



GASENTWICKLUNG BEI THERMAL RUNAWAY Arbeitspaket 1.4

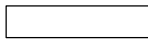
Projekt ALBERO

Welche Gase können im Falle eines thermal runaway aus einem Li-Ionen Akku austreten?

Dr. Dana Meißner, Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V.

Die Gasfreisetzung aus Li-Ionen -Akkus wurde bereits verschiedentlich untersucht, u.a. von der Battery University. Dabei wurden sowohl brennbare, toxische als auch krebserregende Stoffe gefunden:

→ Überladeversuch Samsung 60 Ah-Zelle mit blockiertem OSD (Overcharge Safety Device)



Results of gas analyses

	unit	Overcharge autoclave 60Ah SAMSUNG BMZ1307a_60Ah_GAS_02 thermal runaway, venting, fire	thermal stability autoclave 60Ah SAMSUNG BMZ1307a_60Ah_GAS_04 cell opening, electrolyte evaporation, venting, no fire
kind of event			
volume of autoclave	l	45	45
p peak event	mbar	23700	13000
calculated total volume at normal pressure	l	1066.5	585
p final after event	mbar	8000	5390
volume of emitted gas	l	360	242.55
Fluorine concentration in the air of the autoclave	µg/l	353.3	90.2
O2	vol %	1.3	1.0
N2	vol %	13.7	19.1
H2	vol %	14.2	14.9
CO2	vol %	22.4	26.0
CO	vol %	15.2	16.9
Ar	vol %	0.1	0.2
Phosphin	mg/m3	0.1	0.07
Formaldehyde:	µg/m3	<2	<2
Acetaldehyde:	µg/m3	1720	1960
Propionaldehyde:	µg/m3	214	174
Butyraldehyde:	µg/m3	112	256
Valeraldehyd:	µg/m3	<2	<2
Methane:	vol%	8.70	7.4
Ethan:	vol%	4.5	1.8
Ethen:	ppm (vol)	34000	48000
Propane:	ppm (vol)	4900	2200
Propene:	ppm (vol)	17000	23000

→ riesige Gasvolumina (360 L und 242 L)
→ brennbare (Bsp: Propan), erstickende (N₂, CO₂), toxische (Phosphin, HF, CO) und krebserregende (Aldehyde) Reaktionsprodukte

calculation total amount = concentration * (volume autoclave + volume emitted gas)

Abbildung 1: Gasfreisetzung nach einem thermal-Runaway [1]

Zudem hat man festgestellt, dass die Freisetzung von Gasen von der ganz konkreten Zellchemie abhängt. Wenn sich die Masseanteile verschiedener Komponenten der Batterien unterscheiden, dann ergeben sich auch unterschiedliche Mengen der freigesetzten Gase.

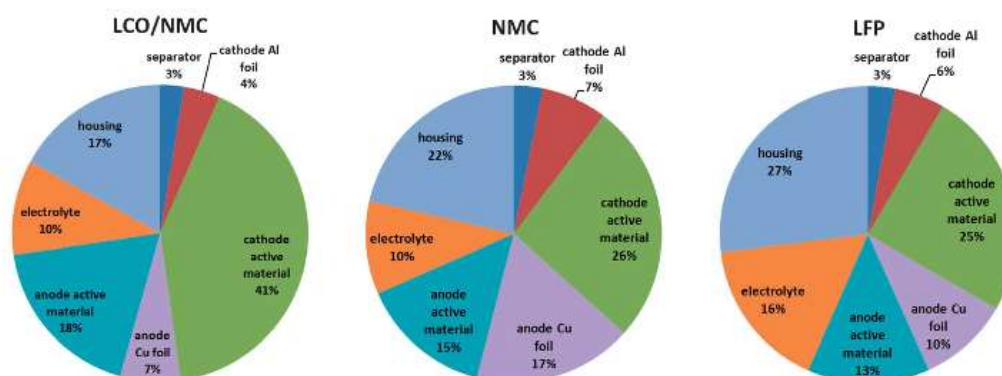


Abbildung 2: Massenanteile der Hauptkomponenten in verschiedenen Li-Ionen-Zellen [2]. Dabei bedeutet LCO LiCoO₂, NMC Li-NiCoMn, LFP LiFePO₄.

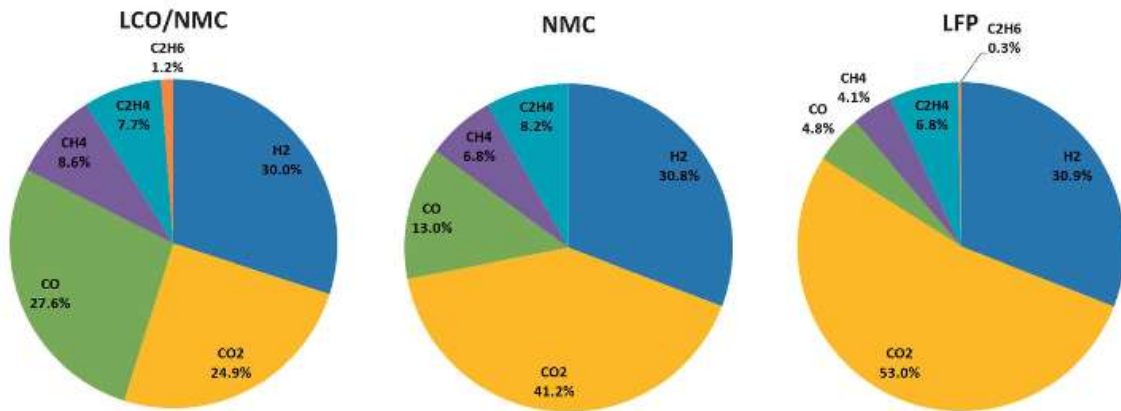


Abbildung 3: Anteile der freigesetzten Gase nach einem thermal runaway verschiedener 18650-Li-Ionen-Zellen [2] Dabei bedeutet LCO LiCoO₂, NMC Li-NiCoMn, LFP LiFePO₄.

In Abbildung 3 sieht man, dass offensichtlich vor allem das Verhältnis von Kohlendioxid / Kohlenmonoxid stark von der konkreten Zellenzusammensetzung abhängt.

Andere Publikationen [3] nennen folgende Inhaltsstoffe und Zersetzungsprodukte im Brandfall:

- Freisetzung von Wasserstoff, insbesondere bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit oder Löschwasser nach Aufplatzen des Akku-gehäuses
- Besonders bei großen Batterien teilweise beträchtliche Freisetzung von Graphit (bis hin zur Gefahr von Graphit-Staub-Explosionen)
- Je nach Elektrolyt Freisetzung von HF bzw. Phosphorsäure sowie Phosphin
- Je nach verwendeten Kunststoffen auch Chlorwasserstoff und Kohlendioxid/Kohlenmonoxid

In [4] hat man zudem festgestellt, dass die Menge der freigesetzten Gase offensichtlich vom Ladezustand abhängt! Auch die Gaszusammensetzung war teilweise abhängig vom Ladezustand.

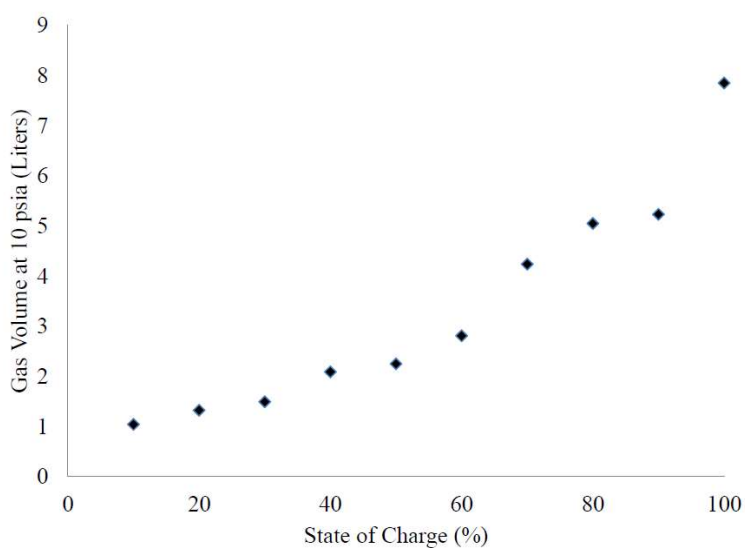


Abbildung 4: freigesetztes Volumen einer 18650 LiCoO₂-Zelle [4]

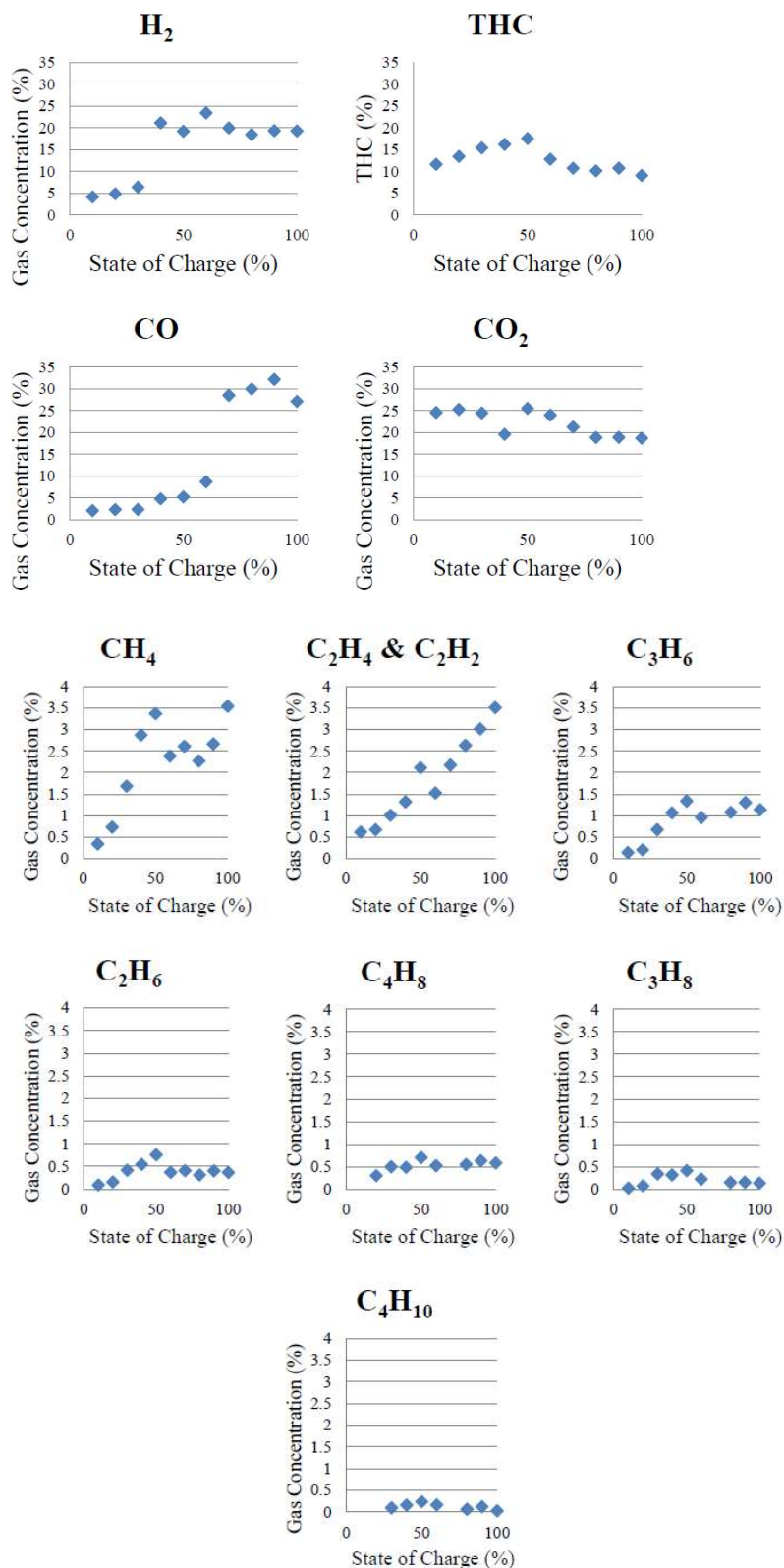


Abbildung 5: Gasfreisetzung aus 18650 aus LiCo₂ -Zellen in Abhängigkeit vom Ladezustand

Die Gasmessungen wurden auch für andere Zellchemien durchgeführt:

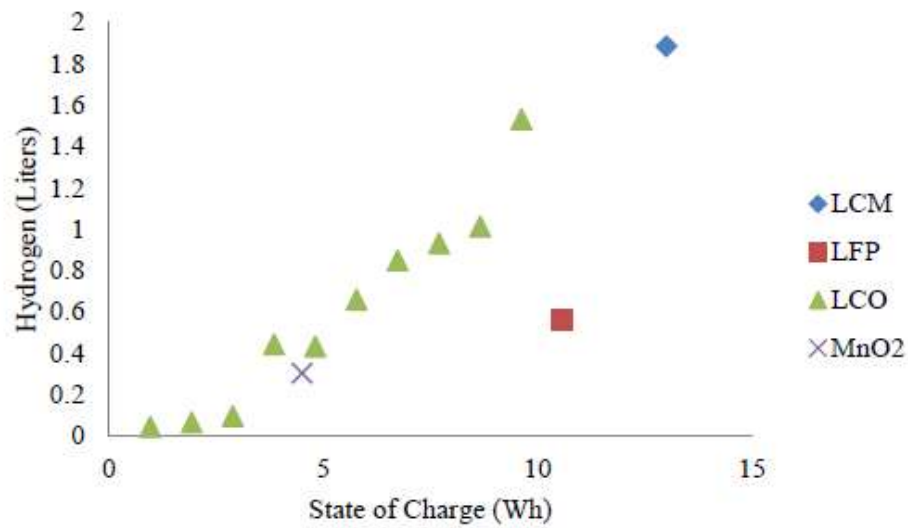


Abbildung 6: freigesetzte Gas für verschiedene Zellchemien [4] Dabei bedeutet LCM Li-NiCoMn, LFP LiFePO₄, LCO LiCoO₂ und MnO₂ LiMnO₂. Es zeigen sich Übereinstimmungen mit den oben dargestellten Messungen aus [2], u.a. dass für LFP-Zellchemie kaum CO freigesetzt wird.

Eine andere Arbeit [5] betrachtet die Gasfreisetzung in Abhängigkeit von der Zeit während eines Aufheizvorganges. In einem Ofen wurde eine Zelle von 80 bis ca. 150 ° langsam aufgeheizt. Thermoelemente direkt an der Zelle maßen die Temperaturen infolge des thermal runaway.

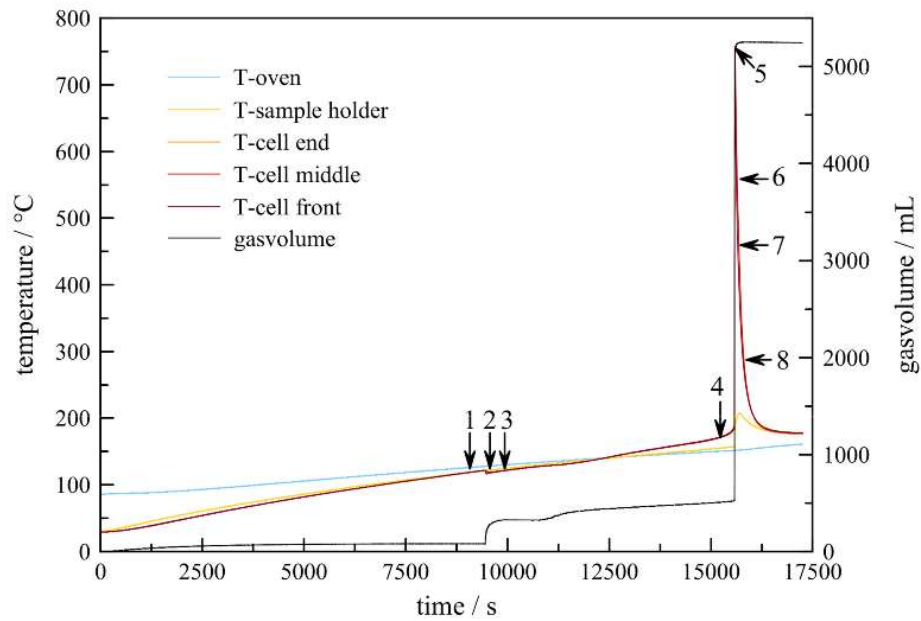


Abbildung 7: Aufheizen einer Li-Ionen-Zelle ($\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$), die Pfeile zeigen an, zu welchen Zeitpunkten Gasproben genommen wurden [5]

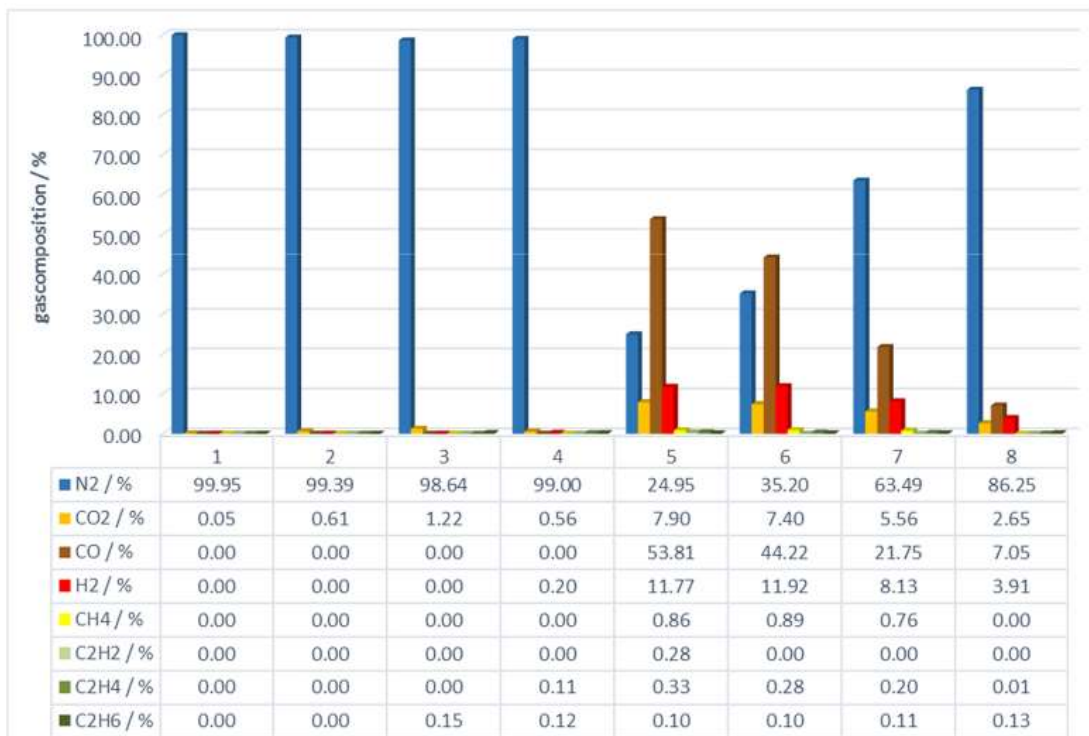


Abbildung 8: Gaskonzentrationen an den in Abbildung 7 durchgeführten Messpunkten [5]

Eine andere Untersuchung, bei der auch die Freisetzung von HF beachtet wurde, kam zu folgenden Ergebnissen [6]. Hier wurde der Fokus speziell auf die Detektion giftiger Gase gesetzt.

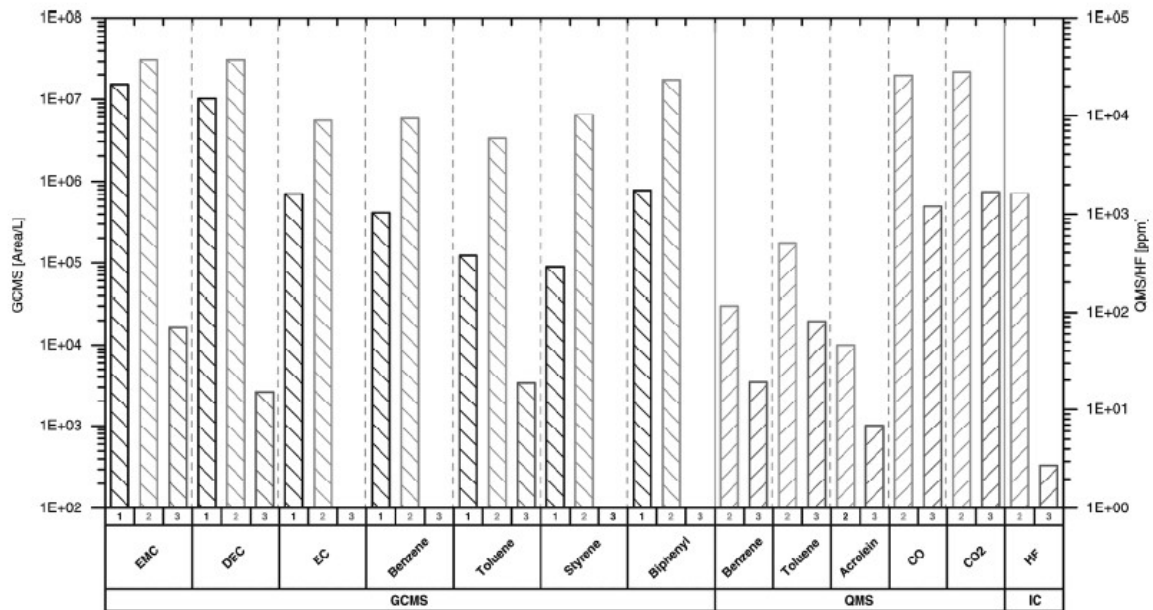


Abbildung 9: Gasfreisetzung aus Li-NMC (Li-Nickel-Mangan-Cobalt)-Zelle, EMC: ethyl methyl carbonate; DEC: diethyl carbonate; EC: ethylene carbonate; CO: carbon monoxide; COS: carbonyl sulfide. [6]

Speziell mit der Freisetzung von HF beschäftigt sich auch die Untersuchung [7]. Für verschiedene Zellchemien und Ladezustände wurde die Entwicklung von HF und (wenn zu erwarten) POF_3 bestimmt. Mit den brennenden Li-Ionen-Batterien wurden signifikante HF-Mengen zwischen 20 und 200 mg / Wh der nominalen Batterieenergiekapazität nachgewiesen.

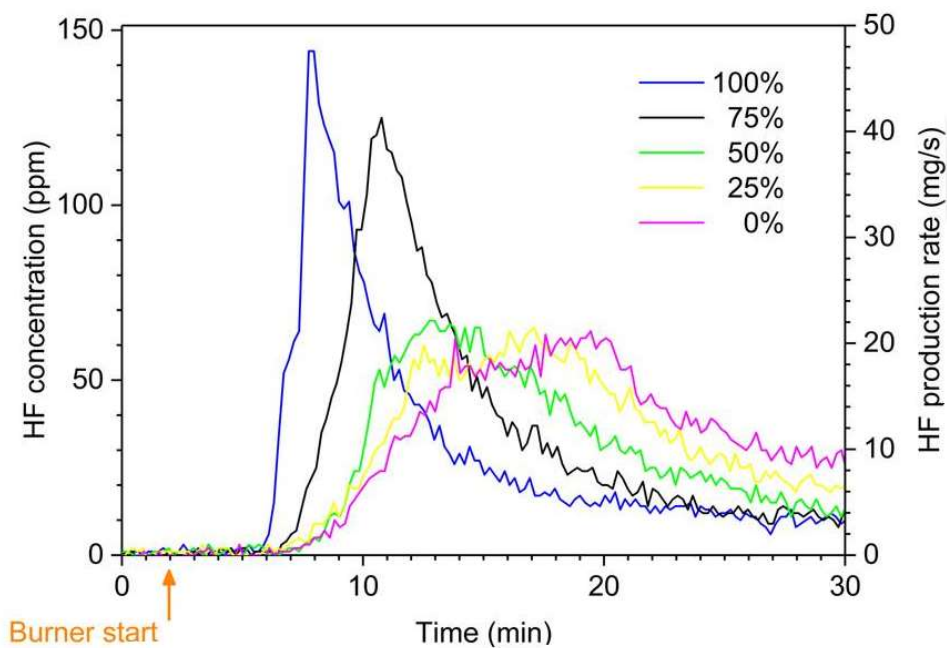


Abbildung 10: HF-Gasfreisetzung von LiFePO_4 -Zellen. Diese Zellen wurden von außen beflammt. [7]

Eine Anzahl toxischer (Fluor)verbindungen wurde auch in [8] nachgewiesen.

Zusammenfassung:

Es gibt inzwischen eine größere Anzahl von Untersuchungen der bei einem Thermal runaway von Li-Ionen-Batterien freigesetzten Gase. In dieser Zusammenfassung wurden bei weitem nicht alle gefundenen Arbeiten berücksichtigt und gelesen. Dabei zeigt sich:

- Die Zusammensetzung der Gase ist von der konkreten Zellchemie abhängig, Hauptbestandteil sind jedoch Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und kurzkettige Kohlenwasserstoffe. Hinzu kommen in geringeren, aber durchaus nicht ungefährlichen, Mengen verschiedenste organische und fluororganische Verbindungen sowie anorganische Phosphor- und Fluor-Verbindungen.
- Die Menge der freigesetzten Gase und auch die Zusammensetzung des Gasgemisches hängt vom Ladezustand der Batterien ab. Bei einem höheren Ladezustand nimmt das freigesetzte Gasvolumen zu.

Literatur:

- [1] Quelle: Dr. Jochen Mähliß, Li-Ionen-Batterietechnologie, Vortrag an der Hochschule RheinMain Rüsselsheim, Juni 2016 <https://www.hs-rm.de/fileadmin/persons/khofmann/Gastvortraege/Vortragsfolien/20160603-Maehliss-Lithium-Ionen-Batterietechnologie.pdf>
- [2] Andrey W. Golubkov et. Al : Termal runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivon-type cathodes, RSC Adv., 2014(4), 3633 - 3642 https://www.researchgate.net/publication/271378936_Thermal-runaway_experiments_on_consumer_Li-ion_batteries_with_metal-oxide_and_olivon-type_cathodes
- [3] Michael Buser, Jochen Mähliß: Lithiumbatterien Brandgefahren und Sicherheitsrisiken https://www.riskexperts.at/fileadmin/downloads/Publikationen/Lithiumbatterien_Sicherheitsratgeber_BUSER_Maehliss_2016.pdf
- [4] Federal Aviation Administration, William J. Hughes Technical Center, Aviation Research Division: Lithium Battery Thermal Runaway Vent Gas Analysis, Final Report, 2016 <https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/TC-15-59.pdf>
- [5] Alexander Königseder: Investigation of the Thermal Runaway in Lithium Ion batteries, Masterarbeit, Technischen Universität Graz, März 2017 <https://diglib.tugraz.at/download.php?id=5a1df03198f5a&location=browse>
- [6] Antonio Nedjalkov et.al.: Toxic Gas Emissions from Damaged Lithium Ion Batteries—Analysis and Safety Enhancement Solution, Batteries 2016, 2, 5
- [7] Fredrik Larsson et. al.: Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5577247/>
- [8] Ulrika Bergström et.al. Vented Gases and Aerosol of Automotive Li-ion LFP and NMC Batteries in Humidified Nitrogen under Thermal Load, Dezember 2015

<https://www.msb.se/RibData/Filer/pdf/27998.pdf>