

SLG Prüf- und Zertifizierungs GmbH

**Entwicklung einer Prüfwelle zur sicherheitstechnischen
Prüfung elektrischer Energiespeicher mit umweltverträglicher
Wirkungsweise**

Abschlussbericht über die Phase 1 eines Entwicklungsprojektes
Gefördert unter dem AZ: 27187 von der
Deutschen Bundestiftung Umwelt

von

Kay-Uwe Schult, Dr. Joachim Harmel

Hartmannsdorf, Januar 2011

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	27187	Referat	22/2	Fördersumme	108.150,00€
----	--------------	---------	-------------	-------------	--------------------

Antragstitel **Entwicklung einer Prüfzelle zur sicherheitstechnischen Prüfung elektrischer Energiespeicher mit umweltverträglicher Wirkungsweise**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
13	20.08.2009		1

Zwischenberichte	0
------------------	---

Bewilligungsempfänger	SLG Prüf- und Zertifizierungs GmbH	Tel	03722 73230
	Burgstädter Str. 20	Fax	03722 7323899
	09232 Hartmannsdorf	Projektleitung	
		Kay -Uwe Schult	
		Bearbeiter	
		Dr. Joachim Harmel	

Kooperationspartner

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Das Ziel der Machbarkeitsstudie in Phase 1 ist es, die Gefahrenquelle der Energiespeicher umfassend zu analysieren, zu dokumentieren und eine Prüfzelle zu entwickeln, die eine Sicherheits-, Gebrauchstauglichkeits- und Performanceprüfung mit minimalem Gefahrenpotential ermöglicht. Schadenspräventionsmaßnahmen und Handlungsvorschriften für Havariefälle müssen entwickelt werden. Dazu ist eine Reihe von theoretischen Betrachtungen und wissenschaftlichen Untersuchungen notwendig. Ziel ist die Erhöhung der Produktsicherheit und der Ausschluss von Gefahren für Mensch und Umwelt bei der Herstellung, dem Transport, dem Gebrauch, der Lagerung, der Prüfung und dem Recycling von Energiespeichern.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Analyse der Gefahrenpotenziale erfolgte durch theoretische Betrachtungen zu Reaktionsmöglichkeiten der Hauptbestandteile von Li-Ionen Akkumulatoren bei thermischer und mechanischer Beanspruchung sowie bei Kontakt mit Wasserdampf und Gasen. Daraus ist eine Risikobeurteilung für die einzelnen Prüfverfahren entstanden.

Zur Klärung der Explosions- und Brandgefahr sind zerstörende Prüfungen notwendig. Kurzschluss, Überladen und mechanische Zerstörung wurden als Prüfmethode ausgewählt. Eine sichere Prüfumgebung wurde durch den Bau eines Kleinprüfbehälters geschaffen. Mit Messtechnik erfolgte die Erfassung der Temperaturen und des Druckverlaufes beim thermischen Runaway von Zellen und kompletten Pedelec Akkus. Gleichzeitig erfolgte zur Ermittlung der chemischen Umweltgefährdung die gaschromatographische Analyse der flüchtigen Bestandteile des aufgefangenen Rauchgases.

Für die Konzeption der Abgasaufbereitungsanlage des Prüfzentrums sind die gewonnenen Erkenntnisse Grundlage zur Vorauswahl der Reinigungsverfahren. Die wichtigsten Anforderungen an die Abgasreinigungsanlage konnten daraufhin festgelegt werden.

Für die Prüftechnik und den Prüfablauf wurde mittels Variantenvergleich eine sichere Prüfmethode entwickelt. Die Kleinprüfzelle wurde mittels Berechnung und Konstruktion als Konzept erstellt. Die Restrisiken der Energiespeicherprüfung konnten abgeschätzt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die mechanische, thermische und elektrische Fehlbedienung von Li-Ionen Akkumulatoren ist nachweisbar mit einem hohen Brand- und Explosionsrisiko verbunden. Nageltest, Kurzschluss, Überladung und Quetschen führt zum thermischen Runaway. Einzelne Zellen erreichen Temperaturen von 700°C und erzeugen Drücke von über 10 bar in einem 7,5 L Behälter. An kompletten Pedelec Akkus wurden Temperaturen bis 800° C gemessen. Beim Versagen der Akkus entstehen toxische Rauchgase. Die Gasanalyse ergab sehr gestreute Messwerte der Gasanteile. Wasserstoff schwankt im Bereich 5 - 21 %, Methan zwischen 0,3 – 4,5 % und Kohlenmonoxid zwischen 1,7 – 18 %.

Der Druckverlauf bei der Akkuprüfung streut in einem sehr großen Bereich. Eine genaue Aussage zur zu erwartenden Höhe des Überdrucks bei Explosion ist derzeit nicht möglich. Die Auslegung einer explosionsdruckfesten Prüfzelle ist deshalb schwierig. Druckanstieg und anfallender, abzuführender Massestrom sind die Eingangsgrößen für die Bemessung einer Berstsicherung und der angeschlossenen Luftaufbereitungsanlage. Die theoretischen Grundlagen zur Auslegung des Behälters und der Berstsicherung wurden erstellt. Anordnung, Ansprechverhalten und erforderlicher Entlastungsquerschnitt können anhand einer Berechnungsvorlage für die zu erwartenden Betriebsbedingungen ermittelt werden.

Die Prüfmethodik ist an die zu erwartenden Betriebsbedingungen angepasst worden. Für Unterdruck, Quetschen, Entladung, Überladung, Dauerladen, Tiefentladung und Kurzschluss wurde eine feuerfeste und vakuumdichte Prüfzelle entwickelt, die den Bediener vor den Gefahren schützt und bei Brand und Explosion eine umweltschonende Abgasreinigung ermöglicht. Der Prüfbehälter verfügt über einen Inertgasanschluß, der dem Behälter vor der Prüfung Stickstoff oder Argon zuführen kann. Dadurch wird eine brandhemmende Atmosphäre bei der Prüfung geschaffen. Für Prüfungen bei denen aus technologischen Gründen kein geschlossener Behälter einsetzbar ist, wurde ein Notverriegelungskonzept erstellt. Bei Erreichen einer kritischen Temperatur von 140° C am Akku wird die Prüfung abgeschaltet und der Behälter mit einer Schutzhaube verschlossen.

Der Behälter ist über einen stahldrahtarmierten Schlauch aus schwer entflammaren, beschichtetem Glasgewebe mit einem mechanischen Partikel- und Aerosolfilter als Vorfilter verbunden. Die Adsorption der gasförmigen Luftverunreinigungen erfolgt in einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter.

Die Anforderungen an die Prüftechnik sind hinsichtlich thermischer, mechanischer und chemischer Beständigkeit sehr hoch. Eine Aufspannvorrichtung in Leichtbauweise ist durchgängig für alle Prüfungen einsetzbar. Die hohe Steifigkeit bei geringem Eigengewicht ist die Voraussetzung für hochfrequente Vibrationsprüfungen. Das Konzept des Behälters sieht eine Schweißkonstruktion aus austenitischen nicht rostenden Edelstahl vor. Normierte Kleinflansche ermöglichen den Anschluss von verschiedenen Aggregaten, Sensoren sowie Überwachungs- und Sicherheitseinrichtungen.

Das Prüfzellenkonzept sieht Prüfungen an bis zu 6 kg schweren Akkus vor.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Erste Projektergebnisse wurden von einem SLG-Mitarbeiter auf dem 3. Entwicklerforum Akkutechnologien 2010 in Aschaffenburg präsentiert. Die verantwortlichen SLG-Mitarbeiter arbeiten in zahlreichen Initiativen, die sich mit modernen Akkutechnologien und E-Mobility beschäftigen, mit. Sie präsentierten dabei mit Postern und Diskussionsbeiträgen ihre Ergebnisse. Bei den Initiativen handelt es sich u.a. um das Sächsische Lithiumforum LIBESA, das nationale Normungsgremium K371 und den GUS-AK Batterietest.

Fazit

Das Brand- und Explosionsrisiko ist für verschiedene Prüfzenarien unterschiedlich hoch. Prüfingenieur, Prüftechnik und Umwelt sind durch die entwickelte Prüfmethodik vor den Auswirkungen des Akkuversagens geschützt. Schutzmaßnahmen in Bezug auf Temperatur, Druck, Stoffaustritt und Rauchgas flossen in die Konzeption der Anlage ein.

Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen eine schnelle Detailplanung der Prüfzelle. Ausgehend davon kann in der nächsten Projektphase eine konkrete Konstruktion der prüf- und sicherheitstechnischen sowie peripheren Einrichtungen erfolgen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	II
Tabellenverzeichnis	II
1 Einleitung	1
2 Zusammenfassung	2
3 Stand der Energiespeichertechnik	3
4 Stand der elektrischen Prüftechnik	8
5 Stand der mechanischen Prüftechnik	11
6 Analyse der Gefahrenpotenziale	14
7 Bautechnische Umsetzung eines Kleinprüfcontainers	17
8 Prüfung ausgewählter Speichertypen	19
8.1 Prüfprogramm	19
8.2 Unterdruckprüfung (Höhensimulation)	19
8.3 Vibrations- und Stoßprüfung	20
8.4 Kurzschlußprüfung	20
8.5 Überladeprüfung	21
9 Ermittlung der chemischen Umweltgefährdung	22
9.1 Testaufbau	22
9.2 Angewandte Testverfahren	23
9.3 Prüfmuster	23
9.4 Analyseergebnisse verschiedener Lithium-Ionen-Akkus	24
9.4.1 Luftuntersuchung nach DIN 51872-4 mittels Gaschromatographie- Wärmeleitdetektion (GC-WLD)	24
9.4.2 Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen nach VDI 3482	26
9.4.3 Analyse der partikulären Bestandteile	27
10 Konzeption von Abgasauffang- und reinigungsanlage	28
11 Ermittlung der Brandlast und Explosionsgefahr	30
12 Ermittlung der Anforderungen an die Prüftechnik	36
12.1 Allgemeine Materialanforderungen	36
12.2 Anforderungen an die Behälterfestigkeit	37
12.3 Anforderungen an die Koppelstellen	38
13 Auswertung und Schlussfolgerungen für Phase 2	41
Literaturverzeichnis	42

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Metalloxidstrukturen der Kathodenmaterialien [28].....	4
Abbildung 2:	Prinzipieller konstruktiver Aufbau einer zylindrischen Zelle nach [41] .	5
Abbildung 3:	Prinzipieller konstruktiver Aufbau einer Li-Folien-Zelle nach [44]	6
Abbildung 4:	Verlauf des Ladezustandes (SOC) während einer Zyklisierung	10
Abbildung 5:	Schwingerreger S59335/AIT-440	12
Abbildung 6:	Zylinder- und Zinkenimpaktor [51]	13
Abbildung 7:	Unterdruckkammer mit Akkus und Druckverlauf in der Unterdruckkammer	19
Abbildung 8:	Schwingtisch mit Akkus und Messprotokoll der Stoßprüfung	20
Abbildung 9:	Aufbau Kurzschlußprüfung und Prüfergebnisse	21
Abbildung 10:	Aufbau Überladeprüfung und Prüfergebnisse	21
Abbildung 11:	Testaufbau	22
Abbildung 12:	vorbereitete Prüfmuster	23
Abbildung 13:	Prüfmuster nach dem Test	24
Abbildung 14:	Zusammensetzung der Stoffaustritte aus dem Pedelec-Akku 301	25
Abbildung 15:	Chromatogramm der Gasprobe des Pedelec-Akku 301	26
Abbildung 16:	15 kV EDX-Übersichtsspektrum mit Leichtelementnachweis	27
Abbildung 17:	20 kV EDX-Übersichtsspektrum ohne Leichtelementnachweis	27
Abbildung 18:	REM-BSE Übersichtsaufnahme von der Probe	27
Abbildung 19:	Detailaufnahme der gekippten Probe (30 kV SE).....	27
Abbildung 20:	Versuchsaufbau Nageltest im Druckgefäß	30
Abbildung 21:	Temperaturverlauf mit und ohne Entzündung	31
Abbildung 22:	Messaufbau vor Beginn des Abusetests	34
Abbildung 23:	Strom-, Spannungs- und Temperaturverlauf	35
Abbildung 24:	Pedelec-Akku im Sicherheitscontainer nach dem Abusetest.....	35
Abbildung 25:	Anschlussmöglichkeiten des zweiteiligen Prüfcontainers	39

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht der für Li-Akkus geltenden Normen und Richtlinien	8
Tabelle 2:	Prüfungen und Kriterien für Batterien und Pedelec Akkus	11
Tabelle 3:	normative und fakultative Prüfungen.....	36

1 Einleitung

Die erste Phase des Projektes ist die Durchführung einer Machbarkeitsstudie, um die Grundkonzeption des Prüfzentrums zu erstellen. Notwendig dafür sind Analysen, Berechnungen und wissenschaftliche Untersuchungen an ausgewählten Speichertypen in einer messtechnisch ausgerüsteten Prüfzelle.

Um die Gefahrenpotenziale der Energiespeicher einschätzen zu können und gleichermaßen deren Sicherheit zu erhöhen, müssen umfangreiche Prüfungen durchgeführt werden, in denen gezielt Schwachstellen aufgedeckt werden. Die potentiellen Gefahren bei der Prüfung und bei unsachgemäßem Gebrauch sind hoch. Bekannte Gefahren und deren Schadenswirkungen können in Umfang und Ausmaß derzeit nicht quantifiziert werden. Detaillierte Analysen der verwendeten Materialien für Anoden, Kathoden, Elektrolyten, Separatoren und Gehäuse sollen Aufschluss über Brandlast und Explosionswirkung liefern.

Für die Ermittlung der physikalischen und chemischen Auswirkungen müssen neben Berechnungen auch Experimente durchgeführt werden. Dazu soll eine Prüfzelle entwickelt werden, die für Pedelec Energiespeicher geeignet ist. Bei Versagen infolge mechanischer, elektrischer und thermischer Belastung können die Auswirkungen ermittelt werden. Abhängigkeiten der Auswirkungen von der Art und Menge der Batteriematerialien werden damit kalkulierbar. Diese Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf die zerstörende Wirkung größerer Speicherkapazitäten zu. Die ermittelten und berechneten Werte dienen als Grundlage für die Konzeption der Brandschutzanlagen, Abgasreinigungssysteme und des mechanischen Aufbaus der Prüftechnik für das Prüfzentrum zur sicherheitstechnischen Prüfung von Energiespeichern.

Am Ende der ersten Phase wird das Konzept einer kleinen Prüfzelle zur Verfügung stehen. Die Prüfkammer muss über visuelle Beobachtungsmöglichkeiten verfügen, da derzeit nicht alle Versagenskriterien und Schadensanzeichen bekannt sind. Höchste Priorität hat die Sicherheit des Prüfindgenieurs. Eine räumliche Trennung von Prüfzelle und Prüftechniksteuerung ist deshalb angedacht.

Die Prüfkammer ist als Druckbehälter auszuführen, um mögliche Explosionsenergien zu speichern. Dazu wird eine Berechnung und Konstruktion durchgeführt. Unkontrolliertes Entweichen von Gasen und Feststoffen soll verhindert werden. Die technische Ausführung der Prüfzelle wird Gegenstand der wissenschaftlichen Untersuchungen sein.

2 Zusammenfassung

Im Rahmen der durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen (AZ 27187) geförderten Machbarkeitsstudie „Entwicklung einer Prüfwelle zur sicherheitstechnischen Prüfung elektrischer Energiespeicher mit umweltverträglicher Wirkungsweise“ konnten die technischen Voraussetzungen zur Umsetzung einer Prüfwelle geschaffen werden.

Zellen und Akkumulatoren für mobile Anwendungen, vor allem im Bereich der elektrisch unterstützten Fahrräder, wurden bezüglich ihrer Gefahrenquellen analysiert. Zusammen mit der Arbeitsgruppe Elektrochemie des Instituts für Chemie der Technischen Universität Chemnitz konnten die Hauptbestandteile der Zellen bezüglich ihrer Reaktivität und Toxizität im Versagensfall klassifiziert werden.

Durch umfangreiche Prüfungen konnten die Gefahren und Restrisiken eingeschätzt werden und Rückschlüsse für die Konzeption einer allen Anforderungen gerecht werdenden Prüfwelle gezogen werden. Prüfungen und Untersuchungen zur Brandlast und Explosionsgefahr wurden gemeinsam mit der IBExU Institut für Sicherheitstechnik GmbH Freiberg durchgeführt.

Grundsätzliche Fragen zur Dimensionierung und Auslegung der notwendigen Prüfvorrichtungen mit den integrierten Mess- und Sicherheitsvorrichtungen wurden konzeptionell in Zusammenarbeit mit dem Steinbeis Innovationszentrum Antriebs- und Handhabungstechnik der Steinbeis Innovation gGmbH erarbeitet. Das Ergebnis ist eine Prüfwellenkonzept, das eine Sicherheits-, Gebrauchstauglichkeits- und Performanceprüfung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren mit minimalem Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt ermöglicht.

Brandlösch- und Abgasreinigungsverfahren sowie technische Maßnahmen zum Explosionsschutz wurden von allen Kooperationspartnern untersucht und flossen in die Konzeption ein.

Die Machbarkeitsstudie konnte wichtige Fragestellungen zur Entwicklung der Prüfwelle durch Recherchen, Analysen, wissenschaftliche Untersuchungen, Berechnungen und Experimente klären. Es wurde gezeigt, dass im Versagensfall erhebliche Gefahren für Mensch und Umwelt von den untersuchten Energiespeichern ausgehen.

Normative Prüfungen und Gebrauchstauglichkeitstests sollten nur in der Sicherheitsprüfwelle durchgeführt werden. Deshalb ist eine rasche bautechnische Umsetzung und Funktionsüberprüfung der Sicherheitsprüfwelle anzustreben.

3 Stand der Energiespeichertechnik

Auf Lithium basierende Akkumulatoren kommen aufgrund ihrer hohen spezifischen Energie und weiterer positiver Gebrauchseigenschaften [1-7] in immer mehr Anwendungen zum Einsatz. Dies umfasst die gesamte Bandbreite von mobilen Anwendungen, angefangen bei Geräten mit geringerem Energiebedarf wie Mobiltelefonen, Digitalkameras [8] über Einsatzfälle mit einem mittleren Energiebedarf wie Notebooks [9], Akkuwerkzeuge [10, 11], Pedelecs [12] bis hin zu Einsatzfällen mit einem vergleichsweise hohen Energiebedarf in der Elektromobilität [13-16] und als stationärer Energiespeicher [17, 18]. Die zugrundeliegende, auf dem chemischen Element Lithium basierende, Batteriechemie stellt durch ihre große Energiedichte und ihre hohe Reaktivität ein gewisses Gefahrenpotential [19-26] dar. Dieses Gefahrenpotential nimmt mit zunehmender Größe der Akkumulatoren zu.

Die Entwicklung der auf Lithium-Chemie basierenden wiederaufladbaren Energiespeicher begann kommerziell mit Einführung der Molicel von Moli Energy im Jahr 1985. Diese Zellen in AA-Bauform hatten eine Kapazität von 600 mAh und wiesen einen Spannungsbereich von 1,3-2,4 V auf. Sie hielten 250 Zyklen durch [27]. In der Folge setzte eine rege Entwicklungstätigkeit, auf diesem Teilgebiet der Energiespeicherforschung, ein. Im Jahr 1991 präsentierte die Firma Sony eine neue Lithium-Ionen-Batterie in AA-Bauform, wodurch der Lithium-Batterie zu einem breiten Durchbruch auf dem Anwendermarkt verholfen wurde. Aktuell sind die im Weiteren aufgeführten Lithium-Akku-Technologien am Markt von Bedeutung.

Der Anteil Lithium in den Kathoden der Pedelec Akkus, kann bei Havarien, die durch unsachgemäßen Gebrauch, Unfälle oder Defekte im Batteriegerät selbst hervorgerufen werden, erhebliche Personen- und Umweltschäden verursachen. Außerdem werden je nach Hersteller chemische Zusätze in den Kathodenmaterialien verwendet. Die am weitesten verbreiteten Materialien sind Schichtoxide wie LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ sowie LiFePO_4 in Olivinstruktur. LiMn_2O_4 in Spinellstruktur ist ein vielversprechendes Kathodenmaterial für zukünftige Lithium-Ionen-Zellen. Gegenüber den zurzeit verwendeten Kobalt- und Nickel-basierten Materialien ist es im Hinblick auf Kosten, Sicherheit und Umweltverträglichkeit deutlich überlegen. Die unterschiedlichen Strukturen der wichtigsten Kathodenmaterialien sind in Abbildung 1 dargestellt.

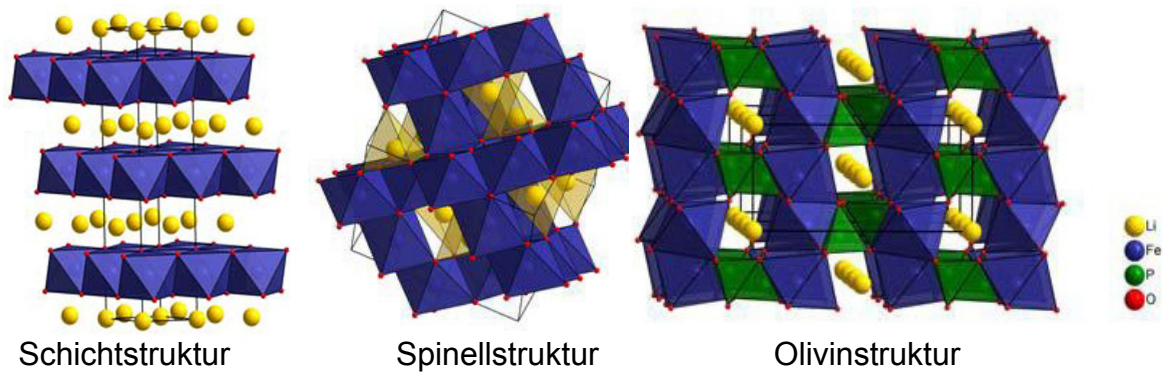


Abbildung 1: Metalloxidstrukturen der Kathodenmaterialien [28]

Das Gefahrenpotenzial der Kathodenmaterialien ist umso größer, je höher die Energiedichte und je reaktiver die verwendeten Komponenten sind. Wie bereits erwähnt, reagieren Li-Akkus sehr empfindlich auf falsche Behandlung, weshalb die Sicherheit über externe Mechanismen erreicht und gewährleistet werden muss. Die Ladung und Entladung von Li-Akkus muss elektronisch überwacht und geregelt werden. Zusätzlichen Schutz bieten ein Sicherheits- bzw. Überdruckventile (vgl. Abbildung 2), sowie eine in das Batteriegehäuse eingebaute PTC-Keramik, welche die Zelle vor dem Thermal Runaway schützt.

Der bestimmende Faktor im Segment der Li-Akkus wird der Preis sein [12]. Diese wichtige Größe für die Akzeptanz von Lithium Akkumulatoren und ihrer Peripherie wird dicht gefolgt von Sicherheitsaspekten. Viele der aktuellen Entwicklungen drücken zugunsten einer verbesserten Sicherheit die Kapazität der eingesetzten Energiespeicher. Für die praktischen Einsatzmöglichkeiten wird es von Bedeutung sein, ob sich ein akzeptabler Kompromiss zwischen Energieinhalt und Sicherheit finden lässt [29, 30].

Durch den Einsatz eines mikroporösen Separators auf Polyolefin-Basis, mit Shut-Down-Funktionalität, d.h. die Separatorschicht schmilzt bei Zelltemperaturen über 135°C, werden die beiden aktiven Elektrodenmaterialien getrennt. Der Schmelzpunkt von Lithium bei 180°C wird dadurch nicht erreicht. Diese konstruktive Änderung ermöglichte den Bau von sicheren Lithium Akkumulatoren [38]. Ein beachtliches Entwicklungspotenzial auch in Hinblick auf die Erhöhung des Sicherheitsaspektes sehen viele Forschergruppen in der Verbesserung des Elektrolyten. Dies beinhaltet einerseits die Optimierung bereits bekannter Elektrolyt-Separator-Kombinationen [30, 31] und andererseits den Einsatz von völlig neuen Materialien. Einen vielversprechenden Ansatz stellt die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten [33-37] dar. Diese Materi-

algruppe mit den positiven Eigenschaften nicht flüchtig, nicht brennbar, hoch leitfähig, umweltverträglich und einsetzbar in einem weiten Temperaturbereich wird derzeit weltweit sehr intensiv untersucht. Der derzeitige Einsatz scheitert vor allem an den noch zu hohen Kosten, eine Mischung mit konventionellen flüssigen, organischen Elektrolyten erscheint deshalb bis zur Klärung der Kostenfrage am wahrscheinlichsten. Offensichtlich ist die Relevanz der Materialwahl auf die Leistungsfähigkeit und die Sicherheit eines Lithium Energiespeichers. Durch die Umstellung auf Nanostrukturen können eine Optimierung der Morphologie und damit eine Verbesserung der Leistungsparameter erfolgen [38-40].

Lithium-Ionen-Zellen werden in zylindrischer, prismatischer und folierter Bauform ausgeführt. Die Zellen sind hermetisch verschlossen und gekapselt. Je nach Verwendungszweck und Kapazitätsforderungen können die Zellen unterschiedliche geometrische Abmessungen und Gewichte annehmen.

Die Zylindrische Zelle ist im Aufbau eine Rundzelle, deren Höhe gleich oder größer dem des Durchmessers ist. Sie ist die am weitesten verbreitete Ausführungsform und wird in Wickeltechnik hergestellt. Die positive und negative Elektrode werden, getrennt durch den Separator, in Streifen übereinander gelegt und aufgewickelt. Zellen der Bauform 18650 und 26650 werden am häufigsten für den Aufbau von Pedelec Akkus verwendet. Der Zylinder weist die Fähigkeit auf, innerem Druck ausreichend Stand zu halten. Zylindrische Zellen sind mit Ventilmechanismen bzw. Berstscheiben ausgerüstet, um den Überdruck austreten zu lassen, der bei Fehlerfällen entstehen kann. In Abbildung 2 ist die Konstruktionsvariante der zylindrischen Zelle dargestellt und erklärt.

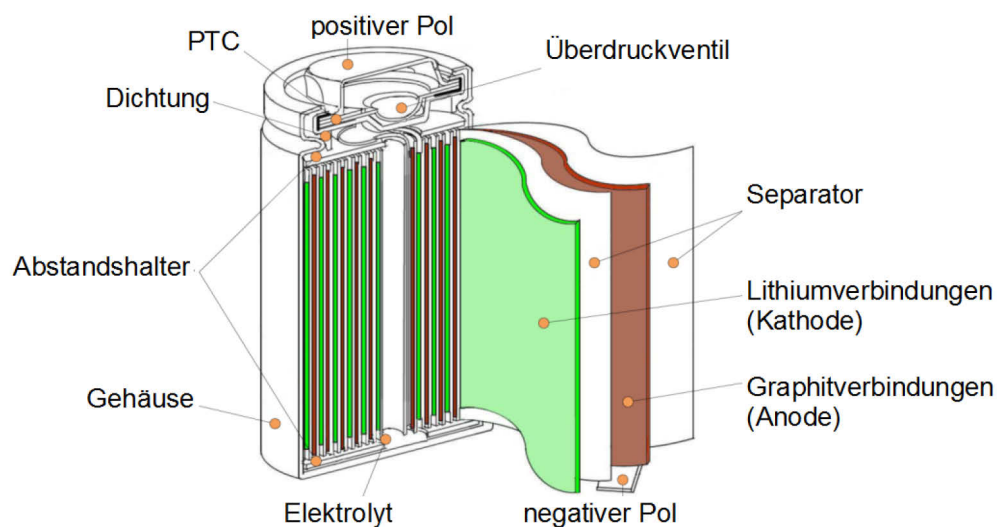


Abbildung 2: Prinzipieller konstruktiver Aufbau einer zylindrischen Zelle nach [41]

Ein Fortschritt in der Zellentwicklung war die Einführung der Folienzelle, auch bekannt als *coffee-bag*. Die elektrischen Kontakte bestehen aus leitfähigen Folien, die mit der Elektrode heiß versiegelt werden. Die Folienzellen sind im Vergleich zur zylindrischen und prismatischen Zelle leichter, da kein Metall verwendet wird. Der Gewichtsvorteil prädestiniert die Folienzelle für den Einsatz in Pedelec Speichern. Abbildung 3 zeigt die Struktur einer exemplarischen Folienzelle [42, 43].

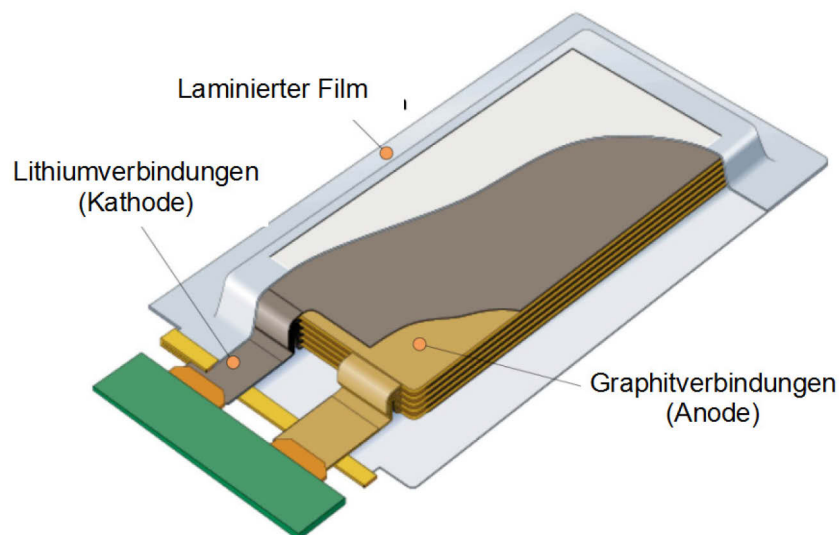


Abbildung 3: Prinzipieller konstruktiver Aufbau einer Li-Folien-Zelle nach [44]

Es gibt keine Standardfolienzelle, d.h. jeder Hersteller baut eigene Applikationen. Daher sind die Produktionskosten höher als die von zylindrischen und prismatischen Zellkonstruktionen. Hinzu kommt, dass die Energiedichte und der Ladestrom geringer sind und ihre Zuverlässigkeit noch nicht vollständig nachgewiesen wurde. Ein kritischer Punkt bei der Folienzelle ist das Aufblähen, wenn während des Lade- oder Entladevorgangs Gase entstehen. Hierfür muss die Möglichkeit gegeben sein, dass kleine Verformungen der Umhüllung stattfinden können.

In der Vergangenheit kam es bei Produktion, Transport und Verwendung der Lithium Akkumulatoren immer wieder zu Zwischenfällen mit teils erheblichen Sachschäden, die zum Teil auf technisches, aber auch auf menschliches Versagen zurückzuführen waren.

In der batterieproduzierenden Industrie gibt es zahlreiche Initiativen, sowohl auf technischem Gebiet als auch auf dem Gebiet des Managements, um die Sicherheit im Umgang mit Lithium-Akkumulatoren zu erhöhen. Die Politik hat auf die Zwischenfälle mit verschiedenen Gesetzesinitiativen (BattG [45], UN-Transporttests [46, 47]) und Förderinitiativen [48, 49] reagiert. Die Umsetzung der Maßnahmen macht in Zu-

kunft eine intensive Prüfung der Lithium Akkumulatoren auf ihre mechanische und elektrische Sicherheit erforderlich.

Die Regierung der Bundesrepublik Deutschland unterstützt auf breiter Front die Entwicklung von Elektro- und Hybridfahrzeugen sowie die für ihren Betrieb notwendige Peripherie. Auch der für die positive weitere Entwicklung des Batteriemarktes wichtige Bereich der Standardisierung und Normung wird von der Bundesregierung ernstgenommen. Es existieren zurzeit mehrere öffentliche Förderprogramme, die die Weiterentwicklung und Verbesserung des Lithium Akkumulators, bevorzugt für den Bereich der Elektromobilität, zum Thema haben. Aufgrund dieser förderpolitischen Maßnahmen ist in baldiger Zukunft mit einem deutlichen Fortschritt der Lithiumtechnologie zu rechnen [4, 5, 50]. Diese Entwicklungsfortschritte sollten zur Gewährleistung einer hohen Sicherheit beim Einsatz der Lithiumtechnologie von Initiativen zur umfassenden Prüfung von Lithium Akkumulatoren begleitet werden. Die Entwickler von Lithium Akkumulatoren haben umfangreiche Anstrengungen unternommen, um die Sicherheit beim Einsatz von Lithium Akkumulatoren zu erhöhen und Grenzfälle die beim Einsatz auftreten können durch geeignete konstruktive und verfahrenstechnische Maßnahmen entspannen zu können.

Verbindliche Normen und Zertifizierungen existieren nur als Entwürfe. Die in den Leichtkrafträdern verbauten Lithium Akkumulatoren, vereinzelt auch VRLA-Bleiakkumulatoren, fallen als Industriebatterien unter das seit Juni 2009 gültige BattG [45]. Für Industriebatterien gelten besondere Transport- und Entsorgungsvorschriften. So muss eine Industriebatterie als Gefahrgut behandelt werden und unterliegt den UN-Transportvorschriften [46, 47], auch bei der Entsorgung.

4 Stand der elektrischen Prüftechnik

Zur Konzeption einer Prüfumgebung für mobile Speichersysteme sind Sicherheitsanforderungen nationaler und internationaler Standards einzuhalten. Die Anforderungen müssen bereits im Entwurfsstadium für die gesamte Herstellung, den Transport und den vorhersehbaren Missbrauch, sowie deren Entsorgung berücksichtigt werden.

Für die korrekte Bewertung der Sicherheit von Lithium-Ionen-Speichern wurden eine Reihe von elektrischen, mechanischen und thermischen Prüfungen sowie Prüfungen mit simulierten Umweltbedingungen entwickelt.

In Tabelle 1 sind die relevanten Batteriestandards und -richtlinien aufgeführt..

Tabelle 1: Übersicht der für Li-Akkus geltenden Normen und Richtlinien

	UL 1642	UN Handbuch über Prüfungen und Kriterien		FreedomCAR	VDA Test Specification ⁴⁾	BATSO	VDE V0510-11	IEC 62133	
Anwendungsbereich	alle (primär u. sekundär) Zellen die Lithium enthalten	Alle Zellen und Batterien die Lithium enthalten		elektrische Energie-Speicher-Systeme in Elektro- u. Hybridfahrzeugen	Lithium-Ionen-Speicher-Systeme in Hybridfahrzeugen	Lithium-Sekundärbatterien für Elektrofahräder u. Pedelecs	Lithium-Sekundärbatterien für Hybridfahrzeuge u. mobile Anwendungen	Akkumulatoren und Abterrien mit alkalischen oder anderen nicht säurehaltigen Elektrolyten	
Version	Juni 1999	Rev.5 2009		August 2006	März 2007	März 2008	August 2008	September 2008	
Prüfung anzuwenden	Zelle	Zelle	Batterie	Batterie	Batterie	Batterie	Batterie	Zelle	Batterie
Elektrische Prüfungen (Sicherheitsprüfungen)									
Äußerer Kurzschluss	X	X	X	X	X	X ⁵⁾	X+X ⁶⁾	X+X ⁷⁾	X+X ⁷⁾
Teilweiser (Interner) Kurzschluss	-	-	-	X	X	X	-	-	-
Überladung	X	X	X	X	X	X ⁵⁾	X+X ⁶⁾	X+X ⁷⁾	X ⁷⁾
Unterladung (Tiefentladung)	-	-	-	X	X	-	X	X	-
Erzwungene Entladung	X	X	-	-	-	-	X ⁶⁾	-	-
Zyklus-Test bei Maximalströmen	-	-	-	-	-	-	X	-	-
Dauerladen mit niedrigem Strom	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Mechanische Prüfungen (Sicherheitsprüfungen)									
Schock	X	X	X	X	X	X ⁵⁾	X+X ⁶⁾	X ⁷⁾	X ⁷⁾
Vibration, Erschütterung	X	X	X	-	-	X ⁵⁾	X	X ⁷⁾	X ⁷⁾
Quetschen	X	-	-	X	X	X	-	X	-
Penetration (Nageltest)	-	-	-	X	X	-	-	-	-
Immersion (Salzwasser)	-	-	-	X	X	-	-	-	-
Roll-over Simulation	-	-	-	X	X	-	-	-	-
Stoß/Schlag	X	X	-	X	X	X	X ⁶⁾	-	-
Freier Fall	-	X ²⁾	-	-	-	-	-	X	X
Tiefenprüfung (innerer Kurzschluss)	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Thermische / Umwelttechnische Prüfungen									
Erwärmung	X	X ³⁾	X ³⁾	X	X	X ⁵⁾	X ⁶⁾	X+X ⁷⁾	X+X ⁷⁾
Temperaturwechsel	X	X ³⁾	X ³⁾	X	X	X ⁵⁾	X ⁶⁾	X+X ⁷⁾	X+X ⁷⁾
Höhensimulation	X	X	X	-	-	X ⁵⁾	X ⁶⁾	X ⁷⁾	X ⁷⁾
Simuliertes Brennstoff-Feuer	-	-	-	X	X	-	-	-	-
Temperierte Lagerung	-	-	-	X	X	-	-	-	-
Rapides Laden/Entladen	-	-	-	X	X	-	-	-	-
Brennende Teilchen	X ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-
Projektiltest	X ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-
Bemerkung	1) Prüfungen für Batterien, die vom benutzte rgewechselt werden können	2) gültig für das Versandstück (d.h. Verpackung inkl. Zellen oder Batterien 3) zusammengefasst im "Thermal Test"			4) Test verweist auf Freedom CAR EESS Abuse Test Manual	5) Test verweist auf UN Handbuch	6) Zellen und Batterien sind für den Transport nach UN Handbuch zu testen	7) zusätzlich sind die Transportprüfungen T.1 - T.5 des UN Handbuchs nacheinander an der selben Zelle oder Batterie durchzuführen	
Generelle Bemerkung	Testanforderungen und Kriterien können stark voneinander abweichen								

Tabelle 1 dient dem Vergleich der Standards hinsichtlich der Übereinstimmungen bzw. Unterschiede. Die Tabelle erhebt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit, zudem können die Standards untereinander, in der Art der Prüfungsdurchführung,

stark abweichen.

Aus der Übersicht wird deutlich, bei welchem Standard, welche bezogenen Prüfungen durchzuführen sind. Je nach Standard und Anwendungsbereich werden unterschiedlich viele, aber zum Teil aufeinander aufbauende Sicherheits- und Umweltprüfungen durchgeführt.

Die Prüfungen erfolgen an Einzelzellen oder in der jeweiligen vorgesehenen Anwendung (wie im Endprodukt) mit der Simulation vorhersehbarer Anwendungsfehler. Obwohl das Ziel dieser Prüfungen darin besteht, die Speicher hinsichtlich der Fehlbeanspruchung zu testen, sollten Erscheinungen wie Feuer, Brand, Bersten und Explosion verbunden mit Stoffaustritt, Verformung und Bruch des Akkugehäuses und Freisetzen innerer Bauteile nicht auftreten.

In der Regel umfasst der Teil der elektrischen Sicherheitsprüfungen in allen Standards immer: externen Kurzschluss, Überladung und eine Form der Entladung (erzwungene Entladung bzw. Unterladung/Tiefentladung). Der Teil der mechanischen Sicherheitsprüfungen setzt sich zusammen aus: Schock, Vibration sowie der Stoß- bzw. Schlagprüfung.

Beim Teil der Umweltprüfungen wird deutlich, dass Erwärmung, Temperaturwechsel und Höhensimulation in den meisten Standards abgedeckt werden. Besonders deutlich wird auch, dass die Prüfvorschrift BATSO, die Vornorm der DIN VDE 0510-11 und der Entwurf DIN IEC 62133 jeweils auf die durchzuführenden UN-Transportprüfungen gemäß des Handbuchs über Test und Kriterien verweisen.

Unter diesem Aspekt und hinsichtlich des eigentlichen Prüfhintergrundes, sowie der Tatsache, dass Sicherheitsprüfungen für alle lithium-basierten Zellen und Batterien laut UN gesetzlich vorgeschrieben sind, folgt die Ableitung der notwendigen technischen Prüfanforderungen in erster Linie auf Basis des UN Handbuch über Prüfungen und Kriterien und bildet damit auch die Grundlage für alle weiteren Betrachtungen.

Aus den Prüfvorschriften und den Erfahrungen im Umgang mit den Energiespeichern für Elektrofahrräder ergeben sich Anforderungen für den Prüfaufbau, die Prüfausrüstung und die Sicherheitsvorkehrungen.

Die elektrische Prüfausrüstung muss Möglichkeiten zur Vorzyklisierung aufweisen. Vor der Durchführung von elektrischen Sicherheits- oder Lebensdauerprüfungen ist es notwendig, die Prüflinge einige Male aufzuladen und zu entladen.

In der DIN V VDE V 0510-11 ist z.B. beschrieben, dass vor jeder Prüfung eine Vor-

zyklisierung durchzuführen ist. Das UN Handbuch über Prüfungen und Kriterien sieht hierzu für 8 Prüfmuster jeweils 50 Zyklen vor (vgl. UN Handbuch, Abschnitt 38.3 Lithium-Metall- und Lithium-Ionen-Batterien). In Abbildung 4 ist schematisch die Kennlinie einer solchen Zyklisierung dargestellt.

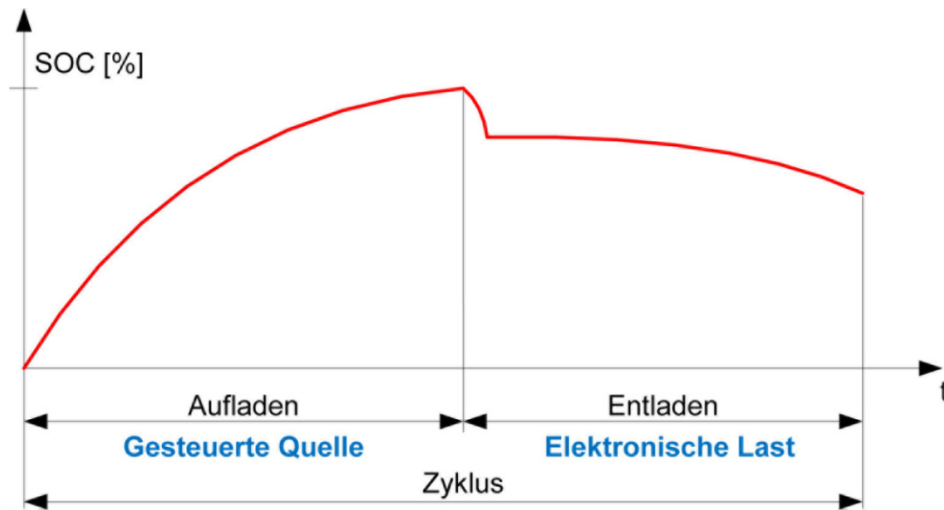


Abbildung 4: Verlauf des Ladezustandes (SOC) während einer Zyklisierung

5 Stand der mechanischen Prüftechnik

Grundsätzlich sind die Pedelec Akkus nach den aktuellen Normen und Transportvorschriften zu prüfen. Aus mechanischer Sicht ist die IEC 62133 Akkumulatoren und Batterien mit alkalischen oder anderen nicht säurehaltigen Elektrolyten und das UN-Handbuch über Prüfungen und Kriterien zur Beförderung gefährlicher Güter bindend. Elektrofahrräder unterscheiden sich von konventionellen Fahrrädern deutlich in der Wirkung auf die Bauteile. Durch das höhere Eigengewicht und die höhere durchschnittliche Geschwindigkeit von etwa 20 km/h (statt 15 km/h) sind die Elektroräder höheren dynamischen Belastungen ausgesetzt. Die Werte für kurzzeitige Belastungsspitzen steigen um ein Vielfaches. Zerstörende Betriebslasten am Pedelec werden zu etwa 65% durch Fahrbahnstöße, zu 25% durch Bremsbelastungen und nur zu etwa 10% durch Wiegetritt verursacht. Deshalb müssen ihre Komponenten und auch die Peripherie darauf abgestimmt sein. Die dynamischen Belastungen durch Fahrbahnregungen wirken direkt auf den Akku. Die dämpfende Wirkung der Bereifung ist durch die hohen erforderlichen Reifendrücke gering. Eigene Messungen ergaben dynamische Belastungen von 15 g bei 35 Hz. Nachfolgend sind die Prüfungen und die unterschiedlichen Kriterien aufgeführt.

Tabelle 2: Prüfungen und Kriterien für Batterien und Pedelec Akkus

P	Bezeichnung	Allg. Normkriterien		Pedelec Kriterien
		IEC 62133	UN Handbuch	
1	Freier Fall / Umfallen	1 m Höhe	-	1 m Höhe
2	Mechanischer Stoß/ Schlag	150 g	150 g	50 g
3	Vibration/ Schwingung	-	7 Hz; 1g -200 Hz; 8g	35 Hz; 15 g
4	Quetschen	13 kN	-	-
5	Aufprall	-	9,1 kg; 61 cm Höhe	9,1 kg ; 61 cm Höhe

Die Anforderungen für die Durchführung der Vibrations- und Stoßprüfung lassen sich mit der Schwingungsprüfanlage TIRAvib 59335/AIT-440 mit Gleittisch erfüllen (s. Abbildung 5). Für die Vibrationsprüfung ist kein Umspannen der Akkumulatoren in der Spannvorrichtung notwendig, da mit Armatur und Gleittisch alle drei Raumrichtungen prüfbar sind.



Abbildung 5: Schwingerreger S59335/AIT-440

Der Frequenzbereich der Anlage reicht von 5 bis 3000 Hz. Die maximale Beschleunigung der Anlage beträgt bei den Einzelprüfungen Sinus und Rauschen 100 g, bei Schock (Stoß) 207 g. Die erreichbare Spitzenbeschleunigung ist von der Masse des Prüflings und der Aufspannvorrichtung abhängig. Das zulässige Gesamtgewicht von Akku und Aufspannvorrichtung für eine Prüfung bei 150 g Beschleunigung beträgt 10 kg.

Für die Prüfungsdurchführung ist es notwendig, die Schwingungs- und Stoßprüfanlage mit einer für die Schadstoffbelastung geeigneten Absaug- und Filteranlage, sowie einem Löschsystem auszustatten. Prüftechnik für die Prüfungen 1, 4 und 5 für Lithium Ionen Akkumulatoren ist am Markt nicht verfügbar.

Der TÜV Süd hat für einen dynamischen Test mit Lithium-Ionen-Batterien ein Impaktorsystem entwickelt. Die zu testende Lithium Ionen Batterie wird an einen Betonblock montiert. Mit Hilfe eines Trägerfahrzeugs wird der Zylinder- oder Zinkenimpaktor (vgl. Abbildung 6) mit variabler Masse beschleunigt und gegen das Prüfobjekt gefahren. Mit der Versuchsanordnung sind Geschwindigkeiten bis 55 km/h, Massen bis 500 kg sowie einer resultierenden Energie von knapp 60 kJ möglich. Erste Crash-tests wurden mit Geschwindigkeiten bis 30 km/h durchgeführt.

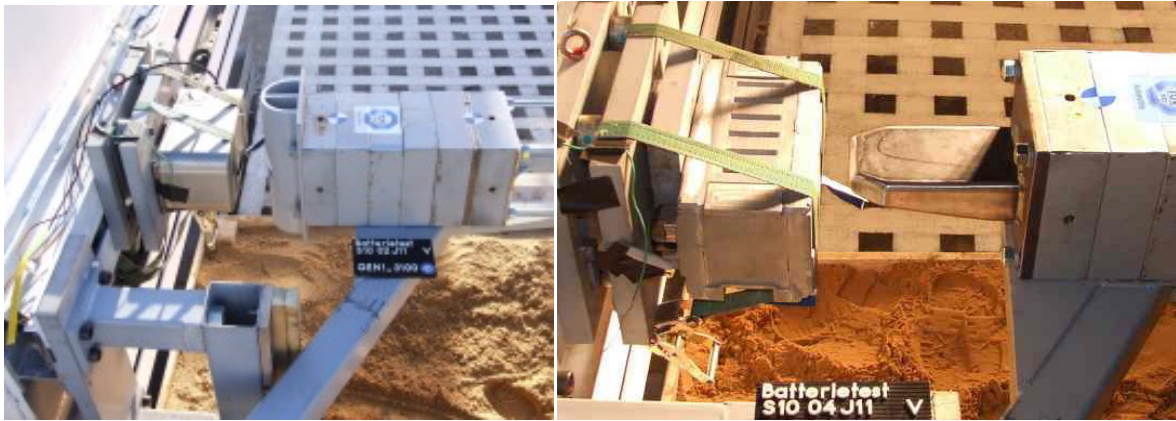


Abbildung 6: Zylinder- und Zinkenimpaktor [51]

Die Auswirkungen der Crashszenarien sind vergleichbar mit statischen Druck- bzw. Penetrationsversuchen. Quetsch- und Nageltests mit gleichwertigen Kräften und Eindringtiefen könnten diese aufwendige Prüfung ersetzen und das Crashverhalten von Pedelec-Akkus simulieren.

6 Analyse der Gefahrenpotenziale

Grundsätzlich müssen unkontrollierbare Reaktionen (Brand und Explosion), die die Folgen eines Thermal Runaways sind, abgewendet oder falls nicht mehr abwendbar, begrenzt werden. Insbesondere müssen alle Auswirkungen, die durch jegliche Form von Stoffaustritten aus dem Prüfling entstehen, verhindert bzw. eingeschränkt werden. Die aus einem Brand oder einer Explosion resultierenden chemischen Folgen, wie z.B. Freisetzung der Inhaltsstoffe des Prüflings, ganz gleich in welchem Aggregatzustand, müssen vor Eintritt in die Außenluft, das Abwasser und den Mutterboden aufgefangen und entsprechend geltender Sicherheitsbestimmungen entsorgt werden. Warum diese Vorkehrungen notwendig sind, zeigen die Ergebnisse der chemischen Analyseverfahren im Kapitel 9.

Prüfmuster müssen vor, zwischen und nach den Prüfungen gelagert bzw. nach erfolgreicher Zerstörung endgelagert werden. Diese Lagerstätten müssen gegen Brand gesichert sein und falls notwendig, einen genügend großen Abstand von entzündlichen Materialien einhalten. Lithium-Ionen-Akkus müssen kühl und trocken gelagert werden. Aus diesem Grund muss in Lagerräumen darauf geachtet werden, dass die Temperatur in den Grenzen von -15°C und $+35^{\circ}\text{C}$ gehalten wird und der Lagerbereich gut belüftet ist. Die Prüflinge sollten nach Möglichkeit in der Originalverpackung bzw. in nicht leitfähigen Materialien ($R > 1 \text{ M}\Omega$) gelagert werden, um unbeabsichtigte Kurzschlüsse auszuschließen.

Lithium-Ionen-Akkumulatoren in verschiedenen derzeit am Markt vertretenen Ausführungen zeichnen sich je nach Verwendungszweck und Hersteller durch signifikante Unterschiede in mechanischem Aufbau und chemischer Zusammensetzung aus. Allen Zellen gemeinsam ist die hohe Energiedichte, die diese Systeme so attraktiv für zahlreiche Anwendungen macht, sowie in einigen Ausführungen die hohe Leistungsdichte. Bereits im normalen Lade-/Entladebetrieb kann vor allem bei Systemen hoher Leistungsdichte ein erheblicher Temperaturanstieg wegen der Entstehung Joule'scher Wärme in den Zellen und ihrer Peripherie (Leitungen, Kontrollschaltungen) eintreten. Erheblich bedenklicher und potentiell folgenreicher sind Beeinträchtigungen der mechanischen Integrität der Batterien. Hochreaktive Inhaltsstoffe die bereits ohne Entzündung mit Luftfeuchtigkeit reagieren können, die aber vor allem nach Entzündung zu heftigem Brand wegen der überwiegend organischen Lösungsmittel in der Elektrolytlösung (Gemisch aus offenkettigen oder zyklischen Alkalicarbonaten,

Lithium-Fluor Leitsalzen, Zusätze zur Brandhemmung und Redoxshuttles) und wegen des als Lithiumspeicher in der Anode verwendeten Graphits, der zudem in Kathoden zur Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit eingesetzt wird, neigen, stellen potentiell eine Gefährdung des Nutzers dar. Bei Prüfung von Zellen und Batterien unter normalen Betriebsbedingungen wie unter missbräuchlicher Nutzung, nach mechanischer Schädigung oder nach Versagen eingebauter Sicherheitsmaßnahmen kann es unter Prüfbedingungen ebenfalls zu Austritt von Zellinhaltsstoffen und zu mitunter heftigen chemischen Reaktionen sowie zu Brand kommen. Dabei auftretende chemische Substanzen, Produkte ihrer Reaktion mit Luftbestandteilen, sowie ihre Verbrennungsprodukte können nicht unkontrolliert in die Umgebung entlassen werden, sie bedürfen vielmehr der kontrollierten Sammlung und Entsorgung. Exemplarisch wurden die im UN-Test-Handbuch geforderten Prüfungen auf Ihr bestehendes Gefährdungspotenzial untersucht.

Das Gefährdungspotenzial der Tests 1-3 (Unterdruck, Thermische Zyklisierung, Vibration) wird als relativ gering eingeschätzt. Durch die eher geringen mechanischen und thermischen Belastungen der Prüflinge sollte in der Regel kein Ausfall oder Bersten auftreten.

Beim Test 4 (Stosstest) kann es durch die auftretenden Beschleunigungskräfte zu einem Abreisen der inneren Kontaktierungen und infolgedessen zu einem internen Kurzschluss kommen. Deshalb ist dieser genau wie der Test 5 (äußerer Kurzschluss) mit einem deutlich höheren Gefährdungspotenzial zu bewerten. Die Ursache für die Gefährdung ist jedoch, beim Test 5, die starke Erwärmung der Speicher infolge des Kurzschlusses mit den damit freigesetzten Joule'schen Wärmen und dem sich anschließenden Thermal-Runaway. Dies kann im Extremfall bis zu einem Bersten bzw. einer Explosion der Zelle führen.

Beim Test 6 (Schlagprüfung) kann es durch die Deformationswirkung des aufprallenden Schlagkörpers zu einem Abreisen der inneren Kontaktierung und zu einem Aufplatzen der äußeren Hülle kommen. Die möglicherweise austretenden toxischen Substanzen stellen eine Gefährdung von Umwelt und Prüfpersonal dar.

Lithiumspeicher reagieren empfindlich auf Überladungen insbesondere mit hohen Stromstärken. Dieser Versagensfall wird im Test 7 (Überlasttest) geprüft. Wenn die Lithiumbatterie und die darin verbauten Zellen über keine Sicherheitsmaßnahmen verfügen, kann es zu einer starken Erwärmung der Batterie und zu einem Thermal Runaway führen. Eine mechanische Zerstörung des Speichers und damit ein Austritt

von Elektrolytflüssigkeit und ein Brand können die Folge sein.

Das Gefährdungspotenzial von Test 8 (Erzwungene Entladung) ist analog zu Test 5. Wenn die Zellen über Sicherheitsmerkmale wie z.B. Shutdown-Separator, Temperatursicherung, Berstmembran verfügen, ist nicht von einem Schadensfall auszugehen. Andernfalls kann es infolge der starken Erwärmung zu einem Thermal Runaway kommen. Ein Bersten oder eine Explosion der Zellen könnten mögliche Folgeerscheinungen sein.

Betrachtet man die in der IEC 62133 geforderten Prüfungen hinsichtlich ihres Gefährdungspotenzials, so lassen sich viele vergleichbare Prüfungen und damit auch vergleichbare Gefährdungspotenziale feststellen. Deshalb werden nur die nicht in den UN-Transportvorschriften geforderten Prüfungen bewertet.

Eine Prüfung beschreibt den freien Fall des Lithiumspeichers auf eine Betonplatte aus einer Höhe von 1000 mm. Hier ist auf Grund der vergleichsweise geringen mechanischen Belastungen nicht von einem Versagen des Prüflings auszugehen. Gänzlich anders verhält sich dies beim Quetschen der Zellen in verschiedenen Positionen. Es kommt durch die relativen hohen Druckkräfte von 13 ± 1 kN zu einer starken Deformation der Zelle. Diese Deformation führt oft zu einem Aufreißen der äußeren Hülle und zu einem Elektrolytaustritt, der allein für sich betrachtet schon zu einer starken Gefährdung der Umwelt und des Prüfpersonals führt. Hinzu kommt eine mögliche Entzündung des Speichers und der Prüfumgebung durch die brennbaren Elektrolytbestandteile.

Eine differenzierte Betrachtung der möglichen Gefährdungspotenziale scheint notwendig und erforderlich. Diese muss Berücksichtigung finden in der Konstruktion der Technik für die einzelnen Prüfungen und bei der Auslegung des Sicherheitskonzeptes.

7 Bautechnische Umsetzung eines Kleinprüfcontainers

Um Erkenntnisse zur Sicherheit und Umweltverträglichkeit der Akkuprüfung zu erlangen, wurde ein Kleinprüfcontainer entwickelt. Die Grobdimensionierung erfolgte nach Literaturangaben zu Schadensszenarien. Annahmen zur Druck- und Temperaturentwicklung bei einem Thermal Runaway flossen in die Auslegung ein.

Für explosionsfeste Geräte sind zwei Bauweisen zulässig. Die explosionsdruckfeste Einrichtung muss dem Explosionsdruck standhalten, ohne dass der Behälter bleibende Verformungen aufweist. Die explosionsdruckstoßfeste Bauweise muss dem maximalen Explosionsdruck ohne zu bersten standhalten. Bleibende Verformungen sind zulässig.

Gemäß DIN EN 13445-3 können Behälter mit $p \cdot V < 6000 \text{ bar l}$ und einer geringen Anzahl von Druckzyklen < 500 durch experimentelle Verfahren ohne Berechnung ausgelegt werden. Die im Behälter entstehenden Fluide sind jedoch als gefährlich einzuordnen. Deshalb erfolgt nach Druckgeräterichtlinie (DGRL) 97/23/EG die Einstufung des Behälters in die Gefährdungskategorie III. Durch die Einstufung in diese Gefahrenkategorie ist der Behälter nach dem Konformitätsbewertungsverfahren einer EG Entwurfsprüfung und der Produktprüfung zu unterziehen. Eine umfassende Dokumentation ist zu erstellen, die Entwurf, Fertigung und Funktionsweise des Druckgeräts abdeckt und folgendes enthält:

- eine Beschreibung des Druckgeräts;
- Entwürfe, Fertigungszeichnungen von Bauteilen und Baugruppen;
- Beschreibungen und Erläuterungen, die zum Verständnis der genannten Zeichnungen und Pläne sowie der Funktionsweise des Druckgeräts erforderlich sind;
- eine Liste der ganz oder teilweise angewandten Normen sowie eine Beschreibung der zur Erfüllung der grundlegenden Anforderungen der Richtlinie gewählten Lösungen;
- die erforderlichen Nachweise für die Eignung der für den Entwurf gewählten Lösungen, insbesondere dann, wenn die relevanten Normen nicht vollständig angewandt wurden. Dieser Nachweis schließt die Ergebnisse von Prüfungen ein, die in geeigneten Laboratorien des Herstellers oder in seinem Auftrag durchgeführt wurden;
- die Ergebnisse der Konstruktionsberechnungen und Prüfungen

Da keine gesicherten Daten über den Temperatur-Druckverlauf eines Akkubrandes vorliegen, wurde der Prüfcontainer mit Mess- und Sicherheitstechnik ausgerüstet.

Die mechanische Konstruktion des Behälters, bestehend aus einem gepressten Stahltopf mit schraubbarem Flachflansch, ist für einen Innenüberdruck von 25 bar ausgelegt. Ein einstellbares Sicherheitsventil im Flanschdeckel mit einer Abblasleistung von 1600 l/min verhindert einen Druckanstieg über 20 bar. Die Kleinprüfzelle wurde gemäß DGRL gekennzeichnet. Der verwendete Werkstoff 1.4571 ist ein austenitisch nicht rostender Stahl mit folgenden Eigenschaften:

Streckgrenze $R_{p0,2}$	220 MPa
Dehngrenze $R_{p1,0}$	260 MPa
Zugfestigkeit R_m	520 MPa
Bruchdehnung A 5	40 % (längs/quer)
Kerbschlag	60 J
E-Modul	200.000 MPa

Der Behälterwerkstoff entspricht den Anforderungen an Werkstoffe für drucktragende Bauteile gemäß DIN EN 13445-2. Die Mindest-Bruchdehnung in alle Richtungen muss > 14% und die Kerbschlagarbeit > 40 J betragen.

8 Prüfung ausgewählter Speichertypen

8.1 Prüfprogramm

Das Prüfprogramm wurde entsprechend den festgeschriebenen Prüfungen des UN Handbuchs über Prüfungen und Kriterien erstellt. Die Prüfung erfolgte an Lithium-Ionen-Akkus mit 10 Ah Nennkapazität und einer Nominalspannung von 14,4 V. Die Prüfung muss an 8 Akkus einer Bauserie (jeweils 4 Akkus im geladenen Zustand mit 0 Zyklen und 4 Akkus im geladenen Zustand mit 50 Zyklen) durchgeführt werden. Während der Prüfdurchführung erfolgte die messtechnische Erfassung und Protokollierung der Kennwerte. Mit Hilfe der durchgeführten Prüfungen konnten viele Informationen in Bezug auf notwendige messtechnische Ausstattung, Arbeitsabläufe und Sicherheitsmaßnahmen gewonnen werden. Die im Vorfeld erstellte Analyse der Gefahrenpotenziale (vgl. Kapitel 6) und die durchgeführte Risikoabschätzung konnten durch die Versuche bestätigt werden. Die wichtigsten Ergebnisse der Prüfungen sind in den Kapiteln 8.2 - 8.5 dargestellt.

8.2 Unterdruckprüfung (Höhensimulation)

Für den Unterdrucktest wurde die bereits bei der SLG vorhandene Unterdruckkammer eingesetzt. Die Akkus wurden bei Raumtemperatur in die Unterdruckkammer eingebracht, die Kammer wurde langsam bis zu einem Solldruck von 100 mbar evakuiert. Die Akkus verbleiben 6 h bei diesem Unterdruck in der Kammer, danach wird die Kammer belüftet und die Akkus werden einer Sichtprüfung unterzogen. Der Prüfstands-aufbau und der Druckverlauf in der Unterdruckkammer sind in der Abbildung 7 dargestellt. Alle Prüflinge haben die Unterdruckprüfung bestanden.

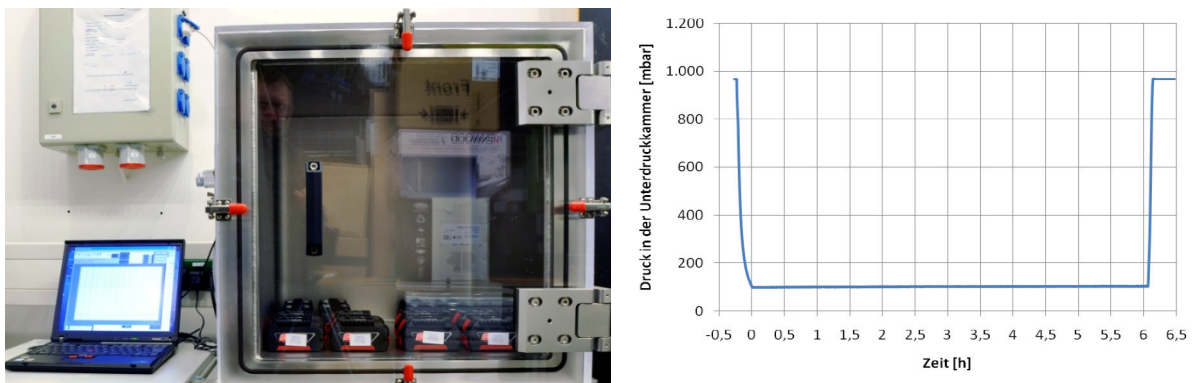


Abbildung 7: Unterdruckkammer mit Akkus und Druckverlauf in der Unterdruckkammer

8.3 Vibrations- und Stoßprüfung

Bei der Vibrations- und Stoßprüfung wird die Reaktion der Lithium-Akkus auf Belastungen beim Transport geprüft. Die Prüfung erfolgte mit der Schwingungsprüfanlage TIRA TV 59335/AIT-400 und dem Beschleunigungsaufnehmer Brüel & Kjaer Typ 4393 V. Die Speicher werden dazu auf einem Gleittisch aufgespannt und in allen Raumrichtungen mit den Schwingungen beaufschlagt. Der Messaufbau ist in Abbildung 8 gezeigt. Besonders hohe Anforderungen an die Prüftechnik stellt die Stoßprüfung mit Beschleunigungskräften von bis zu 150 g. Mit der aktuellen Schwingungsprüfeinrichtung können maximal Prüflinge mit einer Gesamtmasse (Prüfling + Arretierung) von 10 kg geprüft werden. Alle Prüflinge bestanden die Vibrations- und Stoßprüfung erfolgreich.

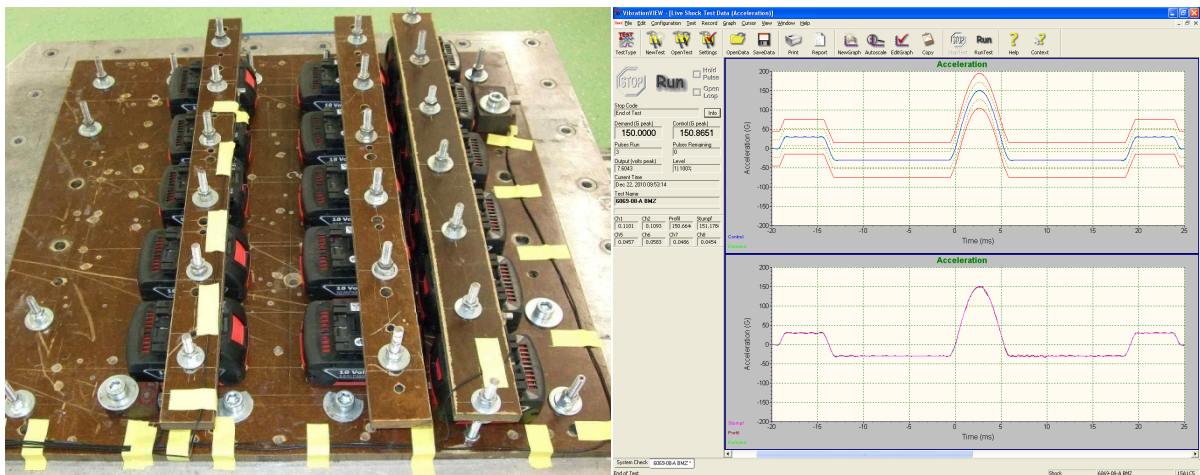


Abbildung 8: Schwingtisch mit Akkus und Messprotokoll der Stoßprüfung

8.4 Kurzschlußprüfung

Bei der Kurzschlußprüfung wird die Kurzschlußfestigkeit des Lithiumspeichers geprüft. Dazu wird der Lithiumspeicher über einen Widerstand von max. 100 mΩ kurzgeschlossen. Diese Prüfung wird bei einer Umgebungstemperatur von 55°C in einem Wärmeschrank durchgeführt. Der Kurzschluß muss über einen Zeitraum von 3600 s, nach dem die Ausgangstemperatur wieder erreicht wurde, aufrechterhalten werden. Dabei ist beim Messaufbau auf eine ausreichende Dimensionierung der Kabel und Steckverbindungen zu achten. Die Prüfung gilt als bestanden, wenn es zu keiner Explosion, keinem Bersten und keinem Feuer kommt. Die Gehäusetemperatur des Prüflings darf nicht über 170°C steigen. Die Prüfergebnisse sind in Abbildung 9 dargestellt. Im aktuellen Fall haben alle Prüflinge die Kurzschlußprüfung bestanden.

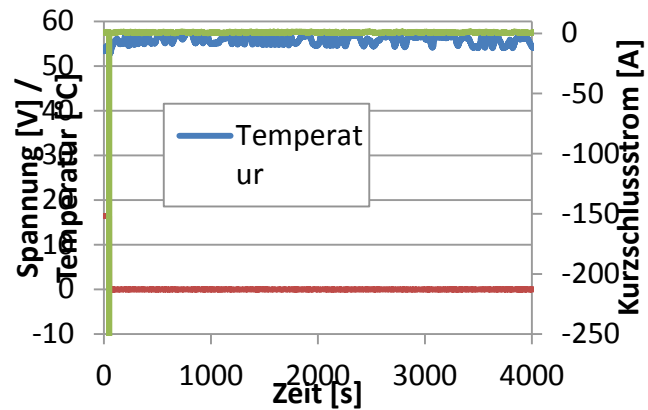
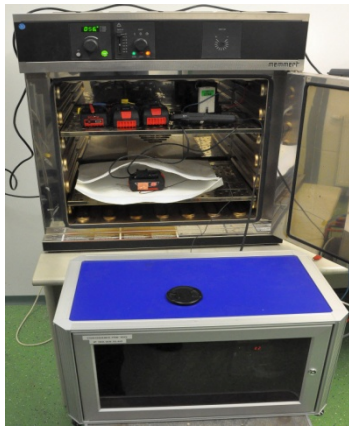


Abbildung 9: Aufbau Kurzschlußprüfung und Prüfergebnisse

8.5 Überladeprüfung

Lithiumspeicher reagieren relativ empfindlich auf eine Überladung über die vorgegebene Nennkapazität hinaus. Deshalb ist die Überladeprüfung ein wichtiger Bestandteil des UN-Transporttests. Der Lithium-Ionen-Akku wird hierbei, bei einer Umgebungstemperatur von 20°C, mit einem Ladestrom vom 2fachen des vom Hersteller vorgegebenen maximalen Ladestroms beaufschlagt. Dieser Ladestrom wird über einen Zeitraum von 24 h aufrechterhalten. Die Lithium-Ionen-Akkus erfüllen diese Prüfung wenn es innerhalb von 7 Tagen zu keinem Bersten oder Feuer kommt. Der Prüfstandsaufbau und die Ergebnisse sind exemplarisch in Abbildung 10 gezeigt. Alle Prüflinge der aktuellen Serie haben die Überladeprüfung erfolgreich absolviert.

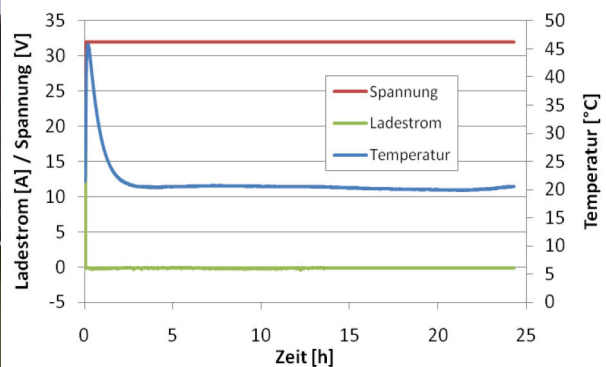
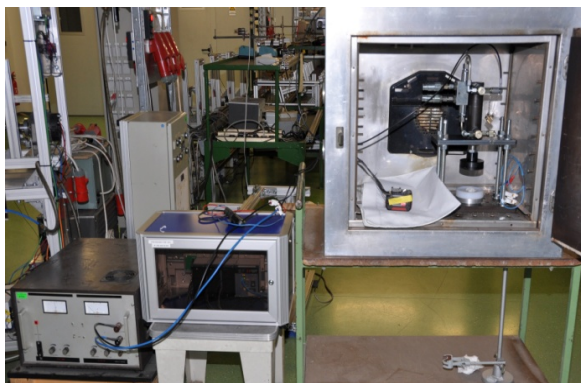


Abbildung 10: Aufbau Überladeprüfung und Prüfergebnisse

9 Ermittlung der chemischen Umweltgefährdung

9.1 Testaufbau

Ziel der Prüfung zur Ermittlung der chemischen Umweltgefährdung ist das Versagen des Energiespeichers in Form von Explosion, Brand oder Bersten der Gehäusewand. Jede dieser Versagensarten ist mit einem Stoffaustritt verbunden. Ein geeignetes Prüfverfahren soll eine Überlastung der ausgewählten Speicher (Lithium-Ionen-Akkus) und damit auch einen möglichen Stoffaustritt provozieren. Die Stoffaustritte sollen aufgefangen und mittels chemischer Analyse untersucht werden. Die Analyseergebnisse werden anschließend einer Risikoklassifizierung unterzogen und ermöglichen eine Dimensionierung der Prüfumgebung, sowie der notwendigen Sicherheitsvorkehrungen. Der Testaufbau für die zerstörende Prüfung ist in Abbildung 11 dargestellt. Dieser besteht aus einer elektronischen Last (8), einer elektronischen Quelle (7), einem Messdatenerfassungssystem (5), das mit einem Laptop (6) gekoppelt ist und die Lade- und Entladeströme über die Stromzange (9) erfasst. Der als (1) bereits unter Kapitel 7 beschriebene Kleinprüfbehälter dient zum Auffangen sämtlicher Stoffaustritte und bietet dem Prüfenieur Schutz vor möglichen Bränden und Explosionen.

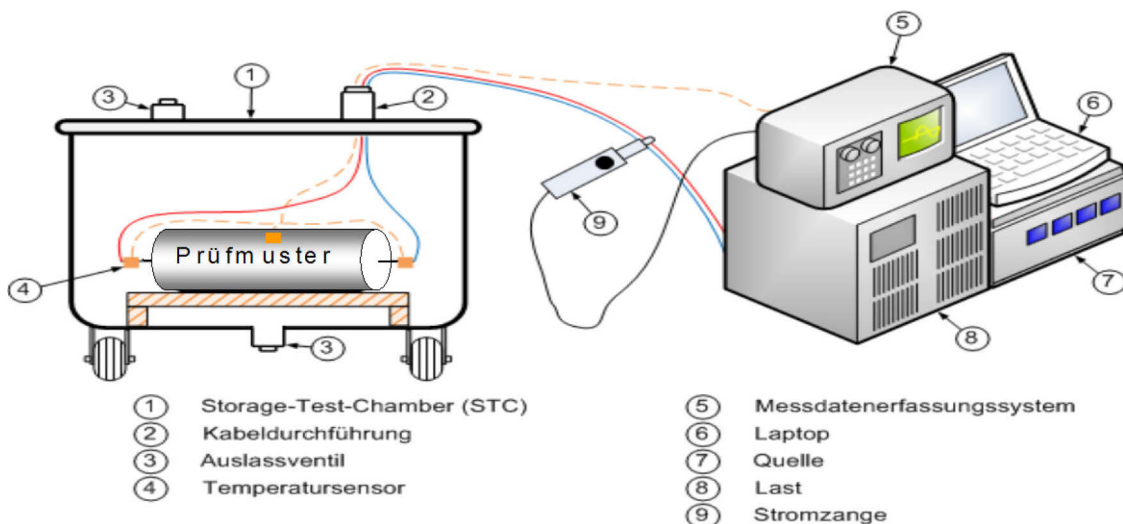


Abbildung 11: Testaufbau

Das Prüfmuster wird im Inneren des Behälters (1) aufgespannt. Durch die Kabeldurchführung (2) im Deckel des Behälters erfolgen der elektrische Anschluss des Prüflings an die Quelle-Last-Anordnung, sowie der Anschluss der Temperatursensoren an das Messdatenerfassungssystem. Das Prüfmuster wird mit 3 Temperatursensoren (4) bestückt, die jeweils an Anoden- und Kathodenseite sowie in der Bauteilmitte

des Prüflings angebracht werden. Zur Entnahme von Stoffaustritten in Form von Gasen/Aerosolen sind im Deckel und Boden des Behälters Auslassventile (3) verbaut. Die Gase werden nach jeder erfolgreichen Versuchsdurchführung (d.h. Zerstörung des Prüflings mit Stoffaustritt) in hermetisch geschlossene Systeme mittels Pumpensystem eingeleitet.

9.2 Angewandte Testverfahren

Um einheitliche Ausgangsbedingungen für die Prüfung zu erreichen, wird jeder Akku einer Zyklisierung mit 10 Vollzyklen unterzogen. Es erfolgt das Laden mit einem Konstantstrom und einer konstanten Spannung bis zur Ladeschlussspannung und 100% SOC. Im Anschluss erfolgt das Entladen mit einem Konstantstrom bis zur vom Hersteller festgelegten Entladeschlussspannung.

Für die zerstörende elektrische Prüfung kommen Überladen und externer Kurzschluss zum Einsatz. Mit der elektronischen Quelle wird eine Überladung des Prüflings erzwungen. Diese erfolgt mit einem Konstantstrom und einer konstanten Spannung bis über die Ladeschlussspannung hinaus.

Die Tiefentladung bzw. der äußerer Kurzschluss wird mit einer elektronischen Last bis zum Auftreten eines Thermal Runways erzeugt. Moderne Speichersysteme mit neuartigen Separatoren erlauben keinen Thermal Runaway, da hier chemische Protektoren den Ionentransport bei Erreichen einer bestimmten Temperatur unterbinden. Der Kurzschluss wird nach einer Aufladung bis 100% SOC und nach den Anforderungen der Manual of Tests and Criteria Test T.5: Äußerer Kurzschluss ausgeführt.

9.3 Prüfmuster

Als Prüfmuster fungieren zwei unterschiedliche Pedelec Akku Typen. In Abbildung 12 sind die Prüfmuster dargestellt.

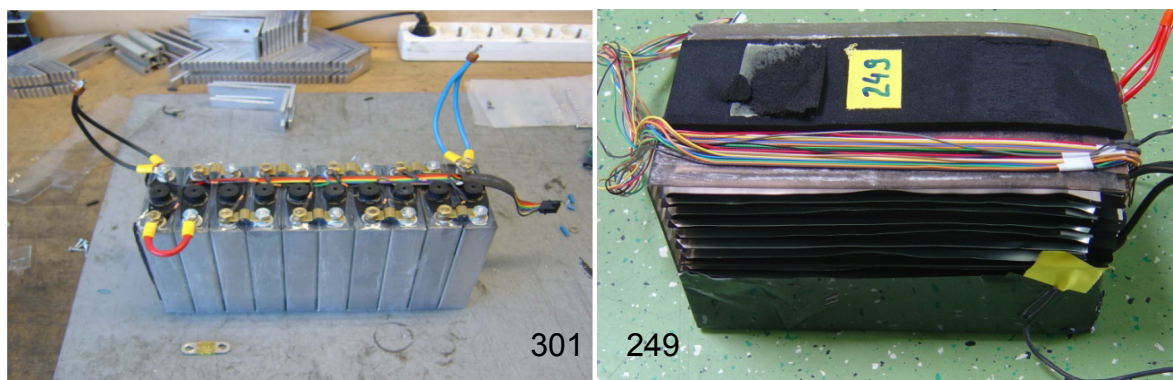


Abbildung 12: vorbereitete Prüfmuster

Als Prüfvorbereitung wurden die Gehäuse und Sicherungen entfernt. Temperatursensoren und Anschlusskabel mit größerem Querschnitt wurden angebracht. Der Akku 301 ist ein Pedelec Akku. Dieser Akku besteht aus einer Serienschaltung von insgesamt 10 Einzelzellen. Der Pedelec-Akku 249 ist ebenfalls im für den Test vorbereiteten Zustand dargestellt. Er besteht aus einer Verschaltung von Folienzellen.

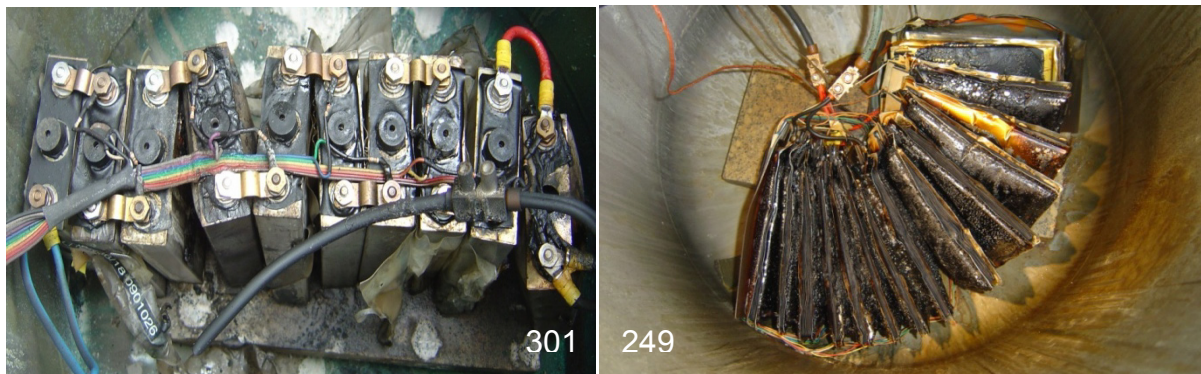


Abbildung 13: Prüfmuster nach dem Test

Abbildung 13 zeigt die Ausmaße der Zerstörung nach der für den Stoffaustritt notwendigen provozierten Beanspruchung. Aufgrund des ansteigenden Innendrucks in den Zellen durch den Test haben sich die Einzelzellen des Prüfmusters 301 aufgebläht. Teilweise haben sich die Überdruckventile an den Zellen gelöst, sodass die Gase austreten konnten.

Am Prüfmuster 249 blähen sich die coffee-bags durch die Ausgasung des Elektrolyten und den damit steigenden Zellinnendruck sehr stark auf. Dadurch reißt der Zellverbund auf und die Kunststoffumhüllung des Paketes wird abgesprengt. Bei weiterer Aufblähung des coffee-bags reißen die einzelnen Folietaschen auf, wodurch die bereits gasförmigen Elektrolyte und in Gas gelösten Substanzen austreten.

9.4 Analyseergebnisse verschiedener Lithium-Ionen-Akkus

9.4.1 Luftuntersuchung nach DIN 51872-4 mittels Gaschromatographie-Wärmeleitdetektion (GC-WLD)

Die erzwungenen Stoffaustritte wurden in ein Gasproberohr (Gasmaus) eingeleitet. Die Bestimmung der Stoffmengenanteile im Prüfgas erfolgte mittels gaschromatographischem Verfahren [52]. Dazu wurden die entnommenen Gasproben auf deren Sauerstoff-, Stickstoff-, Kohlendioxid-, Kohlenmonoxid- und Wasserstoffanteil untersucht. Im Diagramm der Abbildung 14 sind die Stoffaustrittszusammensetzungen aus dem Pedelec-Akku 301 in Gegenüberstellung der Zusammensetzung der Atemluft

dargestellt. Atemluft besteht aus 78% Stickstoff und 21% Sauerstoff sowie aus den geringen Anteilen von Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid.

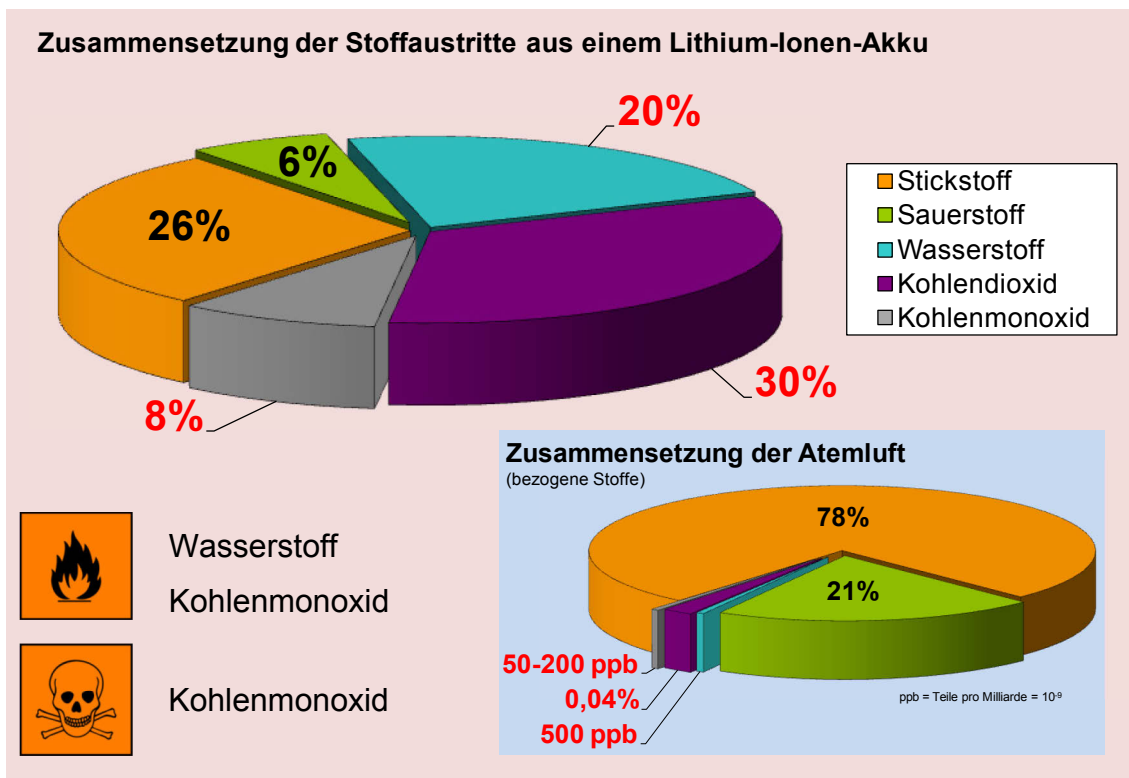


Abbildung 14: Zusammensetzung der Stoffaustritte aus dem Pedelec-Akku 301

Im Vergleich der beiden Tortendiagramme ist zu erkennen, dass die Anteile Wasserstoff mit 20%, Kohlendioxid mit 30% und Kohlenmonoxid mit 8% bei der Luftuntersuchung des Lithium Ionen Akkus festgestellt wurden. Die überhöhten Anteile von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff gegenüber der Zusammensetzung der Atemluft sind alarmierend.

Kohlenmonoxid [53] ist ein geschmackneutrales, geruch- sowie farbloses, gefährliches Atemgift. Gelangt es über die Lungen in den Blutkreislauf verbindet es sich dort mit den Erythrozyten und blockiert die Sauerstoffaufnahme und damit den Sauerstofftransport im Blut. Aufgrund der hohen CO Konzentration ist es unbedingt notwendig, dass eine CO-Warnanlage für eine sichere Prüfumgebung zur Durchführung von Sicherheits- und Lebensdauerprüfungen an elektrochemischen Speichern Anwendung findet.

9.4.2 Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen nach VDI 3482

Das in der Richtlinie VDI 3482 beschriebene Probennahme- und gaschromatographische Analyseverfahren, ermöglicht die Bestimmung von gas- oder dampfförmigen organischen Verbindungen in der Außen- und Innenraumlufte. Es können dabei alle Stoffe mit einem Siedebereich von ca. 60 bis 350°C nachgewiesen werden.

Endergebnis des GCMS-Screenings war jeweils ein Chromatogramm mit zugehörigen Spektrogrammen und den durch Bibliotheksvergleiche ermittelten Verbindungen. Die Gasprobe des getesteten Pedelec-Akkus 301 weist ein auffälliges Substanzpotenzial auf. Im Spektrogramm sind auffällige Peaks vor dem Luftpeak mit Massen bzw. Massenmustern zu erkennen. Diesen Peaks können verschieden schwere Substanzen zugeordnet werden. Aus den übrigen Bestandteilen der Substanzen lassen die zusammengestellten organischen Substanzen (vgl. Abbildung 15) ermitteln.

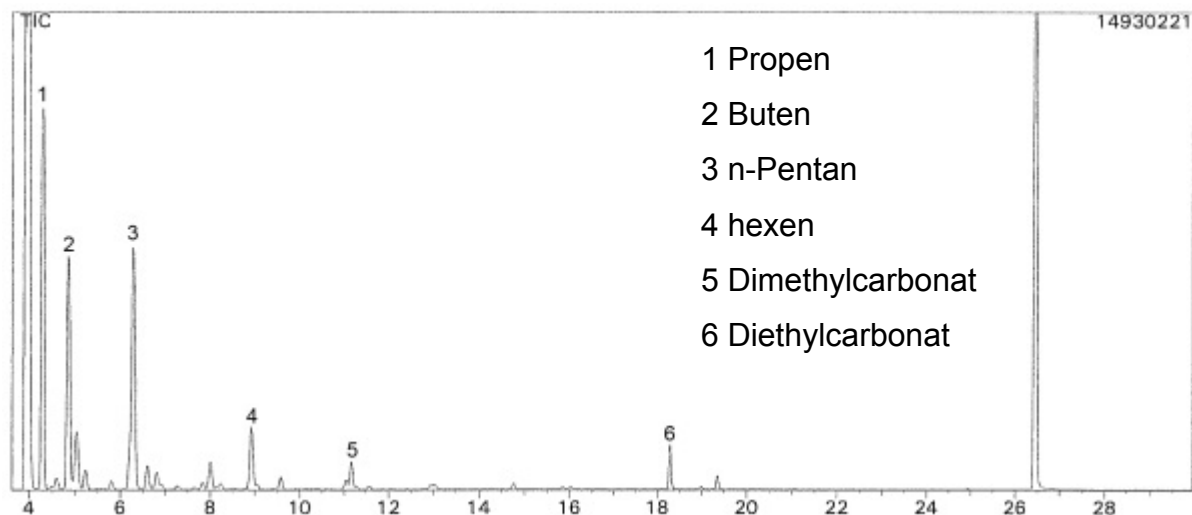


Abbildung 15: Chromatogramm der Gasprobe des Pedelec-Akku 301

Bei dem in Abbildung 15 dargestellten Chromatogramm handelt es sich um einen Schreiberausdruck des GCMS-Systems, das keine Achsenbezeichnungen mit ausdrückt. Die Werte sind auf der Abszisse in Minuten angetragen, die Ordinate besitzt keine Skalierung, da die Wertigkeit des Peaks nach Höhe und Fläche (Intensität) durch Integration über die Zeit vom GCMS-System bestimmt wird. Der Luftpeak ist bei 4 Minuten und der Peak der Benzylalkoholwaschung bei 26,5 Minuten angetragen.

9.4.3 Analyse der partikulären Bestandteile

Für die Auslegung einer Abgasreinigungsanlage ist die Kenntnis der Partikelgrößenverteilung und die stoffliche Zusammensetzung der Batterierestbestandteile notwendig. Um an diese Informationen zu gelangen wurde nach einem Abusetest, bei dem ein 10 Ah Pedelecakku von Panasonic gezielt durch Überladung mit hohen Strömen zerstört wurde, die Ablagerungen von der Wandung des Prüfbehälters (s. auch Abschnitt 9.1) entnommen. Die weitere Untersuchung der gewonnenen Rückstände erfolgte von einem externen Dienstleister mit REM/EDX.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 und Abbildung 17 dargestellt. In den EDX-Übersichtsspektren konnten als Hauptbestandteile C, O, Mn und Ni und als Nebenbestandteile Al, P, S, Cl und Co nachgewiesen werden.

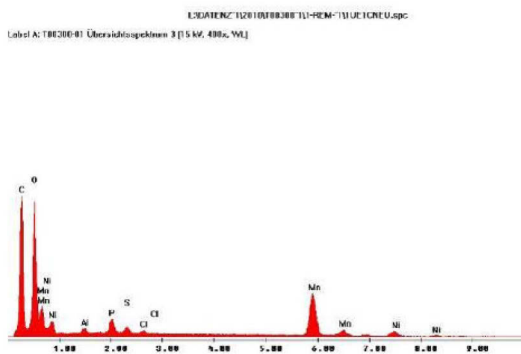


Abbildung 16: 15 kV EDX-Übersichtsspektrum mit Leichtelementnachweis

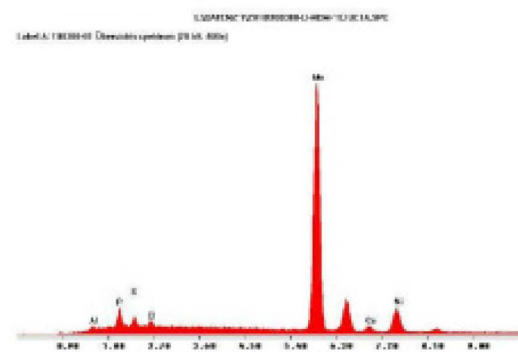


Abbildung 17: 20 kV EDX-Übersichtsspektrum ohne Leichtelementnachweis

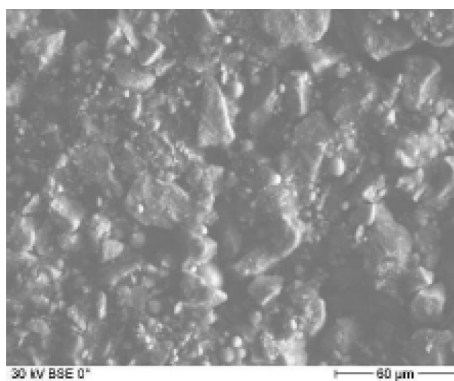


Abbildung 18: REM-BSE Übersichtsaufnahme von der Probe

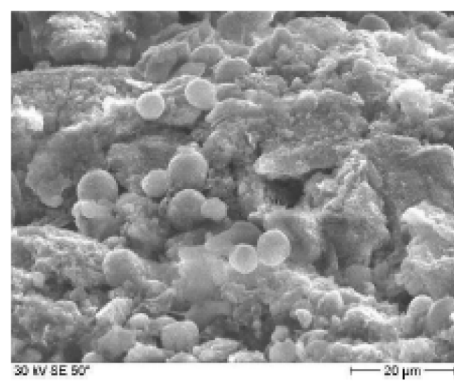


Abbildung 19: Detailaufnahme der gekippten Probe (30 kV SE)

Die Partikelgröße bewegt sich in einem Spektrum von wenigen μm bis zu $30 \mu\text{m}$ (s. Abbildung 18 und Abbildung 19), größere Partikel konnten nicht nachgewiesen werden. Diese Partikelgrößen sind bei der Auswahl von geeigneten Filtermaterialien zu berücksichtigen.

10 Konzeption von Abgasauffang- und reinigungsanlage

Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen der chemischen Bestandteile erfordern die Prüfung der Pedelec Akkus in einem geschlossenen Behälter. Der Behälter dient mehreren Zwecken. Im Behälterboden findet das Auffangen ausgetretener flüssiger Zellinhaltsstoffe statt. Die Prüfung kann in einer Inertgasatmosphäre (Argon, Stickstoff) erfolgen. Auch wenn Sauerstoff von Zellkomponenten freigesetzt werden kann, ist Luftsauerstoff als Oxidationsmittel dadurch begrenzt. Das Auffangen der beim Bersten oder Brand auftretenden partikulären bzw. gasförmigen Reaktionsprodukte kann ebenfalls im Behälter erfolgen. Der Behälter ist über eine Berstsicherung und ein Auslassventil mit der Abgasaufbereitungsanlage verbunden. Zur Auslegung der Komponenten der Abgasreinigung sind der Stoffdurchsatz und die Abgastemperatur entscheidend. Derzeit wird von einem Gasstrom mit maximal 300 m³/h ausgegangen. Grundsätzlich stehen verschiedenen Verfahrensschritte zur Reinigung von Abgasen zur Verfügung. Die Schadstoffe können durch Absorption, Adsorption, Kondensation, Filtration, Verbrennung und biologische Verfahren aus Abgasen entfernt werden.

Absorptions- und Adsorptionsverfahren sind für die Reinigung der Abgase aus Pedelec Akku Schadensszenarien am besten geeignet.

Die Absorption bezeichnet die Abscheidung einer gasförmigen Komponente durch ein Lösungsmittel. Beim Durchströmen einer Waschzone wird der Schadstoff an das Lösungsmittel gebunden. Die rein physikalische Absorption kann bei den verschiedenen Inhaltstoffen nicht ausreichen. Die Waschflüssigkeit ist durch Zusatzstoffe für Umwandlungsprozesse auszurüsten. Der Schadstoff wird dabei chemisch verändert. Eine Weiterbehandlung der Waschflüssigkeit ist notwendig. Entscheidend bei der Absorption ist die Kontaktzeit und die Kontaktfläche zwischen den Phasen. Absorber werden deshalb mit Füllkörperkolonnen, Bodenkonstruktionen, Sprühkolonnen ausgestattet. Auch das Aufsteigen des Abgases in Blasenform durch Flüssigkeitsschichten erzielt hohe Absorptionsraten.

Adsorptionsverfahren liegt gemäß [54] ein Anlagerungsprozess von Molekülen an einer Phasengrenzschicht zugrunde. Festkörper wie z.B. Aktivkohle oder Aktivkoks gehen physikalische Prozesse mit vorbeiströmenden Gasmolekülen ein und werden an der inneren Oberfläche gebunden. Es erfolgt keine chemische Bindung. Treten hohe Abgastemperaturen auf, muss eine Sprühkühlung mit Tropfenabscheider vorgeschaltet werden, da sich sonst Wasser an der Aktivkohle anlagern kann.

Die Explosion der Akkus ist mit schlagartigem Druckanstieg und unbekanntem Volumenströmen verbunden. Deshalb gestaltet sich die Auslegung der Anlage normalerweise schwierig. Der Behälter als Druckgefäß kann den Abgasstrom definiert ablassen. Lediglich bei Versagen der Berstsicherung oder des Überdruckventils ist mit schlagartigem Druckanstieg zu rechnen. Bei Brand oder nach einfachem Bersten ohne Flamme wird der Druckaufbau langsamer erfolgen. Zudem wird ein feuerfester Absaugschlauch als Druckkompensator fungieren.

Die Anlage ist mit einem mechanischen Partikel- und Aerosolfilter als Vorfilter auszustatten. Die Adsorption der gasförmigen Luftverunreinigungen erfolgt in einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter.

11 Ermittlung der Brandlast und Explosionsgefahr

Um die Brandlast und Explosionsgefahr der Lithium Akkus zu ermitteln, wurden in einem ersten Schritt Einzelzellen der Batterien einer zerstörenden Prüfung unterzogen. Das Ziel der Prüfung war die Festlegung des Versuchsaufbaus und des Testregimes bei einer elektrischen, thermischen oder mechanischen Fehlbeanspruchung. Vorzugsweise sollte die Zelle durch Kurzschluss oder Überladung thermisch zerstört werden. Als Versuchsergebnis müssen folgende Messwerte und Analyseergebnisse dokumentiert werden:

- Temperatur-Zeit Verlauf an der Zelle und in 5 –10 cm Abstand von der Zelle
- Druckverlauf im Autoklav bzw. Versuchsrohr
- Gewicht der Zellen vor und nach dem Abusetest
- GCMS Auswertung der flüchtigen Bestandteile des entstandenen Gasmischs
- Auffangen durch Filterung oder Entnahme der partikulären Bestandteile zur weiterführenden Analyse .

Es erfolgte die Prüfung von Rundzellen Typ 18650 und Lithiumpolymerflachzellen. Die Prüfung wurde am Institut für Sicherheitstechnik IBExU durchgeführt. Die größte zerstörende Wirkung konnte mit dem Nageltest erzielt werden. Durch manuelles Eindringen eines Stahlstabes (\varnothing 5 mm) in das Innere eine Einzelzelle wird der interne Kurzschluss erzeugt.



Abbildung 20: Versuchsaufbau Nageltest im Druckgefäß

Der Nageltest wurde im offenen und zur Bestimmung des Druckanstiegs und zur Auswertung der entstehenden Reaktionsstoffe in einem geschlossenen Behälter durchgeführt. Das Druckgefäß besteht aus einem Glaszylinder mit Boden- und Deckkelfansch. Die Abmessungen des Druckgefäßes betragen \varnothing 135 mm x L 520 mm und entsprechen einem Volumen von 7,44 l.

An der Zelle wurden Temperaturen bis 700°C gemessen. Bei Zerstörung ohne Brand entstehen Temperaturen von 300°C. Im geschlossenen Behälter konnte ein Druckanstieg auf 8 bar bei Zerstörung ohne Entzündung gemessen werden. Bei Zerstörung mit Entzündung stieg der Druck auf 12 bar. Nachfolgend ist der kritischste Temperaturverlauf bei Entzündung im offenen Gefäß und der Verlauf ohne Entzündung im Druckbehälter dargestellt.

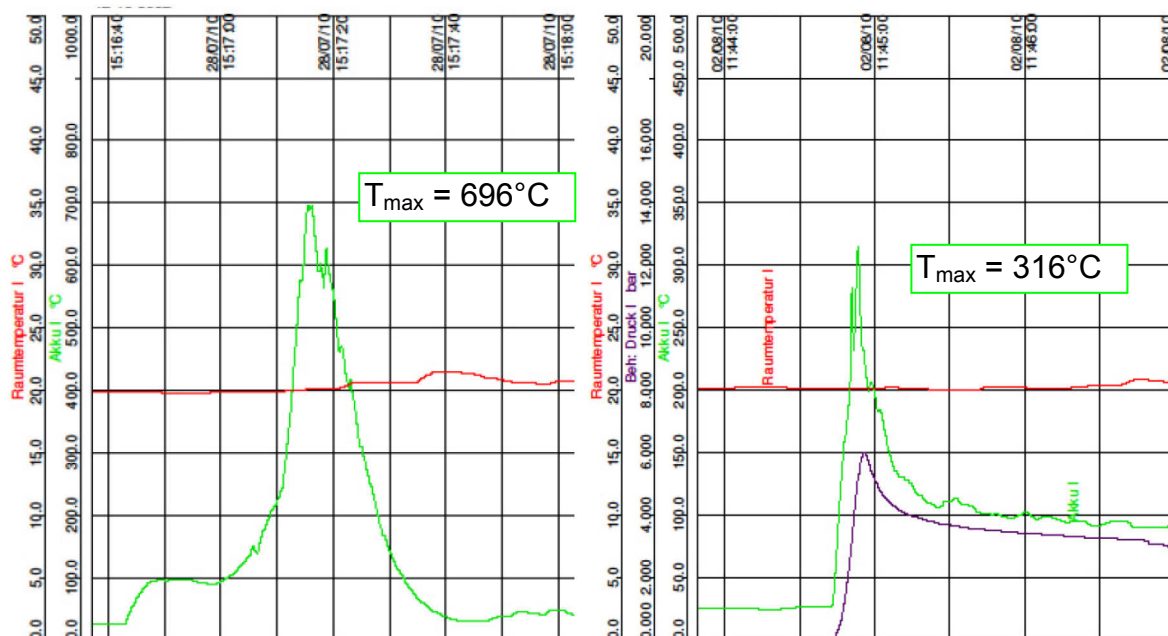


Abbildung 21: Temperaturverlauf mit und ohne Entzündung

Simulationen [55, 56] zeigen ähnliche Verläufe. 20 bis 30 Sekunden nach dem Eindringen des Nagels ist ein rascher Anstieg der Zelltemperatur auf bis zu 400°C zu verzeichnen.

Die gasförmigen Bestandteile wurden im Behälter aufgefangen und in Gasmäuse (250 ml) abgesaugt. Mittels GC wurden anteilig folgende Stoffe gefunden:

Wasserstoff: H ₂	5 ... 21%
Sauerstoff: O ₂	0,4... 19%
Stickstoff: N ₂	22 ... 69%

Kohlenwasserstoffe als CH ₄	0,3... 4,5%
Kohlenmonoxid: CO	1,7 ... 18%
Kohlendioxid: CO ₂	5 ... 38%

Die Zusammensetzung der Gaskomponenten unterliegt hohen Schwankungen.

Das Risiko der zerstörenden Prüfung ist hoch, die Gefahren lassen sich nach Auswertung der Versuche wie folgt einordnen.

Zündtemperaturen der festen Bestandteile [57]

Lithium als festes Metall entzündet sich an der Luft erst bei Erhitzung über den Schmelzpunkt > 179°C. Metallisches Lithium verursacht Schäden durch Verbrennungen oder Alkali-Verätzungen, weil es mit Wasser unter starker Wärmeabgabe Lithiumhydroxid bildet; dafür genügt schon die Hautfeuchtigkeit. In Pulver- oder Staubform entzündet sich Lithium bereits bei Raumtemperaturen (20°C) von selbst. Das Metall verbrennt an der Luft mit intensiv rotem Licht. Bei der Verbrennung entsteht ein dichter, weißer Qualm, der den Brandherd verdecken kann. Verbrennung findet statt in Verbindung mit Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid.

Bei hohen Temperaturen reagiert Lithium mit Beton, Sand und anderen Stoffen, sofern sie Feuchtigkeit enthalten. Beim Kontakt mit sauerstoff- oder halogenhaltigen Substanzen kann Lithium explosionsartig reagieren.

Lithium-Metall reagiert bei Kontakt mit Wasser sehr heftig. Es geht nicht unter, sondern schwimmt und tanzt auf der Wasseroberfläche umher. Dabei bildet sich leicht brennbares Wasserstoffgas (H₂) und stark ätzendes Lithiumhydroxid. Der Wasserstoff kann im Gemisch mit Luft bei Vorhandensein einer Zündquelle entzündet werden. In geschlossenen Räumen sind Explosionen möglich. Das Wasser löst Lithiumhydroxid und nimmt dessen ätzende Eigenschaften an. Es bilden sich ätzende Gemische mit Wasser, die auch bei Verdünnung noch wirksam sind.

Explosionsgrenzen der gasförmigen Bestandteile [58]

Wasserstoff H ₂	UEG 4,0 Vol-%	OEG 77,0 Vol-%
Methan CH ₄	UEG 4,4 Vol-%	OEG 17,0 Vol-%
Kohlenmonoxid CO	UEG 10,9 Vol-%	OEG 76,0 Vol-%

Der thermische Runaway beginnt bei Vorhandensein von genügend Sauerstoff. Bereits bei 21% Luftsauerstoff im Zelleninneren kann sich ein thermisches Durchgehen entwickeln.

Die Auswirkungen sind:

- Feuer oder Flammen bis 700°C
- Bersten mit herumfliegenden Teilen
- Explosion mit Druck- und Rauchentwicklung.

Dabei ist nicht auszuschließen, dass es sekundär zu Kettenreaktionen bei Schädigung von nur einer Zelle innerhalb des Batteriepacks kommen kann. Untersuchungen zeigen, dass die Übertragung des Runaway auf weitere Zellen durch Strahlung, Konvektion und Wärmeübertragung entlang der elektrischen Verbindungselemente ermöglicht wird [59]. Eine direkte Übertragung der Erkenntnisse auf die Batterieprüfung für Pedelecs war entgegen der ersten Annahmen nicht möglich. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen mit kompletten Batterien durchgeführt.

Eine 10 Ah Panasonic Li-Polymer Pedelecbatterie wurde durch einen Strom von 40 A (4C) und vorherigem Stilllegen der Sicherheitseinrichtungen in den Abusezustand gebracht. Der Test erfolgte in dem bis 25 bar Überdruck ausgelegten Sicherheitscontainer (60 l Innenvolumen). Der Messaufbau wurde mit 5 J-Temperatursensoren versehen (3 auf dem Batteriegehäuse und 2 an der Innenwandung des Sicherheitsgefäßes). Die Temperatur an den 5 Temperaturmessstellen, sowie Ladestrom und Zellspannung wurde während der Messung mit dem Yokogawa Messgerät kontinuierlich mitgeschrieben (s. Abbildung 22). Der Druck wurde visuell mit einem Manometer beobachtet und per mitlaufender Videokamera aufgezeichnet.



Abbildung 22: Messaufbau vor Beginn des Abusetests

Nach Einschalten des Ladestromes kam es nach 100...400 s zu einer moderaten Zunahme der Temperatur und der Zellspannung. Danach fiel der Ladestrom wieder ab, weil im Ladegerät noch eine Spannungsbegrenzung aktiv war, nach Deaktivierung dieser Begrenzung kam es zu einer erneuten Zunahme des Ladestromes auf den vorher eingestellten Wert von 40 A und infolge dessen zu einer starken Zunahme der Zellspannung und der Temperaturen auf der Gehäuseoberseite. Nach einem ersten Bersten einer oder mehrerer Zellen wurde ein Thermal-Runaway beobachtet. Beim ersten Bersten der Zellen konnte keine Druckzunahme registriert werden, jedoch eine Temperaturzunahme bis maximal 265°C an der rechten Seite des Akkus und von 80°C an der Innenseite des Behälters auf der Höhe des Akkus. Die Stromversorgung wurde durch das Bersten des Akkus unterbrochen, im Weiteren Verlauf kam es durch die Wärmeentwicklung des Akkus und das damit verbundene Aufheizen der nebenliegenden Zellen zu einem Thermal-Runaway. Der Behälterdruck stieg auf ein Maximum von 6,5 bar und die Temperatur auf ein Maximum von 311°C an der obengenannten Messstelle auf dem Akku. Die Temperatur an der Innenseite des Behälters auf Akkuhöhe betrug maximal 95°C (vgl. Abbildung 23). Die anderen Temperaturen an den Messstellen blieben deutlich unter den beiden angeführten Werten.

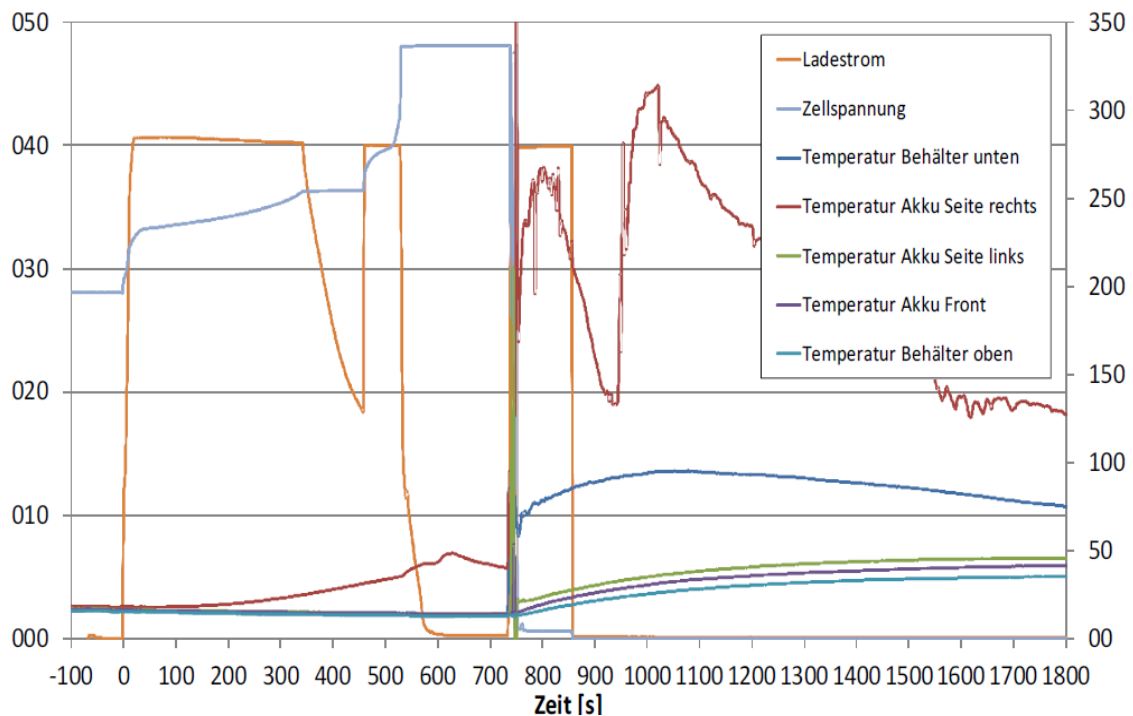


Abbildung 23: Strom-, Spannungs- und Temperaturverlauf

Die Kabeldurchführung hielt den inneren Druck von 6,5 bar nicht stand, dadurch kam es zu einem Abblasen des Gasgemisches. Der abgebrannte Rest des zerstörten Akkupacks ist in Abbildung 24 dargestellt.

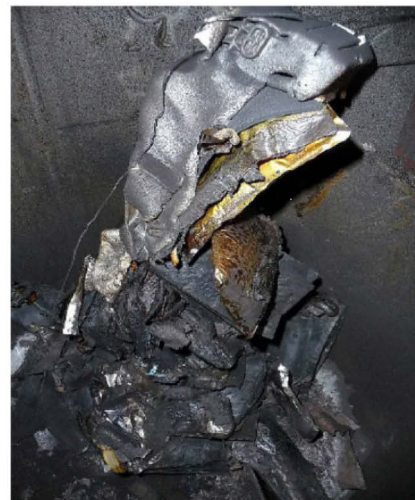
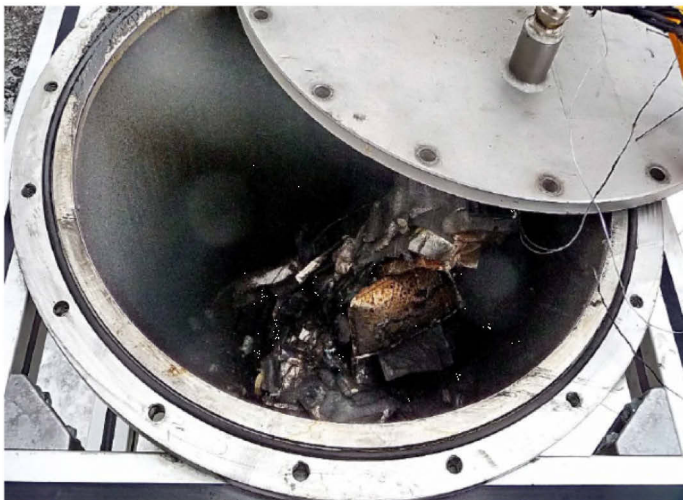


Abbildung 24: Pedelec-Akku im Sicherheitscontainer nach dem Abusetest

Zur Brandbekämpfung kann ein Metallbrandfeuerlöscher eingesetzt werden. Der P12M ist geeignet für die Brandklasse D und kann ebenfalls für elektrische Brände bis 1000 V unter Berücksichtigung von einem Mindestabstand von einem Meter eingesetzt werden. Das verwendete Treibmittel ist CO₂. Als Löschmittel fungiert Pulver SP 108/07. Feuerlöscher dieses Typs müssen amtlich geprüft werden nach Norm DIN EN 3-7.

12 Ermittlung der Anforderungen an die Prüftechnik

12.1 Allgemeine Materialanforderungen

Bei der Prüfung der Pedelec Akkus entstehen Gefahren für die Prüftechnik, das Prüfpersonal und das Prüfzentrum. Die Risiken gehen dabei vom Prüfling und von der Prüftechnik aus. Für die elektrischen, mechanischen und klimatischen Prüfungen ist eine sichere Prüfumgebung notwendig. Folgende Schadensszenarien und Umweltbedingungen müssen nach dem derzeitigen Kenntnisstand mit Prüfungen für Zellen (Z) und Batterien (B) abgebildet werden:

Tabelle 3: normative und fakultative Prüfungen

Nr.	Prüf Kurzbezeichnung	Norm	SLG	Risiko	Art der Einwirkung
1	Höhe / Unterdruck	Z, B	Z, B	Mittel	Umweltbedingungen
2	Thermische Fehlbehandlung	Z, B	Z, B	Mittel	
3	Zyklischer Temperaturwechsel	Z, B	Z, B	Mittel	
4	Vibration	Z, B	Z, B	Mittel	Mechanische Einwirkung
5	Aufprall	Z	Z, B	Mittel	
6	Freier Fall	Z, B	Z, B	Mittel	
7	Quetschen	Z	Z, B	Hoch	
8	Shock / Stoß / Schlag	Z, B	Z, B	Hoch	Elektrische Einwirkung
9	Erzwungene Entladung	Z	Z, B	Hoch	
10	Äusserer Kurzschluss	Z, B	Z, B	Hoch	
11	Überladung	Z, B	Z, B	Hoch	
12	Dauerladen	Z	Z, B	Mittel	
13	Tiefentladung	Z	Z, B	Mittel	

Bei den Prüfungen mit hohem Risiko ist mit Brand, Explosion sowie Stoff- und Rauchaustritt zu rechnen. Um eine sichere Prüfumgebung zu schaffen, wurde das Konzept der Kleinprüfzelle entwickelt. In einem geschlossenen bzw. schnell verschließbaren Behälter sollen die Prüfungen der wiederaufladbaren Batterien stattfinden. Hohe Anforderungen an die Prüfzelle bestehen hinsichtlich Temperatur-, Druck- und Chemikalienbeständigkeit.

Bei der Auslegung von hitzebeanspruchten Behälterbauteilen ist neben der Hochtemperaturkorrosion oft auch die mechanische Festigkeit bei Betriebstemperatur zu beachten. Die für Raumtemperatur geltenden Kennwerte für Streckgrenze und Zug-

festigkeit sind dann ungültig. Das Kriechverhalten des Werkstoffs bei Einsatztemperatur ist das Entscheidungskriterium. Wichtig ist die Beachtung der erheblichen Dimensionsänderungen infolge thermischer Ausdehnung. Die Entwicklung eines Druckbehälters muss mit duktilen Werkstoffen erfolgen. Um die Korrosions- und Säurebeständigkeit zu gewährleisten, ist ein austenitisch nicht rostender Edelstahl zu verwenden. Die folgenden Legierungselemente sorgen für einen Schutz der Behälter bei Hitze vor chemischen Reaktionen.

Silizium führt bei Gehalten über 4% zur Ausbildung einer dichten und fest haftenden Oxidschicht, die den darunter liegenden Werkstoff auch bei Temperaturen oberhalb von 500°C schützt. Noch höhere Anteile bewirken darüber hinaus auch eine gute Beständigkeit gegen Säuren. Als Legierungselement erhöht er ab Gehalten von 12% die Korrosionsbeständigkeit durch Bildung einer dünnen Oxidschicht, die als Barriere gegen weitere Oxidation wirkt.

Nickel ist ausserordentlich korrosionsbeständig. Nickellegierungen zeichnen sich durch hervorragende Warmfestigkeit aus. Als Legierungsbestandteil stabilisiert Nickel den Austenit.

Molybdän als Legierungselement lässt im Bereich der Korngrenzen feinverteilte und kompakte Molybdäncarbide entstehen. Diese Carbide erhöhen die Warmfestigkeit und die Zeitstandeigenschaften. Bei nichtrostenden Stählen bewirkt Molybdän eine Erweiterung des Passivitätsbereiches.

Aluminiumknetwerkstoffe für Druckbehälter müssen eine Bruchdehnung von über 14% und eine Kerbschlagarbeit von mindesten 30 J aufweisen. Aluminiumwerkstoffe sind für Leichtbauvarianten zu verwenden.

12.2 Anforderungen an die Behälterfestigkeit

Für die Auslegung des Prüfcontainers wurde ein Berechnungsschema erstellt. Die Berechnung stützt sich auf AD-2000 Regelwerk, DIN EN 13445 und Druckgeräterichtlinie. Es wurden zylindrische Gehäuse, flache Böden und gewölbte Deckel nach verschiedenen Methoden berechnet und verglichen.

Die erforderliche Wandstärke des zylindrischen Behälterteils für einen Innendruck von 6 bar beträgt 2,37 mm.

Gleichzeitig wird der Behälter bei der Höhensimulationsprüfung einem Unterdruck ausgesetzt. Für diesen Lastfall ist der Nachweis der elastischen und plastischen Einbeulung zu führen.

Der zylindrische Teil des Behälters ist bei Innenunterdruck und einer Wandstärke von 3 mm elastisch und plastisch beulsicher.

Der Korbbogenboden muss bei einem Innendruck von 6 bar eine Wandstärke von 5 mm aufweisen. Alle Berechnungen gehen von statischen Drücken aus. Bei einer Explosion ist mit einem schnellen Druckanstieg zu rechnen. Die im Vorfeld gemessenen physikalischen Kennwerte zeigen, dass auch deutlich höhere Drücke entstehen können. Der Behälter sollte deshalb über eine offene Verbindung zur Atmosphäre verfügen. Als Druckbehälter fungiert er ausschließlich für die Unterdruckversuche zur Höhensimulation.

12.3 Anforderungen an die Koppelstellen

Der Einsatz für die Mehrzahl der angestrebten Prüfungen setzt eine hohe Flexibilität der Koppelstellen und Anschlussmöglichkeiten voraus. Zur Prüfung, Auswertung, Sicherheit und Absaugung sind folgende Anschlussstellen notwendig:

- Stromdurchführung,
- ISO Klemmflansch (K) 160 Schauglas,
- Kleinflansch (KF) Vakuumpumpe,
- KF Messflansch (Temperatur-, Druck-, Spannungsmessung),
- KF Kameraflansch,
- KF Absaugung,
- KF Inertgasanschluss,
- KF Quetschzylinderdurchlass,
- Spezialflansch zur Beschickung,
- KF Blindflansch als Reserve.

Die Anschlüsse werden nicht für jede Prüfung benötigt. Unbenutzte Flansche sind durch Schnellverschraubungen mit Blindflanschen verschließbar. Nicht jedes Prüfverfahren lässt den Einsatz einer Kleinprüfzelle zu. Das Konzept der Kleinprüfzelle ist in der Abbildung 25 dargestellt.

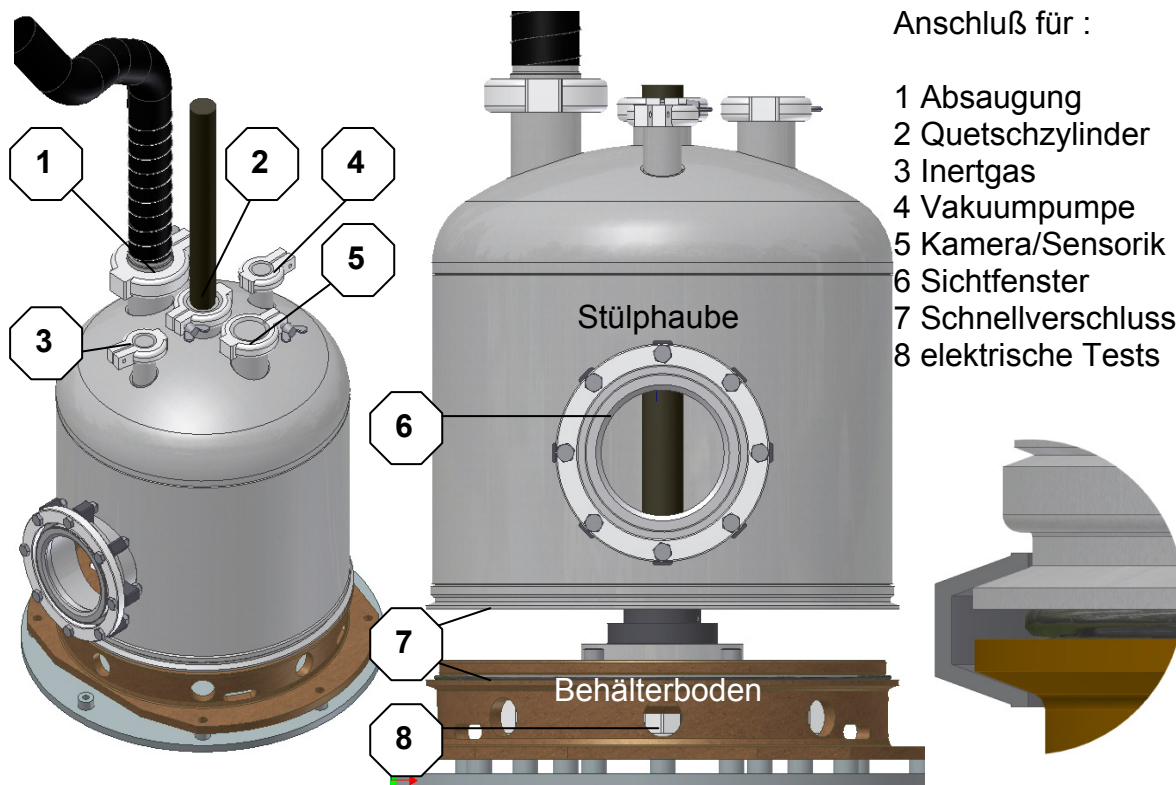


Abbildung 25: Anschlussmöglichkeiten des zweiteiligen Prüfcontainers

Der Prüfcontainer besteht aus einem Behälterboden und einer Stülphaube. Mittels Spannband und Bügelschnellverschluß können die zwei Teile zur Entnahme oder Beschickung entriegelt und wiederverschlossen werden. Ein Zentrierbund und das 2mm dicke, v-förmige Spannband sorgen für einen exakten und dichtenden Sitz der zwei Behälterteile. Die Anforderungen an die Koppelstellen für die einzelnen Prüfungen im Prüfcontainer werden im Folgenden beschrieben.

Unterdruckprüfung

Die Unterdruckprüfung erfolgt in einem abgedichteten Gefäß. Der Behälter und alle Flanschanschlüsse müssen vakuumdicht sein. Die Berstscheibe im Absauganschluss muss für diese Belastung ausgelegt sein, ggf. ist die Berstscheibe durch ein Schiebeventil zu ersetzen. Zum Aufbau des Vakuums ist der Behälter mit einem Kleinflansch für die Vakuumpumpe versehen.

Quetschen

Für die zerstörende Prüfung durch Quetschen ist ein zentraler Flansch vorgesehen. Eine Wechselbuchse lässt eine abgedichtete translatorische Bewegung eines Druckstempels zu. Die Kontaktflächen des Quetschstempels und der Akkuaufnahme

müssen aus nichtleitendem Material sein, um Kurzschlüsse zu verhindern.

Elektrische Prüfungen

Für die elektrischen Prüfungen sind temperaturbeständige und vakuumdichte Kabeldurchführungen vorgesehen. Stecker sind aufgrund des geringen zulässigen Widerstands von maximal 100 mΩ ungeeignet.

Vibration / Stoßbelastung

Die enormen Beschleunigungen, die in den Stoß und Vibrationstests gefordert werden, sind nur mit einem Gesamtgewicht auf der Shakerarmatur von 10 kg zu erreichen. Deshalb ist der Behälterboden als Aufspannvorrichtung für den Akku in Leichtbauweise auszuführen. Mit einer Aluminiumkonstruktion sind Akkugewichte bis 4,5 kg prüfbar. Aus Sicherheitsgründen ist der Behälterboden mit einem Spezialflansch versehen, auf den im Notfall die automatische Absenkung einer am Flansch dichtenden Schutzhaube erfolgt.

Thermische Tests

Die thermische Fehlbehandlung und die zyklischen Temperaturwechsel erfolgen mit offenem Behälter. In einem abgedichteten Klimaschrank müssen Behälterboden und Dichtung Temperaturen zwischen –20 und 130°C ertragen.

Aufprall und Freier Fall können nicht in der Kleinprüfzelle abgebildet werden. Diese Prüfung erfolgt in einem separaten Raum mit einem Prüfrohr, in dem die Prüfungen stattfinden. Das Rohr schützt den Prüflingenieur vor den Restrisiken.

13 Auswertung und Schlussfolgerungen für Phase 2

Als Projektergebnis steht eine umfangreiche Analyse und Dokumentation der, im Stand der Lithium-Ionen-Technik, eingesetzten Materialien zur Verfügung. Die Hauptbestandteile der Lithium-Ionen-Speicher enthalten in erheblichem Umfang brennbare und toxische Substanzen. Die Materialien der Elektroden, Elektrolytlösungen und Separatoren wurden bezüglich ihres Gefährdungspotenzials im Schadensfall klassifiziert.

Der rasanten Weiterentwicklung im Bereich der Lithium-Ionen-Systeme und den Fortschritten bei elektrochemisch relevanten Stoffen sowie den unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten von Zellen zu Batteriepacks muss durch weiterführende Untersuchungen und Prüfungen Rechnung getragen werden.

Eine Reihe von Experimenten und labortechnische Tests bestätigten die theoretischen Betrachtungen und lieferten fehlende Informationen und Parameter zur Konzeption und Berechnung der Sicherheitsprüfzelle. Die Sicherheitsprüfzelle ist für die Mehrzahl der normativ geforderten elektrischen und mechanischen Sicherheitsprüfungen geeignet. Nach bautechnischer Fertigstellung der Prüfzelle müssen Funktions- und Sicherheitstests die Eignung der Prüfzelle bestätigen, bevor umfangreiche messtechnische Untersuchungen an Lithium-Ionen-Akkumulatoren stattfinden.

Umwelttechnische Prüfungen und Gebrauchstauglichkeitstest sind eingeschränkt durchführbar. Freier Fall, Quetschen und Aufprallprüfung bedürfen einer prüftechnischen Neuentwicklung, die im Folgeprojekt in einen sicheren Prüfstand überführt werden.

Die auslegungstechnischen Grundlagen der Abgasreinigungsanlage wurden geschaffen und lassen die Detailplanung zur Umsetzung im Folgeprojekt zu. Die angestrebte Standzeit, der Abscheidegrad und die Reinheitsklasse der Vor- und Aktivkohlefilter sind versuchstechnisch zu überprüfen.

Zukünftig sind Lösungsmöglichkeiten zur Lagerung, zum Transport und zur Entsorgung der geprüften Lithium-Ionen-Speicher aufzuzeigen und in die Planung der Prüfstandkonzepte einzubinden.

Literaturverzeichnis

1. BRANDT, K., *Historical development of secondary lithium batteries*. Solid State Ionics, 1994. 69(3-4): S. 173-183.
2. BROUSSELY, M., *Recent developments on lithium ion batteries at SAFT*. Journal of Power Sources, 1999. 81-82: S. 140-143.
3. BROUSSELY, M. and G. ARCHDALE, *Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5-10 years*. Journal of Power Sources, 2004. 136(2): S. 386-394.
4. SCROSATI, B. and J. GARCHE, *Lithium batteries: Status, prospects and future*. Journal of Power Sources, 2010. 195(9): S. 2419-2430.
5. VAN SCHALKWIJK, W. and B. SCROSATI, *Advances in Lithium-Ion Batteries*. 2002: Kluwer Academic Publishers.
6. PASQUIER, A.D., et al., *A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications*. Journal of Power Sources, 2003. 115(1): S. 171-178.
7. VAN VLIET, O.P.R., et al., *Techno-economic comparison of series hybrid, plug-in hybrid, fuel cell and regular cars*. Journal of Power Sources, 2010. In Press, Corrected Proof.
8. MEGAHED, S. and W. EBNER, *Lithium-ion battery for electronic applications*. Journal of Power Sources, 1995. 54(1): S. 155-162.
9. MALEKI, H. and A.K. SHAMSURI, *Thermal analysis and modeling of a notebook computer battery*. Journal of Power Sources, 2003. 115(1): S. 131-136.
10. FU LIANG, R., et al., *Fabrication and electrochemical properties of lithium-ion batteries for power tools*. Journal of Power Sources, 2008. 184(2): S. 598-603.
11. REDAKTION, *Die grosse Freiheit*. Selbst ist der Mann, 2010. 05(05): S. 68-71.
12. WEINERT, J.X., A.F. BURKE, and X. WEI, *Lead-acid and lithium-ion batteries for the Chinese electric bike market and implications on future technology advancement*. Journal of Power Sources, 2007. 172(2): S. 938-945.
13. AL-HALLAJ, S. and J.R. SELMAN, *Thermal modeling of secondary lithium batteries for electric vehicle/hybrid electric vehicle applications*. Journal of Power Sources, 2002. 110(2): S. 341-348.
14. HYUNG, Y.-E., et al., *Fabrication and evaluation of 100 Ah cylindrical lithium ion battery for electric vehicle applications*. Journal of Power Sources, 1999. 81-82: S. 842-846.
15. KENNEDY, B., D. PATTERSON, and S. CAMILLERI, *Use of lithium-ion batteries in electric vehicles*. Journal of Power Sources, 2000. 90(2): S. 156-162.
16. TOLLEFSON, J., *Car industry: Charging up the future*. Nature, 2008. 456: S. 436-440.
17. STASSEN, I. and G. HAMBITZER, *Metallic lithium batteries for high power applications*. Journal of Power Sources, 2002. 105(2): S. 145-150.
18. TERADA, N., et al., *Development of lithium batteries for energy storage and EV applications*. Journal of Power Sources, 2001. 100(1-2): S. 80-92.
19. BALAKRISHNAN, P.G., R. RAMESH, and T.P. KUMAR, *Safety mechanisms in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2006. 155(2): S. 401-414.

20. FOUCHARD, D. and L. LECHNER, *Analysis of safety and reliability in secondary lithium batteries*. *Electrochimica Acta*, 1993. 38(9): S. 1193-1198.
21. ROTH, E.P. and D.H. DOUGHTY, *Thermal abuse performance of high-power 18650 Li-ion cells*. *Journal of Power Sources*, 2004. 128(2): S. 308-318.
22. SHIN-ICHI, T. and Y. JUN-ICHI, *A consideration of lithium cell safety*. *Journal of Power Sources*, 1999. 81-82: S. 882-886.
23. SHIN-ICHI, T., et al., *Lithium ion cell safety*. *Journal of Power Sources*, 2000. 90(2): S. 188-195.
24. TOBISHIMA, S., Y. SAKURAI, and J. YAMAKI, *Safety characteristics of rechargeable lithium metal cells*. *Journal of Power Sources*, 1997. 68(2): S. 455-458.
25. WANG, Q., P. PING, and J. SUN, *Catastrophe analysis of cylindrical lithium ion battery*. *Nonlinear Dynamics*, 2010.
26. FARRINGTON, M.D., *Proposed amendments to UN ST/SG/AC.10/11: transport of dangerous goods--lithium batteries*. *Journal of Power Sources*, 1999. 80(1-2): S. 278-285.
27. BUNDESREGIERUNG, *Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren*, <http://www.gesetze-im-internet.de/battg/index.html> abgerufen am 26.05.2010
28. WACHTLER, M.: *Materialien für Lithium-Ionen-Batterien*, Fachveranstaltung: Wiederaufladbare Lithium-Batterien, Haus der Technik, Oktober 2009
29. OZAWA, K., *Lithium ion rechargeable batteries*. 2009: WILEY-VCH.
30. STRIEBEL, K., et al., *The development of low cost LiFePO₄-based high power lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2005. 146(1-2): S. 33-38.
31. ZHANG, S.S., *A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2007. 164(1): S. 351-364.
32. GRAY, F.M., *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. 1991: VCH Wiley.
33. ZHANG, S.S., *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2006. 162(2): S. 1379-1394.
34. ARMAND, M., et al., *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future*. *Nat Mater*, 2009. 8(8): S. 621-629.
35. MATSUMOTO, H., et al., *Fast cycling of Li/LiCoO₂ cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]*. *Journal of Power Sources*, 2006. 160(2): S. 1308-1313.
36. GUERFI, A., et al., *Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance*. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(3): S. 845-852.
37. LEWANDOWSKI, A. and A. SWIDERSKA-MOCEK, *Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries--An overview of electrochemical studies*. *Journal of Power Sources*, 2009. 194(2): S. 601-609.
38. BALAYA, P., et al., *Nano-ionics in the context of lithium batteries*. *Journal of Power Sources*, 2006. 159(1): S. 171-178.
39. MUKAIBO, H. and T. MOMMA. *Nanotechnologies for Li Batteries*. in *Electrochemical Nanotechnologies*: Springer New York.

40. PANERO, S., et al., *Nanotechnology for the progress of lithium batteries*. Journal of Power Sources, 2004. 129(1): S. 90-95.
41. SANYO: *Lithium ion*, Technical Handbook, o. O., o. J.
42. BATTERYUNIVERSITY: *Grundlagenschulung Akkutechnologien*, Tagungsband, Aschaffenburg, 2009
43. BATTERYUNIVERSITY: *Die Folienzelle*, Beitrag in [42], S. 26-27
44. STIFTUNG GEMEINSAMES RÜCKNAHMESYSTEM BATTERIEN: *Die Welt der Batterien - Funktion, System, Entsorgung*; http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/welt_bat.pdf, Hamburg, o. J.
45. BUNDESREGIERUNG, *Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren*, <http://www.gesetze-im-internet.de/battg/index.html> abgerufen am 26.05.2010
46. BMZ, *WICHTIGE ÄNDERUNGEN DER VERSANDBESTIMMUNGEN FÜR LITHIUM BATTERIEN*, http://www.bmz-gmbh.de/html/downloads/Batterie-Versand2009_02.pdf abgerufen am 26.05.2010
47. FARRINGTON, M.D., *Proposed amendments to UN ST/SG/AC.10/11: transport of dangerous goods--lithium batteries*. Journal of Power Sources, 1999. 80(1-2): S. 278-285.
48. BUNDESREGIERUNG, *Etablierung der Nationalen Plattform Elektromobilität am 3. Mai 2010 Gemeinsame Erklärung von Bundesregierung und deutscher Industrie*, http://www.bmu.de/files/download/application/pdf/gemeinsame_erklaerung_elektromobilitaet_bf.pdf abgerufen am 26.05.2010
49. BUNDESREGIERUNG, *Nationaler Entwicklungsplan Elektromobilität der Bundesregierung*, http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/nep_09_bmu_bf.pdf abgerufen am 26.05.2010
50. REDAKTION, *Wir werden Industriegeschichte schreiben*. Freie Presse Chemnitz, 2010. 3. Mai: S. 5.
51. www.vdtuev.de/presse/tuevnachrichten/tuv-sud-erster-crash-test-von-lithium-ionen-batterien
52. DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen Gasen - Bestimmung der Bestandteile - Gaschromatographisches Verfahren*, DIN 51872-4, Beuth Verlag, Berlin, Juni 1990
53. BGIA: GESTIS-STOFFDATENBANK, *Kohlenmonoxid*, <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-h.htm>, (09.08.2010)
54. GÖRNER, K. UND HÜBNER, K.: *Gasreinigung und Luftreinhaltung*, Springer Verlag, 2002
55. TATSUYA, Y.: *Modeling thermal runaway for safer lithium ion batteries*
56. TOMOHIRO, K.: *Thermal Analysis for Nail Penetration Test of Lithium-Ion Batteries*
57. Hommel, G.: *Handbuch der gefährlichen Güter; Band1 Merkblatt Nr. 279*, Springer Verlag, 2005
58. Nabert / Schön / Redeker.: *Sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Gase und Dämpfe; 3., erweiterte und vollständig überarbeitete Auflage*; Deutscher Eichverlag 2004
59. AHMAD PESARAN.: *Analysis of Heat Dissipation in Li-Ion Cells & Modules for Modeling of Thermal Runaway*, 2007