

## SAB-Projekt: LiFePO-Rec

„Untersuchungen zur Reduzierung des Gefährdungspotentials bei der mechanischen Aufbereitung von LFP-Batterien“

Quelle: BMW i3 - Prospektmaterial  
BMW AG München



H.-G. Jäckel, E. Trebeck, H. Lieberwirth

FIRE-Fachtagung „Entwicklung von Batteriesystemen und deren Recycling“ 03.03.2022

1. Ausgangssituation
2. Vorbereitende Arbeiten
  - Entladung/Ladung
  - Thermische Vorbehandlung
3. Versuchsdurchführung / Versuchsauswertung
4. Versuchsergebnisse IBExU-Versuche
5. Zusammenfassung / Schlussfolgerungen

# 1. Ausgangssituation

- wiederholt Pressemeldungen über Großbrände in Abfall- bzw. E-Schrott-Recyclinganlagen
- Brände durch E-Fahrzeuge (E-Bikes, E-Roller, Hybride + E-Fahrzeuge)

Ursachen ???



Großbrand beim E-Bus-Hersteller SILEO, Salzgitter am 27.09.2017

(Quelle: R. Karliczek; [www.news38.de](http://www.news38.de))



Großbrand bei der E-Bike-Batteriefirma Liofit Kamenz, 31.05.23

Quelle: <https://www.saechsische.de/kamenz/kamenz-nach-grossbrand-batteriefirma-liofit-will-weitermachen-5865156-plus.html> © Feuerwehr Kamenz-Stadt



Großbrand auf Frachtschiff „Freemantle Highway“ mit 3.000 Autos vor der NL-Küste, 26.07.23

<https://www.spiegel.de/panorama/niederlande-grossbrand-auf-frachter-vor-ameland-ein-toter-a-238f4a2d-1b7e-4ad7-a2b5-4790f17ebab3>

# 1. Ausgangssituation

## Problem Nr. 1: Mechanische Beanspruchung der Li-Akku-Zellen kann Brände auslösen:

### a) Elektrisches Gefährdungspotential

- Restladungen (Kurzschlussströme, Funken bzw. Temperatur ↑↑↑)
- **Haupt-Zündpotential !!**

### b) Mechanisches Gefährdungspotential

- Temperaturspitzen durch Gehäuse-Deformation (Zündquelle)
- Feinstaub-Emission (Beschichtungskomponenten: Graphit, Li-MO)

### c) Chemisches Gefährdungspotential

- Austritt leicht entzündlicher und/oder gesundheitsgefährdender Gase (Lösungsmittel)
- Bildung von HF:  $\text{LiPF}_6 \text{ (Leitsalz)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiF} + \text{POF}_3 + 2\text{HF}$
- Schädliche Verbrennungsgase (bei Brand)

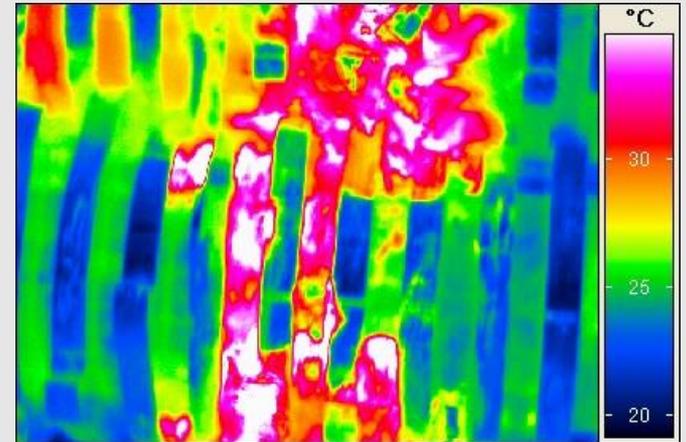
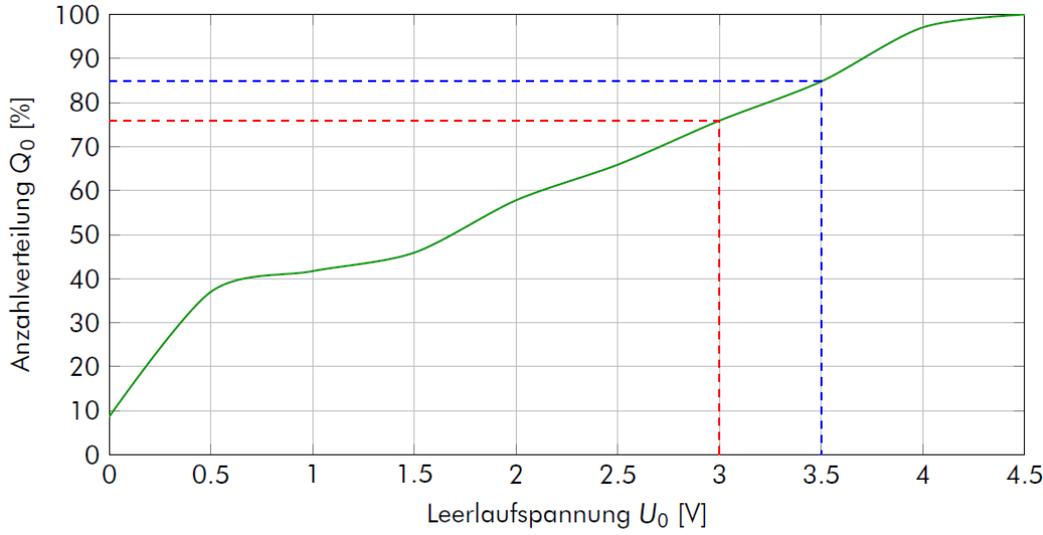


Abb. 12: Li-Akku-Zerkleinerung mittels Rotorschere

→ 2 % SoC:  $T_{\text{max}} = 44 \text{ }^\circ\text{C}$  (Quelle: L. Wuschke 2014)

# 1. Ausgangssituation

**Problem Nr. 2:** nur wenige Li-Akku-Zellen mit kritischer Restladung:



Anzahlverteilung der gemessenen Leerlaufspannungen von 702 Lithium-Ionen-Zellen aus EAG

**Ergebnis:** Einteilung in Gefahrenklassen möglich

Gk1: ca. 75 % → unbrauchbar !

Gk2: ca. 10 % → nicht mehr leistungsfähig !

Gk3: ca. 15 % → Li-Akkus mit kritischer Restladung

**Brandlast !?**

**Untersuchungen:** Quelle: MA Nowak TU BAF/IMB-RM 2017

→ Demontage von 102 Li-Akkupacks aus EAG

→ 702 Li-Einzelzellen (überwiegend Typ 18650)

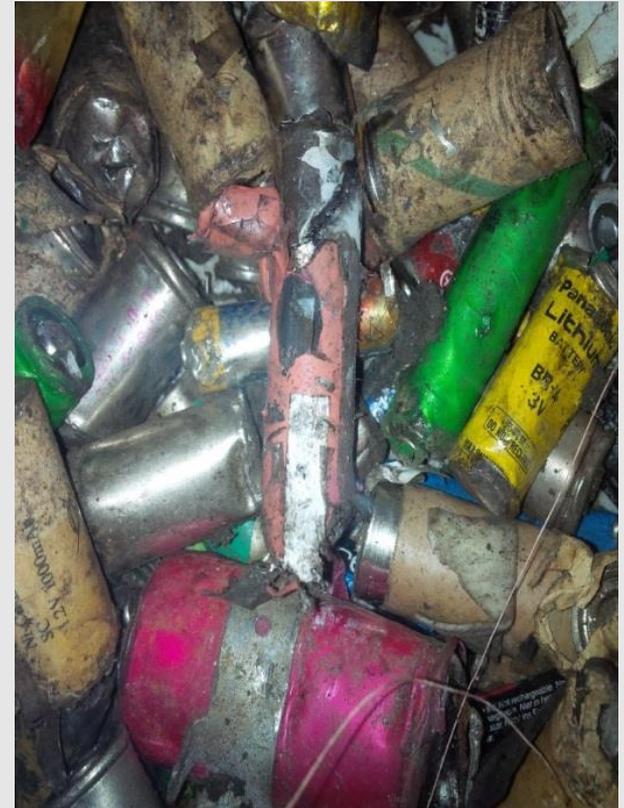
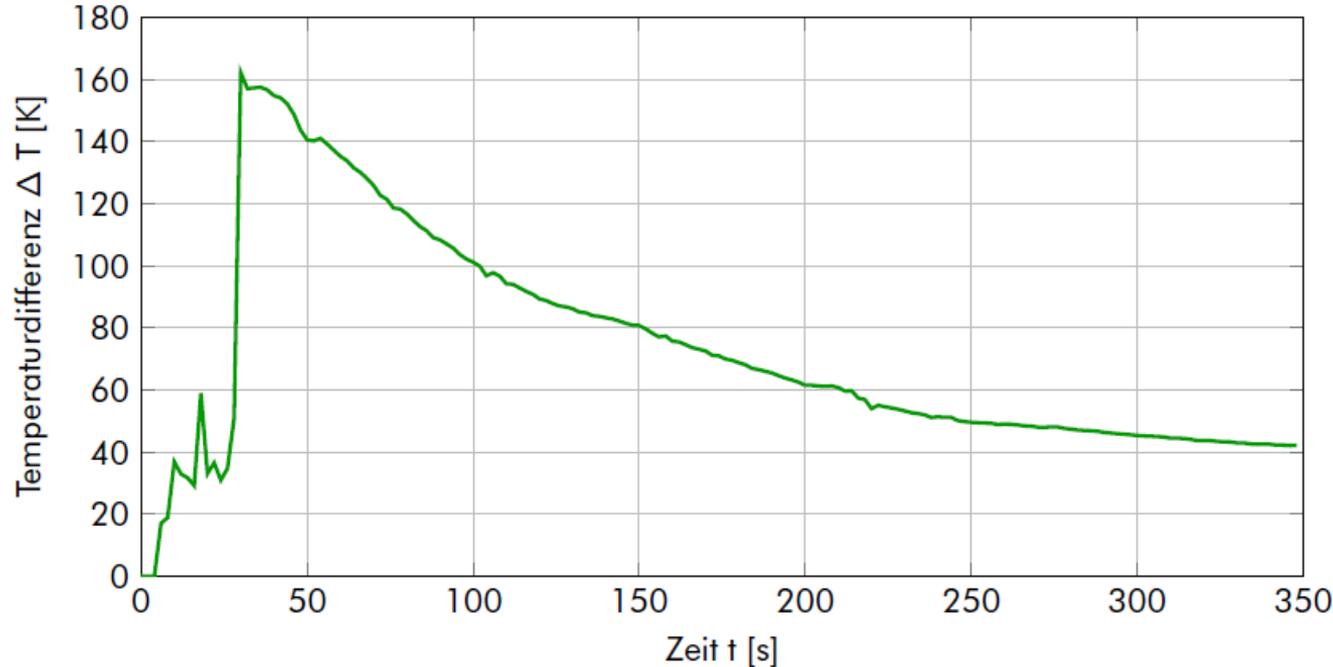


Abb. 17: Li-Akkus aus EAG-Schrottanalyse

# 1. Ausgangssituation

## Problem Nr. 3: zeitverzögertes Brandereignis bei Li-Akkus mit kritischer Restladung:



### Beispiel:

Temperaturverlauf bei LiB Typ 18650 nach mechan. Beanspruchung:

*Quelle: MA Nowak TU BAF/IMB-RM 2017*

→  $T_{\max}$ (nach 40s) = 160°C

→ bei technischen Fö-Bandgeschwindigkeiten von 1-2 m/s erfolgt Brand 40 – 80 m in der Anlage

Typischer Temperaturverlauf bei mechanischer Beanspruchung von 4 Li-Akku-Einzelzellen mit Brandereignis

## Aufgabenstellung:

→ **Gibt es Möglichkeiten zur Reduzierung der Zündpotentiale ??**  
(bei Selbstentzündung bzw. geringfügiger mechanischer Beanspruchung)

## Antwort:

- Elektrische Gefährdungen durch Restladungen eliminierbar: → Entladung !
- Mechanische Gefährdungen durch Logistik: → unvermeidbar !
- **Chemische Gefährdungen durch leicht entzündliche Gase: → Lösungsmittel entfernbar ?**

## Lösung: Untersuchungen bei IBExU/Freiberg

⇒ Vergleichende Untersuchungen zur Gefährdungsbeurteilung in Abh. vom:

- Gehalt an leicht entzündlichen Lösungsmitteln des Elektrolyts
- vom Ladungszustand

⇒ Frage: ▪ Gibt es nachweisbare Unterschiede im Gefährdungspotential mit/ohne Vorbehandlung ?  
▪ lässt sich der zusätzliche Aufwand für die thermische Vorbehandlung rechtfertigen ??

## 2. Vorbereitende Arbeiten - Demontage

- **Versuchszellen:** LFP-PORSCHE-Starterbatterien
- Zwei verschiedene Baugrößen

**Typ 1:** Masse  $m_{\text{LiB1}} = 6,7 \text{ kg}$



8 Pouchzellen (gesteckt mit Kst.-Distanzplatten)



**Typ 2:** Masse  $m_{\text{LiB2}} = 11,8 \text{ kg}$



12 Pouchzellen (verspannt in Kst.-Rahmen)



- *Dauer der händischen Demontage (mit Übung):*

→ **Typ 1:** ca. 30 Minuten/LFP-Starterbatterie (ca. 4,5 min/kg $\approx$ 75 h/t → 9 Personen =1 t/Schicht)

→ **Typ 2:** ca. 45 Minuten/LFP-Starterbatterie (ca. 3,8 min/kg $\approx$ 64 h/t → 8 Personen =1 t/Schicht)

**Personalaufwand:**

- Aufteilung der Zellen in die zwei IBExU-Versuchsreihen:
  - Thermische vorbehandelt
  - **nicht** thermisch vorbehandelt

- Entladen und definiertes Aufladen der Zellen auf zunehmende Restladungen von 0 bis 100 % (Schrittweite 10 %)



- Zellen zur Vorbehandlung wurden an zwei Seiten aufgeschnitten, damit Lsm entweichen kann

### Thermische Vorbehandlung:

- aufgeschnittenen LFP-Pouchzellen aus Porsche-Starterbatterien
- mit therm Vbh.: 17 PZ
- ohne therm Vbh.: 14 PZ

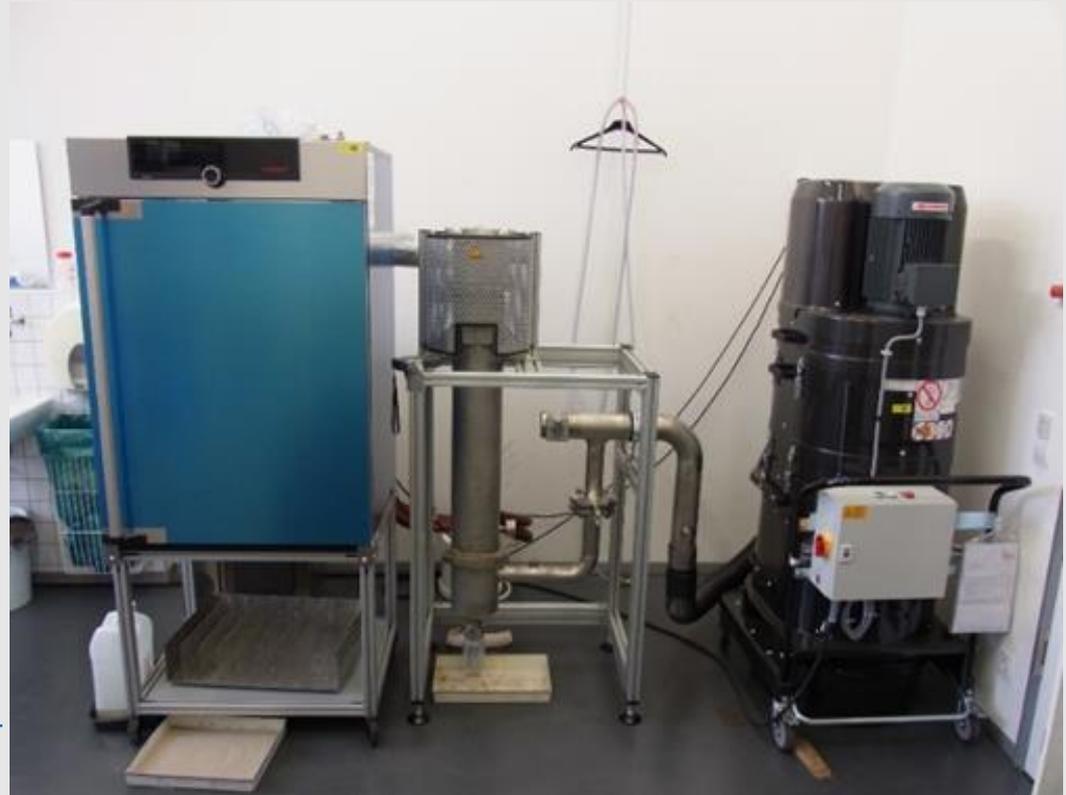
### Parameter Trockenschrank:

- Vbh-Dauer  $t_{\text{Vbh}} = 24$  h bei  $120$  °C
- abtrennbare Lsm: EC, DC (lt. Datenblatt)

EMC ... Ethylmethylcarbonat

DMC ... Dimethylcarbonat

Laboranlage des IART der TU BA Freiberg zur thermischen Vorbehandlung der LFP-Zellen, bestehend aus Trockenschrank, Kühl- und Kondensationseinheit sowie Industriestaubsauger mit Aktivkohlefilter (von links nach rechts)



### Herstellerangaben zu Elektrolytkomponenten

- nur 2 Lsm: EMC, EC
- bei 120 °C: nur EMC eliminierbar

Nr.	Elektrolytkomponenten	Masseanteil [%]	Siedetemperatur [°C]
1	Ethylmethylcarbonat	> 10 bis < 20	107
2	<u>Ethylencarbonat</u>	>10	243
3	Lithiumhexafluorophosphat	< 5	-

	BYD	CATL	Lishen	Narada	Porsche-PZ
Zellchemie	LiFePO <sub>4</sub>	NMC	LiFePO <sub>4</sub>	LiFePO <sub>4</sub>	LiFePO <sub>4</sub>
Mittlere Gesamtmenge Elektrolyt bezogen auf Masse der Batterie/Zelle [%]	12,8	10,8	20,3	15,9	11,2
Verdampfungszeit [h]	<b>Ergebnis der Voruntersuchungen mit LFP-LiB:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pouchzellen (PZ)</li> <li>• Vbh. bei 120 °C: leichtverdampfliches EMC (Ethylmethylcarbonat) wird eliminiert</li> </ul>				24
Menge der verdampften LSM [%]					

### Ziel der IBExU-Tests:

- Vergleich Gefährdungspotential in Abh. der Restladung [%] mit/ohne therm. Vorbehandlung

### 3. Versuchsdurchführung / Versuchsauswertung IBExU

- **Versuchsraum:** externer Betonbunker auf IBExU-Gelände
- **Versuchsvorrichtung:** mechanische Handhebelschere (TU BAF / IART)
- **Temperaturmessung:** jeweils 2 Thermosensoren mit Datenrecorder (IBExU)
- **Dokumentation:** Videokamera + IR-Handykamera (TU BAF)



## → Maximaltemperatur $T_{max} = f(\text{Restladung})$

- **mit thermischer Vorbehandlung:** keine erheblichen Temperaturerhöhungen an den Pouchzellenhälften in der 1. Versuchsreihe

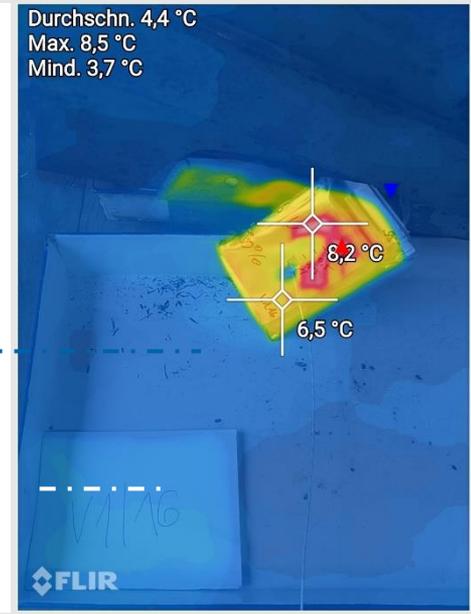
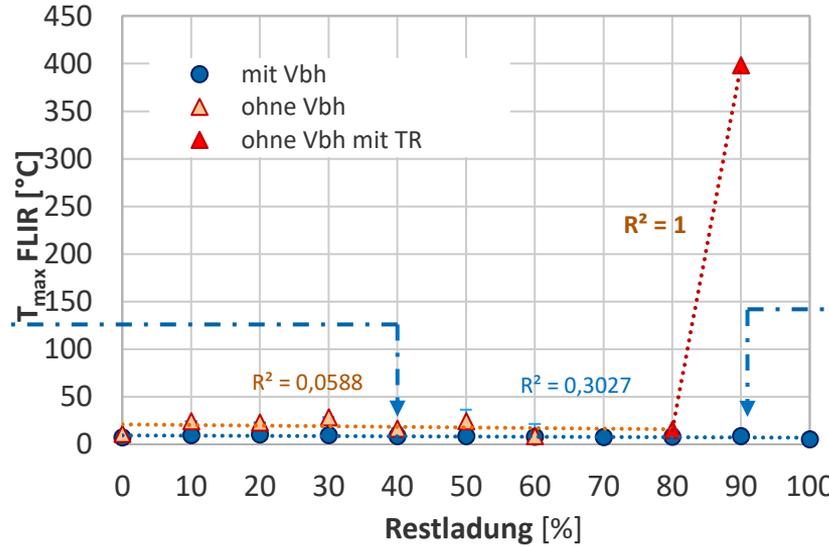
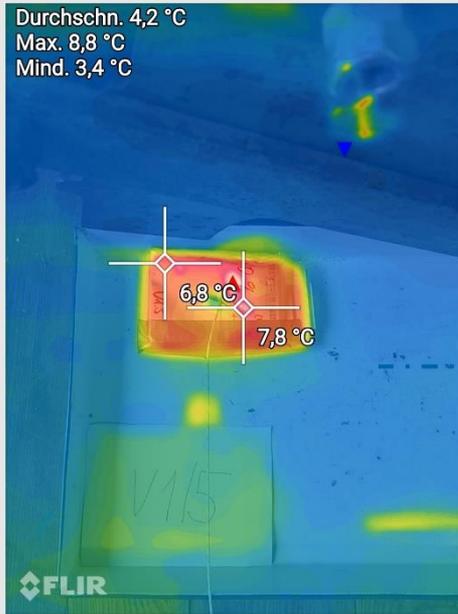
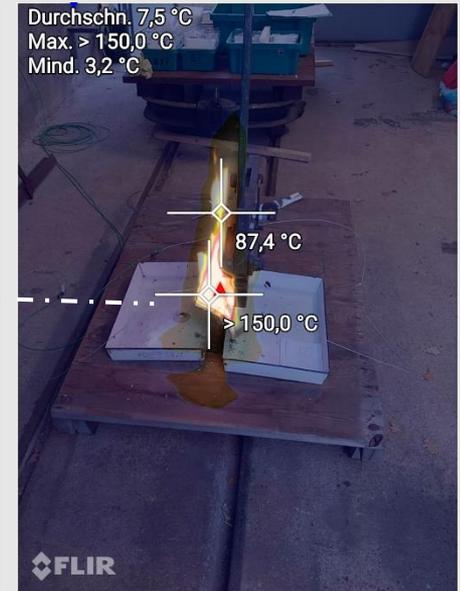
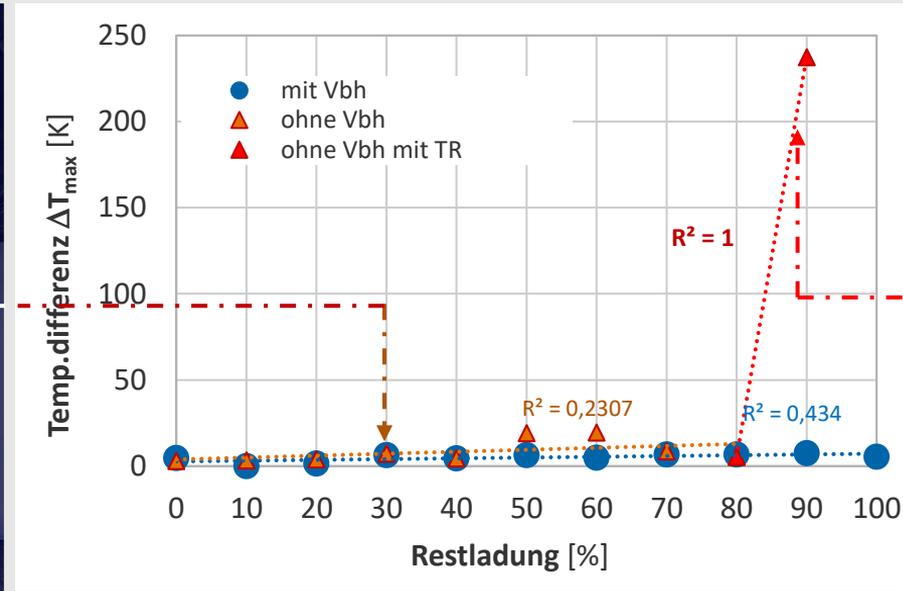


Abb.: bei IBExU mittels IR-Kamera (FLIR) gemessene Maximaltemperaturen mit/ohne Vorbehandlung in Abhängigkeit von der Restladung

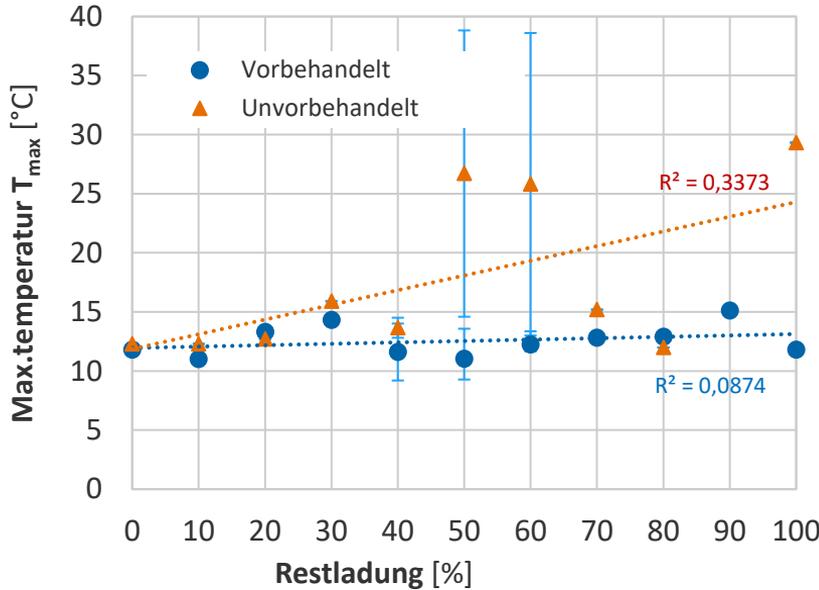
→ maximale Temperaturdifferenz  $\Delta T_{max} = f(\text{Restladung})$

- **ohne** thermische Vorbehandlung: mehrere leichte Temperaturerhöhungen (< 30 K) ab ca. 50% Restladung und ein **Thermal Runaway** (bei Restladung 90 %) bei der Versuchsreihe 2
- **mit** thermischer Vorbehandlung: **keine** erheblichen Temperaturerhöhungen an den Pouchzellenhälften in der gesamten Versuchsreihe 1

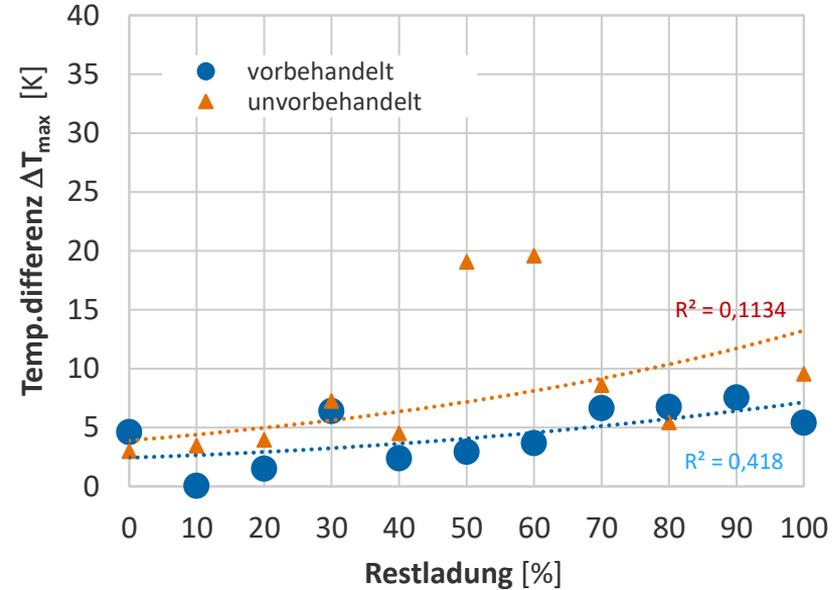


→ ohne Thermal Runaway, mit Trendlinien

• Maximaltemperatur  $T_{max} = f(\text{Restladung})$



• Temperaturdifferenz  $\Delta T = f(\text{Restladung})$



→ ohne Vbh.: kontinuierlich steigende Maximaltemperaturen  $T_{max}$  ab Restladung > 40 %  
 signifikanter Unterschied in der Temperaturdifferenz  $\Delta T_{max}$

### Zusammenfassung:

1a) Gehalt an leicht entzündlichen Lösungsmitteln des Elektrolyts mittels IART-Laboranlage zur therm. Vbh. bilanzierbar und vor Zerkleinerung entfernbar (bes. wichtig bei unbekanntem Zelltypen !!)

b) Eliminierung elektrischer Ladungen nach therm. Vbh. (kein Ladungsträgerfluss/Kurzschluss mehr möglich)

**Fazit:** ▪ Gefährdungen durch leicht zündfähige Lösungsmittel werden unterbunden

▪ Voruntersuchungen erlauben Einschätzung des Gefährdungspotentials (für versch. LiB-Typen)

2a) therm. vorbehandelte, beanspruchte LiB-Zellen weisen auch bei hohen Restladungen nur **unkritische Temperaturerhöhungen** auf, weil (elektrisches) Zündpotential fehlt

b) beanspruchte LiB-Zellen ohne therm. Vbh. weisen kont. Temperaturanstieg bis zum **Thermal Runaway** (Zellbrand) bei Restladung > 70/80% auf

**Fazit:** IBExU-Versuche belegen nachweisbare **Unterschiede im Gefährdungspotential** mit/ohne Vbh.

**Schlussfolgerung:** der zusätzliche Aufwand für die therm. Vbh. ist gerechtfertigt, weil:

→ Brandereignisse in Recyclinganlagen sehr kostenintensiv (Reparaturen/Produktionsausfall)

→ Industrierversicherer nach Bränden Policen weigern oder deutlich verteuern

**Vielen Dank für die Aufmerksamkeit !**