› Wissen schafft Fortschritt®

» Charakterisierung von Batterien bezüglich elektrischer, mechanischer, chemischer und sicherheitsrelevanter Eigenschaften

› Technische Mitteilung 20181107

› Alexander de Marné
Elektronik-Labor
Spezialist für instrumentelle Analytik
alexander.demarne@gwp.eu

› Dr. Julius Nickl
Geschäftsführer
Senior-Experte für industrielle Prozesse & Produkte
julius.nickl@gwp.eu

GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH
Georg-Wimmer-Ring 25 ☎ +49 (0)8106 994 110 info@gwp.eu
D-85604 Zorneding/München 🖷 +49 (0)8106 994 111 www.gwp.eu

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

1. Zusammenfassung

Für Batterien, hier insbesondere Li-Ionen-Zellen des Typs „18650“, stehen in der GWP umfassende Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die hier an Beispielen demonstriert werden. Neben der Analyse des elektrischen Verhaltens (z.B. Kapazität oder Lebensdauer) charakterisieren wir auch die Bauart, Bauteile, Chemie und Funktionsweise.

In dieser Zusammenstellung werden folgende Untersuchungen der angewandten Werkstofftechnik eingesetzt:

- der mechanische Aufbau bezüglich Präzision und Schichtstärke der Wicklungen, Folien oder Schichten mit den Methoden Delaboration, Materialographie und Röntgentomographie
- die Berst-Funktionen von Sicherheitsventilen und der Gehäuse an hydraulischen Berstständen
- die beiden Aktivmaterialien, die Membrane, Lösemittel und Elektrolyte werden mit den Analyseverfahren REM/EDX, RFA, XRD, GC-MS, FT-IR untersucht
- elektrische Charakterisierung, auch mit extremen Lade-/Entladevorgängen
- sicherheitsrelevante Fragestellungen, wie das Verhalten bei hohen Temperaturen, werden im Brandlabor nachgestellt und bewertet
- Missbrauch wie z.B. Eindringen von Fremdkörpern („nageln“)
- crash-Versuche durch Fallturm-Experimente
- und neuartige Emissionsmessungen von Gasen und Stäuben im Schadensfall

Abbildung 1: integrierte Services erzeugen hohen Kundennutzen

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Inhalt

1. Zusammenfassung ... 2
2. Aufgabenstellung ... 5
3. Erhaltene Proben ... 5
4. Untersuchungen ... 5
4.1. Elektrische Messungen ... 6
4.1.1. Kapazitäten bei diversen Laderezepten ... 6
4.1.2. Variation von U und I beim Laden einer Zelle ... 8
4.1.3. Laden im unbalancierten Zustand ... 9
4.1.4. Tiefentladen ... 9
4.1.5. Kurzschlussversuche ... 9
4.2. Mechanische Analysen ... 10
4.2.1. Längenmessung Folienabschnitt ... 10
4.2.2. Lichtmikroskopische Schliffbilder ... 10
4.2.3. Berstdruckmessungen ... 10
4.2.3.1. Charakterisierung des Sicherheitsventils ... 11
4.2.3.2. Vergossene Ventile ... 12
4.2.3.3. Gehäuse ... 12
4.2.3.4. Fraktographie der Berstbrüche ... 14
4.2.4. Röntgentomographie ... 14
4.2.4.1. Tiefentladene Zelle ... 14
4.2.4.2. Zelle nach „Knacken“ ... 14
4.2.4.3. Zelle nach Bersten ... 14
4.3. Chemische Analysen ... 14
4.3.1. Oberflächenstruktur durch REM Bilder ... 15
4.3.2. REM/EDX-Element-Analyse ... 15
4.3.3. RFA-Element-Analyse ... 15
4.3.4. XRD-Phasen-Analyse ... 15
4.3.5. Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Lösemittels durch GC-MS ... 16
4.4. Emissionsanalyse von Rauch und Gasen ... 16
4.4.1.1. Aufheizvorgang mit Bersttemperaturen ... 17
4.4.1.2. Gesamtstaubmenge auf Filter ... 17
4.4.1.3. pH-Messungen an Staubproben ... 18
4.4.1.4. Elementzusammensetzung von Stäuben ... 18
4.4.1.5. Online-Messungen MS, CLD, NDIR ... 19
4.4.1.6. Online-Fourier-Transform-Infrarotanalyse (FT-IR) ... 20
4.5. Sicherheitsrelevante Untersuchungen ... 20
4.5.1. Handversuche ... 20
4.5.2. Temperaturbeständigkeit von Zellen ... 20
4.5.3. Quetschen und Nageln ... 21
4.5.3.1. Vorversuche ... 21

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

4.5.3.2. Versuchsaufbau ... 22
4.5.3.3. Quetschversuche bei 50 °C und 100 °C ... 22
4.5.3.4. Beobachtungen ... 23
4.5.4. Crash-Simulationen ... 24
4.5.4.1. Quasistatische Tests ... 24
4.5.4.2. Dynamische Tests ... 26
5. Ergebnisse und Bewertung ... 28
5.1. Elektrische Messungen ... 28
5.2. Mechanische Analysen ... 29
5.2.1. Charakterisierung des Sicherheitsventils ... 29
5.2.2. Verformung der Hülse und des Bodens unter Innendruck ... 29
5.3. Chemische Analytik ... 30
5.4. Sicherheitsrelevante Untersuchungen ... 30
6. Literaturverzeichnis ... 31
7. Bildanhang ... 32

Abbildung 1: integrierte Services erzeugen hohen Kundennutzen ... 2
Abbildung 2: graphische Darstellung der ermittelten Kapazitäten ... 8
Abbildung 3:Statistik von Knacken und Bersten ... 12
Abbildung 4: Statistik der Durchmesser aller gequetschten Zellen ... 23
Abbildung 5: Spannungs-, Kraft- und Wegverlauf gegen Zeit ... 25
Abbildung 6: Kraft-Weg-Diagramm ... 25
Abbildung 7: Spannungs-, Kraft- und Wegverlauf gegen Zeit ... 26
Abbildung 8: Kraft-Weg-Diagramm ... 27

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen der Elektromobilität erreichen Lithium-Ionen- und Lithium-Polymer-Batterien hohe Stückzahlen. Aus diesen Massenanwendungen ergibt sich zwangsläufig auch der Wunsch Schäden sicher analysieren zu können.

Für ein Prüflabor wie die GWP bietet sich die Chance das über 40-jährige know-how rund um Schadensanalyse und Entwicklungsbegleitung auf diese Batterie-Technologie anzuwenden. Gerade das Zusammenspiel von Chemie, Fertigung, Werkstofftechnik und Sicherheitsaspekten erfordert eine syndisziplinäre Bearbeitung der entsprechenden Fälle – und die Analyse und Bewertung komplexer Zusammenhänge ist eine besondere Kompetenz der Gesellschaft für Werkstoffprüfung.

Zur Untersuchung folgender Punkte an 18650er-Zellen und -Packs liegt Erfahrung in der GWP vor:

- Berstdruckmessungen am Sicherheitsventil, der Krimpung und an der Stahl-Hülse
- die umfassende elektrische Charakterisierung mit extremen Lade-/Entladevorgängen, auch bei tiefen und hohen Temperaturen
- die gezielte Zerstörung von Zellen durch Übertemperatur und mechanische Beschädigung (Quetschen, Nageln) um die Zerstörungsgrenzen zu ermitteln
- Bestimmung der gas- und staubförmigen Emissionen von berstenden Zellen

Die Untersuchungen erfolgen in unserem Elektronik-Labor, in der feinmechanischen Werkstätte, im Freiluftlabor und im Gaslabor. Vorsichtsmaßnahmen gegen Brand und Explosion – bei uns bekannt durch die Airbag-Emissionsanalyse – sind eingehalten.

Da es, außer bei elektrischen Messungen, keine anerkannten Regeln zur Charakterisierung von derartigen Zellen und Packs existieren, werden die Experimente von uns gemäß unserer Erfahrung und unserem Know-how geplant und durchgeführt.

3. Erhaltene Proben

Für diesen Bericht wurden zwei Batterietypen verglichen.

Tabelle 1: Beispiele für untersuchte Proben

Eingang	GWP #	Bezeichnung	Bemerkung
01.10.2010	1	Li-Ionen Zellen Typ 18650	Baujahr 2008, verschiedene Kapazitäten
01.10.2010	2	Zellpacks aus Li Ionen Zellen Typ 18650	Baujahr 2008, verschiedene Kapazitäten

4. Untersuchungen

Alle Untersuchungen wurden an Zellen oder Zellpacks aus Batterien Typ 18650 verschiedener Hersteller durchgeführt.

Viele Untersuchungen wurden so oder in ähnlicher Weise in der GWP bereits für Kunden durchgeführt. Nur der Verbesserung der Statistik dienende Wiederholversuche werden zumeist nicht aufgeführt. Zu jeder Untersuchung sind die angegebenen Proben von 1 bis n durchnummeriert. Daher verweisen zwei identische Probennummern in diesem Bericht normalerweise nicht auf dieselbe Probe; meist auch nicht auf eine Zelle desselben Typs oder Herstellers.

Die Untersuchungen wurden in insgesamt 4 Kategorien durchgeführt:

- Elektrische Messungen
  (Laden, Entladen, Kapazitätsbestimmung, Lebensdauer, unterschiedliche Ladeverfahren, Extremwerte)

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

- Mechanische Untersuchungen des äußeren und inneren Aufbaus von Zellen (Länge, Art und Anzahl der Wicklungen, Schliffbilder, Berstdrücke von Ventil und Hülle, innerer Aufbau durch Röntgentomographie)
- Chemische Analysen (Aktivmaterial: REM/EDX, RFA, XRD; Lösemittel und Elektrolyt: GC-MS; Emissionen: pH-Wert, Anionen, Elementverteilung, MS, CLD, NDIR, FT-IR)
- Sicherheitsaspekte (Temperaturfestigkeit, Quetschen oder Nageln)
- Emissionen von berstenden Zellen bezüglich Staub und Gasen

4.1. Elektrische Messungen

Für diesen Bericht wurde die Kapazität zweier Batterietypen ermittelt und verglichen. Außerdem wurde der Einfluss verschiedener Ladeverfahren auf Kapazität und Lebensdauer untersucht. Zusätzlich wurde untersucht, ob durch extreme Werte beim Laden oder Entladen Batterien eines bestimmten Typs zur Explosion gebracht werden können.

4.1.1. Kapazitäten bei diversen Laderezepten

Zur Ermittlung der Kapazität zweier unterschiedlichen Zelltypen wurde jeweils eine Zelle mehreren Lade- und Entladezyklen unterworfen. Zuerst wurde die Zelle mit dem Standardverfahren (CC-CV) geladen. Dabei wird zuerst mit konstantem Strom (constant current = CC) von in diesem Fall 1 C (Wert entnommen aus dem Datenblatt) und nach Absinken des Stroms mit konstanter Spannung von 4,2 V (constant voltage = CV) geladen, bis der Strom auf 1/10 C absinkt. Die so immer gleich geladenen Zellen werden daraufhin mit konstantem Strom von 1 C entladen, bis die Spannung auf 2,5V abgesunken ist. Aus der Entladezeit und der angelegten Stromstärke lässt sich dann die Kapazität der Zelle berechnen:

$$C_{gemessen} = I \cdot t_{entladen}$$

Um die Zelltypen besser vergleichen zu können, wurden diese Messungen einmal mit dem C-Wert aus dem Datenblatt des eigenen Zelltyps und einmal mit dem C-Wert des anderen Zelltyps gemessen, da die Höhe des angelegten Stromes die Kapazitätsmessung beeinflussen kann, vergl. „wie Typ A“ bzw. „wie Typ B“ in der Tabelle.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Tabelle 2: Ergebnisse der Kapazitätsbestimmungen (Typ A)

GWP# 12345-	Laden T[°C]	Laden t[min]	Entladen T[°C]	Entladen t[min]	I[mA]	Kapazität [mAh]
1	23	72,14	24	72,20	1250	1504
	23	110,85	25	72,69	1250	1514
	22	100,58	24	73,10	1250	1523
	22	98,65	25	71,92	1250	1489
	23	100,92	24	72,54	1250	1511
						1508
wie Typ B	22	91,58	24	63,45	1400	1481
	23	91,25	24	63,65	1400	1485
	23	92,20	24	63,10	1400	1472
	22	90,58	24	63,53	1400	1482
	22	91,15	24	64,10	1400	1496
	21	90,25	24	64,22	1400	1498
						1488

Tabelle 3: Ergebnisse der Kapazitätsbestimmungen (Typ B)

GWP# 12345-	Laden T[°C]	Laden t[min]	Entladen T[°C]	Entladen t[min]	I[mA]	Kapazität [mAh]
12	22	19,52	25	58,15	1400	1357
	23	75,25	26	59,25	1400	1383
	22	76,21	25	60,01	1400	1400
	23	75,85	24	58,68	1400	1369
	23	74,98	24	59,25	1400	1383
	23	75,65	25	58,29	1400	1383
	23	76,12	26	58,95	1400	1376
	23	77,01	24	56,12	1400	1309
						1368
wie Typ A	23	90,25	24	62,53	1250	1303
	22	91,25	24	62,15	1250	1295
	23	90,96	25	63,58	1250	1343
	23	89,65	24	62,98	1250	1312
	22	91,25	23	62,65	1250	1305
	21	90,25	24	63,16	1250	1316
						1312

Tabelle 4: Mittelwerte der Zelltypen verglichen mit Werten aus dem Datenblatt

Zelltyp	Entladestrom [mA]	Kapazität [mAh]
Typ A	1250	1508
Typ B	1250	1312
Typ A	1400	1488
Typ B	1400	1368
Typ A	Datenblatt	1250
Typ B	Datenblatt	1400

Die gemessenen Kapazitäten der Typ B-Zellen liegen im erwarteten Bereich und sind leicht höher als die im Datenblatt angegebene Mindestkapazität. Die gemessenen Kapazitäten der Typ A-Zellen liegen weit über dem Wert aus dem Datenblatt und sind auch deutlich höher als die der Typ B-Zellen.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

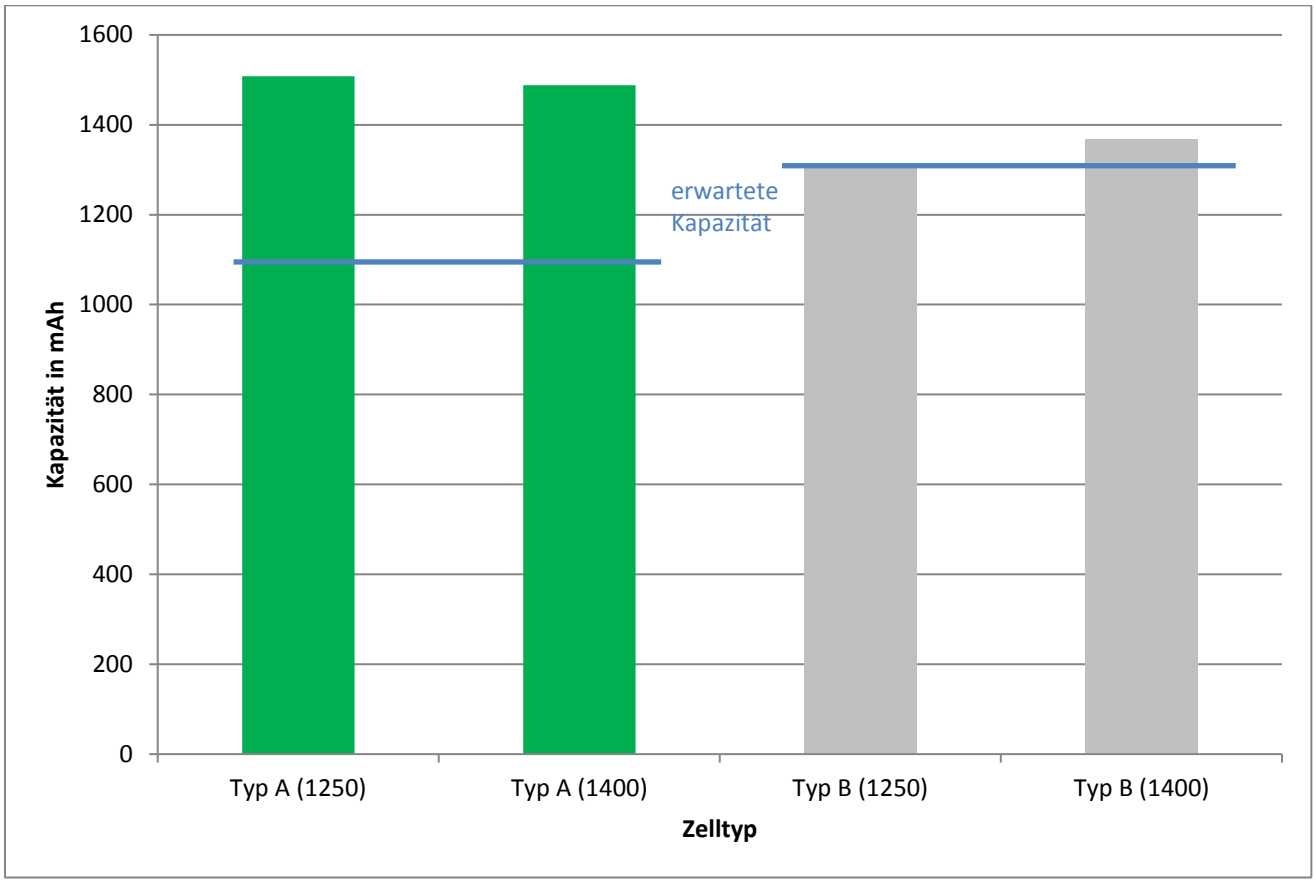


Abbildung 2: graphische Darstellung der ermittelten Kapazitäten

4.1.2. Variation von U und I beim Laden einer Zelle

Um den Einfluss von zu hoher Stromstärke und Spannung zu untersuchen, wurden entladene einzelne Zellen mit höheren Werten geladen. Dabei wurde die Maximaltemperatur der Zellen ermittelt. Diese dient zur Abschätzung, ob die Gefahr besteht, dass die Sicherheitsventile an den Zellen aufgehen oder Feuer entsteht. Laut Datenblatt sollte beim Laden eine Temperatur von 45°C nicht überschritten werden. Als maximal erlaubte Oberflächentemperatur sind 80 °C angegeben.

In der Tabelle sind die maximale Ladespannung U, der maximale Ladestrom I, die Abbruchbedingung für das Laden $I < I_E$, die maximale Temperatur und die Zellspannung U_f nach dem Ladevorgang angegeben.

Bei allen Kombinationen wird die normale Ladetemperatur deutlich überschritten. Die Kombination 8 V und 7 A überschreitet sogar stark die maximal erlaubte Oberflächentemperatur.

Bei keiner Zelle platzte das Sicherheitsventil und noch gab es Feuer. Die meisten Zellen wurden durch den Ladevorgang irreparabel beschädigt und haben am Ende eine Spannung deutlich unter 0,5 V. Alle Zellen blieben äußerlich unversehrt.

Die Ladekurven für Strom und Spannung sind im Bildanhang dargestellt.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Tabelle 5: Ergebnisse Laden mit zu hohen Parametern

GWP 12345-#	U[V]	I[A]	I_E[A]	T_{max}[°C]	U_f[V]	Bemerkung
1	8	7	0,05	110	0,5	Zelle bleibt äußerlich intakt
2	8	4	0,05	70	0	Zelle bleibt äußerlich intakt
3	8	2	0,05	70	0	Zelle bleibt äußerlich intakt
4	8	1	0,05	60	0	Zelle bleibt äußerlich intakt
5	5	7	0,05	60	4,5	Zelle bleibt äußerlich intakt
6	5	4	0,05	60	4,5	Zelle bleibt äußerlich intakt
7	5	2	0,05	65	0	Zelle bleibt äußerlich intakt

4.1.3. Laden im unbalancierten Zustand

Aus einem geladenen 1S8P Akkupack wurde nur eine Zelle entladen, um das Pack in einen asymmetrischen Ladezustand zu bringen. Danach wurde das Pack mit maximalen Parametern geladen und neben Spannung und Stromstärke auch die Temperatur der entladenen Zelle gemessen.

Das Pack blieb äußerlich intakt. Die maximale Temperatur lag noch unter der maximal erlaubten Temperatur von 80 °C.

Tabelle 6: Ergebnisse Laden im unbalancierten Zustand

GWP 12345-#	U[V]	I[A]	I_E[A]	T_{max}[°C]	U[V]	Bemerkung
1	8	7	0,05	75	0	ca. 90 Minuten; Pack bleibt äußerlich intakt

4.1.4. Tiefentladen

Zellen wurden bei konstanter Stromstärke von 1-2 C (1 C = 1,3 A) unter die minimal erlaubte Entladeendspannung (laut Datenblatt 2,75 V) entladen. Bei keiner Zelle wurde eine kritische Erwärmung festgestellt. Alle ordnungsgemäß tiefentladenen neuen Zellen konnten nach dem Entladen kurzgeschlossen werden, ohne dass dabei eine nennenswerte Temperaturerhöhung auftrat. Alle Zellen waren nach dem Tiefentladen nicht mehr verwendungsfähig.

Akkupacks wurden mit höherer Stromstärke tiefentladen.

Tabelle 7: Ergebnisse Tiefentladen

GWP 12345-#	U_f[V]	I[A]	T_{max}[°C]	Bemerkung
1	0,01	2,05	-	Exemplarische Tiefentladung einer Zelle mit LabView
2	2	6,0	28	Exemplarische Tiefentladung eines Akkupacks
3	1	1,3		Exemplarische Tiefentladung einer Zelle mit CADEX

4.1.5. Kurzschlussversuche

Ein vollgeladenes Batterie Pack mit 8 Zellen wurde kurzgeschlossen. Dabei wurden die Pole des Packs miteinander verbunden, d.h. kurzgeschlossen.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Tabelle 8: Ergebnisse Kurzschlussversuche

GWP 12345-#	Temperatur-maximum	Bemerkung
1	handwarm	Beim direkten Kurzschließen der beiden Pole mit einem Starkstromkabel war innerhalb von 15 Minuten keine deutliche Erwärmung der Zellen zu beobachten; an der Kontaktstelle sprühten Funken und es kam zu einer deutlichen, nicht definiert gemessenen Erwärmung der Kabel d.h. einem starken Stromfluss

4.2. Mechanische Analysen

Zum Vergleich zweier Batterietypen wurden Zellen aufgeschnitten und die Länge der Aktivmaterialschichten verglichen (auf eine mögliche Messung der Schichtdicke wurde hier verzichtet). Zusätzlich wurden Querschliffe angefertigt, um die Wicklungen der Zellen vergleichen und etwaige Wickelfehler identifizieren zu können.

Das Auslösen des Sicherheitsventils einer Zelle wurde zusätzlich untersucht. Hierzu wurden die Berstdrücke des Ventils und des Gehäuses ermittelt und die genauen Vorgänge beim Auslösen des Sicherheitsventils durch eine Röntgentomographie (CT) analysiert.

4.2.1. Längenmessung Folienabschnitt

Jeweils eine Zelle jedes Typs wurde komplett entrollt, um die Gesamtlänge der aufgewickelten Schichten zu messen:

Tabelle 9: Längenmessung der entrollten Schichten

GWP #	Länge [mm]
Typ A	790
Typ B	785

4.2.2. Lichtmikroskopische Schliffbilder

Zu jeweils einer Zelle der beiden Zelltypen wurde ein metallographischer Querschliff angefertigt, um, die aufgewickelten Schichten der Zellen vergleichen und die Wicklungsanzahl bestimmen zu können. Es wurden keine Wickelstörungen, wie Falten oder Knicke, festgestellt.

Tabelle 10: Anzahl der Wicklungen

GWP #	Länge [mm]
Typ A	19
Typ B	23

4.2.3. Berstdruckmessungen

Zur Analyse der Sicherheitsventile einer Batterie wurden die Berstdrücke des Sicherheitsventils, von mit Harz vergossenen Ventilen und des Zellgehäuses gemessen. Um die dabei auftretenden Vorgänge besser verstehen zu können wurde der Kopfbereich der Zelle mittels Röntgentomographie in verschiedenen Stadien dokumentiert.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

4.2.3.1. Charakterisierung des Sicherheitsventils

Tabelle 11: Ergebnisse der Berstdruckmessungen am Sicherheitsventil mit Handpumpe (20 bar maximal)

GWP 12345#	Berstdruck bar	Farbe Dichtung	Bemerkung
1	14	**rot**	hörbares Knacken, danach wieder dicht, bis 20 bar kein Wasser getropft
2	13	**rot**	nach Öffnen kleines Leck mit 0,05 ml/s unter Druck
3	13	**schwarz**	hörbares Knacken, danach wieder dicht, bis 20 bar kein Wasser getropft
4	0	**rot**	undicht; bereits bei Wasserfüllung tropfte es aus dem Sicherheitsventil
5	> 20	**schwarz**	kein Knacken, kein Tropfen

Es wurde festgestellt, dass die Handpumpe mit 20 bar keinen ausreichenden Druck zum Bersten des Ventils erzeugen kann. Daher wurde auf eine Hochdruckpumpe umgestellt.

Tabelle 12: Ergebnisse der Berstdruckmessungen am Sicherheitsventil mit Hochdruckpumpe (600 bar)

GWP 12345#	Berstdruck bar	Farbe Dichtung	Bemerkung
1	24	**rot**	Probe aus vorherigem Versuch weiterverwendet
2	23	**schwarz**	Probe aus vorherigem Versuch weiterverwendet
3	23	**rot**	Knacken bei 11 bar, kein Tropfen
4	22	**schwarz**	kein Knacken, kein Tropfen
5	23	farblos	Öffnung, bleibendes Leck
6	22	farblos	Öffnung, bleibendes Leck
7	24	farblos	Öffnung, bleibendes Leck
8	23	farblos	Öffnung, bleibendes Leck
-9	21	farblos	Öffnung, bleibendes Leck
10	14	farblos	Öffnung, Leck, eindeutig
11	20	farblos	Knacken bei 12 bar danach bis 22 bar dicht
12	10	-	vergleichbare Zelle Typ B

Eine weitere Messreihe wurde mit einer Handpumpe bis 30 bar aufgenommen

Tabelle 13: Ergebnisse der Berstdruckmessungen am Sicherheitsventil mit Handpumpe (30 bar maximal)

GWP #	„Knacken“ bar	„Bersten“ bar	Farbe Dichtung	Bemerkung
1	12	25	**rot**	-
2	8	12	**rot**	Leck schon bei kleinem Druck
3	7	13	**rot**	Leck schon bei kleinem Druck
4	8	14	**rot**	Leck schon bei kleinem Druck
5	-	13	**rot**	Leck schon bei kleinem Druck
6	12	24	**rot**	-
7	10	22	**rot**	-

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

GWP #	„Knacken“ bar	„Bersten“ bar	Farbe Dichtung	Bemerkung
8	12	20	**rot**	-
9	15	23	**rot**	-
10	11	21	**rot**	-
11	14	22	**schwarz**	-
12	10	23	**schwarz**	-
13	12	22	**schwarz**	-
14	11	23	**schwarz**	-
15	10	21	**schwarz**	-
16	-	22	**weiß**	kein erstes Knacken beobachtet
17	7	23	**weiß**	erstes Knacken nur sehr schwach
18	9	23	**weiß**	-
19	9	24	**weiß**	-
20	12	23	**weiß**	-

Bei den Messungen zeigte sich, dass die Ventile zumeist zuerst hörbar knacken (ohne Wasseraustritt), danach aber noch bis zu einem höheren Druck dicht bleiben. In der Tabelle sind daher die Druckwerte für „Knacken“ und für „Bersten“, d.h. bleibendem Leck angegeben. Fehlt die Angabe des Druckes für das „Knacken“, so trat sofort ein bleibendes Leck auf.

Abbildung 3:Statistik von Knacken und Bersten

4.2.3.2. Vergossene Ventile

Um das Bersten des gesamten Kopfbereiches durch Versagen der Bördelung oder Krimpung zu untersuchen, wurden die vorgesehenen Berstöffnungen mit Kunstharz vergossen. Ohne Kontakt zur Hülse kann die Aluminiummembrane nicht mehr platzen, sondern der gesamte Kopf reißt aus der Bördelung

Tabelle 14: Ergebnisse der Berstdruckmessungen an der Bördelung (vergossenes Ventil)

GWP 12345#	Berstdruck bar	Farbe Dichtung	Bemerkung
1	70	farblos	Kopf zu 50 % abgehoben; Gehäuse ansonsten unversehrt
2	90	farblos	Kopf zu 40 % abgehoben; Gehäuse ansonsten unversehrt
3	95	farblos	Kopf zu 50 % abgehoben; Gehäuse ansonsten unversehrt
4	80	farblos	Kopf zu 50 % abgehoben; Gehäuse ansonsten unversehrt
5	70	farblos	Kopf zu 60 % abgehoben; Gehäuse ansonsten unversehrt

4.2.3.3. Gehäuse

Zum Vergleich wurde der Berstdruck des Gehäuses bestimmt. Zur Frage, ob aus der Verformung geplatzter Zellen auf den tatsächlich gesehenen Innendruck geschlossen werden kann, wurden auch die Verformungen (Ausbauchung der Zellwand und des Bodens) ausgemessen.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Tabelle 15: Ergebnisse der Berstdruckmessungen am Gehäuse

GWP 12345-#	Berstdruck bar	Bemerkung
1	140	entkernt
2	145	voll
3	145	entkernt
4	140	entkernt
5	-	entkernt, Ferrule abgerutscht, daher keine Angabe

Die Verformungen der Hülse sowie des Bodens wurden mit Mikrometerschrauben gemessen. In den Tabellen sind die Änderungen zur „Ruheposition“ bei 0 bar in µm angegeben. Zum Vergleich wurden einige Gehäuse nicht entkernt, sondern die tiefentladene, aber unzerstörte Zelle durch das Ventil unter Druck gesetzt (Vorsicht!).

Tabelle 16: Verformung der Hülse

GWP 12345#	Durchmesser 0 bar / mm	15 bar /µm	25 bar /µm	35 bar /µm	50 bar /µm	100 bar /µm	nach Entspannung/µm	Bemerkung
1	17,510	10 (0)	15 (0)	20 (0)	25 (0)	45 (10)	10	entkernt
2	17,500	-5 (0)	5 (80)	15 (2)	35 (2)	65 (20)	30	entkernt
3	17,500	5	10 (5)	15 (5)	25 (5)	n.v.	-	voll, nicht delaboriert
4	17,515	0	0	n.v.	25 (-5)	50 (5)	-	voll, nicht delaboriert

Erst während der Prüfung wurde klar, dass die „Atmung“ der Hülse nicht nur unter Druck, sondern auch im entspannten Zustand zu bestimmen ist (Werte in Klammern). Mit den entspannten Werten wäre eine Korrelation zwischen Hülsenweitung und max. erlebter Druck möglich.

Im gleichen Experiment wurde neben der Hülsenweitung die Bodenausbeulung untersucht. Zur Messung der Bodenausbeulung wurde eine mechanische µm-Uhr eingesetzt. Der Stempel hatte eine ebene Auflage und keine Punktauflage, um die maximale Bodenausdehnung zu erfassen; allerdings

- befinden sich noch nicht reproduzierbare Reste der Punktschweißung am Boden
- sind die Böden nicht immer flach und eben, sondern auch etwas ein- oder ausgebeult.

Daher ist der Startpunkt für 0 µm bei 0 bar schwierig, bzw. kaum exakt zu definieren.

Tabelle 17: Verformung des Bodens; Werte in Klammern im wieder entspannten Zustand

GWP 12345#	Position 0 bar /µm	15 bar /µm	25 bar /µm	35 bar /µm	50 bar /µm	100 bar /µm	Bemerkung
1	0	48 (30)	72 (57)	97 (84)	132 (120)	210 (200)	entkernt
2	0	36 (18)	65 (58)	95 (82)	125 (113)	218 (209)	entkernt
3	0	5	41 (27)	70 (58)	105 (95)	187 (175)	voll gelassen, Gefahr!

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

GWP 12345#	Position 0 bar /µm	15 bar /µm	25 bar /µm	35 bar /µm	50 bar /µm	100 bar /µm	Bemerkung
4	0	0	0	n.v.	125 (112)	205 (200)	voll gelassen, Gefahr!

4.2.3.4. Fraktographie der Berstbrüche

Alle Hülsen öffneten ähnlich: es entstand ein Längsriss über das letzte Drittel des Hülsenzylinders, kurz vor dem tiefgezogenen Boden. Die Hülsen platzten weder am ausgebeulten Boden (sog. Klöppelboden) oder am Übergang zwischen Hülse und Boden noch am höheren Zylinderumfang. Die Art des Bruches (plastisch, zäh, spröder Anteil) und die Bruchmikrostruktur könnten weiter untersucht werden.

4.2.4. Röntgentomographie

Zur genaueren Untersuchung des Sicherheitsventils, insbesondere des Knackens, wurden röntgentomographische Aufnahmen des Batteriekopfes gemacht.

Es wurden dabei drei Zustände untersucht:

- tiefentladene Zelle, im Auslieferungszustand
- entkernte Zelle nach Druckversuch und erstem „Knacken“ ohne Leck
- entkernte Zelle nach weiterem Druckversuch mit Bersten des Ventils und Leckage

4.2.4.1. Tiefentladene Zelle

Die CT zeigt die innere Struktur und den Aufbau einer typischen 18650 Rundzelle. Im Kopfbereich ist deutlich das Sicherheitsventil zu sehen Dieses ist außen mit dem Pluspol (Kappe) der Zelle verbunden und biegt sich zur Mitte hin nach unten bis zum Kontakt mit der innenliegenden Kontaktscheibe. Deutlich ist auch ein Sollbruchkreis im Ventil zu sehen, bei dem die Wandstärke merklich kleiner ist.

4.2.4.2. Zelle nach „Knacken“

Das Sicherheitsventil ist deutlich nach oben gebogen und hat keinen Kontakt mehr mit der innenliegenden Kontaktscheibe. Das „Knacken“ lässt sich daher als das Lösen des Ventils vom Kontakt und Umbiegen des Ventils nach oben identifizieren. Somit wird schon vor Ansprechen des Sicherheitsventils eine galvanische Trennung durchgeführt und der Stromfluss unterbrochen. Die Sollbruchstelle ist noch nicht durchbrochen.

4.2.4.3. Zelle nach Bersten

Die CT zeigt einen deutlichen Riss an der Sollbruchstelle des Sicherheitsventils. Dieser Riss ist maximal 800 µm breit und zieht sich über einen Radius von ca. 156° (etwa 5/12 des Ringes). Das Ventil ist noch stärker als beim „Knacken“ nach oben gedrückt und berührt in der Mitte den Pluspol der Zelle.

4.3. Chemische Analysen

Um die Zusammensetzung der Zellen, insbesondere des Aktivmaterials, des Elektrolyten und des Lösemittels aber auch der Emissionen bei abbrennenden Zellen zu untersuchen, wurden verschiedenste Verfahren wie REM/EDX, RFA, XRD, GC-MS und andere Verfahren angewandt. Auch hier wurden teilweise zwei unterschiedliche Zelltypen verglichen.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

4.3.1. Oberflächenstruktur durch REM Bilder

Um die Schichten des Aktivmaterials vergleichen zu können, wurden für jeden Zelltyp zwei Bilder mit einem Rasterelektronenmikroskop (bei 500-facher und 1000-facher Vergrößerung) angefertigt.

4.3.2. REM/EDX-Element-Analyse

Für jeden Zelltyp wurde eine quantitative EDX-Elementanalyse (Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse) durchgeführt und ein EDX-Spektrum aufgenommen. Aus diesem lässt sich das Verhältnis der Bestandteile des Aktivmaterials Nii, Mn und Co abschätzen.

Tabelle 18: Zusammenfassung der EDX-Ergebnisse

GWP #	Gemessene Konzentrationen		
	Ni	Mn	Co
Typ A	40	47	12
Typ B	40	40	18

Zusätzlich wurde für jeden Zelltyp ein mit der Elementverteilung für Ni, Mn und Co eingefärbtes REM-Bild erstellt.

4.3.3. RFA-Element-Analyse

Durch eine Röntgenfluoreszenzanalyse wurde die Elementzusammensetzung der schwarzen Schicht auf den Aluminiumfolienträgern jeden Typs bestimmt.

Tabelle 19: Zusammenfassung der RFA-Ergebnisse

GWP #	Gemessene Konzentrationen								
	Ni	Mn	Co	P	Al	S	C	Fe	O
Typ A	12	8	3	0,5	0,5	0,25	35		40
Typ B	6,5	6	3	0,3			52		35

4.3.4. XRD-Phasen-Analyse

Durch Röntgenbeugung (XRD) wurde die Kristallstruktur im mikroskopischen Bereich analysiert. Dabei können die nicht kristallinen Strukturen nicht analysiert werden. Auch können nicht alle möglichen Verbindungen nachgewiesen werden.

Tabelle 20: Zusammenfassung der XRD-Ergebnisse

GWP #	gefundene Phasen	Bemerkung
Typ A	$LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$, $NiCo_2O_4$, $Li_{1,47}Co_3O_4$	siehe auch Bildanhang
Typ B	$LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$, $NiCo_2O_4$, Co_3O_4	siehe auch Bildanhang

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

4.3.5. Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Lösemittels durch GC-MS

Bei der Untersuchung der Proben wurde die Headspace-Technik angewandt. Die Zusammensetzung des Dampfraumes ist demnach von der Konzentration und vom Dampfdruck der Einzelkomponenten abhängig. Die Proben wurden im Anlieferungszustand untersucht. Hierzu wurden die Proben in den Gläsern für 1 h auf 90°C erhitzt und der Gasraum analysiert.

Tabelle 21: Zusammenfassung der GC-MS-Ergebnisse (Elektrolyt)

GWP #	Peak	Bester Vorschlag	CAS-Nummer	Funktion
Typ A	1	Ameisensäure	64-1 8-6	pH-Senker
	2	Dimethylbutylamin	918-02-5	Komplexierer
	3	Cycloalkane ?	-	Lösemittel
	4	Dioxolan	6705-89-1	Lösemittel
	5	Butyl-Hydroxy-Toluol	128-37-0	Antioxidant, stammt evtl. aus Kunststoff
	6	-	-	nicht aufgeklärt
	7	Naphthadioxan	4362-05-4	Lösehilfsmittel
	8	Triethylenglykol	11 2-27-6	Lösemittel, Komplexierer
	9	Ethylencarbonat	96-49-1	Lösemittel
Typ B	1	Essigsäure	64-19-7	pH-Senker
	2	Ethandiolacetat	542-1 0-9	Lösemittel, Komplexierer
	3	Difluorphosphorsäure	13779-41-4	Elektrolyt-Bestandteil
	4	Ethandiolmonoacetat	542-59-6	Lösemittel, Komplexierer
	5	Propylencarbonat	108-32-7	Lösemittel
	6	Ethylencarbonat	96-49-1	Lösemittel

Die Fragestellung, ob sich in den Proben Ethylencarbonat und/oder Propylencarbonat befindet, kann zweifelsfrei geklärt werden.

In Bild erkennt man ein Gaschromatogramm mit einem Peak „3“ mit starkem tailing. Polare Stoffe, Säuren o.ä. erzeugen solche Chromatogramme; die chemische Natur kann ohne weiterführende Analytik nicht festgestellt werden.

4.4. Emissionsanalyse von Rauch und Gasen

Zur Analyse der Emissionen von Li-Ionen-Batterien nach Brand und Zerstörung greifen wir auf eine Emissionsanalyse aus der Automobilindustrie zurück. Diese Methode erlaubt die erzeugten Emissionen (Gase und Stäube) in einer gesicherten 2,7 m³-Kanne zu erfassen; diese Methode ist nach DIN ISO 17025 akkreditiert und wurde für die deutsche Automobilindustrie entwickelt[1].

Zur Analyse der Emission der Zellen wurden vollgeladene Zellen in ein Aluminiumgehäuse mit passender Bohrung gesetzt und dieses durch eine Heizplatte aufgeheizt. Die Temperatur wurde über einen Temperaturfühler im Aluminiumgehäuse nahe der Batterie gemessen. Die Anordnung wurde in einem Sicherheitsbehälter mit einem Volumen von 0,065 m³ aufgestellt. Im Deckel des Sicherheitsbehälters wurde ein Glasfaser-Filter (Durchmesser 140 mm) mon-

[1] Nach DIN ISO EN 17025 akkreditiertes Verfahren zur Ermittlung von gas- und staubförmigen Emissionen

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

tiert, über den die Emissionen der Zelle mit ca. 5 l/min abgesaugt wurden. Das abgesaugte Gas wurde direkt online analysiert. Der im Filter aufgefangene Staub wurde für die weiteren Analysen (Gesamtstaub, pH-Wert, Elementzusammensetzung, Anionen) verwendet.

Die Filterproben wurden jeweils in zwei Teile geteilt. Für die Bestimmung der Metallgehalte der Proben wurde eine Hälfte der Filterproben in Salpetersäure/Salzsäure (3/1) extrahiert und mit ICP-OES vermessen. Für die Bestimmung der Anionen wurde der andere Teil des Filters mit ca. 40 ml Reinstwasser (0,055 µS/cm) versetzt und 1 h geschüttelt und am Ionenchromatographen vermessen. Die verbleibende Menge wurde zur Ermittlung des pH-Wertes herangezogen.

Die Emissionen, sprich der Batteriebrand fand ab ca. 180 °C bis ca. 200 °C statt. Nach typischerweise ca. 30 min waren die Emissionen vernachlässigbar gering, so dass die Messung beendet wurde.

4.4.1.1. Aufheizvorgang mit Bersttemperaturen

Tabelle 22: Ergebnisse bei Aufheizen mit Heizplatte für Emissionsanalyse

GWP 12345-#	Berst-temperatur“ / °C	Temperatur-maximum / °C	Bemerkung
1	170	170	trotz Erreichens von 170 °C über mehrere Stunden nur Platzen des Ventils aber keine starke Gasemission -> nicht brauchbar für Analyse
2	180	230	bei ca. 180 °C deutliches Bersten des Ventils zu vernehmen; kurz darauf Zünden der Zelle und Ausschalten der Heizplatte; danach wietere Eigenerwärmung bis Temperaturmaximum
3	190	230	bei ca. 190 °C deutliches Bersten des Ventils zu vernehmen; kurz darauf Zünden der Zelle und Ausschalten der Heizplatte; danach wietere Eigenerwärmung bis Temperaturmaximum

4.4.1.2. Gesamtstaubmenge auf Filter

Alle Filter wurden vor und nach der Untersuchung mit einer Präzisionswaage gewogen. Der Gewichtsunterschied vorher/nachher stellt die aufgenommene Staubmenge dar.

Die Gesamtstaubmenge wurde aus dem Fluss von 5 l/min über 30 min (150 l) und der abgeschiedenen Feststoffmasse ermittelt.

Tabelle 23: gravimetrische Filterauswertung

GWP-#	Tara /g	nachher /g	Differenz /g	Staub-konzentration /mgm^{-3}	Bemerkung
1	0,9885	1,1000	0,115	770	-
2	0,9870	1,1143	0,156	1.040	-
3	0,9820	1,0756	0,0936	630	-

Alle Filter waren nach der Messung schwarz und nach Augenschein dicht belegt. Die Form und Farbe der Filterbelegung ließ den Schluss zu, dass es sich überwiegend um stark färbenden Ruß mit geringer Dichte handelte.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

4.4.1.3. pH-Messungen an Staubproben

Die geborgenen Filter wurden auf ihren pH-Wert hin untersucht.

Tabelle 24: pH-Werte

	Methode	Blindwert leerer Filter	12362-26-17-2	12362-26-17-6	12362-26-27-5
pH-Wert	DIN 38404-C5	9	7,2	7,4	7,5

Anionenanalyse per Ionenchromatographie

Tabelle 25: Analyse der Anionen; Ergebnisse in µg pro Filterblatt

Anion	Methode	Blindwert leerer Filter	12362-26-17-2	12362-26-17-6	12362-26-27-5
Chlorid	EN 10304 T1	300	80	100	130
Bromid	EN 10304 T1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Nitrit	EN 10304 T1	< 0,14	50	40	5
Nitrat	EN 10304 T1	2	55	55	80
Sulfat	EN 10304 T1	3	40	35	40

Neben Sulfat wurde auch Sulfit als schwefelhaltige Komponente nachgewiesen.

Alle Messwerte sind blindwertkorrigiert, d.h. es wurde der Blindwert abgezogen. Bei deutlichen Blindwerten wurden nur solche Ergebnisse angegeben, die den Blindwert um 5 % übersteigen. Die Glasfaserfilter weisen für viele Parameter relativ hohe Werte aus. Hier konnten die Proben nur mit erhöhter Unsicherheit analysiert werden. Diese Werte werden mit (≤) als kleiner gleich dem Blindwert angegeben.

4.4.1.4. Elementzusammensetzung von Stäuben

Tabelle 26: Elementanalyse der Metalle; Ergebnisse in µg pro Filterblatt

Element	Methode	Blindwert leerer Filter	12362-26-17-2	12362-26-17-6	12362-26-27-5
Na	EN ISO 11885	60000	≤	≤	≤
Ka	EN ISO 11885	15000	≤	≤	≤
Al	EN ISO 11885	13000	10000	15000	12000
Ca	EN ISO 11885	9000	400	700	600
Fe	EN ISO 11885	250	300	50	60
Cd	EN ISO 11885	2	5	6	4
Cr	EN ISO 11885	10	4	≤	6
Cu	EN ISO 11885	2	150	350	200
Pb	EN ISO 11885	6	2	≤	1
Ni	EN ISO 11885	1	5000	6000	6000
Zn	EN ISO 11885	30000	≤	≤	≤
Hg	DIN EN 1483	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Element	Methode	Blindwert leerer Filter	12362-26-17-2	12362-26-17-6	12362-26-27-5
As	EN ISO 11885	< 2	< 2	< 2	< 2
Sn	EN ISO 11885	< 0,3	4	8	12
Se	EN ISO 11885	< 1	< 1	< 1	< 1
Mb	EN ISO 11885	< 1	< 1	< 1	< 1
Sb	EN ISO 11885	< 1	< 1	< 1	< 1
Bi	EN ISO 11885	< 5	< 5	< 5	< 5
Co	EN ISO 11885	10	2000	2500	2600
Ba	EN ISO 11885	30000	≤	≤	≤
Mn	EN ISO 11885	8	5000	5800	6000
Mg	EN ISO 11885	1200	≤	≤	≤
Va	EN ISO 11885	< 1	< 1	2	< 1
Ti	EN ISO 11885	7	4	3	2
Zr	EN ISO 11885	40	≤	≤	≤

Alle Messwerte sind blindwertkorrigiert, d.h. es wurde der Blindwert abgezogen. Bei deutlichen Blindwerten wurden nur solche Ergebnisse angegeben, die den Blindwert um 5% übersteigen. Die Glasfaserfilter weisen für viele Parameter relativ hohe Werte aus. Hier konnten die Proben nur mit erhöhter Unsicherheit analysiert werden. Diese Werte werden mit (≤) als kleiner gleich dem Blindwert angegeben.

Die Ergebnisse zeigen die erwarteten Elemente, die laut Datenblatt Bestandteil der Zellen sind: Fe (Gehäuse), Al, Cu (Aluminium bzw. Kupferfolie), Ni, Mn, Co (Aktivmaterial). Zusätzlich wurde Ca nachgewiesen.

4.4.1.5. Online-Messungen MS, CLD, NDIR

Tabelle 27: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse zu den Konzentrationen von Gaskomponenten als Mittelwerte aus drei Messungen

Gas-komponente	chem. Formel	ermittelte Konzentration / v%	Grenzwert Insassen-sicherheit / v%	Bemerkung
Kohlenmonoxid	CO	0,35	0,15	sehr hoher CO-Anteil -> hohe Reaktionstemperatur
Kohlendioxid	CO_2	0,50	4	Umgebungskonzentration ca. 0,050 v%
Stickoxid	NO	0,01	0,10	Quelle unklar
Wasserstoff	H_2	0,3	-	Explosionsgrenze ca. 4 bis 77 v%
Wasser	H_2O	ca. 0,5	-	ähnlich zu CO_2

Die Konzentrationen der folgenden, analysierten Gase sind unbedeutend: NO_2, Cl_2, $COCl_2$, SO_2, HCl, C_6H_6, Änderung c[O_2], Ar, He, HCN, HCHO, NH_3, H_2S.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

4.4.1.6. Online-Fourier-Transform-Infrarotanalyse (FT-IR)

Tabelle 28: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse zu den Konzentrationen von Gaskomponenten aus der Messung von Zelle 1

Gas-komponente	chem. Formel	Ermittelte Konzentration / v%	Explosions-grenze / v%	Bemerkung
Kohlenmonoxid	CO	0,3	10,9 - 75,6	Sehr hoher CO-Anteil bestätigt
Ethylen	C_2H_2	0,2	2,3 - 32,6	Niedrigste, explosionsfähige Konzentration
Methan	CH_4	1,0	4,4 - 16,5	Explosionsgrenze ca. 4,4 bis 16,5 v%

Die Konzentrationen der folgenden, analysierten Gase sind unbedeutend: NH_3, C_2H_2, HCN.

4.5. Sicherheitsrelevante Untersuchungen

Durch Aufheizen oder mechanische Beschädigung von Zellen können diese Gase ausstoßen (Aufgehen des Sicherheitsventils durch zu hohen Innendruck), anfangen zu brennen oder sogar explodieren. Dabei können lokal sehr hohe Temperaturen auftreten. Zur Untersuchung unter welchen Umständen diese Ereignisse auftreten wurden die Zellen extremen Bedingungen ausgesetzt. Dabei wurden sie auf bis zu 200 °C aufgeheizt, stark gequetscht oder mit einem Fremdkörper (Nagel) durchschlagen.

4.5.1. Handversuche

Bei Handversuchen wurde beobachtet, dass beim Aufheizen von Zellen zuerst das Sicherheitsventil platzte und weißer Rauch entwich. Nach weiterem Heizen wurde das Rauchen intensiver und es kam zur Selbstentzündung. Auch nach Ausschalten der Heizung an diesem Punkt stieg die Zelltemperatur weiter bis auf 300 °C. Mehrfach wurde ein konzentrierter Feuerstrahl beobachtet, der in der Lage war, durch Metallfolien zu brennen. In zwei Fällen wurde eine zweilagige Stahlfolie der Dicke 0,5 mm vermutlich durch ausgeworfenes brennendes Material aus dem Zellinneren durchgebrannt.

4.5.2. Temperaturbeständigkeit von Zellen

Um die Temperaturbeständigkeit von Zellen und Zellpacks zu beurteilen, wurden vollgeladene Zellen oder Zellpacks in ein passend angefertigtes Aluminiumgehäuse gesetzt und dieses durch eine Heizplatte aufgeheizt. Die Temperatur wurde über einen Temperaturfühler im Aluminiumgehäuse nahe der Batterie gemessen. Die Anordnung wurde in einem abgetrennten Sicherheitsbereich im Freien aufgestellt.

Die Zellen bzw. Packs wurden entweder in eine feste Temperatur verbracht oder auf die Zieltemperatur aufgeheizt. Die angegebene Zeit ist die Zeit zwischen Einbringen der Zellen/Packs oder dem Beginn des Aufheizens und dem ersten Ereignis (Bersten des Sicherheitsventils, Feuer, Explosion).

Der Ladezustand der Zellen war ca. 4,175 V (Zelle) bzw. 4,15 V (Pack)

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Tabelle 29: Ergebnisse Temperaturversuche

GWP 12345-#	T[°C]	t[min]	Bemerkung
1	120	30	kein Effekt
2	150	40	Platzen + Elektrolyt läuft aus; Rauchentwicklung
3	190	5	deutliche Rauchentwicklung; nach ca. 6:10 min Explosion mit Feuer; Temperatur steigt bis 225 °C an und bleibt auch nach Explosion einige Minuten bei diesem Wert (ausgeschaltete Heizplatte)
4	Aufheizen auf 200	50	in Sicherheitsbehälter für Gasanalyse gemessen; daher keine gute Beobachtungsmöglichkeiten; bei ca. 180 °C nach ca. 50 Minuten deutliches Bersten des Ventils zu vernehmen; kurz darauf Zünden der Zelle
5	Aufheizen auf 200	ca. 50	in Sicherheitsbehälter für Gasanalyse gemessen; daher keine gute Beobachtungsmöglichkeiten; bei ca. 190 °C nach ca. 50 Minuten deutliches Bersten des Ventils zu vernehmen; kurz darauf Zünden der Zelle
6	Aufheizen auf 200	60	ab 170 °C bis 190 °C nacheinander Platzen der Ventile und Rauch; > 190 °C Platzen der letzten Zelle und Feuer; nacheinander Explosion und Feuer an allen Zellen (T steigt bis 225 °C) innerhalb von 4 min
7	205	15	T sinkt bis 175 °C und steigt dann wieder bis 200 °C; nach ca. 6 min; Platzen der ersten 2 Zellen fast gleichzeitig; danach Platzen der restlichen Zellen mit Rauchentwicklung bis ca. 10 min; dabei 2x Auswurf einer weißen Plastikmasse; T steigt bis 225 °C; bei ca. 9 min stärkere Rauchentwicklung und dann Entzünden; nacheinander zünden alle Zellen mit starken Feuer- und Explosionserscheinungen und Feuerstrahl; ca. 9:45 min Explosion einer Zelle mit Auswurf der Innereien bis ca. 6,50 m; bei ca. 9:50 min Durchbrennen der Stahlfolie; bei ca. 11 min erlischt letzte Feuererscheinung danach nur noch Rauchen; Temperatur bleibt für einige Zeit auf 300 °C

4.5.3. Quetschen und Nageln

4.5.3.1. Vorversuche

Beim Quetschen von geladenen Zellen wurde bei ca. 20 % bis ca. 50 % Querschnittsverringerung das Sicherheitsventil ausgelöst.

Ein entladenes Zellpack ließ sich trotz Quetschens mehrerer Zellen bis zu 50 % nicht zu einer Reaktion bewegen.

Tiefentladene Zellen konnten bei der Delaboration für die Berstversuche ohne weiteres stark gequetscht werden, ohne dass irgendwelche Effekte auftraten.

Dahingegen kam es bei gebrauchten und spannungslosen Zellen durch Quetschen bei der Delaboration zum Bersten des Sicherheitsventils und zu starker Rauchentwicklung bzw. durch Ansägen der inneren Schichten zu starker Erwärmung. Vermutlich waren diese Zellen nicht entladen, sondern es erfolgte nur eine galvanische Trennung des Pluspols(„Knacken“ des Sicherheitsventils; vergleiche hierzu auch Röntgentomografie).

Beim Nageln einer geladenen Zelle oder einer Zelle eines Batteriepacks, d.h. schlagartigem Durchschlagen der gesamten Zelle mit einem Nagel aus leitendem Material, trat sofort eine Reaktion ein und das Sicherheitsventil ging auf bzw. es kam zu Feuererscheinungen.

Stark entladene oder tiefentladene Einzelzellen zeigten keine Reaktion auf das Nageln.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Tabelle 30: Ergebnisse Vorversuche Quetschen und Nageln

GWP 21345-#	Zustand	Bemerkung
1	geladen	Nageln führt zu sofortigem Platzen des Sicherheitsventils, Rauch und Feuer an dieser einen Zelle; Nageln weiterer Zellen des Packs führte zumindest zum Öffnen des Ventils und weißem Rauch
2	entladen	Nageln führte zu nicht definiert gemessenem Temperaturanstieg, aber nicht zum Platzen des Sicherheitsventils; nur ein leichtes Zischen war zu hören
3	undefiniert	beim Ansägen der Zelle über das Gehäuse hinaus (in die Metallschichten im Inneren) traten bei mehreren Zellen aus dem Schnitt Elektrolyt und leichter Rauch aus; die Zellen erwärmten sich sofort stark und wurden daher sofort in einen Sicherheitsbereich gebracht

4.5.3.2. Versuchsaufbau

Um verschiedene Batteriekonfigurationen (z.B. 1 Zelle, 1S6P oder 1S8P Packs) auf eine wohldefinierte Temperatur (bis 300 °C) erwärmen zu können wurde eine eigene Apparatur entwickelt und gebaut. Für jede Zelle kann die Gehäusetemperatur über einen eigenen Temperaturfühler gemessen werden. Zusätzlich kann in einzelne Zellen über eine Gewindestange langsam eine Metallkugel (Durchmesser 12 mm) gedrückt und die Zelle damit unter definierten Bedingungen gequetscht werden. Zusätzlich ist auch ein „Nageln“ einer Zelle, d.h. schlagartiges Einschlagen eines spitzen Metallkörpers durch die Zelle und damit sofortiges internes Kurzschließen möglich.

Bei der Konstruktion der Apparatur wurde größtmögliche Sorgfalt auf die Sicherheit der Anwender gelegt, so dass eine sichere Durchführung der Messungen möglich ist.

Die Apparatur wird im gut belüfteten Freiluftlabor betrieben; die Messungen können über eine Videokamera aufgezeichnet werden.

4.5.3.3. Quetschversuche bei 50 °C und 100 °C

Es wurden Zellen und 1S6P Packs jeweils bei 50 °C und 100 °C (Temperatur der Zelle bzw. Durchschnittstemperatur des eingesetzten Zellpacks) gequetscht.

Dabei wurde mit Hilfe einer Gewindestange eine Metallkugel langsam, etwa mittig in eine Zelle gedrückt bis an der Zelle das Sicherheitsventil ansprach. Bei Einzelzellen wurde die Maximaltemperatur der Zelle aufgenommen. Bei allen Zellen wurde nach Abkühlen der Zelle der Durchmesser der Zelle an der Stelle des Eindrucks (und damit die Tiefe des Eindrucks im dem Vergleich zum normalen Durchmesser von 18 mm) mit einer Bügelmessschraube gemessen. Dieser konnte allerdings nur abgeschätzt werden, da die Messungen mit einem zylinderförmigen Stift (Durchmesser 5 mm) vorgenommen wurden und daher der Eindruck nicht exakt vermessen werden konnte. Bei Zellpacks wurde nach Abkühlen des Packs die noch vorhandene Spannung jeder einzelnen Zelle gemessen.

Alle Zellen und Packs waren maximal vollgeladen mit 4,2 V.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

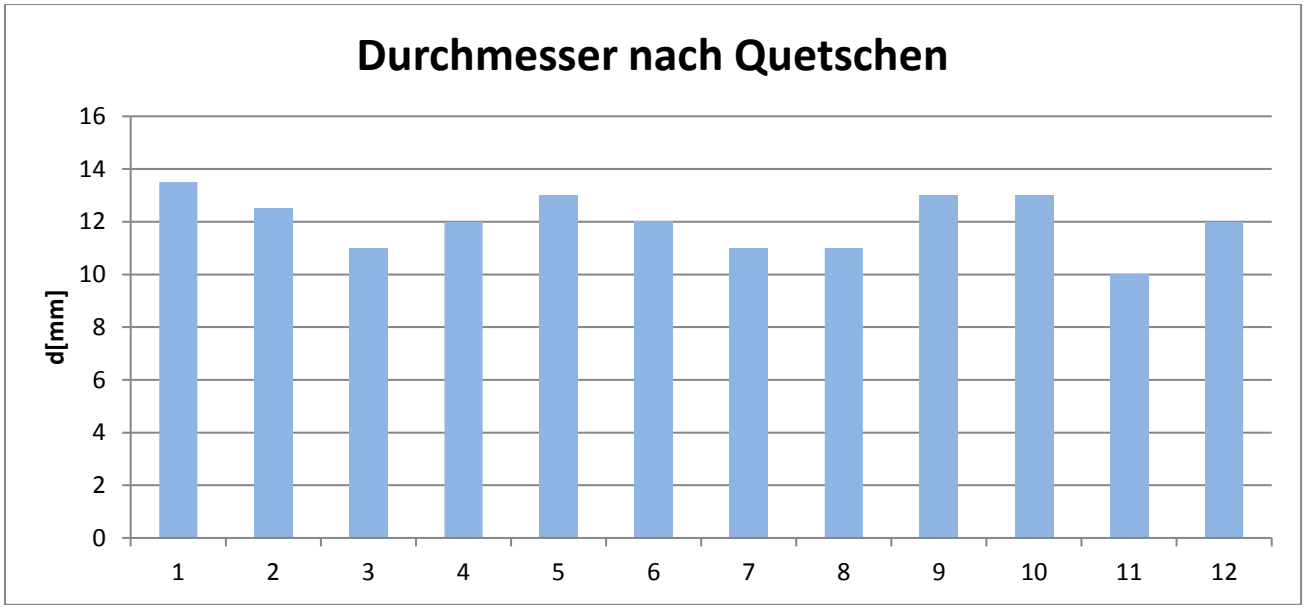
Tabelle 31: Quetschversuche an Einzelzellen

GWP #	Ausgangs-temp./°C	max. Temp./°C	Durchmesser /mm	Bemerkung
1	50	100	13,5	-
2	52	90	12,5	-
3	100	250	11	sofortige Explosion und Herausschleudern des Inneren; Riss im Kopfbereich
4	100	250	11	sofortige Explosion und Herausschleudern von Teilen des Inneren; rotglühende Wicklungen

Tabelle 32: Quetschversuche an 1S6P Packs

GWP #	Ausgangs-temp./°C	Durch-messer /mm	U1 /V	U2 /V	U3 /V	U4 /V	U5 /V	U6 /V	Bemerkung
1	51	13	0,2	-	-	-	2,5	3,5	Zelle 2 gequetscht; Feuererscheinungen
2	51	10	-	-	4,0	4,0	4,0	4,0	Zelle 2 gequetscht; Feuererscheinungen
3	100	12	-	-	-	-	-	-	Zelle 2 gequetscht; starkes Feuer bei Zellen 1-3

Abbildung 4: Statistik der Durchmesser aller gequetschten Zellen



4.5.3.4. Beobachtungen

Der Durchmesser aller gequetschten Zellen lag zwischen 10 und 13,5 mm, d.h. spätestens ab 13,5 mm (Quetschung auf 75 % des Normalwertes von 18 mm) ist die Zelle in einem kritischen Zustand. Berücksichtigt werden muss allerdings noch die unbekannte Erholung/Wiederausdehnung der Zellwand bei Druckabfall und dass die oben beschriebene Messung den Durchmesser eher zu hoch abschätzt. Daher liegt die wirkliche Gefahrenschwelle vermutlich etwas niedriger als 75 %.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Aus den vorliegenden Daten ließ sich keine Korrelation zwischen Temperatur und Enddurchmesser ableiten. Vielmehr scheint die Temperatur keinen Einfluss auf das Öffnen des Sicherheitsventils zu haben.

Die Heftigkeit des Öffnens des Sicherheitsventils hängt dagegen deutlich von der Temperatur ab: während bei 50 °C die Ereignisse vergleichsweise harmlos ablaufen, explodieren bei 100 °C 2 von 4 Zellen bei gleichzeitigem Auswurf des Innenlebens.

Die Maximaltemperaturen der Einzelzellen blieben bei 50 °C unter 120 °C; bei 100 °C steigen sie in deutlich kritischere Bereiche von fast 300 °C!

Bei allen Packs glühten die aufgeschweißten Metallbänder zwischen der gequetschten Zelle und der benachbarten dritten Zelle bei 50 °C durch.

Beim Quetschen von Zellpacks bei 50 °C kam es zu Feuererscheinungen.

In 3 Zellpacks, die auf 50 °C aufgeheizt wurden zeigten 4 oder 5 Zellen nach dem Abkühlen normale Zellspannungen um 4,0-4,1 V. Ob die Zellen tatsächlich noch voll funktionsfähig waren, wurde nicht untersucht. Auch bei drei weiteren Zellen konnte aufgrund der noch vorhandenen Spannung nicht auf eine Zerstörung der Zelle geschlossen werden.

Beim Quetschen eines Zellpacks bei 100 °C war die Reaktion der nichtgequetschten Zellen deutlich heftiger als bei 50 °C. Keine der Zellen zeigte noch eine gebrauchsfähige Spannung und die beiden Nachbarzellen zur gequetschten Zelle brannten ebenfalls.

4.5.4. Crash-Simulationen

Zur Illustration der Möglichkeiten werden hier Beispiel-Daten von Messungen an Blei-Akkumulatoren gezeigt.

Es wurden Autobatterien in verschiedenen Szenarien quasi-statisch in einer Zugprüfmaschine und dynamisch in einem Fallturm gecrasht. Dabei wurden verschiedene Daten ermittelt (v.a. Kraft-Weg-Diagramme, Spannungsverläufe). Diese werden hier als Beispiele dargelegt.

4.5.4.1. Quasistatische Tests

Die quasistatischen Versuche wurden in einer Universalprüfmaschine (Zwick 1475) mit Maximallast 100kN (entspricht ca.10 to) durchgeführt: Die Batterien wurden je nach Szenariovorgabe in die Maschine (hochkant/flache Seite/normale Einbaulage) gestellt.

Der Stempel der Maschine wurde in Ausgangslage auf Kontakt an die Batterie gefahren (Vorkraft von 10 N). Danach wurden die Messungen (Spannungsmessung bzw. Kraft/Wegmessung) zeitgleich gestartet. Während der Messung wurde der Stempel mit gleichbleibender Geschwindigkeit auf die Batterie gefahren und diese dabei gedrückt. Beim Erreichen des Abbruchkriteriums (vorgegebene Kraft) fuhr der Stempel automatisch zurück und entlastete die Batterie wieder. Mit dem Beenden der Entlastung wurden die Kraft/Weg-Messung automatisch und die Spannungsmessung per Hand gestoppt.

Kraft und Weg wurden von der zum Gerät gehörigen Software. Die Spannungsmessung erfolgte über einen Spannungsteiler mit Hilfe von LabView.

Aus den aufgezeichneten Daten ergaben sich folgende, typische Diagramme:

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Abbildung 5: Spannungs-, Kraft- und Wegverlauf gegen Zeit

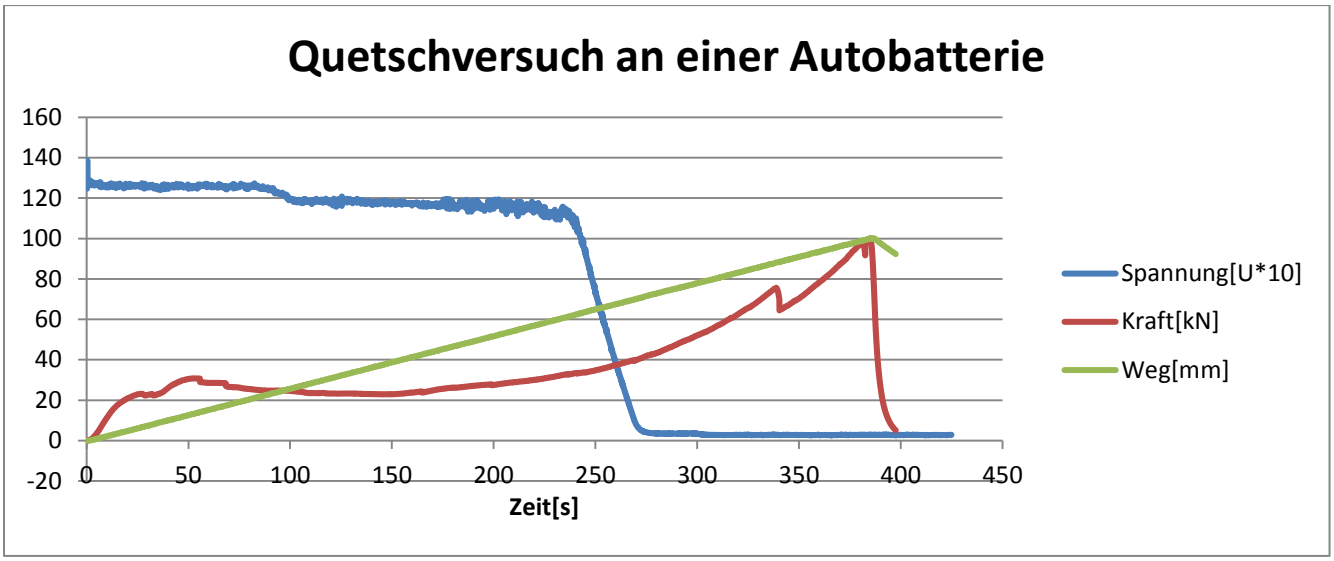


Abbildung 6: quasistatische Druckbelastung

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

4.5.4.2. Dynamische Tests

Die Fallturmversuche wurden mit einem selbst gebauten Fallturm durchgeführt: Die Batterien wurden je nach Szenariovorgabe unter das Fallgewicht gestellt; dieses fiel im geführten freien Fall auf die Batterie. Die Daten (Spannungen der jeweiligen Sensoren/Lichtschranken) wurden mit Hilfe von Labview und einer Messkarte aufgenommen.

Vor jedem Versuch wurde das Fallturmgewicht in die gewünschte Höhe gebracht. Die Batteriekonfiguration und ggf. Stempel wurden dabei berücksichtigt (Fallhöhe gemessen in Bezug auf die erste Berührung des Fallgewichts mit der jeweils verwendeten Batterie).

Ausgelöst wurde der freie Fall mit Hilfe eines Schnappschekels per Hand.

Um den freien Fall des Gewichts (geführt über die gesamte Fallhöhe durch reibungsarme Rollen) zu erfassen, wurden 2 Lichtschranken eingesetzt.

Abbildung 7: Fallturm von oben

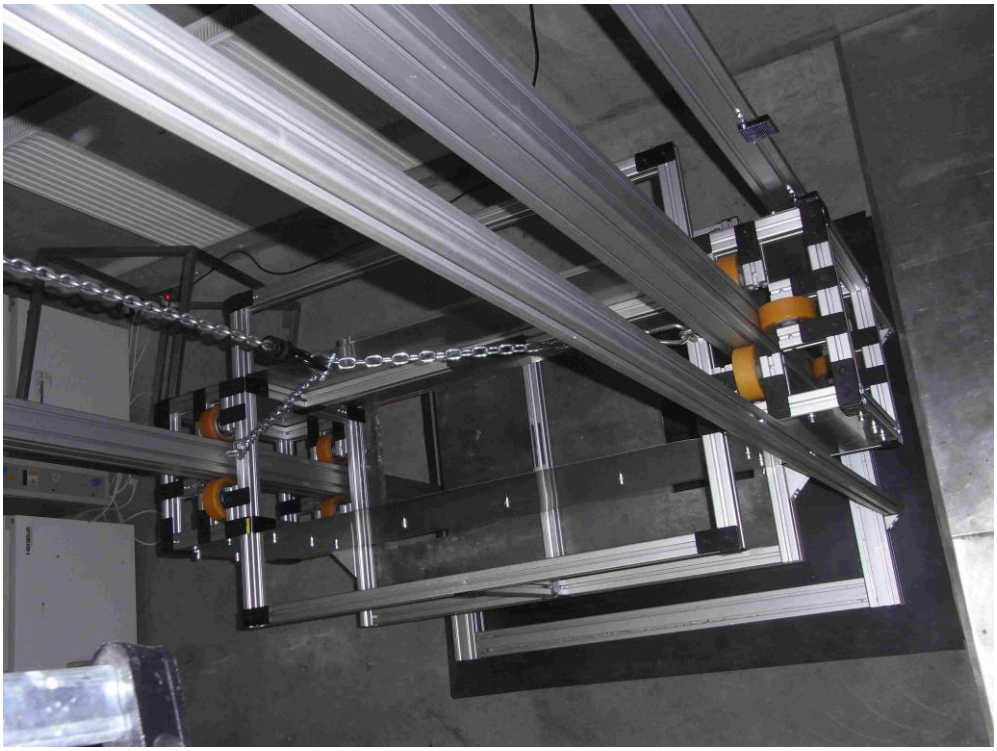
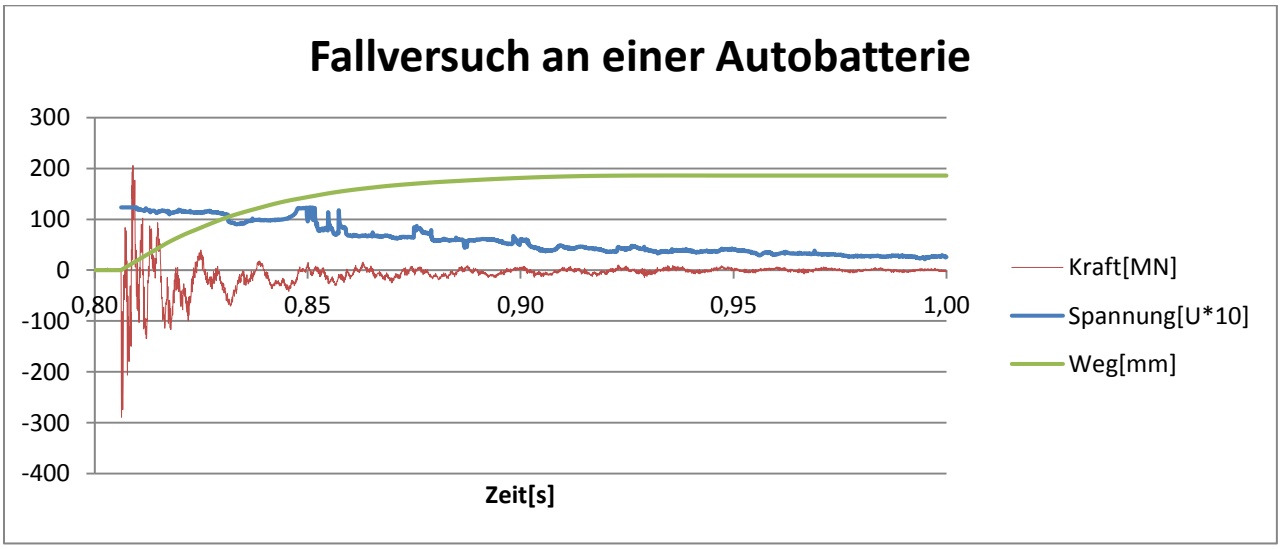


Abbildung 8: Spannungs-, Kraft- und Wegverlauf gegen Zeit



© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Abbildung 9: seitliche crash Belastung

Abbildung 10: Batterie crash hochkant Stempeleindringung

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

5. Ergebnisse und Bewertung

In nachfolgender Tabelle sind die auffälligsten Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zum Vergleich der Zellen Typ A und Typ B zusammengefasst.

Tabelle 33: Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Analyse	Zelltyp A	Zelltyp B
Spannung im Anlieferungszustand	3,6 V	Zwischen 0 und 4,4 V
Kapazität Entladung mit 1250mA	1508 mAh	1312 mAh
Kapazität Entladung mit 1400mA	1488 mAh	1368 mAh
Aussehen der Wicklungen	sehr homogen	deutlich sichtbare zusätzliche Elektrode bei ca. 10 Wicklungen von außen; wirkt dadurch inhomogener
Anzahl der Wicklungen	19	23
Länge der entrollten Schichten	790 mm	785 mm
REM Bilder der Oberfläche	deutlich körniger ~10 µm	fein gemahlen < 5 µm
EDX- Element-Analyse	Ni, Mn, Co, O, Al, P, **Fe**, **S**, C, F	Ni, Mn, Co, O, P, C, F
EDX- Element-Verteilung	einzelne Körner der Phasen gut erkennbar	deutlich feiner verteilt, homogene Phasenverteilung
RFA-Element-Analyse	Ni, Mn, Co, C, O Spuren von P, Al, S, Fe	Ni, Mn, Co, C, O Spuren von P
XRD-Phasen-Analyse	identifiziert: $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ und $NiCo_2O_4$	
	zusätzlich $Li_{1,47}Co_3O_4$	zusätzlich Co_3O_4
GC-MS des Elektrolyten	Ethylencarbonat	Ethylencarbonat und Propylencarbonat

Aus den Untersuchungen lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden Zelltypen ableiten:

Elektrisch zeigt sich eine deutlich unterschiedliche Kapazität. Auch die Lade- und Entladekurven zeigen deutlich unterschiedliche Verläufe.

Der mechanische Aufbau ist nur äußerlich identisch. Die Wicklungsanzahl ist unterschiedlich und bei den Typ B-Zellen ist eine zusätzliche Elektrode vorhanden. Die Oberfläche der Schichten des positiven Aktivmaterials ist bei den Typ A Zellen körniger und wirkt eher wie eine Mischung verschiedener Bestandteile. Bei den Typ B Zellen ist die Oberfläche homogener und die Bestandteile wirken fein vermahlen.

Die chemische Analyse zeigt deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung des positiven Aktivmateriales.

5.1. Elektrische Messungen

Untersucht wurde, ob die maximal erreichten Temperaturen bei verschiedenen extremen Lade- und Entladeverfahren kritische Werte erreichen können.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Laut Datenblatt sind die Zellen bis maximal 80 °C als sicher einzustufen.

Bei Standard Lade-und Entladevorgängen traten keine extremen Temperaturen auf. Auch beim Tiefentladen wurden keine hohen Temperaturen erzeugt.

Beim Laden mit extremen Parametern (hohe Spannung und/oder hohe Stromstärke) ließen sich deutlich höhere Temperaturen sogar bis 110 °C erzeugen. Auch beim Laden eines unbalancierten Packs traten kritische Temperaturen auf.

Obwohl es bei keiner Messung zum Bersten des Sicherheitsventiles oder zu Bränden kam, kann erwartet werden, dass bei ungünstigen Verhältnissen (interne Kurzschlüsse, starke Stromspitzen z.B. bei unbalancierten Packs) gerade in dichten Packs mit schlechter Wärmeleitung kritische Temperaturen über 100 °C erreicht werden können.

5.2. Mechanische Analysen

5.2.1. Charakterisierung des Sicherheitsventils

Als Ergebnisse der Untersuchungen zu Berstdrücken der Sicherheitsventile ist folgendes festgestellt worden:

- hörbares „Knacken“ i.d.R. ohne Leck (6-16 bar)
- dann Bersten des Sicherheitsventiles (> 20 bar < 30 bar)
- Berstdruck vergossenes Ventil/Kopf (>> 30 bar < 100 bar)
- Berstdruck des tiefgezogenen Stahlgehäuses (135 bis 150 bar)

Das „Knacken“ wurde durchwegs zwischen 6 – 16 bar gefunden und bedeutet i.d.R. kein Leck. Erst ab 20 bar bersten die Sicherheitsventile. Nur in Ausnahmefällen führt das Knacken bereits zu Wasseraustritt.

Mit Berstdrücken von 135 bis 150 bar liegen die Hülsenberstdrücke weit über den Werten der Sicherheitsventile und erlauben einen sicheren Betrieb.

Anhand dieser Daten lässt sich folgender Ablauf an Funktion bei steigendem Innendruck aufzeigen: „Knacken“ bei ca. 10 bar -> Bersten/Ansprechen des Sicherheitsventils bei ca. 23 bar -> Versagen der Bördelung bei ca. 80 bar -> Hülse öffnet ab 135 bar.

Durch die Röntgentomographie (CT) konnte das „Knacken“ zweifelsfrei als das sich Lösen des Sicherheitsventiles vom Kontakt (Drei-Loch-Scheibe) und Umbiegen des Sicherheitsventils identifiziert werden. Damit trennt sich der Pluspol auch galvanisch vom Aktivmaterial, d.h. der Widerstand wird hoch und die Entladung der Zelle endet. Diese Funktion bei 6–16 bar bedeutet eine zusätzliche passive Sicherheit der Zelle; erst bei weiterem Druckanstieg öffnet dann das Sicherheitsventil durch Druck um die 23 bar an einer vorgegebenen Sollbruchstelle.

5.2.2. Verformung der Hülse und des Bodens unter Innendruck

Aus einer sicheren Korrelation zwischen Hülsenweitung und maximal erlebtem Druck könnte man auf den maximal erlebten Innendruck schließen. Bei einer beobachteten Hülsenwietung von ca. 20 µm bei 100 bar streuten die Werte des zu Beginn gemessenen Hülsendurchmessers in ähnlicher Größe. Damit ist im Schadensfall keine sichere Abschätzung des erlebten Innendrucks möglich.

Bei der Bodenausbeulung kann hingegen eine Korrelation gefunden werden, allerdings treten auch hier Ausreißer auf:

- Innendruck 100 bar Bodenausbeulung ca. 200 µm
- Innendruck 50 bar Bodenausbeulung ca. 110 µm
- Innendruck 35 bar Bodenausbeulung ca. 50 µm

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Für eine genauere und sicherere Abschätzung müsste auf jeden Fall eine größere Statistik mit mehr Messwerten erzeugt werden.

Die Messungen im entkernten Zustand sind vergleichbar mit den Messungen im Originalzustand nach verlässlicher Tiefentladung.

5.3. Chemische Analytik

Beim Abbrennen der Zellen entstehender Rauch ist vermutlich überwiegend Ruß und entspricht einer Gesamtstaubmenge von ca. 100 mg/Zelle. Unter den eingesetzten Untersuchungsbedingungen enthält die gefilterte Luft eine Staubkonzentration von rund 1.000 mg/m³. Nimmt man diesen Wert und vergleicht ihn mit dem Grenzwert der maximalen allgemeinen Staubkonzentration am Arbeitsplatz von 5 mg/m³, so entsteht beim Bersten einer Zelle eine gefährlich hohe Staubkonzentration.

Die Analytik der Elementzusammensetzung, der Anionenkonzentrationen und des pH-Wertes ergeben als einzige Auffälligkeit erhöhte Konzentrationen von Aluminium, Eisen, Nickel, Mangan, Kobalt und Calcium. In Anbetracht der geringen Gesamtstaubmenge werden diese Konzentrationen als nicht wesentlich eingestuft.

Für die Ermittlung der Gaskonzentrationen wurde nur eine 18650er Zelle verwendet. Es besteht erhöhte Gefahr durch Vergiftung und durch Explosion, wenn mehrere Zellen bersten und sich in engen Behältnissen mit geringem Luftaustausch befinden, wie z.B. Gehäusen. Dies trifft vor allem auf die hohe Kohlenmonoxidkonzentration (Gefahr für Gesundheit und durch Explosion) und die hohe Methankonzentration (nur Faktor ca. 4 zur zündfähigen Konzentration) zu.

In der folgenden Tabelle sind die gesundheitsrelevanten und explosionsschutzrelevanten Gase zusammengefasst.

Tabelle 34: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse zu den Konzentrationen von Gaskomponenten als Mittelwerte aus drei Messungen

Gas-komponente	Chem. Kurz-zeichen	Ermittelte Konzentration / v%	Grenzwert Insassen-sicherheit / v%	Explosions-grenze / v%	Bemerkung
Kohlenmonoxid	CO	0,374	0,12	10,9 - 75,6	Sehr hoher CO-Anteil -> hohe Reaktionstemp.; höchste gesundheitliche Belastung aller Gase; zusätzlich Explosionsgefahr mit Faktor 29
Kohlendioxid	CO_2	0,50	4,00	-	Umgebungskonzentration ca. 0,050 v%; Erstickungsgefahr
Wasserstoff	H_2	0,295	-	4 - 77	Hohe Zündenergie nötig; Abstand Faktor ca. 13
Ethylen	C_2H_2	0,180	-	2,3 - 32,6	Niedrigste, untere Explosionsgrenze; Abstand Faktor ca. 13
Methan	CH_4	0,980	-	4,4 - 16,5	Explosionsgrenze ca. 4,4 bis 16,5 v%; hier ist nur der Faktor ca. 4 zur zündfähigen Atmosphäre

5.4. Sicherheitsrelevante Untersuchungen

Beim Erwärmen von Zellen bzw. Einbringen von Zellen in eine warme Umgebung zeigten sich bei 120 °C noch keine Reaktionen. Ab 150 °C können die Zellen platzen und Elektrolyt auslaufen; dies jedoch erst nach einer relativ langen Wartezeit von 40 Minuten.

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

Ab 190 °C hielten die Zellen die Temperatur keine 5 Minuten aus. Typischerweise platzten bei diesen Zellen zuerst die Sicherheitsventile und weißer Rauch trat aus (verdampfender Elektrolyt). Nach einiger Zeit verstärkte sich das Rauchen stark und der Rauch wurde schwarz. Gleichzeitig entstand Funkenflug. Kurz darauf zündeten die Gase und es kam zu Feuer- und Explosionserscheinungen. Die Temperatur der Zelle stieg bis auf 300 °C an. Einzelne Feuer bzw. ausgeworfene Teilchen konnten sogar durch eine Stahlfolie durchbrennen. In einigen Fällen wurde der Zellkopf förmlich abgesprengt und Teile des Innenlebens der Zelle meterweise herausgeschleudert.

In Zellpacks traten die gleichen Erscheinungen auf; die einzelnen Zellen barsten und explodierten allerdings nicht gleichzeitig, sondern zumeist zeitlich versetzt.

Wird eine Zelle auf nur noch 75 % des normalen Durchmessers zusammengequetscht, so besteht eine erhöhte Gefahr, dass es zu einem Kontakt der aufgewickelten galvanischen Schichten und somit zu einem inneren Kurzschluss kommt. Dieser erzeugt eine starke Erwärmung und Druckaufbau im Inneren, so dass mindestens das Sicherheitsventil platzt und Dämpfe/Rauch entweichen. Zumeist ist dies mit Funken- oder sogar Feuererscheinungen verbunden. Bei einer Zelltemperatur von 50 °C steigt die Temperatur bis ca. 120 °C. Wird die Zelle bei 100 °C gequetscht, so werden Temperaturen von fast 300 °C erreicht und es besteht die Gefahr eines explosionsartigen Auswurfs des Zellinneren. Wird eine Zelle aus einem 1S6P Pack bei 50 °C gequetscht, so verhält sich diese analog einer einzelnen gequetschten Zelle. Zusätzlich kann die stromführende Verbindung zu Nachbarzellen durchglühen. Dieser Effekt schützt offensichtlich die weiteren Zellen dieses Packs. Während die Zellen auf der nichtgetrennten Seite i.d.R. stark in Mitleidenschaft gezogen werden (Zellspannung z.T. unter gesundem Betriebsbereich), so zeigen die Zellen hinter der Trennung zumeist zwar leicht reduzierte aber „gesunde“ Zellspannungen. Ob die Zellen tatsächlich noch voll verwendbar sind, wurde im Rahmen dieses Auftrags nicht weiter untersucht.

Starkes Quetschen stellt auf jeden Fall eine deutliche Gefährdung dar. Der Ansprechpunkt (Durchmesser) scheint temperaturunabhängig und nur von der inneren Konstruktion der Zelle beeinflusst. Die Auswirkungen sind dagegen stark temperaturabhängig. Während bei 50 °C die Zellen „nur“ mit Öffnen des Sicherheitsventils, leichten Feuererscheinungen und für Nachbarzellen nicht kritischen Temperaturen reagieren, so sind bei 100 °C explosionsähnliche Erscheinungen, Absprengen von Teilen und deutlich höhere Temperaturen zu beobachten. Diese könnten in einem dichten Pack bei ungünstigen Bedingungen Nachbarzellen so erwärmen, dass diese ebenfalls thermisch durchgehen.

Die Auswirkungen von Quetschen und Nageln, d.h. Erzeugen eines internen Kurzschlusses zwischen Anode und Kathode, sind deutlich vom Ladezustand abhängig. Während geladene Zellen heftig reagieren (Bersten, Feuer), so sind die Auswirkungen auf entladene Zellen deutlich geringer (z.T. nicht mal Bersten des Sicherheitsventils). Ordnungsgemäß tiefentladene Zellen zeigen keine Effekte mehr.

6. Literaturverzeichnis

GWP Arbeitsvorschrift AV-122 G Airbag-online-Gasanalyse, Rev. 2

Berichterstatter
Zorneding, den 01.10.2010

i.A. Alexander de Marné
Auftragsbearbeiter

Dr. Julius Nickl
Geschäftsführer

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

7. Bildanhang

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\vorÖffnen (3).bmp

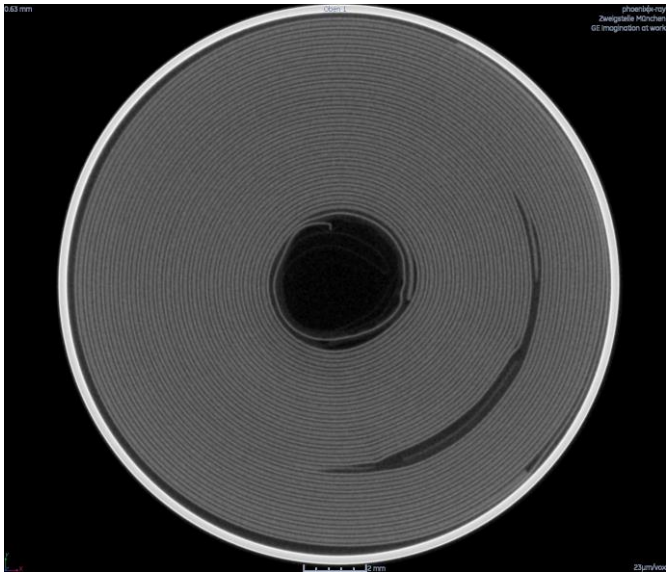


Bild 1

CT einer Batterie

Draufsicht etwa in Hülsenmitte

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\vorÖffnen.bmp

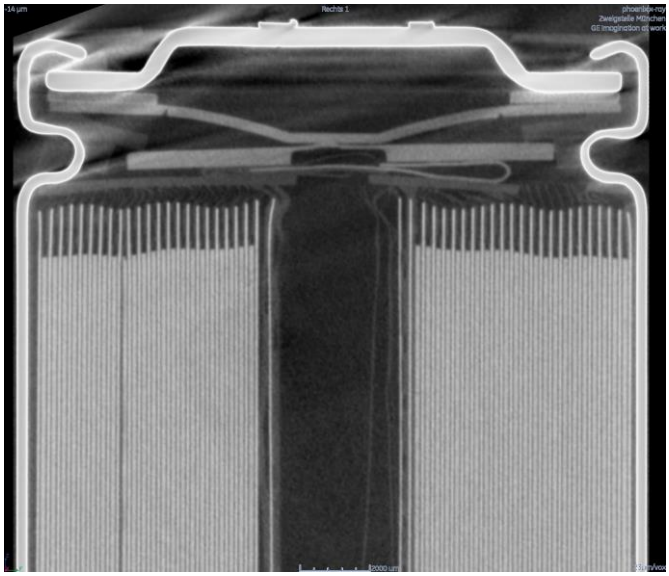


Bild 2

CT einer Batterie

Seitenansicht im Kopfbereich Pluspol, Trennfolie bei Überdruck, Wickelpakete

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\vorÖffnen (2).bmp

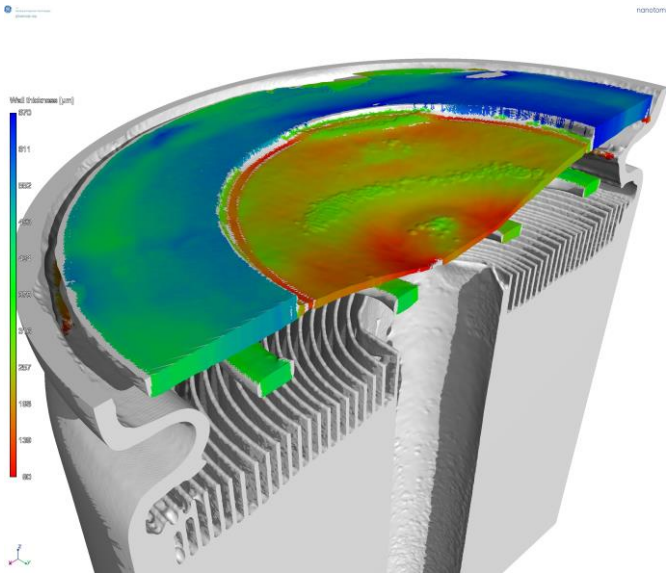


Bild 3

3D-Modell einer Batterie

Kopfbereich mit Bildbearbeitung (Dickenvermessung)

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2 Zellen .JPG

Bild 4

2 gequetschte Zellen

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\4 Zellen 100.JPG

Bild 5

Kopfbereich von 4 gequetschten Zellen (als Vergleich)

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\a.JPG

Bild 6

Quetschen einer Zelle eines Packs

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\erste Funken.jpg

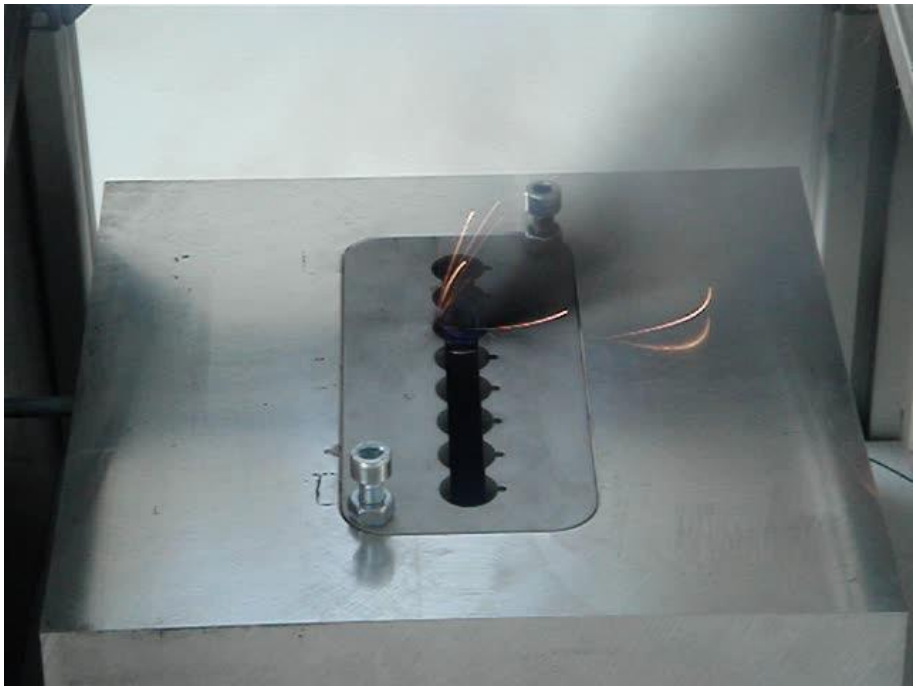


Bild 7

erste Funken

Erhitzen einer Zelle im geladenen Zustand auf 200°

(durch Einwerfen in vorgeheizten Block)

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\Staubjet.jpg

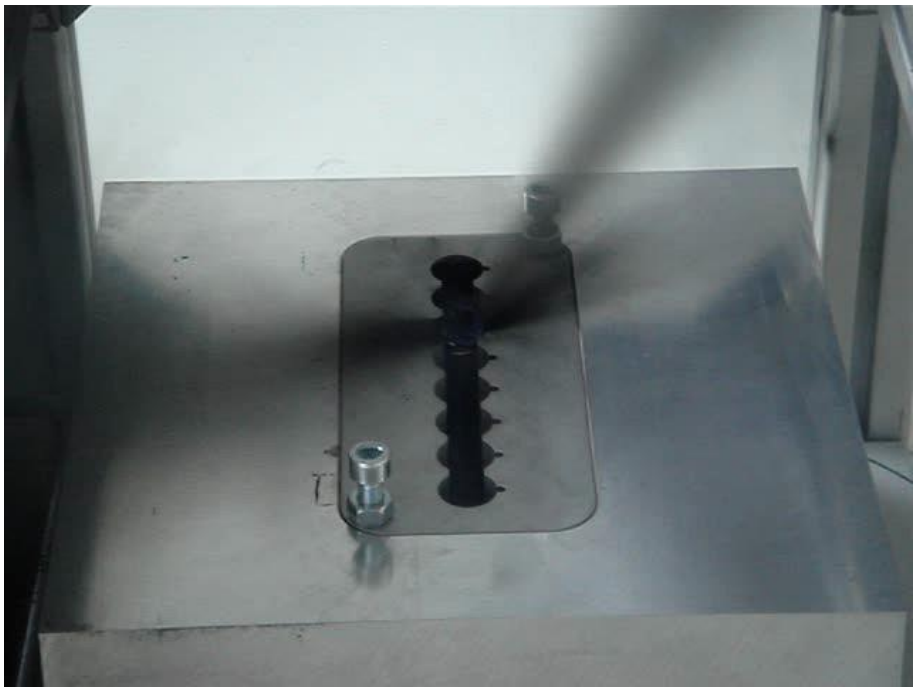


Bild 8

Staubjet

Erhitzen einer Batterie auf 200°

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\Feuererscheinungen.jpg

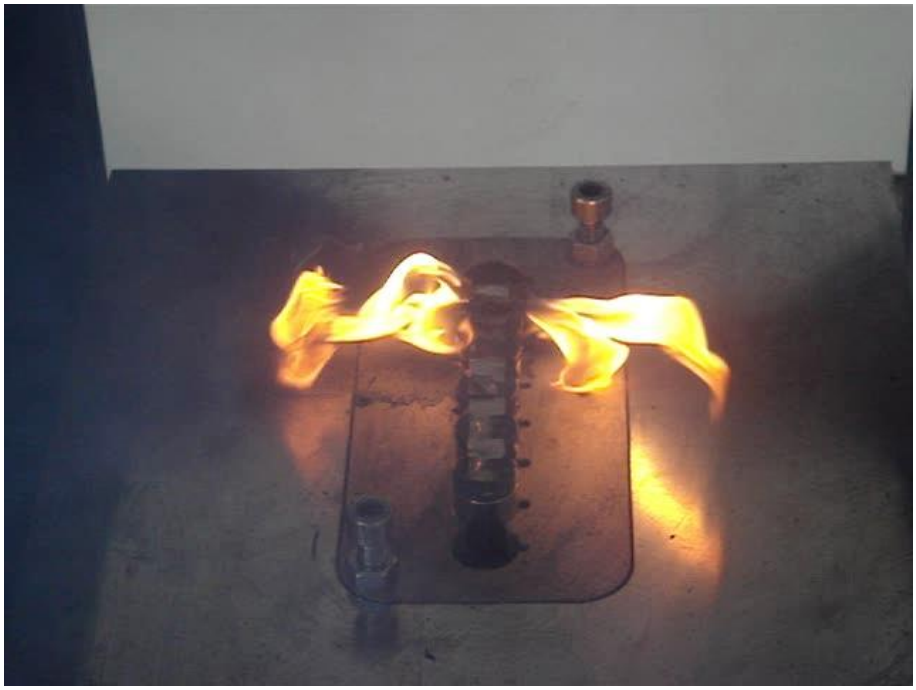


Bild 9

Feuererscheinungen

Erhitzen eines Packs auf 200°

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\Durchglühen des Metallbandes.jpg

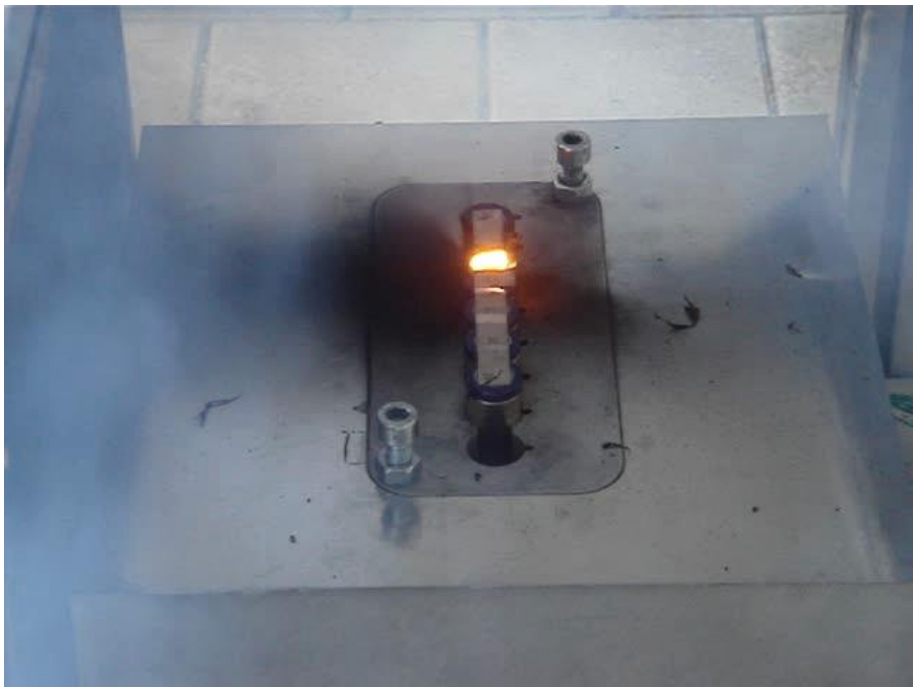


Bild 10

Durchglühen des Metallbands

Erhitzen eines Packs auf 200°

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\Versagen Bördelung vergossen.JPG

Bild 11

Geborstene Bördelung; nach Drucktest mit Wasser (Einleitung durch Boden)

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\geborsten Bördelung versagt.jpg

Bild 12

Geborstene Bördelung

nach Quetschversuch

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h03m36s75.png

Bild 13

Erhitzen eines 8er-Batteriepacks

erste Rauchentwicklung: weißer Rauch

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h06m26s237.png

Bild 14

Erhitzen eines Batteriepacks

schwarzer Rauch

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h06m33s82.png

Bild 15

Erhitzen eines Batteriepacks

Explosion der ersten Zelle

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h06m50s252.png

Bild 16

Erhitzen eines Batteriepacks

Feuer aus dem Batteriepack

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h08m18s89.png

Bild 17

Erhitzen eines Batteriepacks

Feuerjet aus der zweiten Zelle

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h09m45s211.png

Bild 18

Erhitzen eines Batteriepacks

Feuer mit Durchglühen durch 2 Lagen Stahlfolie

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h10m58s165.png

Bild 19

Erhitzen eines Batteriepacks
trügerische Ruhe nach der ersten Feuerwelle

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h11m36s40.png

Bild 20

Erhitzen eines Batteriepacks
Explosion der dritten Zelle

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h11m51s208.png

Bild 21

Erhitzen eines Batteriepacks
mehrere Zellen explodieren

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h12m15s183.png

Bild 22

Erhitzen eines Batteriepacks

Abbrennen der Zellen

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h13m02s139.png

Bild 23

Erhitzen eines Batteriepacks

trügerische Ruhe - noch sind nicht alle Zellen explodiert

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20100924 eLab Batterien charakterisieren\Demo Bilder\2010-07-16-11h14m02s232.png

Bild 24

Erhitzen eines Batteriepacks

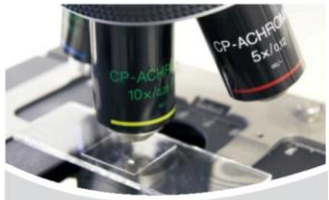
Explosion der verbliebenen Zellen

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\Kommunikation\technische Mitteilungen\Batt 20100924 Charakterisierung von Batterien\GWP Technische Mitteilung 20181107 Charakterisierung von Batterien

›› Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH

› Analytik

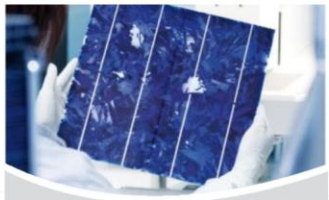
› Werkstoffprüfung



› Materialografie

› Qualitätssicherung

› Schadensanalyse



› Entwicklung

› Laborservices

› Analytikum
› Chemie & Korrosionslabor
› Elektroniklabor
› Gaslabor
› Kunststofflabor
› Materialografie
› Mikroskopie REM/LIM
› Umweltsimulation
› Werkstatt
› Werkstoffprüfung
› Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

› Schadensanalyse

› Airbag
› Batterien
› Baustoffe
› Fraktographie
› Heterogene Katalyse
› Industrielle Prozesse und Produkte
› Korrosion
› Kunststoffe
› Medizintechnik
› Metallische Ge
› Oberflächente
› Zerstörungsfre

› GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH
› Georg-Wimmer-Ring 25, D-85604 Zorneding/München

Deutscher Akkreditierungs Rat