

# Sicheres Verpackungskonzept für die Lagerung und den Transport von Lithiumionenbatterien

Sven Partzsch und Alexander Lehmann, Königs Wusterhausen, Alexander Saupe und Kathrin Hebbeler, Magdeburg

Kritisch defekte Lithiumionenbatterien haben, besonders während des Transports, ein hohes Gefahrenpotenzial. Um dieser Gefahr zu begegnen, hat die Genius Entwicklungs GmbH das LIONGUARD Verpackungskonzept entwickelt. Dessen Leistungsfähigkeit wird nachfolgend anhand eines durchgehenden Moduls und eines ganzen Batteriesystems aus dem Automobilbereich dargestellt.



Egal ob Medizintechnik, Mobilität, Heimbefordern oder Hobby: Die weit verbreiteten Speichersysteme auf Blei-, Nickel- und Natriumbasis werden in zunehmendem Maße von Lithiumionenbatterien abgelöst werden. Es sind beeindruckende Zahlen, die der Zweiradindustrieverband (ZIV) in den letzten Jahren vermelden konnte. Nach Angaben des ZIV stieg der Absatz von E-Bikes im Jahr 2013 in Deutschland um rund 8 % auf 410 000 verkaufte Exemplare [1]. Nach letzten Mitteilungen des Statistischen Bundesamtes ist auch der Export im 1. Halbjahr 2014 auf 62 000 Elektrofahrern gestiegen [2]. Ziel der Bundesregierung und führender deutscher Konzerne ist es, bis 2020 1 Mio. Elektrofahrzeuge auf den Straßen zu haben [3]. Daher ist mit einer steigenden Anzahl und steigender Leistungsfähigkeit von Lithiumionenbatterien zu rechnen.

Die Geschichte der Lithiumionenbatterien begann vor ca. 50 Jahren. Den Anfang machte 1962 eine Lithiumbatterie, die man, nach einmaliger Entladung, nicht mehr aufladen konnte (Primärbatterie). Es dauerte noch über zwei Jahrzehnte bis Mitte der 1980er-Jahre die erste wiederaufladbare Batterie (Sekundärbatterie) hergestellt wurde. Die bei diesem damaligen Batterietyp verwen-

dete Bauart bestand aus Lithium (negative Elektrode) und Molybdänsulfid (positive Elektrode). Leider neigte dieses Speichersystem jedoch zu Sicherheitsproblemen (Kap. 1 [4]).

### Lithiumionenbatterie als Gefahrgut

Die Entwicklungsdynamik der Lithiumionenbatterien hat deren Komplexität erhöht und die Anzahl verschiedener Bauarten sowie chemischer Spezifikationen gesteigert. Eines ist jedoch seit 1962 geblieben: Das Gefahrenpotenzial bei der Herstellung, Lagerung und dem Transport von Lithiumionenbatterien. Gefahren resultieren hierbei besonders aus fehlerhafter Handhabung, unsachgemäßem Umgang oder Fehlern bei der Produktion. Beispiele hierfür sind: mechanische Beschädigungen (innerer Kurzschluss), thermische Belastung (innerer Kurzschluss), aus beschädigten Zellen austretende gefährliche Substanzen, Überladung (starke Temperaturerhöhung infolge exothermer Vorgänge) oder Tiefentladung (es können Kupferbrücken entstehen – die Batterie wird instabil) [4].

Deshalb müssen Lithiumionenbatterien verschiedene Tests bestehen, bevor sie zugelassen werden [5]. Insbesondere geht es dabei um die mechanische Stabilität und die Temperaturstabilität bis

75 °C. Die hohe Gefahr von Lithiumionenbatterien im Gegensatz zu z. B. Bleiakkumulatoren begründet sich hauptsächlich durch die chemische Zusammensetzung der Elektroden und des Elektrolyts. Der Elektrolyt ist meist  $\text{LiPF}_6$  in den organischen Lösungsmitteln Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) und Diethylencarbonat (DEC) (Kap. 6 [4]). Zum einen kann bei den chemischen Reaktionen des Elektrolyts die stark ätzende Fluorwasserstoffsäure (HF) und zum anderen vielfältige hochentzündliche und teilweise giftige organische Verbindungen wie Alkane und Aldehyde entstehen. Die Graphitanode, in die die Lithiumionen eingelagert werden, ist gut brennbar. Die Kathode, die oft aus  $\text{LiCoO}_2$  besteht, zersetzt sich exotherm ab 250 °C unter Freisetzung von  $\text{O}_2$  (Kap. 23 [4]). Somit ist schon eine Sauerstoffquelle nahe der Brandlast gegeben. Um einen Kurzschluss zu verhindern, befindet sich ein Separator zwischen den Elektroden. Dieser besteht in den meisten Fällen aus Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) (Kap. 7 [4]). Diese schmelzen bei 160 bzw. 130 °C und schrumpfen bei 120 °C in 10min um ca. 5 bzw. 10 %, sodass keine gute Temperaturbeständigkeit oberhalb von 100 °C mehr zu erwarten ist. Die exothermen chemischen Reaktio-

nen der Lithiumionenzellen können zu einem sich selbstbeschleunigenden Vorgang führen, den man thermisches Durchgehen (engl. thermal runaway) nennt [4]. Die Zelltemperaturen betragen dabei ca. 580 °C und können auf die gesamte Batterie übergreifen [4].

## Verpackungsmethode

Die Logistik und insbesondere der Gefahrguttransport kennen einige Verpackungsmethoden für kritische Lithiumionenbatterien. Die stark steigenden Volumina und Verbreitung von Lithiumionenbatterien in allen Industriebereichen führen zur Problematik, dass die Verpackung der Batterien mit herkömmlichen Methoden nur noch unter Einsatz erheblichen Aufwands möglich sein wird. Demnach war es das Ziel, eine praktikable Standardverpackungsmethode konform den Vorschriften nach ADR bzw. RID [6; 7] zu schaffen. Lithiumionenbatterien gehören zur Gefahrstoffklasse 9 (verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände). Gemäß den gültigen Transportvorschriften (UN 3480 und 3481) und behördlichen Vorgaben der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) für kritisch defekte Lithiumionenbatterien ist eine Temperaturüberschreitung von 100 °C der Außenwand des Transportbehälters nicht zulässig.

Wichtigste Komponenten der LIONGUARD-Verpackungsmethode sind ein zugelassener Transportbehälter, speziell positionierte Druckventile, ein inerter Füllstoff und die allseits vorhandene Überdeckung mit PyroBubbles um die defekte oder beschädigte Lithiumbatterie.

## PyroBubbles

Für den Schutz bei einem thermischen Durchgehen ist der zentrale Bestandteil der inerte Füllstoff PyroBubbles. Das Produkt ist sehr leicht (Schüttdichte ca. 235 kg/m<sup>3</sup>), hat eine poröse Oberfläche und eine durchschnittliche Korngröße von 0,5 bis 5 mm. PyroBubbles bestehen hauptsächlich aus SiO<sub>2</sub>, sind gewässerneutral, lebensmittelecht und wiederverwendbar. PyroBubbles sind zudem ein von der MPA Dresden nach DIN EN 3-7 untersuchtes Brandschutzmittel für feste und flüssige brennbare Stoffe (Brandklassen A, B, D und F). Besonders gut geeignet sind sie für das Löschen von Metallbränden [8] oder bei der präventiven Verfüllung von Kabelschächten [9].

Technische Daten der LIONGUARD-Transportbehälter.

	S-Box X1	M-Box X2
Außenmaß in mm	800 x 600 x 735	1 200 x 800 x 1 250
Innenmaß in mm	676 x 476 x 580	1 076 x 676 x 1 080
Volumen in l	186	785
Leermasse in kg	50	105

Da PyroBubbles chemisch inert und elektrisch isolierend sind, dämmen sie das Gefahrenpotenzial von Lithiumionenbatterien gut ein. Weiterhin sind sie ein guter Isolationsstoff mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,075 W/(m·K) (bei 20 °C). Zum Vergleich: Polystyrol 0,030 bis 0,040 W/(m·K), Eisen 80 W/(m·K) [10]. Bei Temperaturen von mehr als 1 050 °C schmelzen die PyroBubbles und bilden eine schützende Glasschicht, was entscheidend beim Löschen von Metallbränden ist. Die Porosität ermöglicht ein hohes Elektrolytsorptionsvermögen von 2,5 l/kg und die dichte „Packung“ rund um die Batterie hemmt den Stofftransport und ermöglicht die Kondensation von Dämpfen. Entscheidendes Kriterium für die Schutzwirkung ist die allseits vorhandene Überdeckung mit PyroBubbles um das defekte oder beschädigte Modul.

## LIONGUARD-Transportbehälter

Für die Versuche wurden LIONGUARD-Transportboxen aus Stahl mit den Bezeichnungen S-Box X1 und M-Box X2 benutzt (Tabelle 1). Die Grundflächen der Boxen beruhen auf dem Europalettenmaß von 1,20 m x 0,80 m und sind allseitig mit Flurförderzeugen unterfahrbar, um die Logistik zu vereinfachen. Die Boxen sind in der Verpackungsgruppe I (Gefahrgutrecht) zugelassen.

Die Verschlüsse sind immer geschlossen zu halten. Die speziell positionierten Druckventile sorgen im Falle einer kritischen Reaktion und ansteigenden

Drucks im Behälterinnern für die notwendige Druckentlastung.

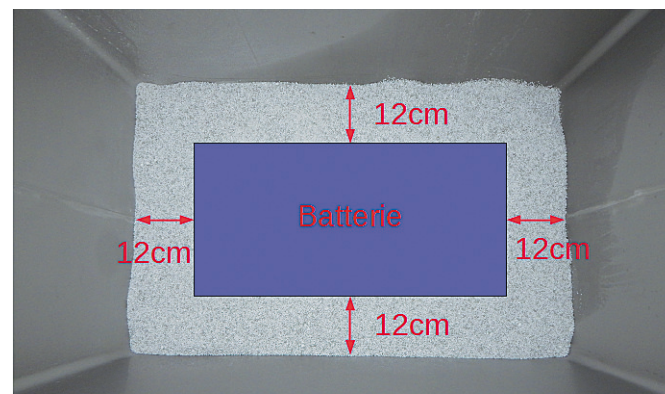
Die Zellen, Batterien oder Module werden so in den LIONGUARD-Transportboxen positioniert, dass sie vollständig bedeckt sind. Der Mindestabstand soll dabei zu den Seiten 12 und 20 cm zu Boden sowie Deckel betragen (Bild 1).

Das Besondere am PyroBubbles-LIONGUARD-Verpackungssystem ist, dass Batterien schnell und sicher verpackt werden können. Es sind weder separate Innenverpackungen noch zusätzliche Maßnahmen zur Lagesicherung notwendig. Die Verpackung kann so lange verwendet werden, bis ein kritisches Ereignis stattgefunden hat. Bis zu diesem Punkt ist das System beliebig oft wiederverwendbar und praktisch wartungsfrei. Nach einem kritischen Ereignis ist eine Wiederaufarbeitung der Box problemlos möglich.

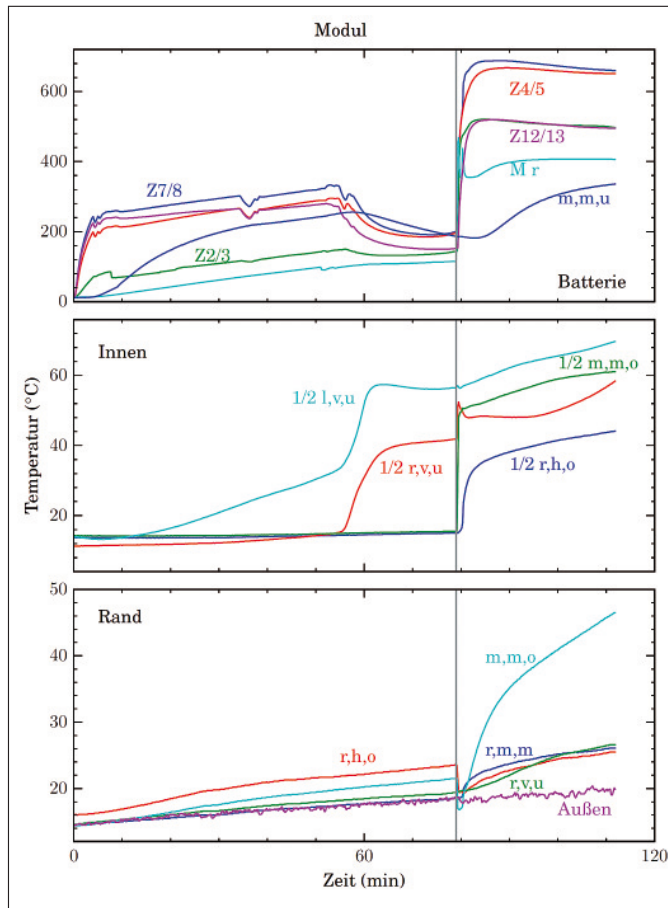
Die PyroBubbles-LIONGUARD-Verpackungsmethode bietet eine regelkonforme Verpackung für den Transport von kritischen Lithiumionenbatterien bzw. -modulen, das von der BAM anerkannt wurde.

## Feldversuche

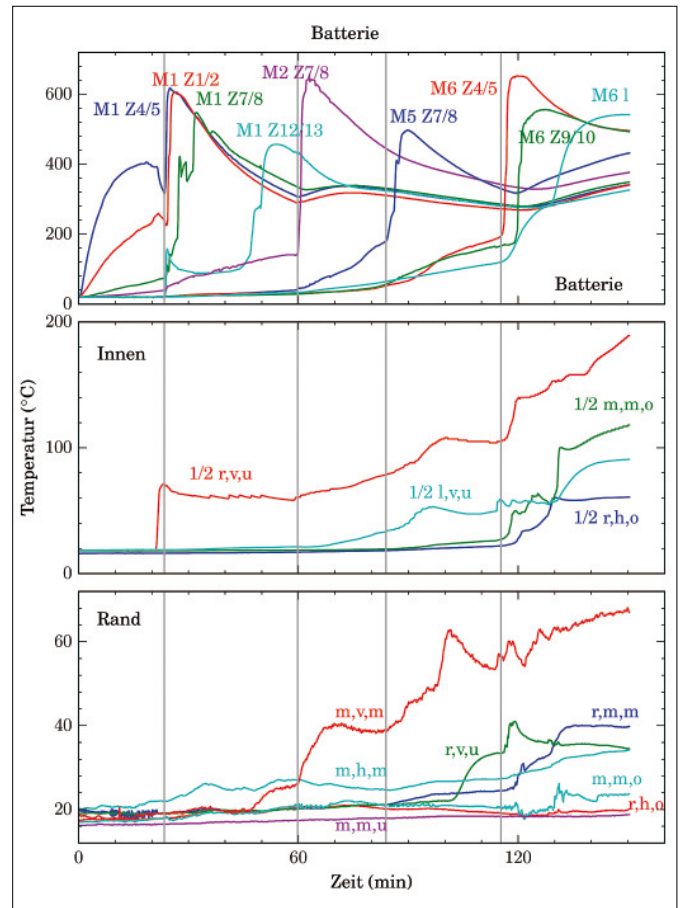
In zahlreichen Versuchen, u. a. an der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, wurden verschiedene Lithiumionenbatterien, Pouchzellen, E-Bikebatterien sowie einzelne Module und ganze Batteriesysteme bis 150 kg aus dem Automobilbereich umfangreichen Tests unterzogen. Im Folgenden werden zwei dieser Tests mit



**Bild 1** Batteriesystem in M-Box X2 mit entsprechenden seitlichen Abständen.



**Bild 2** Versuch mit Modul. Temperaturen an der Batterieunterseite (oben), im Behälter (Mitte) und nahe der Behälterinnenwand (unten). Kürzel: Modul (M), Zelle (Z), rechts (r), links (l), vorn (v), hinten (h), unten (u), oben (o), Mitte (m). 1/2 bezeichnet die halbe Strecke von der Batterie zur Außenwand



**Bild 3** Versuch mit Batterie. Temperaturen an der Batterieunterseite (oben), im Behälter (Mitte) und nahe der Behälterinnenwand (unten). Kürzel: Modul (M), Zelle (Z), rechts (r), links (l), vorn (v), hinten (h), unten (u), oben (o), mitte (m). 1/2 bezeichnet die halbe Strecke von der Batterie zur Außenwand

einem Modul und einem Batteriesystem aus dem Automobilbereich vorgestellt.

Ein einzelnes Modul hat eine nominelle Spannung von ca. 50 V, einen nominellen elektrischen Energiegehalt von ca. 1 200 Wh und eine Masse von ca. 10 kg. Es befand sich in der S-Box X1. In der M-Box X2 lag eine Batterie, die ein Zusammenschluss aus 8 Modulen war.

Für die Temperaturmessung wurden Mantelthermoelemente (TE) vom Typ K (NiCr/Ni) mit einem Temperaturbereich von - 270 bis 1 372 °C und der Genauigkeitsklasse I (DIN EN 60751) mit  $\pm 1,5$  °C für - 40 bis 375 °C verwendet [11].

### Feldversuch mit einem Modul

Beim Feldversuch mit einem Modul wurde ein Heizband mit max. 1 250 W verwendet, das einen gleichmäßigen Wärmeeintrag auf alle Zellen gleichzeitig erlaubte. Der Temperaturverlauf ist in Bild 2 dargestellt. Ein erster Plopp wurde nach 51 min registriert. Diese typischen Ploppgeräusche treten auf, wenn sich eine

Bestripombe einer Lithiumionenzelle öffnet und die angestauten Gase entweichen. Das thermische Durchgehen konnte nach 1:27 h beobachtet werden. Dabei betrug die maximale Temperatur am Modul 688 °C. Nach Erreichen der Maxima zeigten alle TE am Modul einen Temperaturabfall von ca. 1 K/min. Nahe der Behälterwand, in 3 und 11 cm Abstand zum Deckel, wurden nie mehr als 30, 50 bzw. 75 °C gemessen. Die Außenwand konnte somit immer gefahrlos mit der Hand berührt werden.

### Feldversuch mit einer Batterie

Beim zweiten Versuch wurde eine Heizplatte mit 1500 W in einer Ecke der Batterie platziert, um die Ausbreitung des thermischen Durchgehens zu untersuchen. Die seitlichen Abstände der Batterie zu den Außenwänden betragen 12 bis 40 cm. Der erste Plopp und das thermische Durchgehen wurden nach 20 bzw. 24 min beobachtet (Bild 3). Die Temperaturverläufe der vier Messstellen an Modul 1 illustrieren gut das zeitlich

verzögerte Durchgehen der einzelnen Zellen. Die Zellen 12/13 gingen schließlich in Minute 50 durch, was einer Zeitspanne des Durchgehens eines Moduls von ca. 25 bis 30 min entspricht. Das zweite Modul folgte kurz darauf in Versuchsminute 60. Modul 5 folgte in der 84. Minute (25 min Abstand) und Modul 6 in Minute 115 (30 min Abstand). Die höchste Temperatur nahe der Außenwand wurde mit bis knapp 70 °C in der Mitte, vorn auf mittiger Höhe gemessen.

### Zusammenfassung und Ausblick

In den kommenden Jahren ist mit einem starken Anstieg von Hochleistungs- und Fahrzeugbatterien zu rechnen. Das skizzierte Verpackungskonzept erfüllt die Anforderungen der UN 3480 und 3481 hinsichtlich eines thermischen Durchgehens (thermal runaway) von einer Lithiumionenbatterie. Zentraler Bestandteil dabei ist die allseitige Pyrobubbles und ein spezieller Stahlbehälter

(LIONGUARD) mit Spannverschlüssen und Überdruckventilen. Die Temperaturen an den Außenwänden betragen immer weniger als 100°C. Der Gefahrgutbehälter konnte gefahrlos berührt werden.

Nur ganzheitliche Konzepte unter Berücksichtigung aller Besonderheiten für Sammlung, Lagerung und Transport können auf Dauer überzeugen. Hierbei sind umfangreiche Vorschriften einzuhalten, die sich zudem rasch ändern. Handelt es sich nicht um den Transport von kritisch defekten Lithiumionenbatterien, können die Mindestabstände von 12 cm zu den Seiten sowie 20 cm zu Boden und Deckel auch unterschritten werden. Eine Lagerung nach TRGS 510 gemäß Übereinstimmungszertifikat ist mit den LIONGUARD-Transportbehältern möglich. Funktionierende Kreisläufe und Recyclingprozesse werden in Zukunft einen maßgeblichen Beitrag zur Sicherheit und Einsparung von Ressourcen beisteuern.

TS 415

## Literaturverzeichnis

- [1] [www.ebike-news.de](http://www.ebike-news.de)
- [2] [www.destatis.de](http://www.destatis.de)
- [3] Elektromobilität – Deutschland als Leitmarkt und Leitanbieter. Hrsg.: Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung. Berlin 2011.
- [4] *Korthauer, R.*: Handbuch Lithiumionenbatterien. Wiesbaden: Springer Vieweg 2013.
- [5] „Recommendations on the Transport for Dangerous Goods Manual of Test and Criteria. New York, Genf: United Nations 2009.
- [6] Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR). BGBl. (2013) II, S. 648.
- [7] Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID).
- [8] *Lehmann, A.*: Systemlösung zur Bekämpfung von Metallbränden. TÜ 51 (2010) Nr. 10, S. 10-11.
- [9] *Rüffer, M.*: Löschen mit Glas. Feuerwehr Magazin 28 (2012) Nr. 2.
- [10] <http://de.wikipedia.org/wiki/Wärmeleitfähigkeit>
- [11] DIN EN 60584 Teil 1 bis 3: Thermopaare, Teil 1: Grundwerte der Thermospannung; Teil 2: Grenzabweichung der Thermospannung; Teil 3: Thermoleitung und Ausgleichsleitung. Berlin: Beuth Verlag 2014; 1993; 2008.

### Autor

Dr. **Sven Partzsch**, Genius Entwicklungsgesellschaft mbH, Königs Wusterhausen. **Alexander Lehmann**, Fire-Shield I AG, Königs Wusterhausen. **Alexander Saupe, Kathrin Hebbeler**, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Apparate- und Umwelttechnik.