886, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00240-7.
- [29] R. A. Leising, M. J. Palazzo, E. S. Takeuchi, und K. J. Takeuchi, „A study of the overcharge reaction of lithium-ion batteries“, *J. Power Sources*, Bd. 97–98, S. 681–683, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00598-5.
- [30] X. Feng, „Influence of aging paths on the thermal runaway features of lithium-ion batteries in accelerating rate calorimetry tests“, *Int. J. Electrochem. Sci.*, S. 44–58, Jan. 2019, doi: 10.20964/2019.01.14.
- [31] M. Börner *u. a.*, „Correlation of aging and thermal stability of commercial 18650-type lithium ion batteries“, *J. Power Sources*, Bd. 342, S. 382–392, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.041.
- [32] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg, und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries“, *J. Power Sources*, Bd. 274, S. 432–439, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.135.
- [33] T. Waldmann und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Effects of rest time after Li plating on safety behavior—ARC tests with commercial high-energy 18650 Li-ion cells“, *Electrochimica Acta*, Bd. 230, S. 454–460, März 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.036.
- [34] C. Essl, A. W. Golubkov, und A. Fuchs, „Influence of Aging on the Failing Behavior of Automotive Lithium-Ion Batteries“, *Batteries*, Bd. 7, Nr. 2, S. 23, Jan. 2021, doi: 10.3390/batteries7020023.

- [35] T. Yokoshima u. a., „Direct observation of internal state of thermal runaway in lithium ion battery during nail-penetration test“, *J. Power Sources*, Bd. 393, S. 67–74, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.092.
- [36] M. Chen, F. Bai, S. Lin, W. Song, Y. Li, und Z. Feng, „Performance and safety protection of internal short circuit in lithium-ion battery based on a multilayer electro-thermal coupling model“, *Appl. Therm. Eng.*, Bd. 146, S. 775–784, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.10.011.
- [37] L. Liu u. a., „Comparative study on substitute triggering approaches for internal short circuit in lithium-ion batteries“, *Appl. Energy*, Bd. 259, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114143.
- [38] B. Mao, H. Chen, Z. Cui, T. Wu, und Q. Wang, „Failure mechanism of the lithium ion battery during nail penetration“, *Int. J. Heat Mass Transf.*, Bd. 122, S. 1103–1115, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.02.036.
- [39] Carlos Ziebert, Hrsg., *Safety Testing using Battery Calorimetry for Thermal Runaway Prevention of Lithium-Ion Batteries*. 2018.
- [40] A. Abaza u. a., „Experimental study of internal and external short circuits of commercial automotive pouch lithium-ion cells“, *J. Energy Storage*, Bd. 16, S. 211–217, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.01.015.
- [41] S. Doose, W. Haselrieder, und A. Kwade, „Effects of the Nail Geometry and Humidity on the Nail Penetration of High-Energy Density Lithium Ion Batteries“, *Batteries*, Bd. 7, Nr. 1, S. 6, Jan. 2021, doi: 10.3390/batteries7010006.
- [42] J. Diekmann, S. Doose, S. Weber, S. Münch, W. Haselrieder, und A. Kwade, „Development of a New Procedure for Nail Penetration of Lithium-Ion Cells to Obtain Meaningful and Reproducible Results“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 167, Nr. 9, S. 090504, Jan. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab78ff.
- [43] J. Grabow, J. Klink, R. Benger, I. Hauer, und H.-P. Beck, „Particle Contamination in Commercial Lithium-Ion Cells—Risk Assessment with Focus on Internal Short Circuits and Replication by Currently Discussed Trigger Methods“, *Batteries*, Bd. 9, Nr. 1, S. 9, Dez. 2022, doi: 10.3390/batteries9010009.
- [44] X. Lin, K. Khosravinia, X. Hu, J. Li, und W. Lu, „Lithium Plating Mechanism, Detection, and Mitigation in Lithium-Ion Batteries“, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Bd. 87, S. 100953, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.pecs.2021.100953.
- [45] M. Zhang u. a., „Fusing Phenomenon of Lithium-Ion Battery Internal Short Circuit“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 164, Nr. 12, S. 2738–2745, Jan. 2017, doi: 10.1149/2.1721712jes.
- [46] Y. Jia, B. Liu, Z. Hong, S. Yin, D. P. Finegan, und J. Xu, „Safety issues of defective lithium-ion batteries: identification and risk evaluation“, *J Mater Chem A*, Bd. 8, Nr. 25, S. 12472–12484, 2020, doi: 10.1039/D0TA04171H.
- [47] B. Liu u. a., „Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: A review“, *Energy Storage Mater.*, Bd. 24, S. 85–112, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.036>.
- [48] M. J. Lain, J. Brandon, und E. Kendrick, „Design Strategies for High Power vs. High Energy Lithium Ion Cells“, *Batteries*, Bd. 5, Nr. 4, S. 64, Jan. 2019, doi: 10.3390/batteries5040064.
- [49] D. Schledde, *Modellbasierte Identifikation von physikalischen Parametern zur Bestimmung der Veränderung charakteristischer Eigenschaften einer C/NMC Lithium-Ionen-Zelle durch Alterungsmechanismen zur Anwendung in Batteriemanagementsystemen: Eine empirische Studie*. Kassel, 2017. doi: 10.19211/kup9783737605212.
- [50] M. Yoshio, R. J. Brodd, und A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*. New York, NY: Springer New York, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-34445-4.

- [51] S. Landini, J. Leworthy, und T. S. O'Donovan, „A Review of Phase Change Materials for the Thermal Management and Isothermalisation of Lithium-Ion Cells“, *J. Energy Storage*, Bd. 25, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.100887.
- [52] T. Horiba, „Lithium-Ion Battery Systems“, *Proc. IEEE*, Bd. 102, Nr. 6, S. 939–950, Juni 2014, doi: 10.1109/JPROC.2014.2319832.
- [53] H. Zappen, G. Fuchs, A. Gitis, und D. U. Sauer, „In-Operando Impedance Spectroscopy and Ultrasonic Measurements during High-Temperature Abuse Experiments on Lithium-Ion Batteries“, *Batteries*, Bd. 6, Nr. 2, S. 25, Jan. 2020, doi: 10.3390/batteries6020025.
- [54] R. Zhao, J. Liu, und J. Gu, „A comprehensive study on Li-ion battery nail penetrations and the possible solutions“, *Energy*, Bd. 123, S. 392–401, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.02.017.
- [55] G. M. Hobold, A. Khurram, und B. M. Gallant, „Operando Gas Monitoring of Solid Electrolyte Interphase Reactions on Lithium“, *Chem. Mater.*, Bd. 32, Nr. 6, S. 2341–2352, Jan. 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b04550.
- [56] J. Illig, *Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells // Physically based impedance modelling of Lithium-ion cells*, Bd. 27. in Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie, vol. 27. Karlsruhe, Baden: KIT Scientific Publishing, 2014.
- [57] A. J. Smith, J. C. Burns, D. Xiong, und J. R. Dahn, „Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 158, Nr. 10, S. 1136–1142, Jan. 2011, doi: 10.1149/1.3625232.
- [58] P. V. Chombo und Y. Laonual, „A review of safety strategies of a Li-ion battery“, *J. Power Sources*, Bd. 478, S. 228649, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228649.
- [59] M. N. Richard und J. R. Dahn, „Accelerating Rate Calorimetry Study on the Thermal Stability of Lithium Intercalated Graphite in Electrolyte. I. Experimental“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 146, Nr. 6, S. 2068–2077, Jan. 1999, doi: 10.1149/1.1391893.
- [60] T. Bergholz, *Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen- Benchmarking und experimentelle Umsetzung // Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen: Benchmarking und experimentelle Umsetzung*, Bd. 275. in Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, vol. 275. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, 2015.
- [61] N. Tanaka, „Modeling and simulation of thermo-electrochemistry of thermal runaway in lithium-ion batteries“, Universität Stuttgart, 2015. doi: 10.18419/opus-2362.
- [62] N. Orazov, „Methode zur Zustandsbewertung thermisch beschädigter Lithium-Ionen-Zellen“, Dissertation, MyCoRe Community, 2024. doi: 10.21268/20240429-0.
- [63] Y. Fernandes, A. Bry, und S. Persis, „Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery“, *J. Power Sources*, Bd. 389, S. 106–119, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.034.
- [64] Z. Liao u. a., „Hazard analysis of thermally abused lithium-ion batteries at different state of charges“, *J. Energy Storage*, Bd. 27, S. 101065, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101065.
- [65] D. Sturk, L. Rosell, P. Blomqvist, und A. Ahlberg Tidblad, „Analysis of Li-Ion Battery Gases Vented in an Inert Atmosphere Thermal Test Chamber“, *Batteries*, Bd. 5, Nr. 3, S. 61, Jan. 2019, doi: 10.3390/batteries5030061.

12 Anhang

Tabelle 12-1: Tabelle der gasförmigen Stoffe im Havarieabgas mit Einstufung für verschiedene Gefahren-Grenzwerte Für Details siehe Online-Version.

Stoff	CAS	Molmasse [g/mol]	Dichte [kg/m³] [20°C]	Siedepunkt [°C]	Explosionsgrenzen unten [Vol.-%]	Explosionsgrenzen oben [Vol.-%]	Zündtemperatur [°C]	Flamm- punkt [°C]	GHS Gefahrstoffkennzeichnung	entsteht aus	Aggregatzustand bei Raum- temperatur Wahrnehmung	Wasserlös- lichkeit bei 20°C	AEGL (10 min)			Arbeitsplatz- grenzwerte TRGS 900	Krebsverregend, reproduktions- toxisch (GHS Einstufung)	
													1	2 [ppm] [IDLH]	3			
Acetaldehyd C2H4O	75-07-0	44,1	0,78 (20°C)	20	4	57	140	-20		Gefahr	aus Elektrolyt- Zersetzung	flüssig mit stechendem Geruch	mischbar	-	2.000	-	50 ml/m³ 91 mg/m³	Karzinogenität, Kategorie 1B
Acetylen (Ethin) C2H2	74-86-2	26,04	1,173 (0°C, 1013 Pa)	entfällt	2,3	82 (100)	305			Gefahr	aus Elektrolyt- Zersetzung	gasförmig farb- und geruchlos	1108 ml/l	-	-	-	2657 mg/m³	keine Einstufung
Acrylnitril C3H3.5N	107-02-8	56,06	0,84 (20°C)	52	2,8	31	keine Daten verfügbar			Gefahr	aus Elektrolyt- Zersetzung	flüssig mit stechendem Geruch	gut (267 g/l)	0,03	0,44 2	6,2	0,09 ml/m³ 0,2 mg/m³	keine Einstufung
Ameisensäure CH2O2	64-18-6	46,03	1,22	101	10	45,5	520	45		Gefahr	aus Elektrolyt- Zersetzung	farblose, stechend riechende Flüssigkeit	wasserlöslich	-	30	-	5 ml/m³ 9 mg/m³	keine Einstufung
Benzol C6H6	71-43-2	78,11	0,88 (20°C)	80	1,2	8,6	555 (T1)	-11		Gefahr	von verunreinigter, vergasen- g von kohlenstoffhaltigen Stoffen oder aus Elektrolyt	flüssig Geruch süßlich aromatisch	1,77 g/l (schlecht löslich)	130	2000 500	>6% UEG	0,66 mg/m³ (0,2 ppm)	Karzinogenität, Kategorie 1A
n-Butan C4H10	106-97-8	58,12	2,7091 (0°C, 1013 Pa) 2,544 (15°C)	-0,5	1,4	9,4	365	-60		Gefahr	aus Elektrolyt- Zersetzung	gasförmig	fastzu unlöslich	10000	24000	77000	1000 ml/m³ 2400mg/m³	keine Einstufung
Chlorwasserstoff HCl (Salzsäure)	7647-01-0	34,46	1,49 1,48 g/l (0°C, 1013 Pa)	-85	nicht brennbar	entfällt				Gefahr	aus Kunststoffen	gasförmig geruchlich, stechender Geruch	720 g/l	1,8	100 51	620	3 mg/m³ 2 ml/m³	keine Einstufung
Cyclohexan C6H12	110-82-7	84,16	0,78	81	1	9,3	260			Gefahr	aus Elektrolyt- Zersetzung	flüssig	nur gering	-	1.300 **	-	700 mg/m³ 200 ml/m³	keine Einstufung
Diethylcarbonat DEC C8H18O3	105-58-8	118,13	0,97 (20°C)	126	1,4	11,7	445	25		Achtung	Bestandteile von Elektrolytsorgen	flüssig Geruch nach Ether (süßlich)	unlöslich	-	-	-	keine Daten verfügbar	keine Einstufung
Dimethylcarbonat DMC C3H6O3 Kohlensäuremethylester	210-478-4	90,08	1,07 (20°C)	90	3,26	12,87	458 (T1)	14		Gefahr	Elektrolyt	flüssig angenehmer Geruch bakterieller Geschmack	139 g/l	11	120	700	keine Daten verfügbar	keine Einstufung
Distickstoffmonoxid N2O	10024-032-0	44,01	1,9781 (Normbed.)	-88,5	-	-	-	-		Gefahr	durch Verbrennung mit Luft	farblos, süßlich riechendes Gas	1,5	-	-	-	100 ml/m³ 180 mg/m³	keine Einstufung
Essigsäure C2H4O2	64-19-7	60,05	1,05	118	6	17	485	38,5		Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	farblos, stechend nach Essig riechende Flüssigkeit	vollständig mischbar	-	50	-	10 ml/m³ 25 mg/m³	keine Einstufung
Ethan C2H6	74-84-0	30,07	1,3551 (0°C, 1013 Pa) 1,2666 (15°C)	-88,6	2,7	15,5	515	-135		Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	gasförmig farb- und geruchlos	65 mg/l	-	-	-	keine Daten verfügbar	keine Einstufung
Ethanol C2H6O	64-17-5	46,07	0,79	78,32	3,4	19	400	12		Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	flüssig	vollständig mischbar	-	3.300**	-	380 mg/m³ 200 ml/m³	keine Einstufung
Ethan C2H4 (Ethylen)	74-85-1	28,05	1,12611 (0°C, 1013 Pa)	-103,8	3	36	425			Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	gasförmig farblos, schwach süßlicher Geruch	130 mg/l	-	-	-	keine Daten verfügbar	keine Einstufung
Ethylencarbonat EC C3H4O3	96-49-1	88,06	1,3214 (39°C)	248	3,6	16,1	465	143		Gefahr	Elektrolyt	fest geruchlos	778 g/l	8	84	510	keine Daten verfügbar	keine Einstufung
Ethylmethylcarbonat EMC C4H8O3 Kohlensäureethyl- methylester	623-53-0	104,10	1,013	107	keine Daten verfügbar	443	20,5			Gefahr	Elektrolyt	flüssig süßlicher Geruch	47,1 g/l	-	-	-	keine Daten verfügbar	keine Einstufung
Fluorbenzol C6H5F	462-06-6	96,10	1,03	85	1,3	8,9	630	-15		Gefahr	Elektrolyt oder aus Lithiumsalz und bereits entstandene Benzol	flüssig benzolartiger Geruch	sehr schwer löslich 1,5g/l (30°C)	-	-	-	keine Daten verfügbar	keine Einstufung
Fluorwasserstoff HF	7664-39-3	20,00	0,921 (0°C)	19,5	keine Daten verfügbar					Gefahr	LFP6	gasförmig stechender Geruch	vollständig löslich	1	95 30	170	1 ml/m³ 0,83 mg/m³	keine Einstufung
Formaldehyd CH2O	50-00-0	30,03	0,8153	-19	7	73	430	54		Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	flüssig mit stechendem Geruch	leicht löslich	0,9	14 20	100	0,1 ml/m³ 0,37 mg/m³	Karzinogenität, Kategorie 1B
Isobutan iso-C4H10	75-28-5	58,12		-11,7	1,5	9,4	460 (T1)	-83		Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	gasförmig	praktisch unlöslich	-	-	-	1000 ml/m³ 2400mg/m³	keine Einstufung
Kohlendioxid CO2	124-38-9	44,01	1,9767 (0°C, 1013 mbar)	-79	-	-	-	-		Gefahr	Verbrennungsprodukt	gasförmig	2 g/l	-	40.000	-	5.000 ml/m³ 9.100 mg/m³	keine Einstufung
Kohlenmonoxid CO	630-08-0	28,01	1,2506 (0°C)	-191,5	12,5	75	605	-192		Gefahr	Verbrennung bzw. Vergasung von KWS	gasförmig farb-, geruch- geschmacklos	30 ml/l	unzureichende Daten	420 1.200	1700	30 ml/m³ 35 mg/m³	Reproduktions- toxizität, Kategorie 1A
Methan CH4	74-82-8	16,04	0,7175 (0°C, 1013 mbar)	-162	4,4	77	595			Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	gasförmig geruchlos	36,7 ml/l wenig löslich	-	500.000	-	-	keine Einstufung
Methanol (CH3OH)	67-56-1	32,04	0,79	65	6,7	36	470	9		Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	flüssig	mischbar mit H2O	670	11000**	>6% UEG	130 mg/m³ 100 ml/m³	keine Einstufung
Phosphoroxidfluorid POF3	13478-20-1	103,97	4,56	-39,1	keine Daten verfügbar					keine Daten verfügbar	LFP6	gasförmig farblos in geringen Konz. geruchlos stechend, riechend	keine Daten verfügbar	-	-	-	keine Daten verfügbar	keine Einstufung
Propan C3H8 [C3H8]	74-98-6	44,1	2,0098 (0°C, 1013 Pa)	-42,1	2,12	9,35	470	-104		Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	gasförmig	42,4 ml/l	10.000**	*** 2.100	****	1800 mg/m³ 1000 ml/m³	keine Einstufung
Propen C3H6 (Propylen)	115-07-1	42,08	1,74	-47,7	1,8	11,2	485	-26		Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	gasförmig	schwach löslich 384 mg/l	-	-	-	-	keine Einstufung
Propionaldehyd C3H6O	123-38-6	58,08	0,805 (25°C)	49	2,3	21	190	-40		Gefahr	aus Zersetzung der Elektrolyten	flüssig mit stechendem Geruch	leicht löslich 679 g/l (25°C)	45	330	1.100	keine Daten verfügbar	keine Einstufung
Propylencarbonat C6H12O3	108-32-7	102,09	1,210	242	2,3		430	116		Achtung	Elektrolyt	farblos bis gelbliche Flüssigkeit mit fruchtigem Geruch	240 g/l	-	-	-	2 ml/m³ 8,5 mg/m³	keine Einstufung
Stickstoffdioxid NO2	10102-44-0	46,01	1,448 3,663 (Normbed.)	21,2						Gefahr	durch Verbrennung mit Luft	rot-braunes stechend riechendes Gas	Hydrolyse in Wasser	-	100	-	0,5 ml/m³ 0,95 mg/m³	keine Einstufung
Stickstoffmonoxid NO	10024-97-2	30,01	1,3402 (0°C, 1013 Pa)	-152	unter atmosphärischen Bedingungen kein Explosionsbereich					Gefahr	durch Verbrennung mit Luft	farb- und geruchloses Gas	50	0,5	20	34	2 ml/m³ 2,5 mg/m³	keine Einstufung
Schwefeldioxid SO2	7446-09-5	64,066	2,9285 (0°C, 1013 Pa)	-10	-	-	-	-		Gefahr	evtl. in Membran eingebundener Schwefel	farbloses, stechend riechendes Gas	112,7	0,2	0,75 100	30	1 ml/m³ 2,7 mg/m³	keine Einstufung
Styrol C8H8	100-42-5	104,15	0,91	145	0,97	7,7	490	32		Gefahr	DMC	flüssig farblos, süßlicher Geruch	0,24 g/l	20	230 700	1.900**	86 mg/m³ 20 ml/m³	Reproduktions- toxizität, Kategorie 2
Vinylencarbonat C3H4O3	872-36-6	86,05	1,355 (25°C)	162	keine Daten verfügbar					Gefahr	Elektrolyt	gelbe bis braune Flüssigkeit	-	-	-	-	-	keine Einstufung
Wasserstoff H2	1332-74-0	2,02	0,0899 (0°C, 1013 Pa) 0,08409 (15°C)	-252	4,4	77	560	-240		Gefahr	unvollständige Verbrennung von KWS	gasförmig	19,4 ml/l 1,6 mg/l	-	-	-	-	keine Einstufung

* Empfehlung der MAK-Kommission, kein geltendes Recht
 ** > 10% UEG
 *** > 50% UEG
 **** > 100% UEG
 KWS: Kohlenwasserstoffverbindungen (C-H-Verbindungen)

