

Gefahrenabwehr bei der Zersetzung von Li-Ionen-Akkus

Sachstand



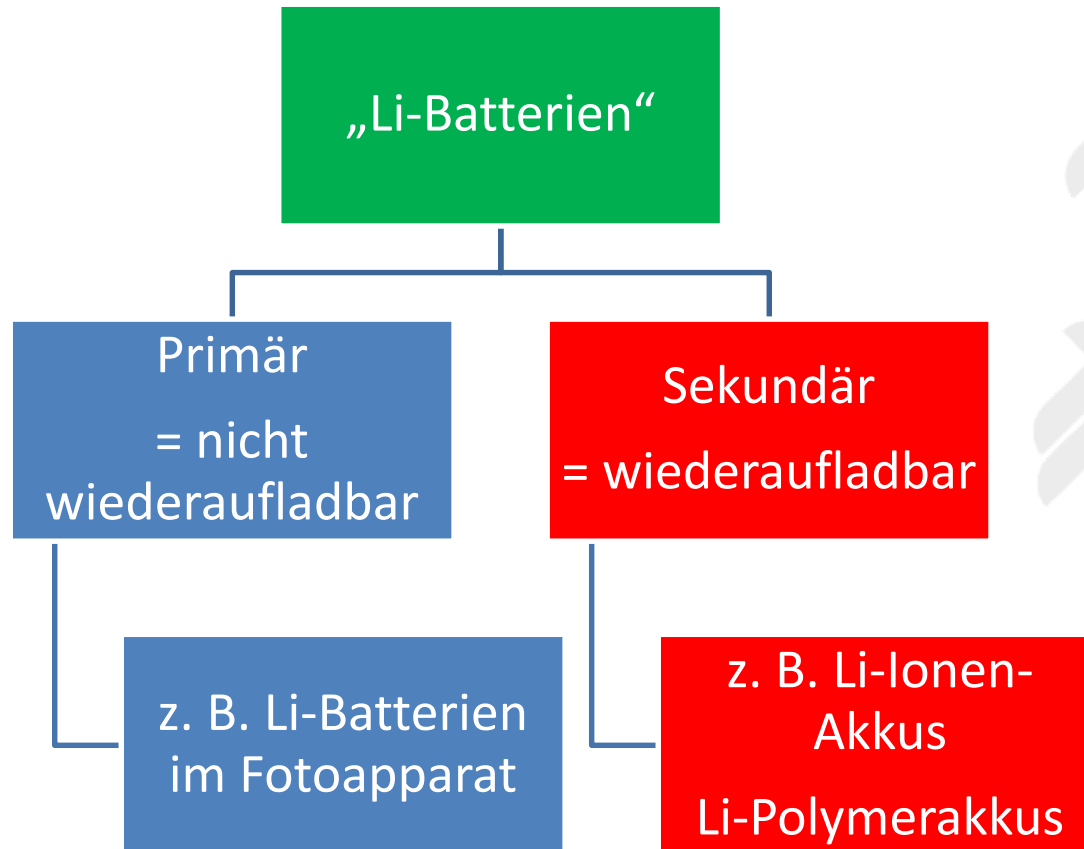
ROLAND GOERTZ
GOERTZ@UNI-WUPPERTAL.DE

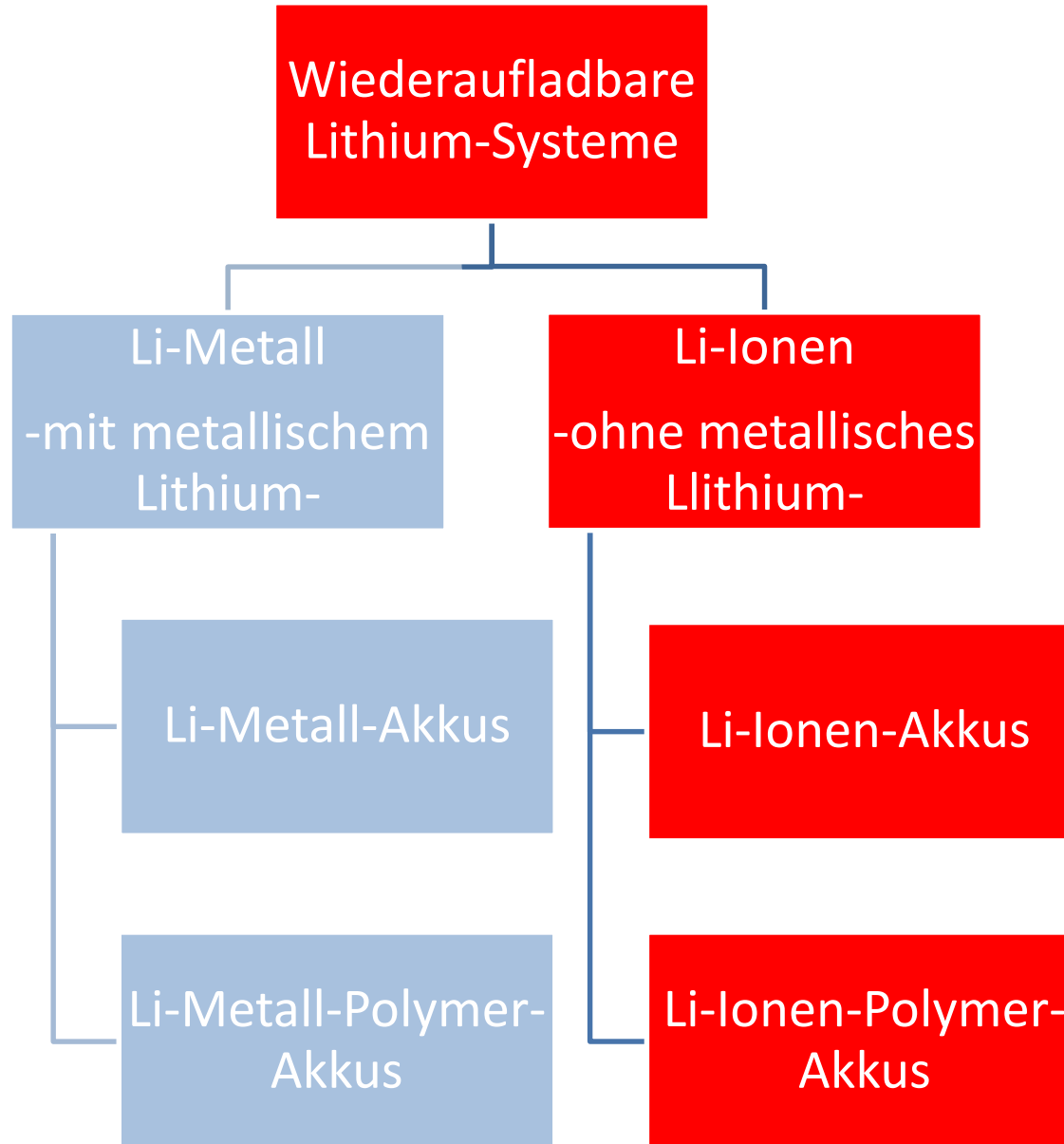


BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

FAKULTÄT FÜR MASCHINENBAU UND
SICHERHEITSTECHNIK
LEHRSTUHL FÜR ABWEHRENDEN BRANDSCHUTZ







ELEKTRISCHE SPEICHER IM VERGLEICH

ENERGIEDICHTEN

Energiedichte	Einheit	Pb	NiCd	NiMH	Li-Ionen	Li-Ionen-Polymer
volumetrisch	Wh/l	70	180	300	350	270
gravimetrisch	Wh/kg	35	50	70	140	150

Quelle: J. Tübke, Fraunhofer ICT Pfinztal, Elektrische Speicher

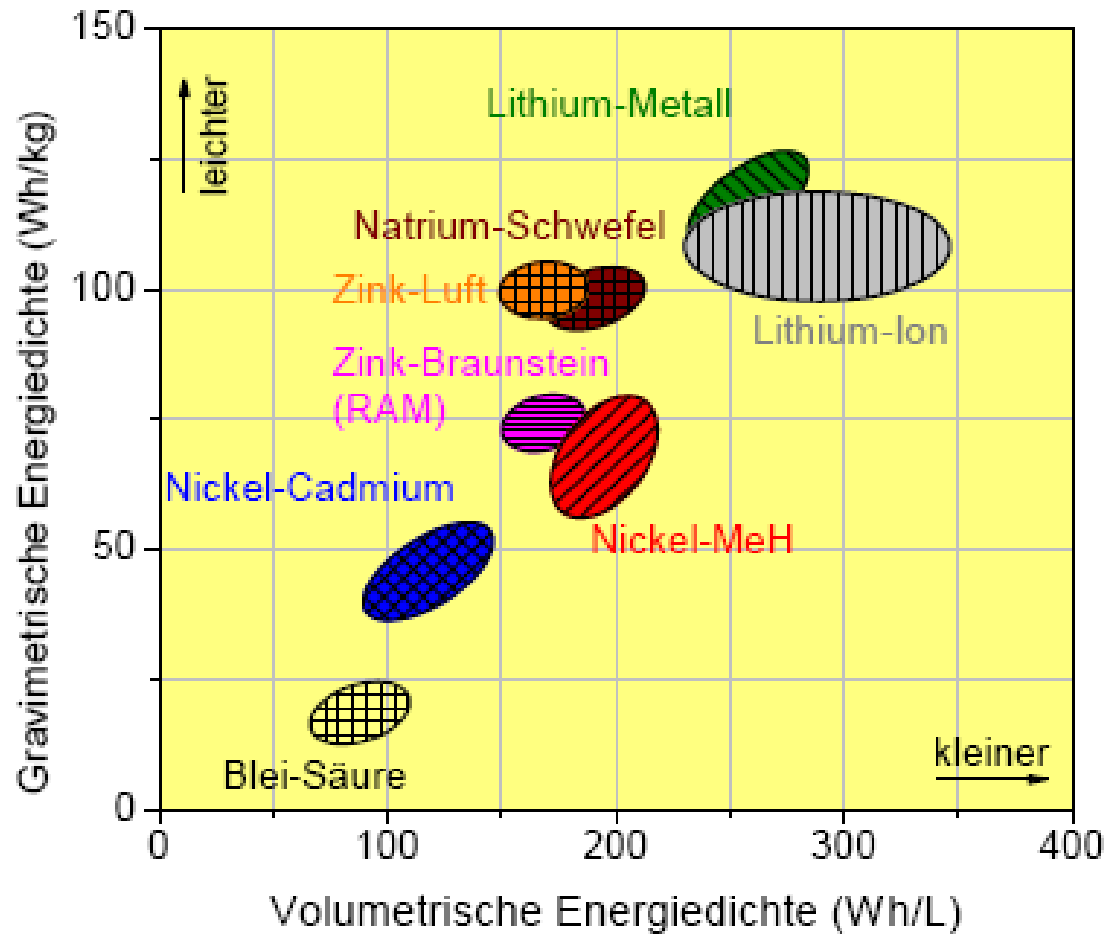
maximale elektrische Energiedichte derzeit ca. **0,58 kWh/l**

Heizwert etwa 10-faches der elektrischen Energiedichte; etwa **5,8 kWh/l**.

Das bedeutet, dass bei gleichem Volumen hat **Benzin etwa 1,5 mal mehr Energie**

Heizwert von Otto-Kraftstoff etwa **8,6 kWh/l**.

Hazard Level		Classification Criteria, Effect
0	No effect	No effect, no loss of functionality
1	Passive Protection activated	No defect, no leakage, no venting, no fire or flame, no rupture, no explosion, no exothermic reaction or thermal runaway, cell reversibly damaged, repair of protection device needed
2	Defect Damage	No leakage, no venting, no fire or flame, no rupture, no explosion, no exothermic reaction or thermal runaway, cell irreversibly damaged, repair needed
3	Leakage > 50%	No venting, no fire or flame, no rupture, no explosion, weight loss $\leq 50\%$ of the electrolyte weight electrolyte = solvent + salt
4	Venting > 50%	No fire or flame, no rupture, no explosion, weight loss $\geq 50\%$ of the electrolyte weight
5	Fire or Flame	No rupture, no explosion, i.e. no flying parts
6	Rupture	No explosion, but flying parts, ejection of parts of the active mass
7	Explosion	Explosion, i.e. disintegration of the cell



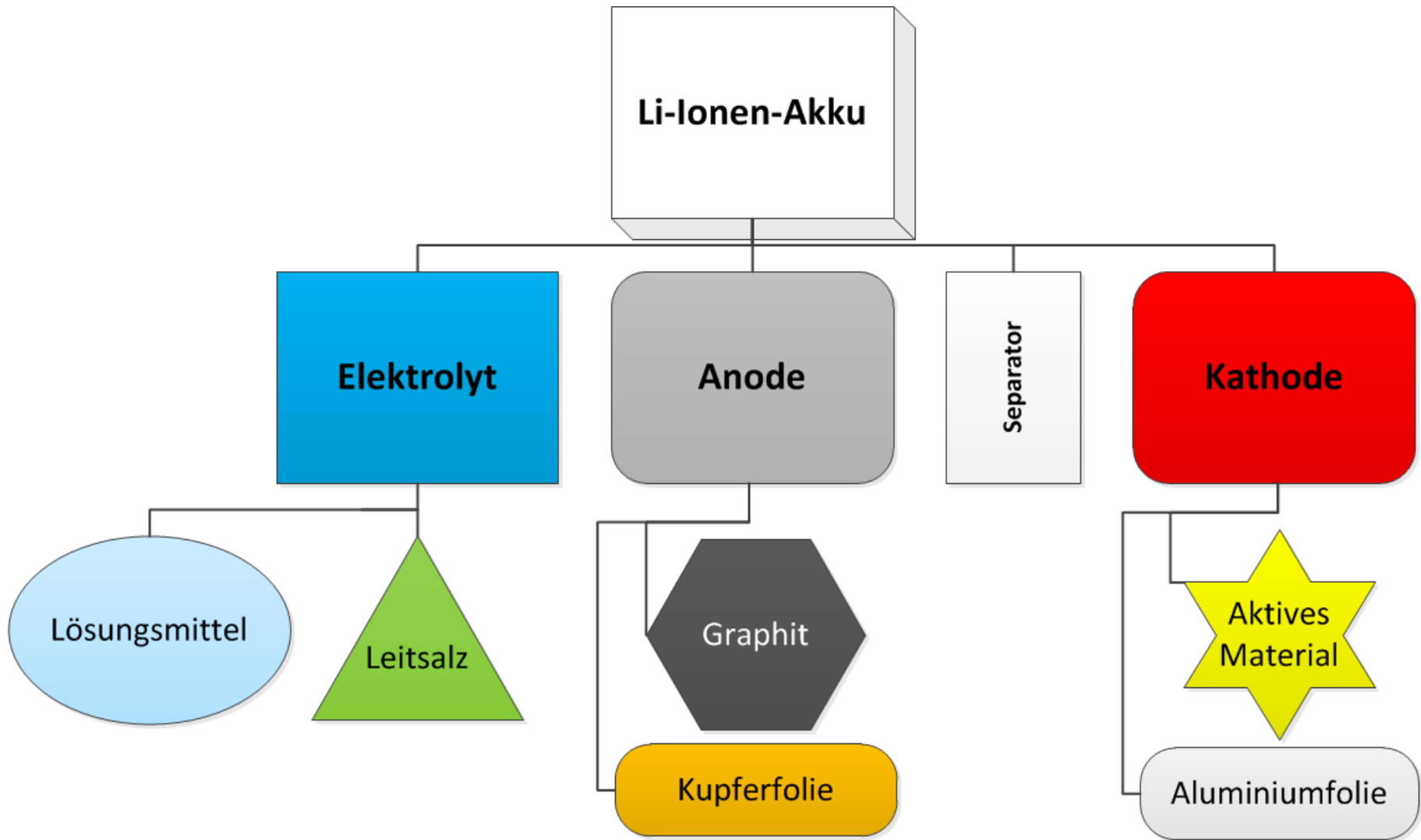
Quelle: J. Tübke, Fraunhofer ICT Pfinztal, Elektrische Speicher

„Die Batterien sind heute wie in der Zukunft die Schlüsselkomponente der Elektromobilität – um es nicht negativ zu sagen: ihre Achillesverse.“

acatech – Arbeitsgruppe „Energiespeicher“, Stellungnahme zur Elektromobilität, 2010

- Energie- und Leistungsdichte,
- Lebensdauer,
- Kosten,
- Umweltverträglichkeit und
- **Sicherheit**





1. **Layered Oxides** LiMO_2 mit $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$
(Oxide mit schichtartigem Aufbau)

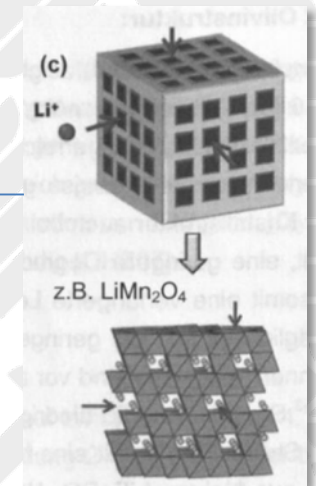
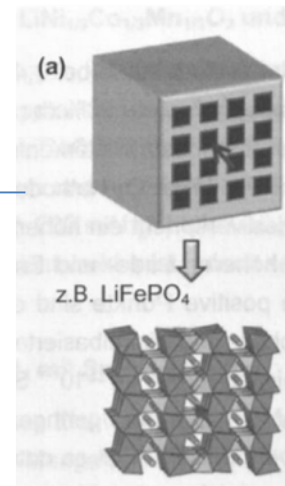
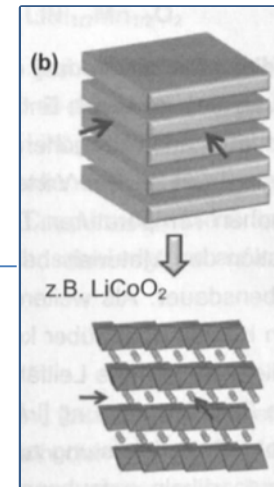
Häufige Substanz: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (LCO)

2. **Spinelle** LiM_2O_4 mit $M = \text{Ni}, \text{Mn}$

Häufige Substanz: $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LMO)

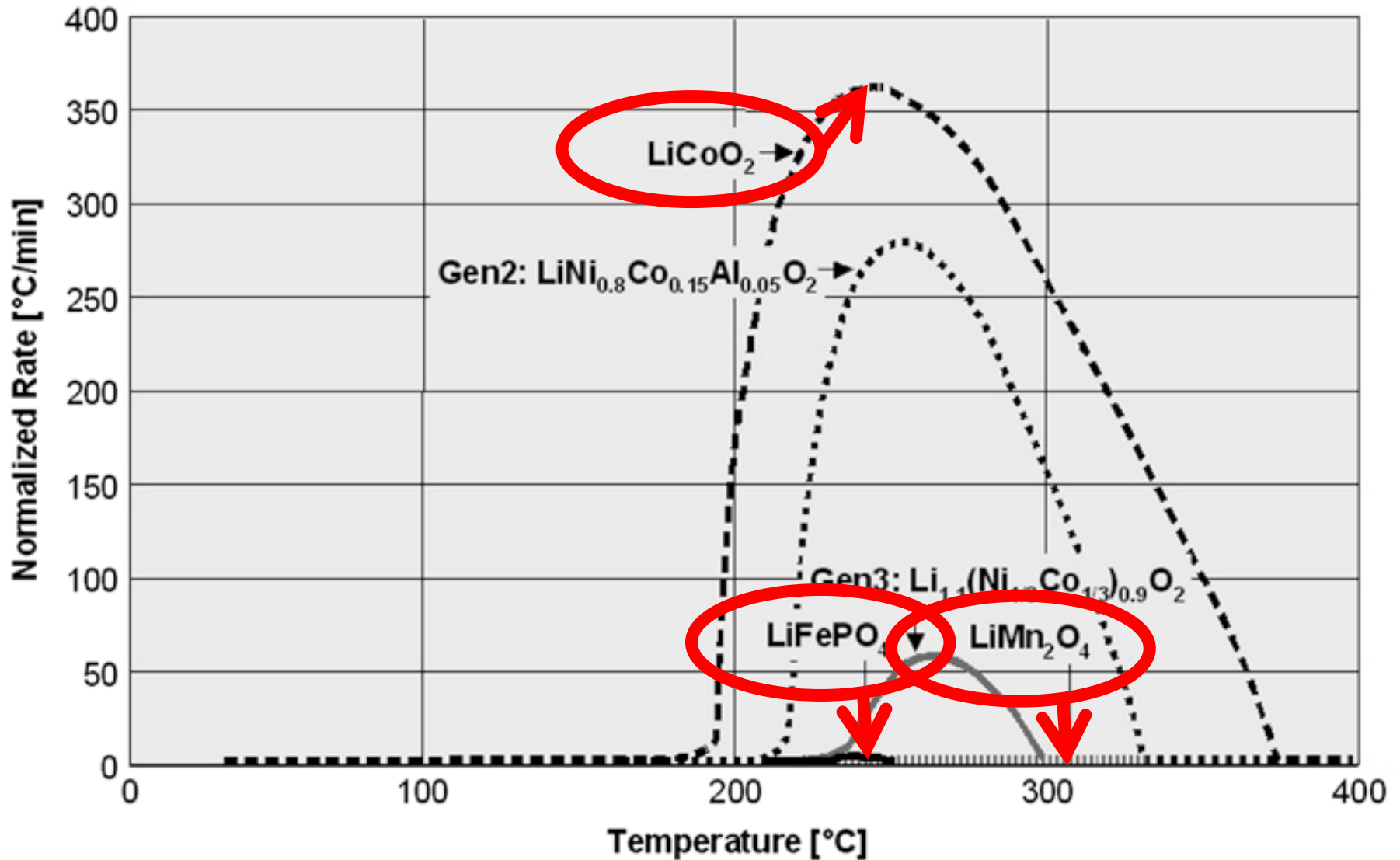
3. **Phosphate** LiMPO_4 mit $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$

Häufigste Substanz: $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ (LFP)



auf Aluminiumfolie als Elektrodenmaterial

Abbildung aus: Ketterer, Karl, Möst, Ulrich
Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftlicher Bericht FZKA 7503, Oktober 2009

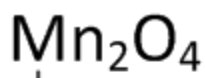
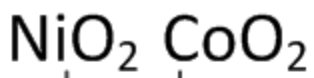




Sauerstoffpotential

verschiedener Kathodenmaterialien

Kathode

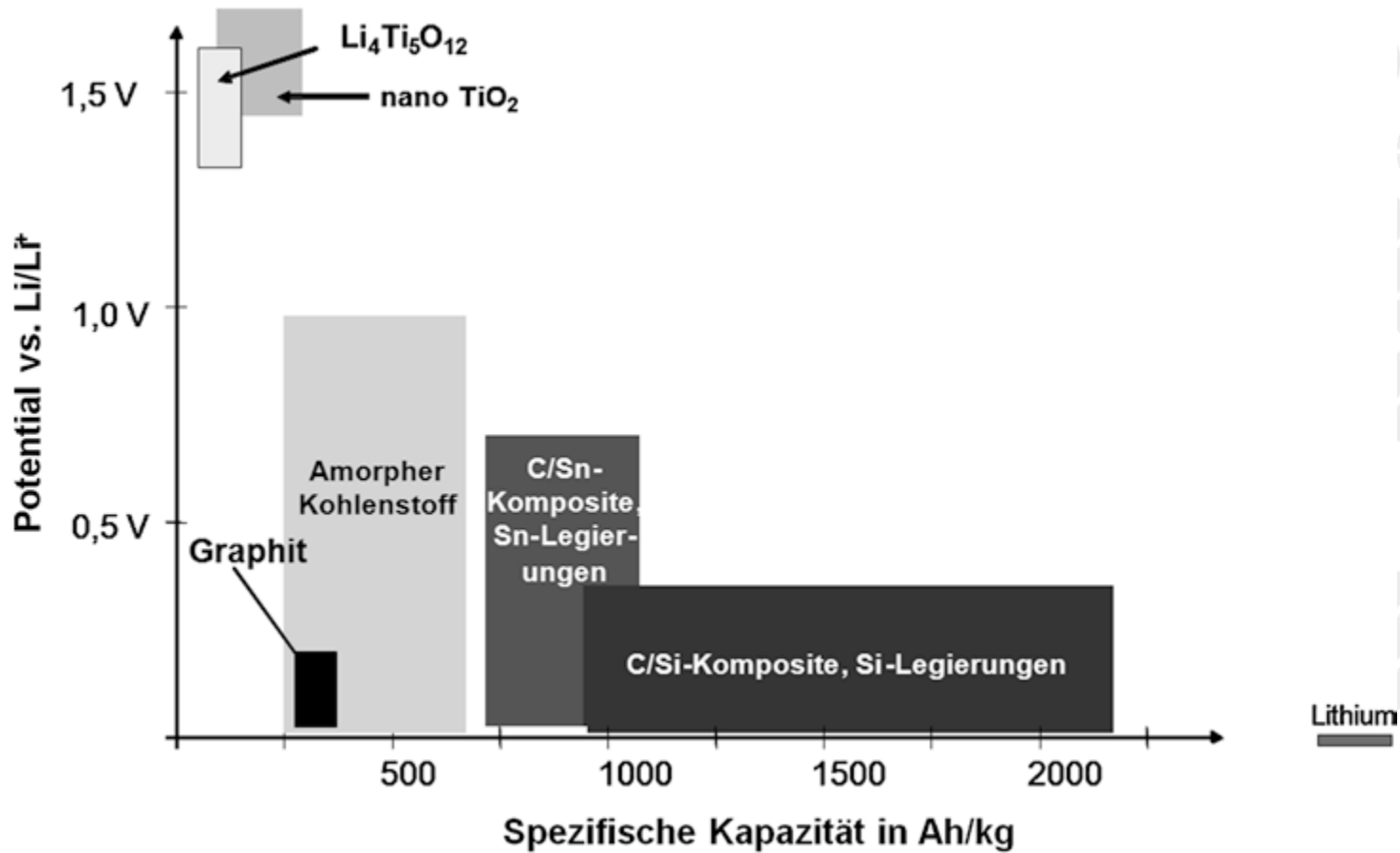


Sauerstoffpotential

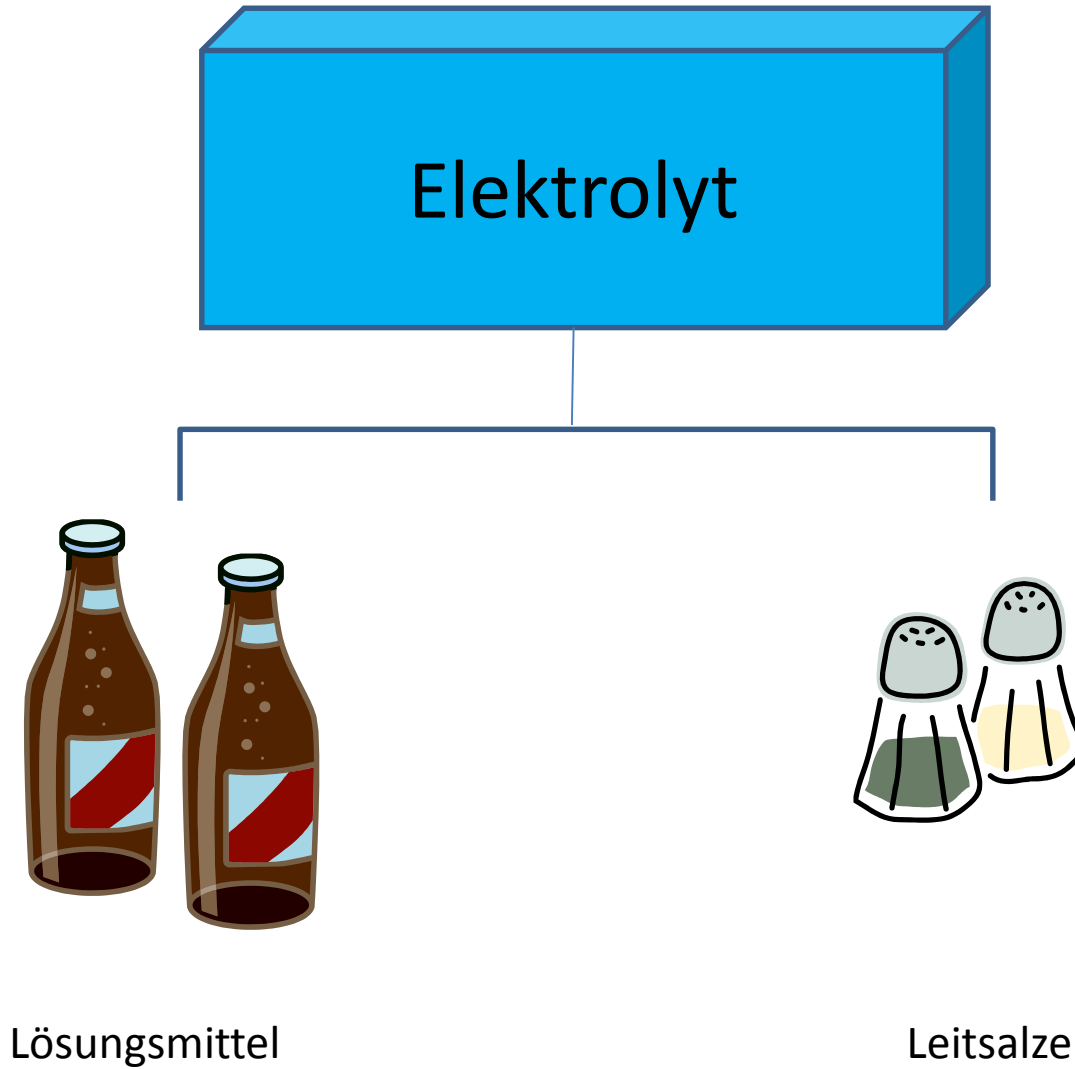
Sicherheit



Anode



auf Kupferfolie als Elektrodenmaterial

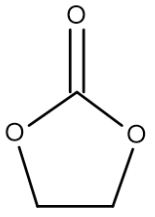
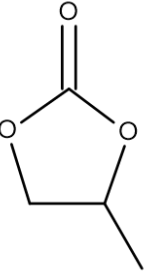
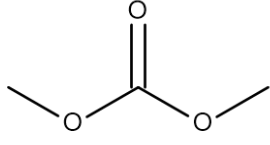
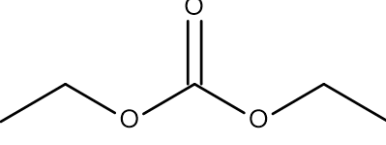
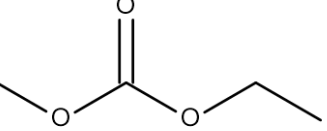


Lösungsmittel

Leitsalze

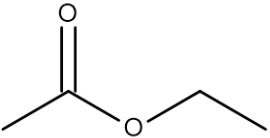
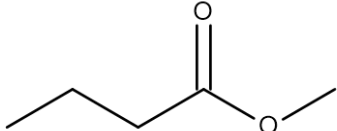


Organische Carbonate als Lösungsmittel

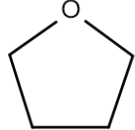
Name	Struktur	Siedetemperatur	Flammpunkt
Ethylencarbonat (EC)		248 °C	160 °C
Propylencarbonat (PC)		242 °C	135 °C
Dimethylcarbonat (DMC)		90 °C	15 °C
Diethylcarbonat (DEC)		127 °C	33 °C
Ethylmethylcarbonat (EMC)		108 °C	23 °C

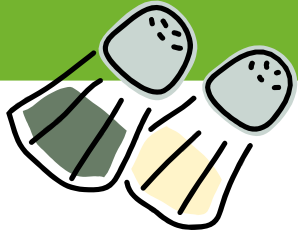


Ester

Name	Struktur	Siedetemperatur	Flammpunkt
Ethylacetat (EA)		77 °C	-4 °C
Methylpropylacetat (MP)		102 °C	11 °C

Ether

Name	Struktur	Siedetemperatur	Flammpunkt
Tetrahydrofuran		65 °C	-17 °C

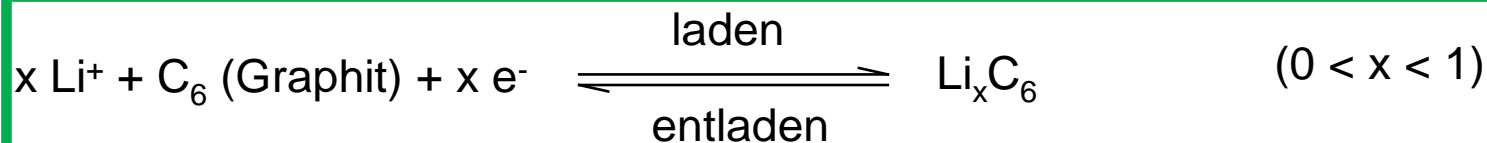
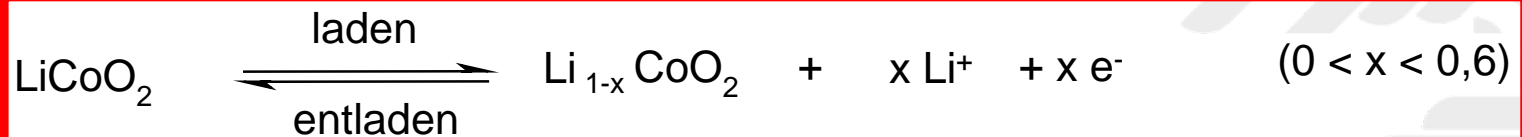
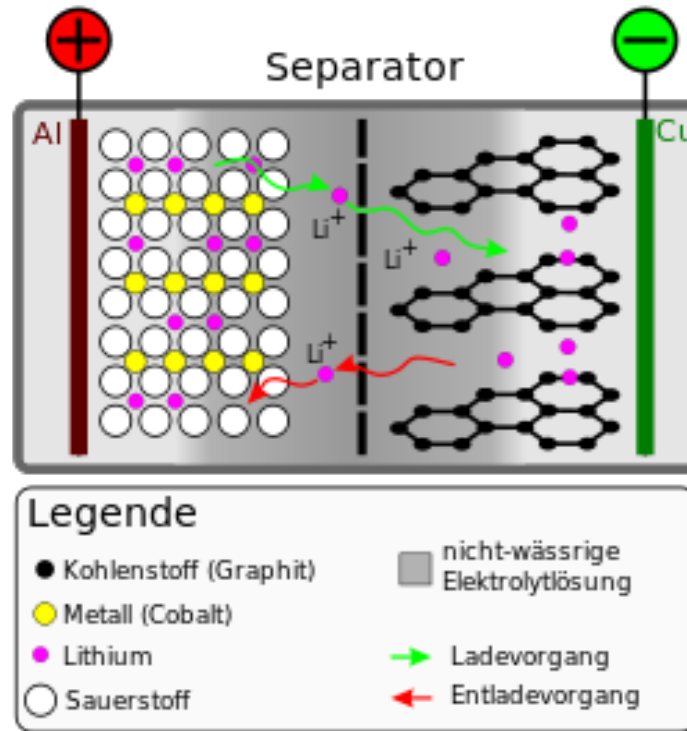


Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6

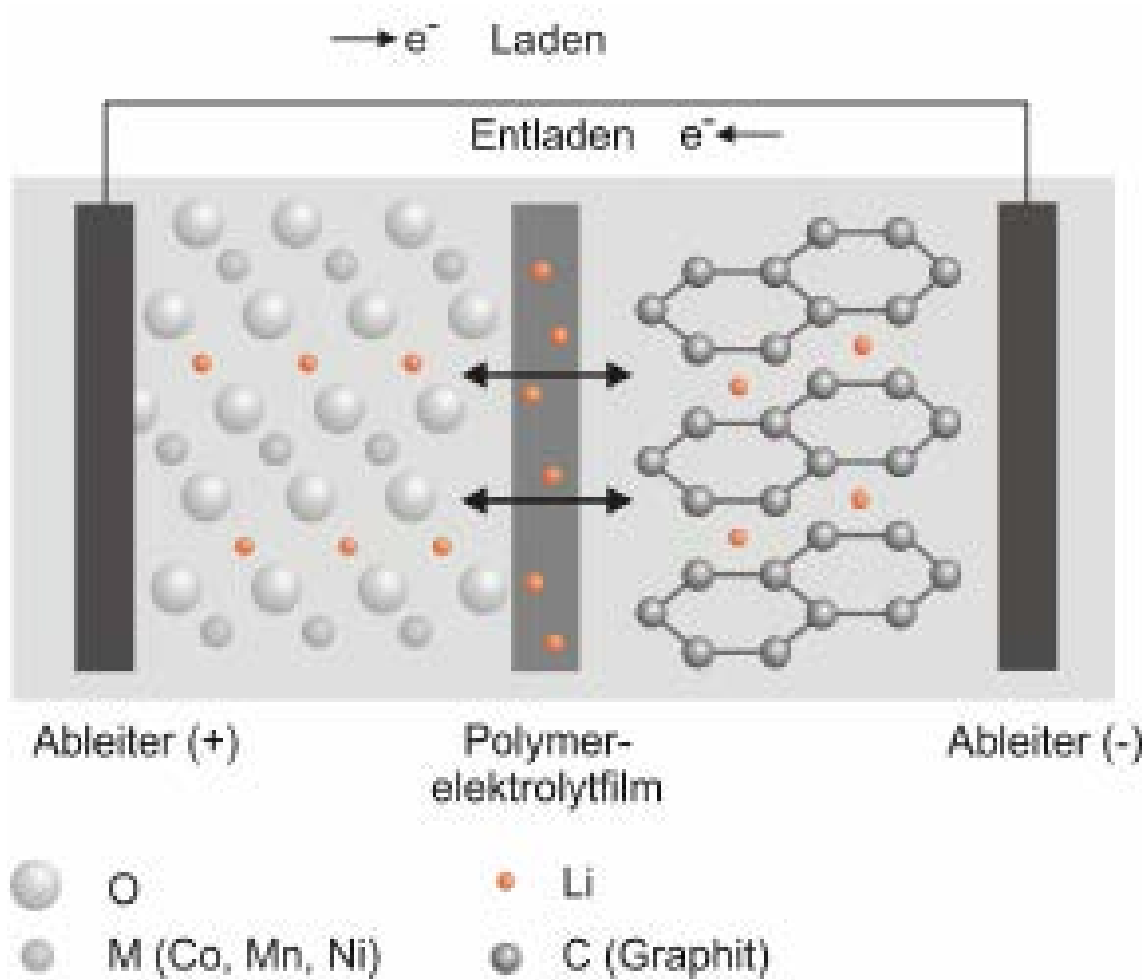
andere...



ZELLAUFBAU UND ZELLREAKTIONEN



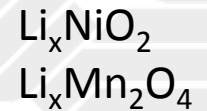
FESTSTOFF-ELEKTROLYT (GEL)



THERMISCHES DURCHGEHEN

1. Anode: Reaktion zwischen Elektrolyt und Li_xC_6 ($x \sim 1$)

2. Kathode: ab 130 °C und $x < 0,5$ Reaktion zwischen Elektrolyt und Li_xCoO_2



Reaktion:



Weitere Temperatursteigerung führt zu:



- Thermischer
- Mechanischer
- Elektrischer

Stress



Lithium-Batterie

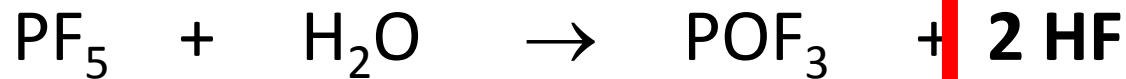
Unkontrollierte Energiefreisetzung
„thermal runaway“

Chemisch/stoffliche Auswirkungen



ZERSETZUNGSPRODUKTE VON LI-IONEN-AKKUS

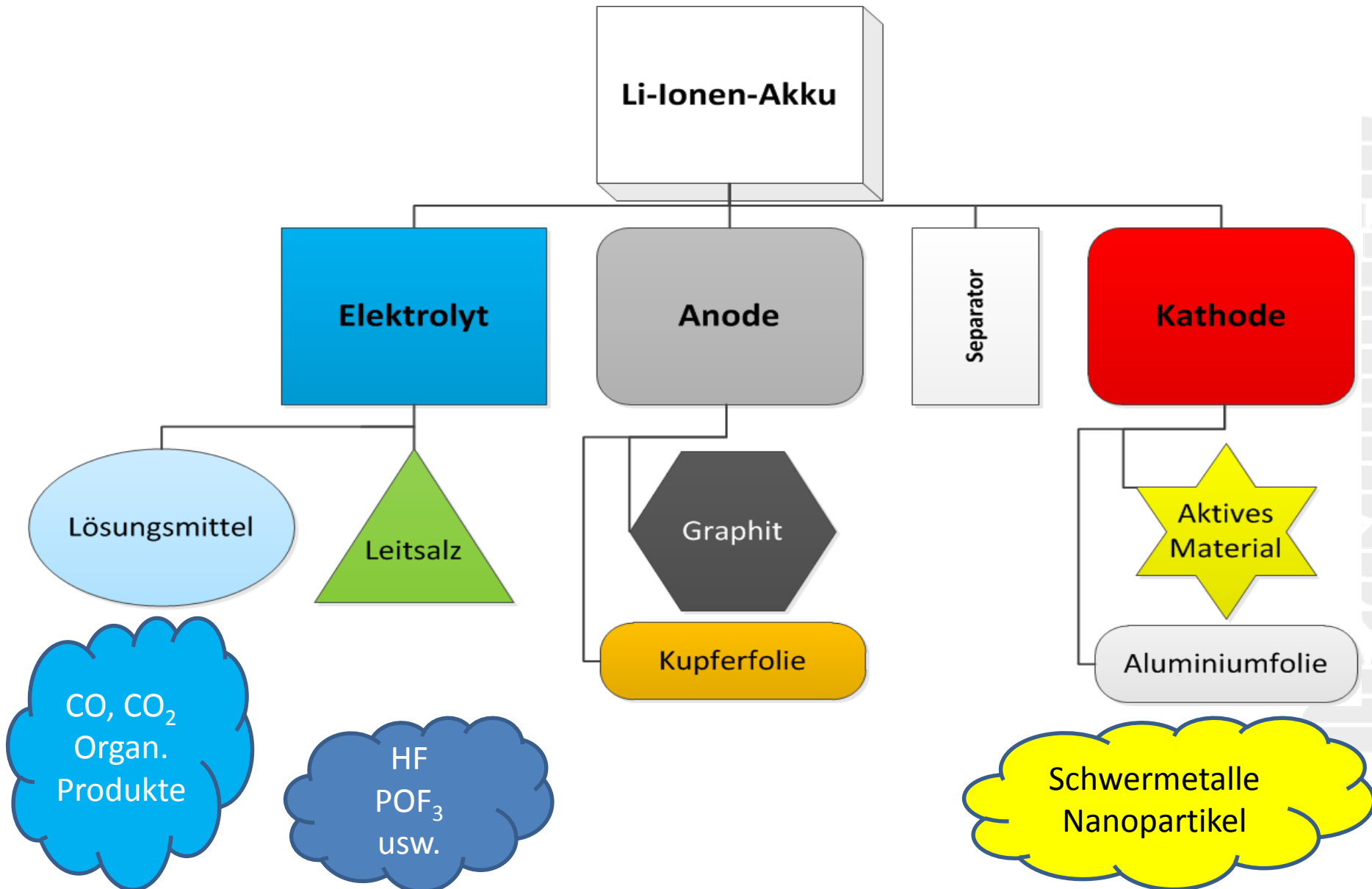
LiPF₆ ALS LEITSALZ



Thermal Stability of LiPF₆ Salt and Li-ion Battery Electrolytes Containing LiPF₆

Hui Yang a, Guorong V. Zhuangb, and Philip N. Ross, Jr.

Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720





ERGEBNISSE DER LÖSCHVERSUCHE AN MODELLSYSTEMEN

Ergebnisse
einfacher „makroskopischer“ Löschversuche an Modellsystemen



Atomare Gefahren

Ausbreitung

Atemgifte

Angst

Elektrizität

Einsturz

Explosion

Erkrankung

Chemische Gefahren



Einsatz an stationären Lithium-Solarstromspeichern

Hinweise für die Brandbekämpfung
und technische Hilfeleistung

