Untersuchung von Verpackungsmaterialien für einen sicheren Transport von Li-Ion Batterien

Reiner Weyhe

1. Grundlagen zum Versand verbrauchter Li-Batterien.....

1.1. Gesetzlicher Hintergrund (ADR/IMDG Code).....

1.2. Gegenwärtige Situation und Handhabung .....

2. Thermal Runaway Verhalten von Li-Ion Batterien.....

2.1. Thermal Runaway Mechanismen.....

2.2. Experimentale Arbeiten .....

2.3. Ergebnisse und Diskussion .....

2.3.1. Thermal Runaway Verhalten einzelner 18650-Zellen .....

2.3.2. Einfluss des State of Charge (SOC) auf den Thermal Runaway.....

3. Grundeigenschaften von Verpackungsmaterialien .....

3.1. Allgemeine Literaturinformation.....

3.2. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit .....

3.3. Bestimmung der Temperaturleitzahl.....

4. Thermal Runaway Verhalten einzelner Li-Ion Zellen in ausgewählten Verpackungsmaterialien .....

5. Kettenreaktionen von Li-Ion Batterien in loser Schüttung in ausgewählten Verpackungsmaterialien .....

6. Zusammenfassung .....

7. Quellen .....

In den vergangenen Jahren ist der Bedarf für Li-Ion Batterien als Energiespeicher für Elektrogeräte, Elektrofahrzeuge enorm gestiegen, was der vorteilhaften technischen Charakteristik des Batteriesystems geschuldet ist: hohe Spannung, hohe Energiedichte, geringes Zellgewicht. Begleitend mit ihrer Verbreitung haben aber auch die Brandereignisse zugenommen, die mit erheblichen Sachschäden in der Tagespresse allgegenwärtig sind.

Dieser Sicherheitsproblematik wird gerade im Transportsektor zunehmend Aufmerksamkeit geschenkt. Um während der Nutzungszeit, und unter kontrollierten Bedingungen einen sicheren Betrieb zu gewährleisten wurden erhebliche Entwicklungsanstrengungen unternommen. So tragen mechanische Sicherungen wie shutdown Seperatoren, Überdruckventile genauso zum Erfolg des Batteriesystems bei wie elektrische Sicherheitseinrichtungen (PTC, thermal fuse) oder die Nutzung z.B. nicht brennbarer Elektrolyten usw. Trotz alledem können unter praktischen Bedingungen Zwischenfälle wie das sogenannte Thermal Runaway, der thermischen Selbstzerstörung der Zelle, nicht vollständig ausgeschlossen werden. Gerade verbrauchte (End of Life - EOL) Li-ion Batterien werden unsachgemäß behandelt, und können in Mischabfällen unter bestimmten Bedingungen zu Brandereignissen führen. Abhängig von allgemeinen Vorsichtsmaßen und vor allem der vorgesehenen Verpackung können größere Schadensereignisse als Folge und Kettenreaktion eines solchen Thermal Runaway verhindert werden.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich zunächst mit dem grundlegenden Verhalten thermisch sich zersetzender Li-Ion Batterien und ihren Abhängigkeiten vom Ladungszustand (SOC). Anschließend werden die marktverfügbaren, üblichen Verpackungsmittel für EOL-Li-Ion Batterien an sich, und im Zusammenspiel mit ihrer schützenden Wirkung in Transportgebinden untersucht.

1. Grundlagen zum Versand verbrauchter Li-Batterien

1.1. Gesetzlicher Hintergrund (ADR/IMDG Code)

Lithium Batterien sind als Gefahrgut entsprechend der Klassifizierung der United Nations Economic und Social Council (ECOSOC) eingeordnet, sodass verschiedene, spezifische Regelungen für ihren Transport umgesetzt wurden. Sie finden sich in den Transportvorschriften für den Straßentransport – der ADR (International Carriage of Dangerous Goods by Road) und für den Schiffsverkehr in der IMDG (International Maritime Dangerous Goods Code) wieder. Beide Sonderbestimmungen sind mit ihren Detailregelungen nachfolgend beschrieben.

Häufigste Anwendung findet die Sondervorschrift SP188für die Verpackungen neuer Batterien. Sie regelt in vereinfachter Form den Transport von Kleinmengen mit weniger als 1 g Lithium pro Zelle bzw. 2 g Lithium pro Li-Ion Akkumulator mit insgesamt weniger als 20 Wh für Zellen bzw. 100 Wh für Zellcluster (Batterien). Zellen bzw. Batterien außerhalb der Spezifikation unterliegen uneingeschränkt allen Beschränkungen und Auflagen.

Seit Januar 2015 kommt für beschädigte oder defekte Batterien SP 376 und gebrauchte Batterien aus Kleinsammlungen SP 377 eine neue Sondervorschrift zum tragen. Sie verweist auf Verpackungsvorschriften P908/ LP904 (Large Packaging) sowie P 909, die jeweils auf folgenden Verpackungsprinzipien basieren:

- Zellen oder Batterien müssen vor Kurzschluss beschützt werden,
- Zellen oder Batterien müssen innerhalb der Verpackung fixiert werden, um vor Beschädigungen durch Bewegung zu schützen (z.B. Vibrationen),

- Stabiler äußerer Verpackung, entsprechend Verpackungsgruppe II,
- Freie Zwischenräume innerhalb der Verpackung müssen mit Polstermaterialien aus nicht leitendem, nicht brennbarem Material ausgekleidet werden,
- dürfen nicht durch Tunnel der Kategorie E transportiert werden,
- werden klassifiziert und gelabelt entsprechend:
- gebrauchte Lithium Metall Batterien, UN 3090 WASTE LITHIUM METAL BATTERIES, Klasse 9,
- gebrauchte Lithium-Ion Batterien, UN 3480 WASTE LITHIUM-ION BATTERIES, Klasse 9,
- erfordern zusätzliche Transportdokumente und -lizenzen (e.g. ADR Transport Genehmigung), sowie besondere Fahrerschulungen,

Unter bestimmten Voraussetzungen können Vereinfachungen angewendet werden, insbesondere durch Sondervorschrift:

1. SP188 (Versand bestimmter, speziell verpackter Neubatterien)
2. SP636 (Kleinmengensammlung durch verordnete Rücknahme gebrauchter Batterien) Soweit sie nach einer der zwei nachfolgenden Vorschriften verpackt werden: 2 a) P903a (gebrauchte Batterien für Kleinstsammlungen bis 30 kg Gebinde) 2 b) P903b (konsolidierte Altbatteriegemische mit geringem Anteil Li-/Li-Ion Batterien).

1.2. Gegenwärtige Situation und Handhabung

End of life (EOL) Batterien generell und Li-Metall und Li-Ion Akkumulatoren im speziellen entstammte insbesondere der in Tabelle 1 aufgelisteten Quellen.

Industrielle und militärische Batterieanwender nutzen aus organisatorischen Gründen häufig für die Verpackung verbrauchter Batterien die ursprünglich ausgelieferte Originalverpackung, wie Einzelkartons oder Trays. Soweit das Handling sorgsam ausgeführt und verladen wird, gilt diese Verpackungsart als weitestgehend sicher, ist jedoch unhandlich und aufwendig.

Konsumer-Li-Batterien erreichen die Altbatterie-Sortierzentren überwiegend in haushaltsüblichen Altbatteriegemischen. Sie sind i.d.R. gleichmäßig in der losen Schüttung mit Einwegbatterien (Alkali/ZnC) eingebettet, wobei ihr Anteil üblicherweise drei Prozent nicht übersteigt. Dadurch, dass die umgebenden Trockenbatterien keine brennbaren Bestandteile enthalten und eine hohe Wärmekapazität aufweisen, geht von dieser Sammel- und Transportquelle keine herausragende Gefahr durch Li-Batterien aus. Das hohe endotherme Potenzial der Mischung, sowie bspw. durch anhaftende Feuchte oder enthaltenes Wasser kann selbst bei vereinzelten Hitzenestern die Reaktionswärme von Li-Batterien absorbieren und eine Weiterverbreitung vermeiden.

Tabelle 1: Typische Anfallstellen für Li-Metall und Li-Ion Batterien

Batterien-Typ	Anwendung	Anfallstelle	Bemerkung
Li-Metall Batterien	Konsumer-Elektronik	öffentlich-rechtliche Entsorgungsstellen	Hauptsächlich im Gemisch haushaltübl. Altbatterien
	Haushalt/Industrie (Verbrauchsmesser usw.)	professionelle Wartungsunternehmen	z.T. hinreichender Umgang mit potenziellen Gefahren
	militärische Funkgeräte	Ersatzteil-/logistik Abteilungen	Hohes Gefahrenbewusstsein, überwiegend vorbildliche Verpackung
Li-Ion Batterien	Konsumer Elektronik (Handy, Laptop, usw.)	öffentlich-rechtliche Entsorgungsstellen	Hauptsächlich im Gemisch haushaltsübl. Altbatterien
	Kabellose Werkzeuge	Professionelle Repair-Center, öffentlich-rechtliche Entsorgungsstellen	Mittleres bis geringes Risikobewusstsein
	verschieden	WEEE: Elektroschrott-Aufbereitungsunternehmen	Geringes Risikobewusstsein, häufig unzureichend verpackt
Li-Ion Industrielle Batterien und Module	e-Bikes	Professionelle Repair-Center, Fahrradhandel	Geringes Risikobewusstsein, häufig unzureichend verpackt
	Hybrid und Voll-Elektrofahrzeuge	Vertragswerkstätten	Aufgrund der Neuheit, nur geringer Erfahrungsumfang

Demgegenüber weisen Batterien aus der Elektronikschrottaufbereitung mit erheblich anwachsenden Jahresmengen ein schnell zunehmendes Brandpotenzial auf. Entsprechend dem technischen Fortschritt der elektronischen Geräte sind sie zunehmend mit wieder aufladbaren Li-Ion Batterien ausgestattet, die entweder:

- manuell demontiert werden, oder
- nach einem robusten Vorbrechen der Elektrogeräte freigelegt und i.d.R. in der nachfolgenden Sortierung zur Schadstoffentfrachtung händisch aussortiert werden.

In beiden Fällen werden die Li-Batterien grobschlächtig behandelt, und in sogenannten-Vorbrecheranlagen auch mechanisch beschädigt, sodass ihre Sicherheitsmechanismen nur eingeschränkt oder gar nicht zur Verfügung stehen. Eine solche Fraktion müsste theoretisch entsprechend der neu gültigen SP 376 verpackt und transportiert werden, was aber praktisch nicht zu beobachten ist.

Als Batteriegemische werden diese überwiegend beschädigten Batterien mit der Abfallschlüsselnummer 200133 und entsprechend der ADR Ausnahme SP 636 als lose Schüttung in Fassgebinden ohne weitere praktische Vorsichtsmaßnahme befördert. Dieser unangemessene Umgang begründet auch eine zunehmende Anzahl von Zwischenfällen.

Eine ebenfalls kritische Form der Anfallstelle stellen Fachhändler bzw. Repair-Center dar, die in zunehmenden Maße defekte Batterien aus Reklamationen von Power Tools, E-bikes usw. erhalten. Abhängig von der Penetration verfügbarer Sonderverpackung und Handhabungsempfehlungen sollten diese Anfallstellen hinreichend durch

Sammelsysteme ausgestattet sein. Hier ist zunächst die Aufkonzentration von defekten Li-Batterien innerhalb geschlossener Verkaufs-/ Reparaturräume kritisch zu beleuchten. Sammelsysteme stellen dann zwar Gebinde in Sonderfarben zur Verfügung, um auf die Gefahren bewusster hinzuweisen, jedoch wird das eigentliche Risiko dadurch nicht reduziert. Langfristig muss durch fachgerechte Schulung der Mitarbeiter und Bereitstellung von Isolationsmaterialien die Risikominimierung gewährleistet werden um wiederkehrende Brandereignisse vermeiden zu können.

Bild 1: Li-Ion Batterien aus der Sammlung

Bild 2: Gemischte Batterien aus einer WEEE-Anlage

2. Thermal Runaway Verhalten von Li-Ion Batterien

2.1. Thermal Runaway Mechanismen

Im Allgemeinen ist ein Thermal Runaway (TR) die unkontrollierte exotherme Reaktion von Batteriezellen. In Folge steigt die Zellentemperatur und beschleunigt dadurch noch die Reaktionsrate, sodass es durchaus als explosionsartige Reaktion wahrgenommen werden kann.

Die intrinsische Wärmequelle basiert sowohl auf der elektrischen, als auch chemischen Zellenenergie. Während der elektrische Energieinhalt durch den Ladungszustand (SOC) bestimmt werden kann, ergibt sich der chemische Energieinhalt darüber hinaus auch aus den nicht an der elektro-chemischen Reaktion beteiligten Materialkomponenten (bspw. Elektrolyt, Separatoren usw.)

Bezüglich des TR Mechanismus haben Forscher [16] die stattfindenden Reaktion untersucht und in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Reaktionsvarianten müssen nicht unbedingt alle auftreten und besitzen keine spezifische Ordnung bzw. Abfolge. Die Starttemperatur sowie tatsächliche Energiefreisetzung ist dabei abhängig von den verbauten Komponenten und des SOC [17].[18]

Tabelle 2: Zusammenfassung möglicher TR Reaktionen von Li-Ion Zellen

Exotherme Reaktion	Temperaturbereich °C	Energie abgegeben J/g
1 SEI layer decomposition		
$(CH_2OCO_2Li)_2 \rightarrow Li_2CO_3+C_2H_4+CO_2+1/2O_2$ $2Li+(CH_2OCO_2Li)_2 \rightarrow 2Li_2CO_3+C_2H_4$	80-130	186-257
2 Intercalated carbon+ electrolyte		
$2Li+C_3H_4O_3$ (EC)$\rightarrow Li_2CO_3+C_2H_4$ $2Li+C_4H_6O_3$ (PC)$\rightarrow Li_2CO_3+C_3H_6$ $2Li+C_3H_6O_3$ (DMC)$\rightarrow Li_2CO_3+C_2H_6$	110-290	350-1.714
3 Lithiated carbon+ fluorinated binder		
$Li+—CH_2—CF_2— \rightarrow LiF+—CH=CF—+1/2H_2$	220-350	1.025-1.647
4 Electrolyte/Solvent decomposition		
$LiPF_6 \rightarrow LiF + PF_5$ $PF_5+H_2O \rightarrow PF_3O+2HF$ $C_2H_5OCOOC_2H_5+PF_5 \rightarrow C_2H_5OCOOPF_4HF+C_2H_4$ $C_2H_5OCOOC_2H_5+PF_5 \rightarrow C_2H_5OCOOPF_4+C_2H_5F$ $C_2H_5OCOOPF_4 \rightarrow HF+C_2H_4+CO_2+PF_3O$ $C_2H_5OCOOPF_4 \rightarrow C_2H_5F+CO_2+PF_3O$ $C_2H_5OCOOPF_4+HF \rightarrow PF_4OH +CO_2+C_2H_5F$ $C_2H_5OH+CH_2=CH_2 \rightarrow C_2H_5OC_2H_5$	130-350	155-530
5 Positive active material decomposition		
$Li_{0.5}CoO_2 \rightarrow 1/2LiCoO_2+1/6Co_3O_4+1/6O_2$ $Li_{1-x}NiO_2 \rightarrow (1-2x)LiNiO_2+xLiNi_2O_4$ ($x \leq 0.5$) $Li_{1-x}NiO_2 \rightarrow [Li_{1-x}Ni_{(2x-1)/3}][Ni_{(4-2x)/3}]O_{(8-4x)/3}+(2x-1)/3O_2$ ($x>0.5$) $Mn_2O_4 \rightarrow Mn_2O_3+1/2O_2$ The oxygen released may react with solvent: $5/2O_2+C_3H_4O_3$ (EC)$\rightarrow 3CO_2+2H_2O$ $4O_2+C_4H_6O_3$ (PC)$\rightarrow 4CO_2+3H_2O$ $3O_2+C_3H_6O_3$ (DMC)$\rightarrow 3CO_2+3H_2O$	182-270	290-1.600
6 Lithium metal reactions*		
$2Li+2H_2O \rightarrow 2LiOH+H_2$—(1) $2Li+1/2O_2 \rightarrow Li_2O$—(2) $3Li+1/2N_2 \rightarrow Li_3N$—(3)	~180 (melting point of Li)	(1) 29.055 (2) 12.054 (3) 7.903

* Die Mechanismen für Lithium-Metall Reaktionen sind in der Literatur nicht ausreichend beschrieben. In [14] wird erwähnt, dass der SEI Layer auf Lithium-Metall die Reaktion des Lithiums bis zum Schmelzpunkt verhindert. Danach wird die Enthalpie [J/g Li] der Reaktion Li+ H2O/Ó2/ N2 als Referenz angenommen. Es sollte erwähnt werden, dass die Reaktionsenthalpie mit Stickstoff ähnlich hoch ist wie die mit Sauerstoff. Aus diesem Grund gilt auch Stickstoff als ungeeignet für die sichere, interne Handhabung bzw. Lagerung von Li-Metall.

Quellen:

R. Spotnitz, J. Franklin, Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells, J. Power Sources 133 (2003), 81-100

B. J. McBride, M. J. Zehe, S. Gordon, NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic, Properties of Individual Species, NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH United States, Report, No.: NASA/TP-2002-211556, Sep 01, 2002

2.2. Experimentale Arbeiten

Um Verlauf und die Rahmenbedingungen eines TR definieren zu können, wurden Li-Ion Zellen, vom Standardtyp 18650, (die üblicherweise in Power Tools, Laptops usw. verwendet werden) unter reproduzierbaren Testbedingungen untersucht.

Die Versuche wurden in einem Vakuumofen mit angeschlossenem Kondensator, Druck und Temperatursteuerung, und zusätzlicher Temperaturerfassung der Zelle durchgeführt.

Bild 3:

Testaufbau im Vakuumofen zur Untersuchung des Thermal Runaway Verhaltens von Li-Ion Batterien

2.3. Ergebnisse und Diskussion

2.3.1. Thermal Runaway Verhalten einzelner 18650-Zellen

Bild 4 zeigt ein typisches Beispiel einer neu erworbenen 18650-Zelle vor und nach dem Test (3,6 V, 3.400 mAh). Im Versuchsverlauf wurden 2 Zellen-Temperaturen aufgezeichnet: TC1 Oberflächentemperatur Li-Ion Zelle; TC2 Ofentemperatur (10 mm über der Zelle). Tabelle 3 gibt Gewicht und Spannung für beide Zustände wieder.

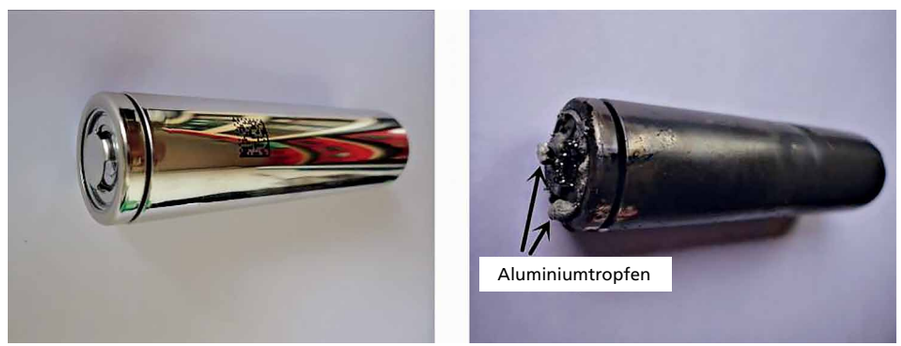

Bild 4: 18650-Zelltyp Batterie (fünfzig Prozent SOC) vor (links) und nach (rechts) dem Test

Tabelle 3: Spannung/Gewicht einer neu erworbenen 18650-Zelle vor und nach dem Test

SOC vor dem Test	Gewicht			Spannung	
	vor Test	nach Test	Verlust	vor Test	nach Test
	g	g	%	V	V
etwa 50 %	45,5	36,6	20	3,63	0,00

Der in Bild 5 wiedergegebene Verlauf lässt sich zeitlich in folgende Ereignisse gliedern:

- 28 min: 159 °C, leichter vorübergehender Druckanstieg: Öffnen des Überdruckventils; Abblasen eines Teils des Elektrolyten, Kühlung durch Verdampfungsenthalpie
- 38 min: 242 °C, starker Anstieg der Oberflächentemperatur auf 687 °C. TR mit kurzzeitiger starker Gasproduktion (O_2, Kohlenwasserstoffe, CO_2, H_2O …) und Druckanstieg in Folge, Aufschmelzen von Al.

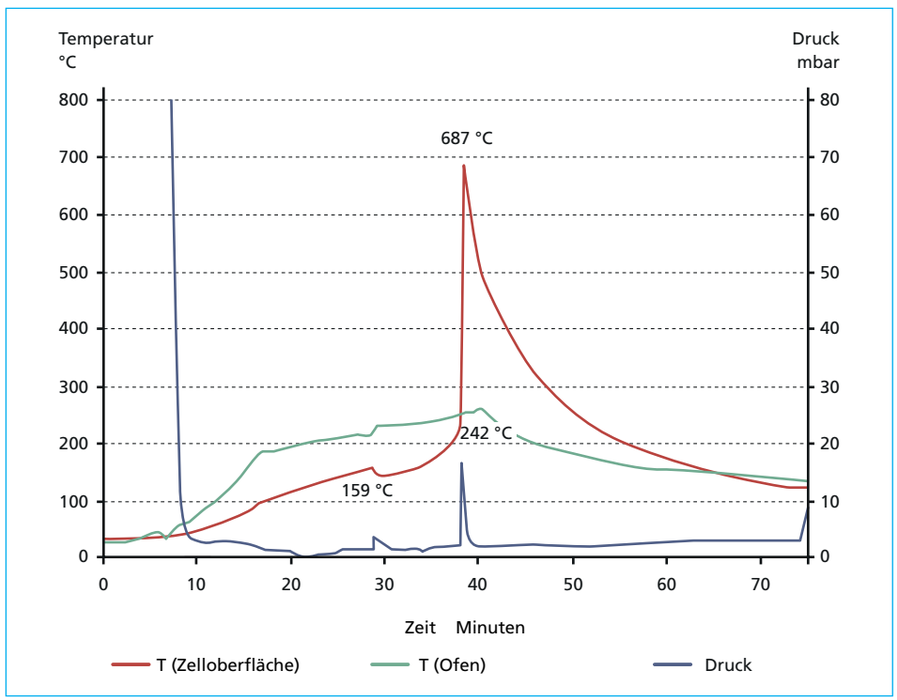

Bild 5: Temperatur und Druckverlauf (18650 Li-Ion Zelle mit fünfzig Prozent SOC)

2.3.2. Einfluss des State of Charge (SOC) auf den Thermal Runaway

Um den Einfluss des Ladungszustandes weitergehend zu klären wurden Neubatterien mit definierter Ladung (SOC) entsprechend Tabelle 4 getestet.

Tabelle 4: Gewicht/Spannung von neuen und behandelten 18650 Li-Ion Zellen

No.	SOC	Gewicht			Spannung	
		vor Test	nach Test	Verlust	vor Test	nach Test
	%	g		%	V	
Cell 1	100	42,3	31,0	27	4,00	0,00
Cell 2	50	42,0	35,2	16	3,70	0,00
Cell 3	10	42,3	37,2	12	3,18	0,00

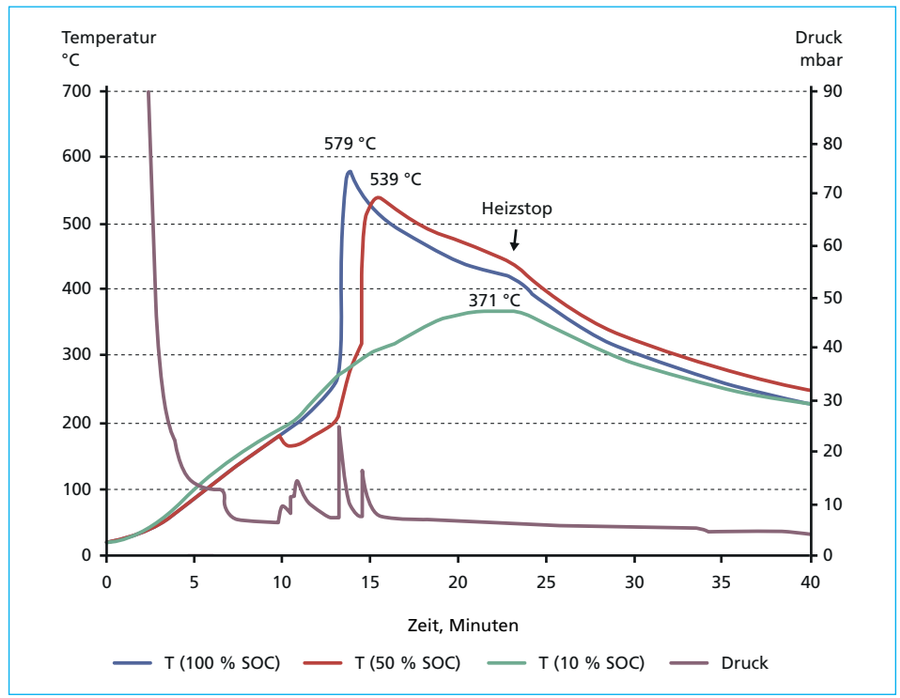

Bild 6: Temperatur und Druckverlauf von Li-Ion Batterien mit unterschiedlichem SOC

Die Messdaten ließen einen eindeutigen und reproduzierbaren Zusammenhang zwischen dem SOC, und

dem Gewichtsverlust bzw. Verlauf erkennen:

- je größer der SOC, desto früher setzt ein TR ein
- je größer der SOC, desto höher die Peaktemperatur (hier: 371/539/579 °C)
- in Folge wächst mit der Heftigkeit der Reaktion, d.h. mit dem schnellsten Druckanstieg und der höchsten Oberflächentemperatur, auch der Gewichtsverlust (12/16/27 Prozent).

Die höhere Verfügbarkeit von interkaliertem Li-Metall des geladenen Zustands erhöht also die Reaktionskinetik, die Reaktionsenthalpie, in Folge die Zelltemperatur und damit den Material- bzw. Gewichtsverlust.

3. Grundeigenschaften von Verpackungsmaterialien

Die in Kapitel 1 aus der ADR abgeleiteten gesetzlichen Voraussetzungen bestimmen die notwendigen Eigenschaften der Isolations- und Verpackungsmaterialien für den Transport gebrauchter Lithium Batterien. Diese Kapitel beschäftigt sich mit den thermophysikalischen Basisdaten der 5 gängigsten, genutzten Isolationsmaterialien. Dabei wurden grundsätzlich Literaturdaten durch eigene labortechnische Untersuchungen hinterlegt und verifiziert.

3.1. Allgemeine Literaturinformation

Vermiculite stellen die am häufigsten verwendeten Verpackungsmaterialien für EOL Li-Ion Batterien in Europa dar. Zu diesem wurden in dieser Studie weitere 4 angebotene, und genutzte Materialien (dargestellt in Bild 7) untersucht, getestet und bewertet:

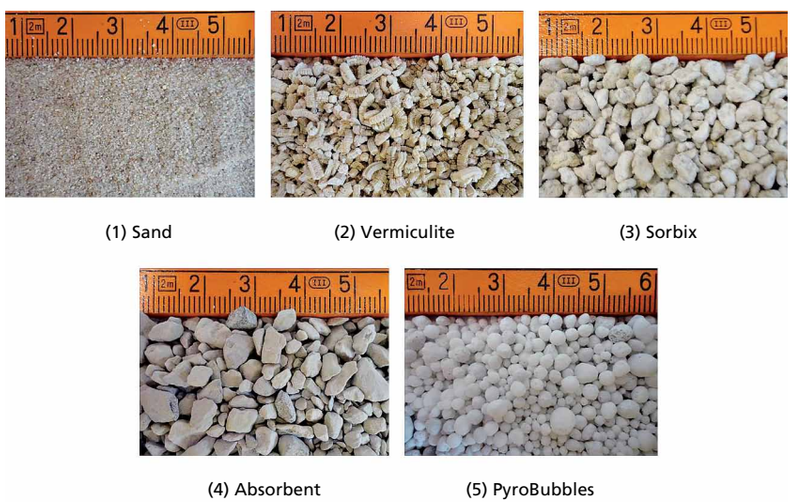

Bild 7: Marktverfügbare Verpackungsmaterialien für EOL Li-Ion Batterien

1) **Sand**: Feuer-getrockneter Quarzsand, chemische Hauptkomponente: SiO_2.
2) **Vermiculite** (Standardgröße):Vermiculit-Rohstoffe, chem. Hauptkomponenten: SiO_2, Al_2O_3, MgO.
3) **Sorbix**: Ölbindemittel, auch als Feuerhemmender Stoff eingesetzt, chem. Hauptkomponente: SiO_2, CaO, Al_2O_3.

4) **Absorber**: auch als Katzenstreu bekannter, aufsaugfähiger Bentonit (Hydoraluminiumsilikat). Chem. Hauptkomponente: Clinoptilolite ([(Ca,Na,K)2-3(Si,Al)18O36·11H_2O]), sowie Sepiolite ($Mg_4Si_6O15(OH)2·6H_2O$]).
5) **PyroBubbles**: Brandinhibitor; schmelzfähige Glasperlen, die durch in Glasschmelzschaum eingeblasener Stickstoff generiert werden, und fast ausschließlich aus SiO_2 bestehen.

Die auf Literaturrecherchen basierenden Daten sind in Tabelle 5 gegenübergestellt.

Tabelle 5: Allgemeine Stoffdaten von handelsüblichen Isolationsmaterialien

No.	Material	Wärmeleitfähigkeit	Dichte	Schmelztemperatur	Wärme-Kapazität	Partikel-Größe	Feuchtigkeit
		W/(m·K)	kg/m³	°C	J/(kg·K)	mm	%wt
1	Sand	0,15-0,25 (tr.), 0,25-2 (f.)	1.600	1.600-1.700	830	0-1	0,07
2	Vermiculite	0,06 (25 °C) bis 0,18 (500 °C)	85-90	1.315	840-1.080	0-3	1,30
3	Sorbix	nicht verfügbar	420	nicht verfügbar	etwa 700	0-4	1,55
4	Absorbent	0,34	600	>1.200	1.150	0-8	1,16
5	PyroBubbles	0,075 (20 °C)	190-230	1.100	700	1-5	0,05

* die Feuchte wurde durch Differenzgewichtbestimmung beim Trocknen ermittelt (2h, 200 °C)

Quellen:

http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html

http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-d_391.html

http://www.engineeringtoolbox.com/density-materials-d_1652.html

http://www.klein-daemmstoffe.de/vermiculit-vermiculite.html

http://www.vermiculite.org/

http://www.brandschutz-passin.de/Oelbindemittel-Sorbix-Basic.html

https://shop.maagtechnic.de/maag/Datasheets/Sorbix-Basic_CH_ger.pdf

http://www.sfm.state.or.us/CR2K_SubDB/MSDS/CAT_LITTER.PDF

http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0384.htm

http://www.genius-patent.de/Genius/index.php/product.html

http://www.fire-shield.de/Fire/en/downloads/

3.2. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Alle Materialien verfügen basal über eine hinreichend hohen elektrischen Widerstand, sodass die Maßgabe der elektrischen Isolation gegen Kurzschlüsse gegeben ist. Die thermischen Eigenschaften unterscheiden sich jedoch signifikant, und sind zudem von der Art der praktischen Nutzung abhängig, sodass hinsichtlich ihrer Feuer-hemmenden Wirkung zunächst die thermischen Eigenschaften der Wärmeleitfähigkeit λ (W/m·K), sowie der Wärmekapazität Cp (J/kg·K) unter alltagsnahen Bedingungen ermittelt wurden. Der technische Versuchsaufbau ist mit Bild 8 wiedergegeben.

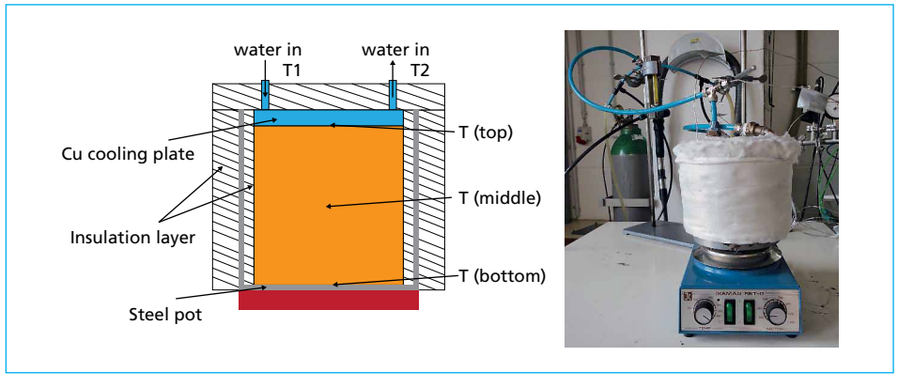

Bild 8: Einrichtung zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit

Die Wärmeleitung wurde vertikal, im thermodynamischen Gleichgewicht ermittelt, wobei der Einfluss von Feuchtigkeit in und an Materialien durch Vortrocknung (200 °C, 2h) ausgeschlossen wurde.

$$\dot{q}_{Probematerial} = \dot{q}_{Wasser} \tag{4}$$

$$\dot{q}_{Probematerial} = \lambda \cdot \frac{(T_{unten} - T_{oben})}{H} \cdot \frac{\pi}{4} D^2 \tag{5}$$

$$\dot{q}_{Wasser} = \dot{m}_{Wasser} \cdot Cp_{Wasser} \cdot (T_2 - T_1) \tag{6}$$

$$\lambda \cdot \frac{(T_{unten} - T_{oben})}{H} \cdot \frac{\pi}{4} D^2 = \dot{m}_{Wasser} \cdot Cp_{Wasser} \cdot (T_2 - T_1) \tag{7}$$

$$\lambda = \frac{4 \cdot m_{Wasser} \cdot Cp_{Wasser} \cdot H \cdot (T_2 - T_1)}{\pi \cdot D^2 \cdot (T_{unten} - T_{oben})} \tag{8}$$

$\dot{q}_{Probematerial}$ – Wärmestromdichte Probe, W;

$\dot{q}_{Wasser}$ – Wärmestromdichte Kühlplatte, W;

λ – Wärmeleitfähigkeit, W/(m·K);

T_{unten} , T_{oben} – Boden, Kopftemperatur, °C;

H – Höhe Probe, m;

D – Durchmesser Probe, m;

$\dot{m}_{Wasser}$ – Massenstrom Wasser, kg/s;

Cp_{Wasser} – Wärmekapazität Wasser, 4177 J/(kg·K) (25°C);

T_1 – Temperatur Wasser Eingang;

T_2 – Temperatur Wasser Ausgang.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe Wärmeleitfähigkeit sind in Tabelle 6 eingepflegt.

3.3. Bestimmung der Temperaturleitzahl

In die Analyse des thermischen Verhaltens von Stoffen fließt die Wärmeleitzahl ein, weil sie die Wärmeleitfähigkeit ins Verhältnis ihrer Dichte und Wärmekapazität setzt [2]. Sie gibt also Auskunft über das dynamische Wärmeverhalten von Stoffen und wird durch die Formel beschrieben:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot Cp} \tag{9}$$

α – Temperaturleitzahl, m^2/s;

ρ – Dichte, kg/m^3;

Cp – Wärmekapazität, J/(kg·K).

Substanzen mit hoher Wärmeleitzahl passen ihre Temperatur der umgebenden Temperatur schnell an, da die Wärmeleitfähigkeit hoch ist und wenig der geleiteten Wärme zur Aufheizung des Stoffes benötigt wird.

Da auch der Thermal Runaway ein dynamischer Prozess ist, muss die Wärmeleitzahl für die Eignung eines Verpackungsmaterials herangezogen werden, denn die Auswirkung einer Hitzequelle auf benachbarte Li-Batterien ist entscheidend für den weiteren Verlauf einer möglichen Kettenreaktion. Solche Kettenreaktionen zwischen Li-Batterien innerhalb eines Gebindes zu vermeiden ist die Kernaufgabe der Verpackungsmaterialien. In Konsequenz sollten die Wärmeleitzahlen klein sein, und sind entsprechend der Untersuchungen und Berechnungen in Tabelle 6 in Rangfolge aufgelistet. So verfügt Sand über die mit Abstand geringste Wärmeleitzahl, kurz gefolgt von Absorbent. Demgegenüber zeichnen sich die leichten Stoffe *PyroBubbles, Sorbix, Vermiculite* durch ähnlich hohe Leitzahlen aus, die etwa eine Größenordnung über den Favoriten liegen.

Tabelle 6: Thermo-physische Eigenschaften von Verpackungsmaterialien (getrocknet, 25 °C-280 °C)

No.	Verpackungsmaterial	λ (getrocknet, 25-280 °C) W/(m·K)	ρ kg/m^3	Cp J/(kg·K)	α m^2/s
1	Sand	0,31	1.530	830	$2{,}44 \cdot 10^{-7}$
2	Absorbent	0,24	820	1.150	$2{,}55 \cdot 10^{-7}$
3	PyroBubbles	0,21	270	700	$1{,}11 \cdot 10^{-7}$
4	Sorbix	0,18	170	etwa 700	$1{,}51 \cdot 10^{-7}$
5	Vermiculite	0,15	90	etwa 960	$1{,}74 \cdot 10^{-7}$

Zu berücksichtigen ist weiterhin, das die Labor erstellten Daten für getrocknete Materialien ermittelt wurden. Aus praktischer Sicht ist dieser Trocknungsgrad üblicherweise nicht erreichbar, und es ist eher mit Feuchtegraden bis zwölf Prozent zu rechnen. Dank einer hohen spezifischen Wärmekapizität von Wasser [$Cp(H_2O) = 4181$ J/(kg·K), 25 °C [3]], trägt die Feuchte damit zu insgesamt niedrigeren Wärmeleitzahlen bei. Die Auswirkung der Feuchte ist unter praktischen Bedingungen in den Testserien des Kapitel 4 berücksichtigt und ausgewertet.

4. Thermal Runaway Verhalten einzelner Li-Ion Zellen in ausgewählten Verpackungsmaterialien

Verpackungsmaterialien

Entsprechend dem Test-Aufbau, dargestellt mit Bild 9, wurde der Thermal Runaway einer Standard 19650 Li-Ion Zelle durch eine äußere Wärmequelle im Verpackungsmaterial simuliert. Die Heizleistung betrug jeweils 150W und der Batterieladungszustand SOC im Sinne einer Worst Case Betrachtung hundert Prozent. Der Versuch fand in einem ADR zugelassenen, handelsüblichen 60 l Kunststofffass statt, wobei neben der Zellen-Oberflächentemperatur zusätzlich 6 Thermoelemente im Verpackungsmaterial oberhalb der Zelle im Abstand von je 15 cm den Temperaturverlauf zeitlich und räumlich darstellen können (+/-1 °C Darstellungsgenauigkeit).

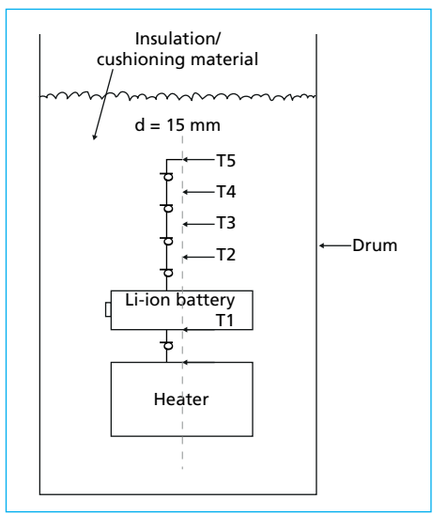

Bild 9: Testaufbau zum TR geladener Li-Ion Zellen in Verpackungsmaterialien

Zu Beginn des Tests wurde die Heizpatrone auf 560 °C erwärmt, was einer maximalen Peaktemperatur einer voll geladenen, selbstentzündenden 18650 Li-Ion Zelle entsprach (Kapitel 2.3.2). Bild 10 zeigt jeweils für die 5 ausgewählten Verpackungsmaterialien den dynamische Temperaturverteilung im Verpackungsraum.

Es lässt sich erkennen, dass unter gleichen Randbedingungen der TR der Zelle in Sand die signifikant längste Zeitverzögerung erfuhr (gegenüber Vermiculit: 66 min, PyroBubbles: 71 min, Sorbix: 103 min, Absorbent: 140 min, Sand: 379 min.) Um diese in Sand innerhalb des Aufzeichnung Zeitraumes auszulösen, musste sogar der Heizer-Zellen Abstand auf 10 mm verkürzt wurden.

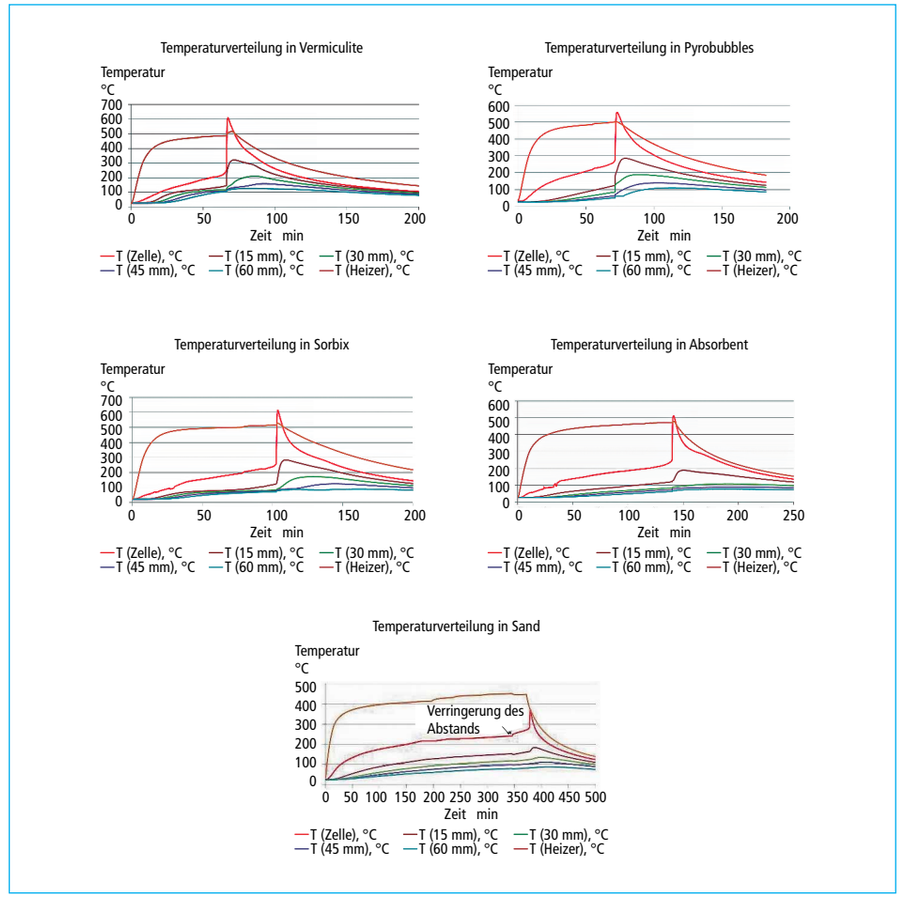

Bild 10: Dynamische, räumliche Temperaturverteilung in Vermidulte/Pyrobubbles/Sorbix/Absorbant/Sand

Nach der Auslösung des TR stieg die Temperatur im Referenzabstand 15 mm (T2) in Vermiculit/PyroBubbles und Sorbix schnell um 160 bis 175 °C an, jedoch nur um 67 °C bzw. 21 °C für Absorbent bzw. Sand. Dies ist durch die unterschiedliche Wärmeleitzahl erklärbar, die deutlich geringer ist für Sand und damit den geringsten Wärmeeinfluss auf die Umgebung zulässt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die maximal erreichte Zelloberflächentemperatur, die zeitdiskret mit Bild 11 wiedergegeben ist. Auch hier differiert der Verlauf in Sand deutlich von allen anderen Materialien, indem lediglich eine Spitzentemperatur von 372 °C gegenüber max. 550 °C in Vermiculit erreicht wird. Es wirkt sich hauptsächlich die hohe Wärmeleitfähigkeit aus, die die Wärme schnell weiterführt und im umgebenden Material zwischenspeichert.

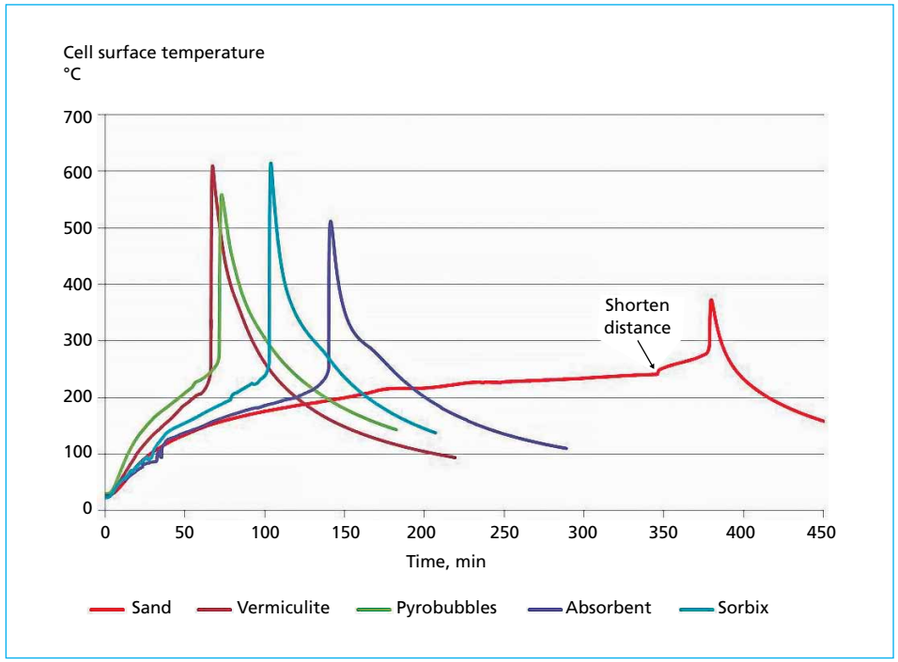

Bild 11: Dynamische Zelloberflächentemperatur in fünf Verpackungsmaterialien

Die Performance der Materialien entsprach im Test nicht vollständig den Literaturangaben. So zeigte Sorbix im Testverlauf ein vorteilhafteres Verhalten gegenüber PryroBubbles, sodass eine Rangfolge der Wärmeleitzahl und Nicht-Eignung wie folgt angenommen werden kann: Sand < Absorbent < Sorbix < Vermiculite / PyroBubbles.

Als Schlussfolgerung kann also mit der kleinsten Wärmeleitzahl, der geringsten Auswirkung auf die Umgebung und der geringsten Zelloberflächentemperatur durch die Reaktion das Verpackungsmaterial Sand benannt werden.

5. Kettenreaktionen von Li-Ion Batterien in loser Schüttung in ausgewählten Verpackungsmateralien

Verpackungsmaterialien

Um sich den praktischen Alltagsbedingungen schrittweise zu nähern, wurde das thermische Reaktionsverhalten von Li-Ion Batterien in loser Schüttung in den o.a. ausgewählten Verpackungsmaterialien untersucht.

Dazu wurden Standard 18650-Li-ion Batterien mit einer Kapazität von 2.200 mAh mit unterschiedlichen Ladungszuständen wie in Bild 12a in Verpackungsmaterialien eingebracht. Sie grenzten horizontal aneinander, was einem *praktischen Worst Case* entsprach, wiesen aber zwischen den vertikalen Lagen einen definierten Abstand auf.

Um einen Initialen TR und Auslöser einer möglichen darauffolgenden Ketten- reaktion zu simulieren wurden 2 Zellen mit hundert Prozent SOC in die untere Lageebene durch die in 4.1. beschriebenen Heizpatrone entzündet. Sie wurde unmittelbar nach der Initiierung abgeschaltet. Um den Einfluss der unterschiedlichen Ladungszustände zu erfassen, wurden angrenzend an die Initiierungszellen Zellen unterschiedlicher SOC platziert, und zwar an beiden Seiten in gegensätzlicher Reihenfolge (Bild, 12b).

Im Anschluss an die Versuche wurde der Status der oberen, entfernteren Zelllage festgestellt, um im Verlauf der Testserien einen sicheren Mindestabstand abzuleiten (MSD = Minimum Safe Distance). Der Abstand wurde dabei jeweils um 5 mm erhöht, bis die Auswirkungen aus der Initiierungsebene keinen TR mehr auf Zellen der Zweitebene verursachten. Gewichtsverlust oder der Zusammenbuch der Spannung wurden bereits als kritische Auswirkung definiert .

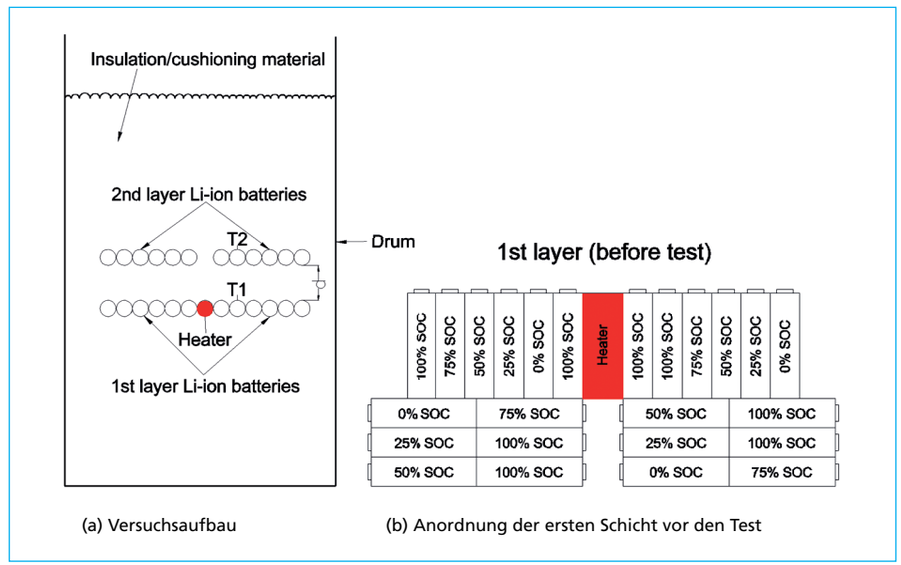

Bild 12: Thermal Runaway Test Aufbau für Li-Ion Batterien in loser Schüttung

Bild 13 gibt einen typischen Status der umgebenden Li-Ion Zellen nach Abschluss des Versuches mit Vermiculit wieder. Die rechte Seite der Zellserie ist in diesem Fall vollständig durchreagiert (Kettenreaktion). Der Elektrolyt wurde dabei abgeblasen und mit der Pyrolyse u.a. von Kunststoffen erfolgte ein signifikanter Gewichtsverlust der Zellen. Demgegenüber wurde linksseitig die Kettenreaktion an der entladenen Zelle (null Prozent SOC) gestoppt.

Folglich ist der Ladungszustand neben der Wahl des Verpackungsmaterials ausschlaggebend für den Weiterverbreitungsverlauf von Thermal Runaway Reaktionen von Li-Ion Batterien, gerade in *loser Schüttung*. Je höher der Ladungszustand ist, desto

wahrscheinlicher sind Kettenreaktionen, bzw. je mehr entladene Zellen sich in der losen Schüttung befinden, desto geringer die Gefahr einer risikosteigernden Ausbreitung der Kettenreaktion.

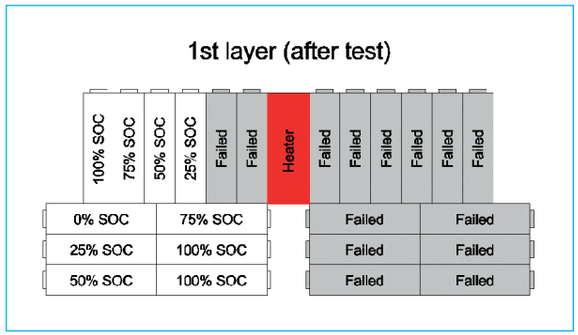

Bild 13:

Typische Auswirkung des SOC auf den Verlauf einer Kettenreaktion

Tabelle 7 fasst die Resultate der Untersuchung zu minimalen Sicherheitsabstände (MSD) für die ausgewählten Verpackungsmaterialen zusammen. Mit 10 mm bietet Sand die vorteilhafteste Isolationswirkung hinsichtlich Wärmeausbreitung und Zelltemperaturbegrenzung. Absorbent bietet ebenfalls gute Wärmeleitfähigkeiten, führt aber zu deutlich erhöhten Oberflächentemperaturen der Zelle. Sorbix, Vermiculite und PyroBubbles erfordern deutlich größere Sicherheitsabstände von minimal 25-35 mm um die Auswirkung auf die Umgebung zu begrenzen und die mit T2 gekennzeichneten Temperaturen im benachbarten Layer einzuhalten. Die Ergebnisse sind damit konsistent mit den Erwartungen durch die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitzahl.

No.	Verpackungsmaterial	MSD	T1*	T2*
		mm	°C	
1	Sand	10 (±2)	526,8	111,8
2	Absorbent	15 (±2)	662,2	115,1
3	Sorbix	25 (±2)	763,9	120,1
4	Vermiculite	30 (±2)	771,6	112,5
5	PyroBubbles	35 (±2)	724,0	87,7

Tabelle 7:

MSD / minimaler Sicherheitsabstand zwischen zwei Li-Ion Lagen in ausgewählten Verpackungsmaterialien

Die experimentellen Untersuchungen stellen nur qualitative Ergebnisse einer Sicherheitszwischenlage der Materialien dar, da sie nur in diskreten fünf Millimeter Schritten untersucht wurden. Darüber hinaus ist im praktischen Alltag die Verpackung von gebrauchten Li-Ion Batterien in der Exaktheit der Tests nicht gegeben, was sogenannte lose Schüttungen dichtere Kumulation von Zellen mit sich bringen kann.

6. Zusammenfassung

(1) Bei der TR Reaktion von Li-Ion Zellen werden Zelloberflächentemperaturen von 340-690 °C explosionsartig erreicht.

(2) Der Ladungszustand (SOC) der Zellen hat einen entscheidenden Einfluss auf Verlauf und Auswirkung des TR Verhaltens. Je höher der Ladungszustand, desto geringer ist die Auslösungstemperatur und desto höher ist die max. Zelloberflächentemperatur. Zellen mit geringer oder keiner SOC blasen ggfs. Ihren Elektrolyten ab, jedoch durch geringe oder fehlende innere Reaktion führt dies zu keiner nennenswerten Erhöhung der Zelltemperatur. Zudem steigt mit dem Ladungszustand der Gewichtsverlust der Zelle durch den TR.

(3) Dank hoher Wärmeleitzahl, insbesondere der hohe Wärmekapizität kann das Verpackungs- und Isolationsmaterial Sand die besten Ergebnisse zur Vermeidung von Kettenreaktionen bieten. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit des Sandes führt dazu noch zu deutlich geringeren Zelltemperaturen. Demgegenüber ist der Verpackungsaufwand mit den Materialien Sorbix, Vermiculite und PyroBubbles deutlich größer und praktisch schwer umzusetzen um ausreichende thermische Isolationsgegebenheiten bereitzustellen. Quarzsand bietet damit angemessene elektrische und thermische Isolationseigenschaften für die Verpackung und den Transport von Li-Ion Batterien in loser Schüttung. Er ist zudem leicht verfügbar, kostengünstig, leicht in Sortieranlagen abzutrennen und häufig wiederverwendbar.

7. Quellen

[1] https://shop.maagtechnic.de/maag/Datasheets/Sorbix-Basic_CH_ger.pdf
[2] http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_diffusivity#cite_note-2
[3] http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_capacity#Table_of_specific_heat_capacities
[4] http://www.brandschutz-passin.de/Oelbindemittel-Sorbix-Basic.html
[5] http://www.engineeringtoolbox.com/density-materials-d_1652.html
[6] http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-d_391.html
[7] http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html
[8] http://www.fire-shield.de/Fire/en/downloads/
[9] http://www.genius-patent.de/Genius/index.php/product.html
[10] http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0384.htm
[11] http://www.klein-daemmstoffe.de/vermiculit-vermiculite.html
[12] http://www.sfm.state.or.us/CR2K_SubDB/MSDS/CAT_LITTER.PDF
[13] http://www.vermiculite.org/
[14] Kawamura, T.; Kimura, A.; Egashira, M.; Okada, S.; Yamaki, J.-I.: Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells, J. Power Sources 104, 2002, 260–264
[15] McBride, B. J.; Zehe, M. J.; Gordon, S.: NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic, Properties of Individual Species, NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH United States, Report, No.: NASA/TP-2002-211556, Sep 01, 2002
[16] Spotnitz, R.; Franklin, J.: Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells, J. Power Sources 133 2003, 81-100
[17] The European Association for Advanced Rechargeable Batteries, Safety of Lithium ion batteries, http://www.rechargebatteries.org/lithium-ion-battery-safety/
[18] Wang, S.; Fu, Y.; Lu, L.; Liu, X.: Thermal simulation on temperature changes for lithium-ion cells, Chinese, Journal of Power Sources, 2010, 01: 41-44+91