

## Brandverhalten von Li-Ionen-Batterien - Arbeitspapier

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

Li-Ionen-Batterien zeigen ein besonderes Brandverhalten, insbesondere sind sie schwer zu löschen. Die Beobachtung, dass die Batterien dabei scheinbar auch in sauerstoffreduzierter Atmosphäre noch relativ gut und lange brennen, führte zu der verbreiteten Aussage, dass die Batterien aufgrund von chemischen Prozessen während des Brandes selbst Sauerstoff freisetzen, der das Feuer nährt:

*Bei hohen Temperaturen zersetzen sich die kathodischen Metalloxide unter Sauerstoffabgabe, wodurch – ohne äußere Luftzufuhr – der Elektrolyt, das Graphit einschließlich des eingelagerten Lithiums und auch das Aluminium aus der Kathodenzuleitung für längere Zeit brennen können. [1].*

*Weil die lithiumhaltigen Energiespeicher bei einem Brand den für das Feuer nötigen Sauerstoff selbst herstellen, bleibt fast nur die Kühlung der Umgebung als Brandschutz übrig. [2]*

*Hinzu kommt, dass einige der eingesetzten Kathodenmaterialien bei hohen Temperaturen zerfallen. Diese Reaktion ist ebenfalls wärmeproduzierend (exotherm) und setzt zudem den gebundenen Sauerstoff frei, der im Falle einer Feuerentwicklung einen Brand nur sehr schwer beherrschbar macht. [3]*

*Thermal runaway occurs when a cell has reached the temperature at which the temperature will continue to increase on its own and it becomes self-sustaining as it creates oxygen which feeds the fire (literally). [4]*

*Brände von Lithium-Ionen-Batterien gelten als sehr schwer zu bekämpfen. Löschversuche mit herkömmlichen inerten Mitteln sind meist erfolglos, da Lithium-Ionen Zellen den zum Brand benötigten Sauerstoff selbst erzeugen. [5]*

Es gibt inzwischen hunderte solcher Aussagen im Netz zu finden, auch auf international einschlägigen Seiten.

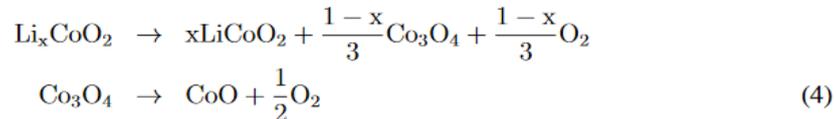
Wissenschaftliche Versuchsreihen haben bestätigt, dass eine Sauerstoffreduktion das Brandverhalten zwar tendenziell verringert [6], aber nicht in dem sicheren Maße, dass Gaslöschanlagen als gute Methode zur Brandbekämpfung von Li-Ionen-Batterien empfohlen werden. Viel Wasser gilt daher immer noch als Mittel der Wahl [7].

Die häufig als Kathodenmaterial verwendeten Lithium-Mischoxide Lithium-Cobalt-Oxid (LCO), Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) und Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) können durch interne strukturelle Umlagerungen Sauerstoff freisetzen. Dieser reagiert sofort mit den anderen Komponenten der Batterie, insbesondere dem Elektrolyten, was mit der Zeit zu Leistungsverlusten führt, da der Elektrolyt z.B. lokal fest wird. Dieser Prozess läuft auch bei üblichem Batteriebetrieb immer auf einem niedrigen Level ab und ist ein Grund für die Alterung von Batterien [8].

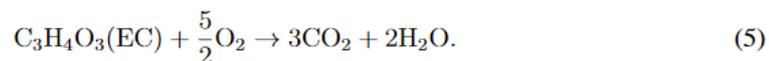
Bei Erhöhung der Temperatur wird die Sauerstofffreisetzung beschleunigt. Bei Versuchen mit verschiedenen Li-Ionen-Mischoxid-Pulvern hat man einen sauerstoffbasierten

Gewichtsverlust von 9- 11 Massenprozent ermittelt [9]. Der entstehende Sauerstoff reagiert aber auch in diesem Fall sofort (mit dem Elektrolyten) ab und es kommt zu einer deutlichen Produktion von Kohlendioxid bzw. Kohlenmonoxid.

Prior to addressing the oxidation of the electrolyte and vapors in air we address reactions between the cathode and the electrolyte. As temperatures rise, the metal oxide can undergo phase transformations that release oxygen,



and this oxygen can react with the electrolyte at the particle surface.



These reactions are strongly exothermic, being typical combustion oxidation. However, the amount of oxygen released by the cathode is only sufficient to oxidize a small fraction of the electrolyte, so that the direct electrolyte flammability is a significant issue.

**Auszug aus [10] – man beachte den letzten Satz.**

Es wird also tatsächlich Sauerstoff freigesetzt, der jedoch immer sofort durch chemische Reaktionen mit anderen Zellmaterialien verbraucht wird. Diese Reaktionen sind von der Chemie her Verbrennungsreaktionen, können in einer Li-Ionen-Zelle aber als katalytische Verbrennung ohne offenes Feuer ablaufen, da die anwesenden Stoffe (Metalle) katalytisch wirken können. Die Reaktion ist deutlich exotherm, so dass der thermal runaway selbst damit gut erklärt werden kann, also die andauernde Nachlieferung von Wärme bei jedem Übergriff auf eine neue Zelle. (Parallel laufen auch andere exotherme Reaktionen ab):

*The third group of the exothermic reactions proceeds in the temperature range from beginning of oxygen release from a cathode, approximately at  $T_{ox} \approx 200-250^\circ\text{C}$  till the end of the thermal run-away process. In this temperature range, a cathode thermal decomposition is accompanied with release of oxygen, which reacts afterwards with electrolyte. The exothermic reactions of electrolyte burning on a cathode are dominant in the course of the thermal runaway of lithium-ion cells.*

**Auszug aus [11]**

Kühlende Löschmittel sind daher generell sehr sinnvoll.

Im Gegensatz zu den Oxiden zeigt das Kathodenmaterial Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) bis 300 °C kaum thermische Effekte und ist daher sicherheitstechnisch außer Konkurrenz. [12]

Diese Überlegungen werden dadurch gestützt, dass man bei, inzwischen recht zahlreichen, Gasuntersuchungen von Zellen im thermal runaway keinen oder nur sehr wenig freigesetzten Sauerstoff gemessen hat, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid aber immer deutlich nachweisbar ist [13], [14], unabhängig vom verwendeten Kathodenmaterial. Bei neueren

Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass parallel zum (kurzen) Auftreten von Sauerstoff in der Zelle ein Anstieg der CO- bzw. CO<sub>2</sub> -Konzentration erfolgte:

*The simultaneous occurrence of <sup>1</sup>O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> supports the hypothesis that the formation of the latter gas is mainly caused by a chemical oxidation of the electrolyte by the <sup>1</sup>O<sub>2</sub> released from the layered oxide materials, rather than by a simple electrochemical electrolyte oxidation.*

#### **Auszug aus [15]**

Mit höherem Ladezustand wächst die Instabilität der Kathodenschicht. Die Freisetzung von Sauerstoff erfolgt dann bei niedrigeren Temperaturen und in größerem Ausmaß.

Letztendlich wird eine größere elektrische Energie in eine größere chemische Energie (Wärmefreisetzung) umgesetzt.

Bei Gasmessungen während eines thermal runaway wurden in der Regel deutliche Mengen freigesetzten Wasserstoffs gemessen [12], [16], [17]. Inzwischen gibt es auch Theorien und Experimente, woher dieser Wasserstoff stammt - durch in der Zelle ablaufende Elektrolyseprozesse entsteht mit der Zeit mehr und mehr atomarer Wasserstoff, der sich im Graphit der Anode einlagern kann. Bei erhöhten Temperaturen kommt es zu einer Rekombination dieses atomaren zu molekularem Wasserstoffs ( $H + H \rightarrow H_2$ ), wobei Wärme freigesetzt wird.

*The conducted experiments in ARC-calorimeter show that during cycling of lithium-ion cells in anode graphite, there is accumulated hydrogen, which exists inside of graphite in atomic form. Upon cell heat-ing up to the temperature, at which mass release starts of atomic hydrogen from graphite, the powerful exothermic reaction of recombination of atomic hydrogen with heat release 436 kJ/mole starts. .... Thus, the first exothermic reaction at a thermal runaway in aged cells is the exothermic reaction of recombination of atomic hydrogen accumulated in anode graphite. It increases considerably a heat release in a beginning of a thermal runaway.*

#### **Auszug aus [11]**

Diese Reaktion läuft offenbar in einem frühen Stadium eines thermal runaway ab, was sehr gut erklären könnte, warum man in der Regel sehr früh Wasserstoff messen kann, wenn ein thermal runaway startet. Die Abhängigkeit des freigesetzten Wasserstoffes von der Lebensdauer der Batterie muss noch detaillierter untersucht werden. Die Tatsache, dass man größere Mengen freien Wasserstoff nach einem thermal runaway gut messtechnisch erfassen kann, unterstützt die Feststellung, dass nicht gleichzeitig Sauerstoff freigesetzt wird. Ein fortgeschrittener thermal runaway hätte in jedem Fall ausreichend Energie, um eine Knallgasreaktion zu initiieren.

Wasserstoff ist ein Gas, das bis zu einer Sauerstoffkonzentration von etwa 5 Vol % brennen kann – ein außergewöhnliches Verhalten im Vergleich zu den meisten anderen Stoffen, die mindestens 12 – 14% Sauerstoff für eine Verbrennung benötigen [18].

Das besondere Brandverhalten von Li-Ionenbatterien liegt also nicht daran, dass Sauerstoff aus den Batterien freigesetzt wird, sondern ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der bei Erwärmung emittierte Wasserstoff auch in sauerstoffarmer Umgebung noch lange brennen kann.

## Zusammenfassung:

Bei einem thermal runaway wird intern Sauerstoff aus dem Kathodenmaterial freigesetzt, welcher sofort mit dem Elektrolyt chemisch abreagiert und vor allem CO und CO<sub>2</sub> erzeugt. Die erzeugten Gase führen zum Aufplatzen der Zelle. Die dann abgeblasenen Gase enthalten kaum oder keinen Sauerstoff. Dies erklärt möglicherweise auch die oft schwierige Entzündlichkeit von Batterien im thermal runaway – insbesondere, wenn die frei werdenden Gase sehr viel Kohlendioxid enthalten. Lokale Selbst- Inertisierungseffekte könnten die Ursache sein.

Die interne exotherme Reaktion des Sauerstoffs unterhält aber die permanente Wärmefreisetzung und damit das Fortschreiten des thermal runaways.

Zu Beginn des thermal runaway jeder Zelle wird Wasserstoff freigesetzt, später vor allem unverbrannter Elektrolyt. Der thermal runaway setzt also nicht das Oxidationsmittel frei, sondern permanent neuen Brennstoff. Da Wasserstoff auch bei sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen noch brennbar ist, müssen inertisierende Maßnahmen sehr konsequent durchgeführt werden, um eine offene Verbrennung tatsächlich zu unterbinden.

## Schlussfolgerungen:

Gas-Detektionsmaßnahmen zur Früherkennung sollten sich auf Wasserstoff konzentrieren. Da der Wasserstoff, im Gegensatz zum freiwerdenden Sauerstoff, nicht sofort in der Zelle wieder verbraucht wird, stellt sich die Frage, ob eine Wasserstoffdetektion nicht gleich in der Zelle erfolgen sollte.

Die Kombination von intensiver Kühlung und Inertisierung (Sauerstoffgehalt < 5 Vol%) scheint entsprechend erfolgversprechend bei der Bekämpfung von derzeitigen Li-Ionen-Batteriebränden.

Gefahrensituationen bzgl. Brand und Explosion treten vor allem bei Zufuhr von frischem Sauerstoff von außen auf.

Die Entwicklung neuer Materialien, die die genannten Reaktionen nicht zeigen, ist der wichtigste Schritt hin zu einer sicheren Batterietechnik.

## Literatur

- [1] <https://www.elektroniknet.de/power/was-tun-bei-batteriebrand.171926.html>, 02.03.21
- [2] <https://www.etrends.ch/detail/brandgefahr-durch-lithium-akkus.html>, 02.03.21
- [3] [https://www.riskexperts.at/fileadmin/downloads/Publikationen/Lithiumbatterien\\_\\_Sicherheitsratgeber\\_\\_BUSER\\_\\_Maehli\\_\\_2016.pdf](https://www.riskexperts.at/fileadmin/downloads/Publikationen/Lithiumbatterien__Sicherheitsratgeber__BUSER__Maehli__2016.pdf), 02.03.2021
- [4] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/thermal-runaway>, 02.03.21

- [5] <https://www.denios.de/unternehmen/denios-magazin/brandbekaempfung-bei-lithium-batteriebraenden>
- [6] J. Kunkelmann: *Studie zur Brandbekämpfung von Lithium-Ionen-Batterien (Akkus) und Lithium-Metall-Batterien*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)Forschungsstelle für Brandschutztechnik, Forschungsbericht Nr. 192, Karlsruhe, 2017
- [7] M Ghiji; V. Novozhilov; K. Moinuddin; P. Joseph; I. Burch, B. Suendermann; G.Gamble: *A Review of Lithium-Ion Battery Fire Suppression*, *Energies* 2020, 13(19), 5117
- [8] J. Vetter et. al.: *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries* *Journal of Power Sources* 147 (2005) 269–28
- [9] I. Belharouak; W. Lu; D. Vissers; K. Amine: *Safety characteristics of Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> and Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>*, *Electrochemistry Communications*, Volume 8, Issue 2, February 2006, Pages 329-335
- [10] J. C. Hewson, S. P. Domino: *Thermal runaway of lithium-ion batteries and hazards of abnormal thermal environments*, thU.S. National Combustion Meeting Organized by the Central States Section of the Combustion Institute, May 17-20, 2015Cincinnati, Ohio
- [11] N. E. Galushkin et al. *Mechanism of Thermal Runaway in Lithium-Ion Cells* 2018 *J. Electrochem. Soc.*165 A1303
- [12] <https://www.dke.de/resource/blob/933404/3d80f2d93602ef58c6e28ade9be093cf/kompendum-lithium-batterien-data.pdf>
- [13] A. W. Golubkov et. al: *Thermal runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivon-type cathodes*, *RSC Adv.*, 2014(4), 3633 – 3642
- [14] <https://www.hs-rm.de/fileadmin/persons/khofmann/Gastvortraege/Vortragsfolien/20160603-Maehliss-Lithium-Ionen-Batterietechnologie.pdf>
- [15] J. Wandt, A. T.S. Freiberg, A. Ogrodnik, H. A. Gasteiger: *Singlet oxygen evolution from layered transition metal oxide cathode materials and its implications for lithium-ion batteries*, *Materials Todayd* Volume 21, Number 8dOctober 2018
- [16] 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>
- [17] A. Königseder: *Investigation of the Thermal Runaway in Lithium Ion batteries*, Masterarbeit, Technische Universität Graz, März 2017, <https://diglib.tugraz.at/download.php?id=5a1df03198f5a&location=browse>
- [18] [https://en.wikipedia.org/wiki/Limiting\\_oxygen\\_concentration](https://en.wikipedia.org/wiki/Limiting_oxygen_concentration)