



Förderkennzeichen 13N14685

Bestandteil des Meilensteins

### **„4.3 Entwicklung Gas-Detektion“**

Beitrag der GTE / Stand 17. 2. 2020

(Aus der TVB)

In AP 4.3 werden überwiegend im Labor sensorische (1), elektronische (2) und Software - Komponenten verknüpft, qualifiziert und getestet. Hierzu wird zum Teil auf Komponenten existierender Infrarotdetektionssysteme, existierender Brandgassensoren und optische Streulichtdetektoren zurückgegriffen. Besondere Berücksichtigung finden dabei Aspekte der Schiffsumgebung wie Salzgehalt der Luft, große geometrische Ausdehnung der Fährdecks (3) und mögliche Störgrößen wie Reinigungsmittel, Lösungsmittel oder Abgase (4).

#### **1 Auswahl der Sensoren**

#### **2 „Sensorplattform“ – Elektronik**

#### **3 Empfindlichkeit / Aspekte der Anordnung**

#### **4 Störgrößen**

## 1 Auswahl der Sensoren

→ Festlegung des Detektionsziels

### Versuche zu Bränden von Akkus

Vorbereitung und Durchführung von Brandversuchen mit Li-Ionen Fahrrad-Akkus

#### A) Versuche zu „Detektion vor dem Thermal-Runaway“

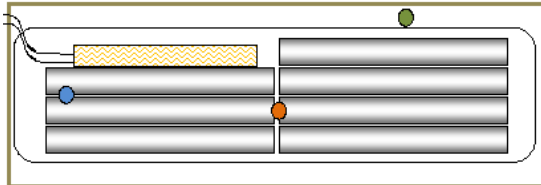


Bild 1: Skizze des präparierten Fahrradakkus incl. Heizwiderstand



Bild 2: Präparierter Fahrradakku im Moment der Zündung während Thermal Runaway

Es wurden 4 Versuche mit je einem Fahrrad-Akku, Ladezustand mehr als ca. 70%, durchgeführt.

Innerhalb eines zusätzlichen umgebenden Stahlblechgehäuses wurden die Zellen mit Hilfe von Heizwiderständen in den Thermal-Runaway gebracht und unmittelbar danach abgelöscht. Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt beschrieben. Die Verwendung eines zusätzlichen umgebenden Stahlgehäuses soll die in der Praxis vorliegende Einhausung der Akku-Module nachstellen. Die Zellentemperatur als auch emittierte Gase gelangen somit verzögert nach außen.

#### B Versuche zu „Verhalten während / nach dem Thermal-Runaway“

Weitere Versuche zum Brandverhalten von Li-Ionen Akkus wurden (4x) mit je 4 Fahrrad-Akkus innerhalb einer größeren Alu-Box durchgeführt. Dabei wurde der Schwerpunkt auf Brandverhalten und Löschtechnik gelegt. Wichtig ist hierbei die Erkenntnis, dass die Einhausung der Akkus eine Rolle spielt; Löschwasser kann nicht eindringen und evtl. erforderlicher Sauerstoff zur Entzündung einer Flamme innerhalb ist ebenfalls zutritts-begrenzt. Somit ist sowohl die Löschung erschwert als auch der Anteil freigesetzten toxischen Rauchs erhöht.



Bild 3: Aufbau: 4 Akkus in einer Box, Herdplatte als Zündquelle



Bild 4: Vor der Entflammung



Bild 5: Nach Entflammung

Die Auswertung dieses Teils der Versuche erfolgte durch das ISV.

#### Ergebnisse zum Thermal Runaway

Versuch	T Zellen	$\Delta T$ Außen	H <sub>2</sub> in 1m <sup>3</sup>	Vorlaufzeit (erste H <sub>2</sub> - Detektion)
Prismenzellen 1	>150°C	7 K	45 ppm	25 min
Rundzellen 2	>60°C	10 K	2 ppm	< 2min; nicht signifikant
Pouchzellen 3	>120°C	6 K	40 ppm	8 min
Pouchzellen 4	>120°C	5 K	20 ppm	3 min

Tabelle 2: Ergebnisse – Messwerte zum Zeitpunkt des Testabbruchs (Entflammung, starke plötzliche Rauchfreisetzung)

Die Zellentemperatur wurde anhand eines Thermoelements an der Außenseite der Zelle abgegrenzt.

Der Thermal Runaway kündigt sich mit Emission von Wasserstoff an. die Gasfreisetzung mit einigen ppm in einem Kubikmeter ruhender Luft ist sehr gering, aber dennoch detektierbar. Da bei Korrosion (Metall + Seewasser) oder Verbrennungsvorgängen ebenfalls H<sub>2</sub> freigesetzt wird, also auf dem Schiff erwartet wird, genügt eine reine H<sub>2</sub> Detektion nicht für eine zuverlässige Gefahrendetektion.

Koppelt man die H<sub>2</sub> Detektion mit der Detektion der Oberflächentemperatur, so ist eine ausreichend höhere Detektivität zu erwarten.

Daher fokussiert sich die weitere Entwicklung von Sensorik sowohl auf H<sub>2</sub> Sensorik als auch auf IR Thermografische Sensoren, welche die Oberflächentemperatur der Fahrzeuge, auch von unten, detektieren.

Messgröße	Eignung	Kommentar
Gas H <sub>2</sub>	Ja	Signifikant, 5 – 50 ppm in Testvolumen von 1 m <sup>3</sup>
Weitere Gase (Messungen HBRS)	Eingeschränkt	Ethylencarbonat (hängt vom Zellentyp ab, nicht jeder Akku nutzt dieses Elektrolyt)  Benzol in Spuren (Achtung: Benzol im Hintergrund als Benzinbestandteil)
Oberflächen- temperatur	Ja	Signifikant, 5 bis 10 K Anstieg
Aerosol (Rauch)	Zu spät	Wird nahezu zeitgleich mit der Entzündung / Explosion freigesetzt, danach lässt sich die Reaktion nicht stoppen
Mid-IR (Flammen- Licht)	Zu spät	Flammenercheinung bei einigen Tests nahezu zeitgleich mit der Entzündung / Explosion freigesetzt, danach lässt sich die Reaktion nicht stoppen

## 2 „Sensorplattform“ – Elektronik

Für die Gassensoren wird folgende existierende Plattform zur empfindlichen Detektion von H<sub>2</sub> modifiziert.

Für die Wärmedetektion der Akku-Oberflächen ist zusätzlicher Aufwand erforderlich:

Eine Nebenbedingung für Sensoren, die von geringer Höhe auf die Unterseite der Fahrzeuge blicken können, ist die Eignung für EX-Zone 1. Für optische Sensoren bedeutet das die Auslegung in eigensicherer Ausführung. Daher wurde als Vorstufe zum Einsatz in einen Demonstrator ein Sensor auf Basis eines Thermopile-Arrays mit 32 x 32 Pixeln in eigensicherer Bauweise entwickelt.

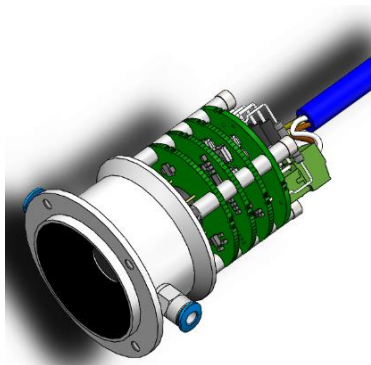


Bild 6: EX tauglicher IR Wärmebild-Sensor, Entwicklung GTE

Dieser Sensor darf (nach Ansteuerung über EX-zugelassene Barrieren) in EX Zone 1 betrieben werden.

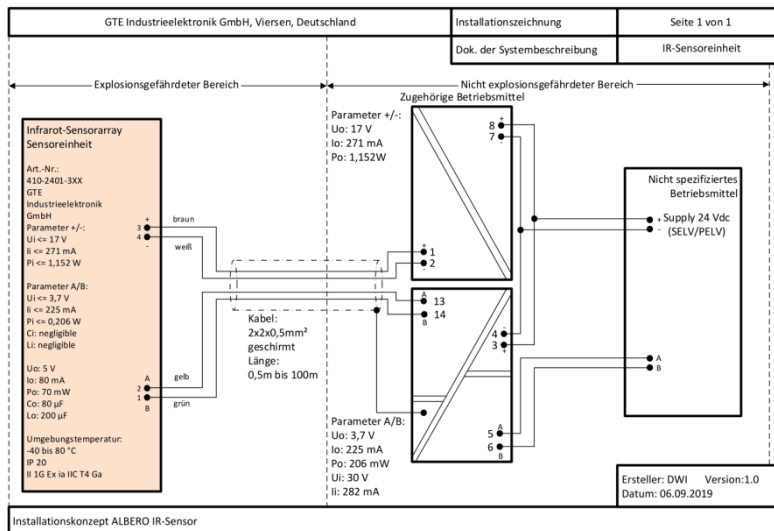


Bild 7: Elektrisches Betriebssystem des EX tauglichen Sensors incl. elektrischer Barrieren für eigensichere Betriebsmittel

### 3 Empfindlichkeit / Aspekte der Anordnung

Die Bewertung der Ergebnisse der Brandversuche liefert:

Gasfreisetzung H<sub>2</sub>:

Größenordnung 10 ppm, in 1 m<sup>3</sup>, für einen Zellen-Block (ca. 40 Wh)

Eine Abschätzung der Realsituation ergibt:

Luft-Volumen zwischen 100 m<sup>3</sup> (Ca. Fahrzeug) und 10.000 m<sup>3</sup> (Teil Fahrzeugdeck)

Der E-Auto Akku hat einen Energieinhalt von bis zu ca. 100.000 Wh, ein Modul ca. 10.000 Wh, 10% davon 1000 Wh

Daher nehmen wir an, dass die „brennende“ Zellenkapazität um ca. Faktor 20 höher ist als bei einem Fahrradakku, wie er bei den Brandversuchen verwendet wurde.

(\*20)

Und das Luftvolumen, das berücksichtigt werden muss, ist mindestens ca. Faktor 100 höher.

(/100)

(20/100 = 1/5)

Also liegt die erwartete „zu detektierende“ Konzentration bei (ca.) 10 ppm / 5 = 2 ppm

... wenn man „fahrzeuggenau“, also unmittelbar am Fahrzeug detektiert

→ 2 ppm H<sub>2</sub>

→ Fahrzeuggenau, also Detektion „bei“ jedem Fahrzeug

## 4 Störgrößen

### Versuche zu Emission bei normaler Ladung von E-Autos (BEV)

Diese Versuche mit drei rein elektrisch angetriebenen Fahrzeugen lieferten als Ergebnis die Aussage, dass nicht damit zu rechnen ist, dass im Normalfall während eines Ladevorgangs H<sub>2</sub> freigesetzt wird.

Weiterhin liegt die typische Erwärmung der Fahrzeugunterseite im Bereich des verbauten Akkus lediglich im Bereich unterhalb von 10 K.

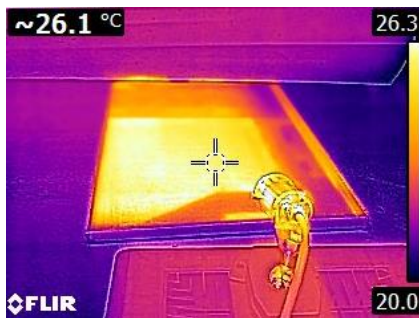


Bild 8: Wärmebild eines Teils der Fahrzeugunterseite

Dieses Wärmebild zeigt einen der Messaufbauten zur Erfassung der Unterbodentemperatur während des Aufladevorgangs: Vorne ist der Sensor zu sehen, der über eine spiegelnde metallischen Fläche die Temperaturen des Unterbodens erfasst.

### Einfluss der Umgebungsbedingungen

#### **Bezüglich Gas-Sensor:**

- Salz:

Tests eines Melders mit dem gleichen Halbleitersensor für H<sub>2</sub> in einem Salzbergwerk ab 2012 haben gezeigt:

Keine Beeinträchtigung des Betriebs der verwendeten Halbleiter-Gas-Sensoren (Zielgase H<sub>2</sub> und CO) während des Betriebs über mehr als 1 Jahr

- Wasser:

Die Bauweise eines gassensorischen Detektors mit Sintermetallfilter, so wie es im Demonstrator 1.0 realisiert wird, erfüllt die Anforderung gemäß IPx4; also Schutz gegen allseitiges Spritzwasser.

#### **Bezüglich IR Sensor:**

Die Oberfläche der Optik muss trocken und Staub-frei bzw. frei von Ablagerungen sein. Hierfür ist eine Sperrluft-Vorrichtung vorgesehen.

Eigene Tests haben ergeben, dass eine Sperrluft von 10 l/min verwirbelten Staub (z. B. Kohlenstaub, Mehl) ausreichend anhält.