

Lithium-Batterien: Gefahren und Schutzmaßnahmen

AUTOR: DR. MICHAEL BUSER



(Atommasse $M = 6,941 \text{ g/mol}$; Dichte $0,53 \text{ g/cm}^3$) und besitzt das von allen Metallen größte elektrochemische Potenzial ($3,04 \text{ V}$ vs. Standardwasserstoffelektrode). Die daraus resultierende hohe elektrische Kapazität und die in Kombination mit verschiedenen Kathodenmaterialien realisierbaren hohen Zellspannungen machen es zum idealen Elektrodenmaterial für chemische Energiespeicher.

Lithium-Primärbatterien

Für primäre Lithium-Systeme verwendet man metallisches Lithium als Anode. Die gängigen kommerziellen Typen unterscheiden sich vornehmlich im Kathodenmaterial und dem verwendeten Elektrolyten.

Als Kathodenmaterial für den Einsatz in Lithium-Batterien eignen sich eine Reihe von organischen und anorganischen Materialien (z. B. Schwefeldioxid, Thionylchlorid, Eisensulfid, Kupfersulfid, Mangandioxid, Silberchlorid etc.). Die kommerziell am weitesten verbreitete Lithium-Primärbatterie ist die Lithium-Braunstein-Zelle (Li-MnO_2), die vielfach in einer flachen runden Bauform als Knopfzelle oder in einer zylindrischen Form als Rundzelle eingesetzt wird. Sie besitzt eine Nennspannung von $3,0 \text{ V}$ und findet ihren Einsatz hauptsächlich in kleinen Elektronikanwendungen (z. B. Armbanduhren, Taschenrechnern etc.).

Als Elektrolyt kommen üblicherweise organische Lösungsmittel (z. B.

Für unterschiedlichste Anwendungen gibt es heute eine nahezu unüberschaubare Vielfalt von Batterietypen

1 Vorbemerkung

Batterien sind chemische Energiespeicher, die in einer elektrochemischen Reaktion die gespeicherte Ladung in Form von elektrischer Energie abgeben können. Die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie beschäftigt die Menschen schon seit über 2.000 Jahren. Die ersten elektrochemischen Stromquellen wurden bereits einige Jahrhunderte vor unserer Zeitrechnung zur Vergoldung von Metallgegenständen eingesetzt.

Heute gibt es für die unterschiedlichsten Anwendungen eine nahezu unüberschaubare Vielfalt von Batterietypen, die sich in Kathode, Anode und Elektrolyt sowie in Bauform, Leistung und Größe unterscheiden. Es gibt zudem eine Fülle möglicher Kombinationen der einzelnen Komponenten, deren Beschreibung und Katalogisierung aufgrund der enorm schnellen technischen Weiterentwicklung nur

schwer auf dem aktuellen Stand zu halten ist.

Grundsätzlich kennt man zwei unterschiedliche Batteriearten. Während primäre Batterien für den einmaligen Gebrauch mit einer irreversiblen Entladung vorgesehen sind, ermöglichen sekundäre Batterien (sog. Akkumulatoren) eine mehrfach reversible Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, sodass diese Batterien für den wiederholten Gebrauch wieder aufgeladen werden können.

2 Lithium-Batterien

Die Bezeichnung „Lithium-Batterie“ ist der Sammelbegriff für eine Vielzahl verschiedener Batteriesysteme, in denen Lithium in reiner oder gebundener Form als Aktivmaterial der Batterieelektrode verwendet wird.

Lithium ist im chemischen Periodensystem das leichteste Metall

Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Acetonitril, γ -Butyrolacton etc.) oder anorganische Verbindungen (z. B. Thionylchlorid) sowie Festelektrolyte, Polymerelektrolyte oder Salzschnmelzen zur Anwendung. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit werden den Elektrolyten fluorhaltige Leitsalze, wie LiBF_4 , LiCF_3SO_3 oder $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ zugesetzt.

Lithium-Sekundärbatterien

Eine **negative Elektrode** aus Lithium-Metall bietet aus den oben beschriebenen elektrochemischen Gründen grundsätzlich optimale Voraussetzungen für eine Batterieanwendung. Bereits vor über vierzig Jahren wurden neben einmal verwendbaren Lithium-Primärbatterien erste Baureihen von wiederaufladbaren Zelltypen mit Lithium-Metall-Elektroden erprobt. Ein großer Nachteil dieser ersten Lithium-Sekundärbatterien war die mangelnde Beherrschbarkeit der elektrochemischen Reaktionsabläufe in Form von lokalen Kurzschlüssen und das damit verbundene Sicherheitsrisiko.

Weiterhin hat die geforderte Reversibilität (Entladen/Wiederaufladen) die Entwickler von Lithium-Sekundärbatterien vor große Herausforderungen gestellt. Da sich Lithium beim Entladevorgang quasi verbraucht und sich eine Elektrode aus Lithium-Metall praktisch auflöst, besteht dadurch für den umgekehrten Ladevorgang keine Möglichkeit mehr, die Geometrie der Elektrode zu rekonstruieren. Insofern ist eine Elektrode aus Lithium-Metall ungeachtet der elektrochemischen Theorie allein aus anwendungstechnischen Gründen für den Einsatz in einer wiederaufladbaren Sekundärbatterie (Akku) wenig geeignet. Neuere Entwicklungen im Bereich Lithium-Polymerbatterien scheinen Lösungsansätze für dieses Problem der mangelhaften Elektrodenintegrität gefunden zu haben, weshalb seit einiger Zeit auch Sekundärbatterien mit einer Elektrode aus Lithium-Metall zum Einsatz kommen.

Der **kommerzielle** Durchbruch der wiederaufladbaren Lithium-Batte-

rie wurde mit der Markteinführung einer Zelle erreicht, welche gänzlich auf metallisches Lithium verzichtete: die Lithium-Ionen-Batterie. Anstelle des metallischen Lithiums werden so genannte Lithium-Einlagerungsverbindungen (Intercalation) eingesetzt. In diesem System ist sowohl auf der Kathodenseite wie auch bei der Anode das Aktivmaterial in der Lage, das Lithium reversibel einzulagern. Hierbei enthält die negative Elektrode an Stelle metallischen Lithiums als aktives Material häufig eine Kohlenstoffmodifikation mit Schichtstruktur (z. B. Graphit).

Im **Hinblick auf die** Anforderungen an Energiedichte, Zellspannung und Lebensdauer (Zykluszahl) sowie einer ausreichenden Formstabilität der Elektroden haben sich bisher vornehmlich Batteriesysteme bewährt, die ein Lithium-Übergangsmetalloxid vom Typ LiXO_2 ($X = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) als Elektrode verwenden, wobei insbesondere Lithium-Cobalt-Dioxid (LiCoO_2) Verbreitung gefunden hat.

Als **Elektrolyt** werden für Lithium-Sekundärbatterien hauptsächlich wasserfreie organische Lösungsmittel (zum Beispiel Ethylencarbonat, Diethylencarbonat etc.) sowie Polymere aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen (PVDF-HFP) eingesetzt, in denen fluorhaltige Leitsalze wie LiPF_6 oder LiBF_4 gelöst sind.



3 Anwendungen für Lithium-Batterien

Lithium-Batterien sind verglichen mit den konventionellen Systemen wie Alkali-Mangan, Blei-Säure oder Nickel-Cadmium eine vergleichsweise junge Technologie. Trotz ihrer erst relativ kurz zurückliegenden Markteinführung zeigen sie im Bereich der Gerätebatterien das größte Marktwachstum und beginnen die etablierten Systeme zu verdrängen. Verschiedene Marktanalysen zeigen Prognosen, wonach sich der Bedarf an Lithium-Batterien gemessen am Bedarf von 2008 bis zum Jahr 2013 verdoppeln wird.

Die Vorteile von Lithium-Batterien (z. B. Lithium-Ionen-Akkus) im Vergleich zu konventionellen chemischen Energiespeichern (z. B. Nickel-Metallhydrid-Akkus) ergeben sich aus den elektrochemischen Leistungsparametern. Die hohe Zellspannung bei Lithium-Batterien von typischerweise 3,6 V erlaubt die Konstruktion von Batterien mit nur einer einzelnen Zelle.

Moderne Mobiltelefone arbeiten heute ausschließlich mit einem Lithium-Akku und sind nur noch mit einer Einzelzelle bestückt. Eine Batterie auf Basis von herkömmlichen Nickelelektroden würde für die gleiche Anwendung drei in Serie geschaltete 1,2-V-Zellen benötigen.

Lithium-Sekundärbatterien kennen im Gegensatz zu konventionellen

Insbesondere im Segment Kleinfahrzeuge (z. B. als Antrieb für Fahrräder) gewinnen Lithium-Batterien zunehmend an Bedeutung.



Eine nahezu explosionsartige Entwicklung erfährt die Anwendung von Lithium-Batterien im Bereich Automotive (z. B. Hybridantriebe, Hoch-Volt-Elektroantriebe etc.).

Akkus keinen Memory-Effekt (Kapazitätsverlust durch zyklisches Laden/Entladen) und erreichen einen hohen Wirkungsgrad von bis zu 95% (Verhältnis zwischen Entlademenge zu Lademenge).

Der weite Temperaturbereich, in dem Lithium-Batterien eingesetzt werden können (-40 °C bis +70 °C), insbesondere das gute Tieftemperaturverhalten und die geringe Selbstentladung (über 10 Jahre Lagerfähigkeit) machen Lithium-Batterien für zahlreiche Anwendungsgebiete unersetzlich. Unter den zahlreichen Batteriesystemen besitzen insbesondere Lithium-Batterien anwendungstechnische Vorteile, die die Einsatzmöglichkeiten von Batterien revolutioniert haben. Grundsätzlich unterscheidet man bei Lithium-Batterieanwendungen in Bezug auf die Leistung drei Kategorien:

Mobile elektronische Kleinanwendungen

Die ersten Lithium-Batterien, die in nennenswerten Stückzahlen produziert wurden, kamen vornehmlich in mobilen elektronischen Kleingeräten zum Einsatz. Insbesondere der Boom im Segment Mobiltelefone, Digitalkameras und Notebooks hat zur massenhaften Verbreitung von Lithium-Batterien geführt. Andererseits wäre für mobile elektronische Geräte sicherlich nicht ein derartiger Markterfolg zu erzielen gewesen, wenn nicht erst der Einsatz von Lithium-Batterien lange Nutzungs-

zeiten bei geringem Gewicht möglich gemacht hätte.

Batterieanwendungen im mittleren Leistungsspektrum

Insbesondere für den Einsatz im Segment Kleinfahrzeuge (Light Electric Vehicles, LEV) als Antrieb für Fahrräder, Roller, Rasenmäher, Gabelstapler etc. gewinnen Lithium-Batterien zunehmend an Bedeutung.

Hochenergiebatterien für Kraftfahrzeuge mit Elektroantrieb

Eine geradezu explosionsartige Entwicklung erfährt die Anwendung von Lithium-Batterien im Bereich Automotive (z. B. Hybridantriebe, Hoch-Volt-Elektroantriebe etc.). Der im Jahr 2009 von der Deutschen Bundesregierung verabschiedete „Nationale Entwicklungsplan Elektromobilität“ strebt eine substantielle Steigerung des Anteils von Kraftfahrzeugen mit Elektroantrieb an. Demnach soll Deutschland weltweit die Nummer eins im Bereich Elektromobilität werden, und bis zum Jahr 2020 sollen eine Million Elektroautos auf deutschen Straßen fahren.

Moderne Lithium-Akkus für Kraftfahrzeuge erreichen eine Energiedichte von über 120 Wh/kg (zum Vergleich: konventionelle Autobatterien auf der Basis von Bleiakkumulatoren erreichen ca. 30 Wh/kg). Immer größer werdende Anwendungen benötigen naturgemäß immer größere Speichersysteme, die einerseits einen wesentlich höheren Energieinhalt haben und andererseits auch in der Lage sind, große Leistungen abzugeben. Lithium-Ionen-Batterien haben sich in den letzten Jahren im Bereich mobiler Systeme mit einem Energieinhalt von wenigen 100 mWh bis zu etwa 100 Wh sehr erfolgreich durchgesetzt. Um bei leistungsstarken Hochenergie-Batteriesystemen (z. B. im Bereich Kraftfahrzeuge) die hohen Spannungen von mehreren Hundert Volt zu erreichen, werden die Speichersysteme üblicherweise durch Serien-/Parallelschaltungen von Standard-Einzelzellen aufgebaut.

4 Gefahren durch Lithium-Batterien

Grundsätzlich kann man davon ausgehen, dass Lithium-Batterien bei ordnungsgemäßem Umgang und sachgerechter Handhabung als vergleichsweise sicher anzusehen sind. Die ausgereifte Fertigungstechnologie sowie in die Batterie eingebaute Schutzmechanismen erlauben für den Anwender einen grundsätzlich gefahrlosen Umgang mit den chemischen Energiespeichern.

Gleichwohl ist zu berücksichtigen, dass eine Batterie grundsätzlich dafür bestimmt ist, große Energiemengen zu speichern und diese chemisch gespeicherte Energie im Laufe eines Entladevorgangs in Form von elektrischer Energie wieder abzugeben. Kommt es aufgrund von technischen Defekten oder unsachgemäßer Handhabung zu einer unkontrollierten und beschleunigten Abgabe der elektrischen Ladung, wird die gespeicherte chemische Energie in der Regel nicht als elektrische sondern als thermische (!) Energie freigesetzt. Dies erfolgt dann üblicherweise unter Feuererscheinung, wodurch ein Brandereignis und die sich daraus ergebenden Gefahren (thermische Schäden durch Feuer, Personenschäden durch Brandfolgeprodukte etc.) unausweichlich sind.

Aus der Verwendung bestimmter chemischer Verbindungen (z. T. reaktiv, toxisch, feuergefährlich) im Zusammenhang mit hohen Energiedichten (Ladungsfreisetzung verursacht z. T. hohe Temperaturen) und aus dem für Sekundärbatterien notwendigen Einsatz elektronischer Schaltelektronik (mögliche technische Defekte) ergeben sich bei Lithium-Batterien spezifische Gefahrenpotenziale, die eine besondere Sicherheitsbetrachtung erfordern.

Grundsätzlich gilt: Werden Lithium-Batterien außerhalb ihrer Spezifikation betrieben oder gelagert, können sie gefährlich sein.

Gefährliche Situationen resultieren insbesondere aus fehlerhafter Handhabung und unsachgemäßem

Umgang. Als Folge von mechanischen Beschädigungen (z. B. durch Schlag, Sturz, Quetschen etc.), elektrischen Fehlern (z. B. durch Kurzschluss, Tiefentladung, Überladung, Umpolung etc.) oder thermischen Einwirkungen (z. B. durch innere Überhitzung, sekundäre Wärmestrahlung von außen etc.) kann es zum Austreten des Elektrolyten, zu Überdruckreaktionen mit Abblasen gasförmiger Reaktionsprodukte, zu Feuererscheinungen oder zu einer Explosion kommen.

Bei einer Überladung eines Lithium-Akkus kann es beispielsweise zu einer Kathodenzersetzung unter Freisetzung von starken Oxidationsmitteln mit einer daraus folgenden stark exothermen Reaktion des Elektrolyten kommen. Hierdurch kann innerhalb der Lithium-Zelle eine sich selbstverstärkende Reaktion verursacht werden (so genannter „Thermal Runaway“), wobei sich beim „Durchgehen der Batterie“ heiße Gase entwickeln, was dazu führt, dass sich die Zelle öffnet und gegebenenfalls brennende Batteriekomponenten herausgeschleudert werden.

Neben fehlerhafter Handhabung und unsachgemäßem Umgang liegt eine weitere Ursache für Brandgefahren in Fehlern bei der Herstellung von Lithium-Zellen. So kann eine fehlerhafte Elektrodenherstellung (z. B. Einschluss von Metallpartikeln oder sonstigen leitfähigen Verunreinigungen) im späteren Betrieb einen internen Kurzschluss hervorrufen, der möglicherweise erst nach längerem Gebrauch aufgelöst wird.

Um Gefahrenmomente von Batterien zu klassifizieren, wurden so genannte Gefahrenstufen (Hazard Levels) definiert. Diese zielen allerdings lediglich auf Fehlererscheinungen an den Zellen oder Batteriekörpern ab und beinhalten nicht die elektrische Sicherheit. Tabelle 1 zeigt die von der Organisation europäischer Autohersteller EUCAR vorgeschlagene Definition.

In Gefahrenklasse 0 bis 4 gilt der UN 38.3 Test als bestanden. Produkte der Einstufung in Gefahrenklasse

5 bis 7 dürfen nicht im Luftverkehr und nicht als Schiffsfracht transportiert werden.

Elektrische Spannung

Zwischen den Polen einer Batterie liegt eine elektrische Gleichspannung an. Neben den üblichen Brandgefahren, die typischerweise von elektrischen Geräten und elektronischen Bauteilen ausgehen, können Batterien mit hohen Spannungen vor allem für Personen eine erhebliche Gefahr darstellen. Die für Elektrofahrzeuge erforderlichen hohen Energie- und Leistungsdaten werden durch eine serielle und parallele Verschaltung von einzelnen Batteriezellen erzielt. Damit haben die Batteriesysteme je nach Anwendung Nennspannungen von mehreren hundert Volt und können beim Berühren zu einem elektrischen Schlag führen. Bei einem verunglückten Elektrofahrzeug ist für die Rettungskräfte häufig unklar, wo die Elektrik ausgeschaltet wird oder wo welche Kabel verlaufen. Da Hochvolt-Energiespeicher wie kleine Kraftwerke zu verstehen sind und sich nicht einfach durch einen Notausschalter abstellen lassen, stellt die hohe Spannung für Wartungspersonal und insbesondere für Rettungskräfte eine Gefahr dar.

Elektrischer Strom

Für die Anwendung in Elektrofahrzeugen müssen Batteriesysteme kurzzeitig hohe Ströme in der Größenordnung von mehreren hundert Ampere liefern. Die Gefahr durch den elektrischen Strom besteht in der Bildung von Lichtbögen (z. B. bei Leitungsunterbrechung) und in der Überlastung bzw. in Kurzschlüssen. Alle derartigen elektri-

schen Fehler führen augenblicklich zu einer lokalen Temperaturerhöhung, wodurch sich eine Brandgefahr ergibt. Die hohen elektrischen Leistungen verursachen Überhitzungen, die zu einem unkontrollierbaren sog. „thermischen Durchgehen“ führen können. Besonders kritisch ist, dass der Übergangswiderstand durch die Erwärmung weiter zunimmt. Das wiederum führt zu einer zusätzlichen Temperaturerhöhung, wodurch wiederum der Übergangswiderstand steigt und so weiter. In Folge dieses sich selbst verstärkenden Domino-Effekts kann es wegen der hohen Temperaturen zum Schmelzen einzelner Batteriekomponenten (z. B. Separatoren, Elektroden), zu Kurzschlüssen und zum Brand kommen.

Inhaltsstoffe und Zersetzungsprodukte im Brandfall

Da über die genaue Zusammensetzung der einzelnen Batteriekomponenten aus Wettbewerbsgründen häufig nur sehr allgemeine Informationen zugänglich sind, ist es z. T. schwierig, das Gefahrenpotenzial, das von den Inhaltsstoffen einer Lithium-Batterie ausgeht, objektiv zu bewerten.

Lithium-Primärbatterien haben ein Gefahrenpotenzial, das sich grundsätzlich aus der Verwendung von Lithium-Metall ableitet. Lithium ist hochreaktiv und neigt zu heftigen autokatalytischen Reaktionen. Weiterhin besitzt Lithium eine vergleichsweise niedrige Schmelztemperatur (181 °C), wobei es durch geschmolzenes Lithium zu unkontrollierbaren Zuständen im Batteriekörper kommen kann. Übersteigt beispielsweise infolge eines technischen Defekts die lokale Tempera-

Tabelle 1

Gefahrenklasse	Mögliche Gefährdung	UN 38.3 Test
0	Kein Effekt	bestanden
1	Passive Sicherungsvorrichtung löst aus	
2	Defekt, Beschädigung	
3	Leck, Masseverlust < 50%	
4	Abblasen, Masseverlust > 50%	
5	Flammenbildung, Feuer	nicht bestanden
6	Bersten	
7	Explosion	

tur den Schmelzpunkt des Lithiums, kann es zu explosionsartigen Reaktionen des Metalls mit dem Elektrolyten kommen.

Eine weitere Gefahr von Lithium ergibt sich insbesondere bei Kontakt mit Wasser (z. B. Löschwasser). Hierbei wird das Wassermolekül (H_2O) durch die hohe Reaktivität des Alkalimetalls in seine Bestandteile zerlegt, wodurch es zur Bildung von Wasserstoffgas (H_2) kommen kann. Da Wasserstoff-Luft-Gemische in einem sehr weiten Mischungsverhältnis zündfähig sind (4 bis 75 Vol.% H_2 in Luft) und sie zudem eine nur sehr geringe Zündenergie benötigen, reichen bereits geringe elektrostatische Entladungen oder elektrische Zündfunken (z. B. Lichtschalter) als Zündquelle aus, um eine sog. Knallgasexplosion auszulösen.

Auch wenn Lithium bei Sekundärbatterien nicht als reines Metall, sondern als chemische Verbindung (im geladenen Zustand z. B. Lithium-Cobalt-Dioxid, $LiCoO_2$, bzw. im entladenen Zustand als Lithium-Intercalationsverbindung) vorliegt, kann es auch bei diesen Lithium-Modifikationen bei Kontakt mit Wasser zur Bildung von Wasserstoffgas kommen.

Eine weitere Gefahr ergibt sich in Zusammenhang mit Wasser aus dem Elektrodenpotenzial bzw. der Gleichspannung zwischen den beiden Batteriepolen. Auch wenn bei einer intakten und vollständig gekapselten Batterie die Wahrscheinlichkeit, dass der innere Elektrodenkörper (Lithium) mit Wasser in Kontakt kommt, sehr gering ist, kann allein die Elektrodenspannung zwischen den beiden Batteriepolen ausreichen, um Wasser in seine Bestandteile zu zersetzen (Hoffmann'sche Zersetzungsreaktion). Jeder erinnert sich an den Chemieunterricht in der Schule, bei dem in einem einfachen Laborversuch handelsübliche Batterien in einem Behälter mit Salzwasser untergetaucht und anschließend die Bildung von Wasserstoffgas durch die sog. Knallgasprobe nachgewiesen wurde. Überträgt man die Erkenntnisse aus dem Laborversuch in die Praxis, besteht im Fall, dass geladene Batterien voll-

ständig mit Löschwasser überdeckt oder mit dem abfließenden Löschwasser in Auffangbecken gespült werden, die Gefahr, dass es wegen der Gleichspannung zwischen den Batteriepolen zur Bildung von Wasserstoffgas und dadurch zu einer Knallgasexplosion kommen kann.

Lithiumzellen sind in der Regel gasdicht verschlossen, sodass im regulären Normalbetrieb keine Inhaltsstoffe austreten können. Wird allerdings das Gehäuse mechanisch beschädigt oder kommt es infolge eines Brandereignisses zu einer thermischen Belastung, ist der Austritt von giftigen und brennbaren Inhaltsstoffen (staubförmig, gasförmig oder in flüssiger Form) nicht ausgeschlossen.

Dadurch, dass in Sekundärbatterien häufig Oxide aus der Reihe der sog. Übergangsmetalle zum Einsatz kommen (Cobalt, Nickel, Mangan), sind im Brandfall **staubförmige Reaktionsprodukte** oder Rückstände dieser z. T. gesundheitsschädlichen (Cobalt) oder giftigen (Nickel) Stoffe in der Asche und im Brandrauch zu erwarten. Bei Cobalt-Verbindungen kann bereits eine Exposition von nur 25 Milligramm beim Menschen zu Haut-, Lungen-, Magenerkrankungen, Leber-, Herz-, Nierenschäden und Krebsgeschwüren führen. Das Einatmen von Nickel-Verbindungen ist mit einem erhöhten Krebsrisiko für Karzinome der Lunge und der oberen Luftwege verbunden.

In flüssiger Form kann beispielsweise der Elektrolyt austreten. Dieser besteht zumeist aus einer Mischung von brennbaren organischen Lösungsmitteln und einem Leitsalz. Die in Lithium-Batterien verwendeten organischen Lösungsmittel sind in der Regel leicht entzündlich und können mit Luft explosive Gemische bilden.

Gasförmig können beispielsweise verdampfter Elektrolyt (Explosionsgefahr) und Zersetzungsprodukte des Elektrolyten austreten. Bedingt durch die Verwendung von fluorhaltigen und/oder phosphorhaltigen Verbindungen (z. B. das überwiegend eingesetzte Leitsalz $LiPF_6$) können im Brandfall unspezifisch

gasförmige Stoffe freigesetzt werden, die als giftige Fracht im Brandrauch ein erhebliches Risiko für Personen und Umwelt darstellen.

Aus den phosphorhaltigen Bestandteilen können bei ungünstigen Bedingungen Phosphorwasserstoffverbindungen (z. B. Phosphin) entstehen, die als giftig und wasergefährdend eingestuft sind. Phosphin kann inhalativ aufgenommen werden und reizt die Atemwege stark. Als schlimmste inhalatorische Folge kann ein toxisches Lungenödem auftreten.

Aus den fluorhaltigen Bestandteilen kann unter ungünstigen Bedingungen stark korrosiv und toxisch wirkende Flusssäure entstehen. Flusssäure ist ein starkes Kontaktgift, dessen Gefährlichkeit besonders kritisch einzustufen ist, weil es sofort von der Haut resorbiert wird. Dadurch sind Verätzungen tieferer Gewebeschichten und sogar der Knochen möglich, ohne dass die Haut äußerlich sichtbar verletzt ist.

Brandlast

Ohne die exakte Zusammensetzung einzelner Batterietypen aufgrund der oben beschriebenen wettbewerbsbedingten Geheimhaltungsumstände näher differenzieren zu können, lässt sich dennoch allgemein festhalten, dass die in Lithium-Batterien eingesetzten Materialien bzw. einzelne Batteriekomponenten zum Teil brennbar und leicht entzündbar sind. Allein im Hinblick auf die brandschutztechnischen Parameter wie Flammpunkt, Zündtemperatur, Explosionsgrenzen und Heizwerte weisen die eingesetzten Elektrolytmaterialien auf eine hohe Brandlast hin.

Rechnerisch kann eine Lithium-Batterie im Brandfall eine derart große Menge an thermischer Energie abgeben, dass durchaus das 10-Fache der elektrisch gespeicherten Energie erreicht wird. Hinzu kommt, dass einige der eingesetzten Kathodenmaterialien bei hohen Temperaturen spontan zerfallen. Da diese Reaktion exotherm ist und zudem Sauerstoff abgibt, der seinerseits zur Beschleunigung weiterer kriti-

scher Reaktionsabläufe beiträgt, kann es zu einem sehr schnellen und unkontrollierbaren „thermischen Durchgehen“ der Zelle kommen.

Mechanische Beschädigung

Bei **mechanischen** Beschädigungen von Batterien besteht die Gefahr, dass es zu inneren Kurzschlüssen und damit zu einem Brand kommt. Eine Beschädigung des Gehäuses kann durch Fertigungsfehler (z. B. unsachgemäßer Zusammenbau einzelner Batteriekomponenten), durch mechanische Belastung (z. B. Schlag, Sturz, Quetschen etc.) oder durch Überdruck in der Zelle erfolgen. Überdruck entsteht in der Regel durch Überhitzung der Zelle, was die Folge einer Überlastung, eines Kurzschlusses oder einer Überladung sein kann.

Sekundäre thermische Belastung

Bei **thermischer Belastung** von außen (z. B. durch Wärmestrahlung

im Brandfall) kann es bei Lithium-Batterien zum Schmelzen einzelner Batteriekomponenten (z. B. Separatoren) und damit zu einem Kurzschluss kommen, was leicht zu einem Brand führen kann.

Überladung

Bei **Überladung** einer Lithium-Sekundärbatterie lagert sich metallisches Lithium an der Anode ab. Das Kathodenmaterial wird zum oxidierenden Element und verliert seine Stabilität. Bei diesem exothermen Vorgang kann es aufgrund einer starken lokalen Temperaturerhöhung zu einem Brand und unter bestimmten Umständen auch zu einer explosionsartigen Entlastungsreaktion kommen.

5 Schutzvorkehrungen

Für den **abwehrenden** Brandschutz wird bei Metallbränden als Löschmittel üblicherweise trockener Sand oder Metallbrandpulver empfohlen. Der Löscheffekt bei diesen Lösch-

mitteln basiert vordergründig auf dem Prinzip der Abtrennung der Sauerstoffzufuhr durch Abdeckung des Brandgutes. Diese Löschmittel bewirken allerdings keinerlei Kühleffekt, sodass im Brandfall die frei werdende thermische Energie nicht wirksam bekämpft werden kann. Weiterhin besteht beim Entfernen der Sandabdeckung die Gefahr, dass es durch den wieder verfügbaren Sauerstoff zu einer heftigen Verpuffungsreaktion kommen kann.

Angesichts der enormen thermischen Energie, die bei Bränden von Lithium-Batterien zu erwarten ist, und im Hinblick auf die Probleme der praktischen Anwendung bei fortgeschrittenem Brandszenario (wie verteilt man das Löschmittel flächendeckend über die Brandstelle?), beschränkt sich der Einsatz von Sand oder Metallbrandpulver lediglich auf kleinere Entstehungsbrände. Für größere Schadensszenarien erscheint Sand oder Metallbrandpulver als Löschmittel weniger geeignet.

Im Sinne des abwehrenden Brand-schutzes wird man im Rahmen eines Feuerwehreinsatzes einen Brand grundsätzlich zunächst mit dem klassischen Löschmittel Wasser bekämpfen. Unter Berücksichtigung der hohen Brandlast von Lithium-Batterien und der damit im Brandfall frei werdenden thermischen Energie deutet das exzellente Wärmebindungsvermögen von Wasser zumindest auf eine grundsätzliche Eignung als Löschmittel bei Batteriebränden hin. Durch Verwendung verschiedener Additive (z. B. Calciumsalze, Gelbildner, Quellmittel etc.) oder durch Zumischungen von Tensidverbindungen zum Löschwasser versuchen einige Löschmittelhersteller, den Herausforderungen an einen effektiven Löschangriff bei Lithium-Batterien gerecht zu werden.

Grundsätzlich allerdings birgt, wie bereits oben (unter „Gefahren“) ausgeführt, Wasser als Löschmittel die Gefahr, dass sich in Verbindung mit Lithium-Metall brennbares Wasserstoffgas (H_2) bildet, welches in einer Knallgasreaktion explosionsartig abreagieren kann.

Hinsichtlich der ebenfalls oben bereits beschriebenen Problematik der in Lithium-Batterien verwendeten fluorhaltigen Leitsalze und der daraus resultierenden Gefahr der Bildung von Flusssäure ist festzuhalten, dass die Bildung dieser hochgiftigen und stark korrosiven Reaktionsprodukte erst in Gegenwart von Wasser überhaupt möglich ist.

Da für einen effektiven Löschangriff Wasser als Löschmittel unvermeidlich ist, Wasser in Verbindung mit Lithium allerdings ein Explosionsrisiko und Gesundheitsgefahren bergen kann, ergibt sich im Zusammenhang mit der Brandbekämpfung bei Lithium-Batterien für Rettungskräfte ein Dilemma. Insofern ist auch der anlagentechnische Brandschutz (z. B. im Lagerbereich) im Zusammenhang mit Wasserlöschanlagen (Sprinklertechnik) vor hohe Herausforderungen gestellt.

Im Sinne einer effektiven Schadenverhütung bieten sich im Bereich Lithium-Batterien allerdings durch-

aus konventionelle Schutzkonzepte mit klassischen Maßnahmen an, welche sich bei der Herstellung, beim Umgang und bei der Lagerung von feuergefährlichen Stoffen bewährt haben:

Bauliche Maßnahmen

Um Produktionsanlagen und Lagerbereiche vor der Exponierung durch feuergefährliche Stoffe zu schützen, hat sich als wirksame Schadenverhütungsmaßnahme die räumliche und bauliche Trennung bewährt. Insofern ist grundsätzlich zu empfehlen, die Lagerung und Handhabung von Lithium-Batterien ausschließlich in feuerbeständig abgetrennten Bereichen (eigener Brandabschnitt) oder unter Sicherstellung eines angemessenen Sicherheitsabstandes zuzulassen. Hier hat sich auf der Basis von Schadenerfahrung international ein Standard von 90 Minuten Feuerwiderstand (Brandwand) oder ein Sicherheitsabstand von mindestens 20 Metern durchgesetzt.

Neben der brandschutztechnischen Abtrennung von Bereichen, in denen Lithium-Batterien hergestellt oder gelagert werden, kann das Gefahrenpotenzial weiterhin durch Kapselung einzelner Batterien oder einzelner Fertigungschargen (Kassetten oder Container aus nicht-brennbaren Materialien) verringert werden. Diese Lösung ist allerdings in der Praxis häufig nur schwer umsetzbar. Sofern betriebstechnische Gründe eine bauliche Trennung einzelner Bereiche nicht zulassen, sind als Minimalanforderung an den betrieblichen Brandschutz ausreichend dimensionierte Freistreifen und Sicherheitsabstände innerhalb eines Brandabschnitts in Verbindung mit zusätzlichen organisatorischen und technischen Schutzmaßnahmen zu berücksichtigen.

Organisatorische Maßnahmen

Da die Gefahr eines Brandes vordergründig auf falsche Handhabung oder Fehlbedienung und nur selten auf technische Fehler zurückzuführen ist, kommt der organisatorischen Schadenverhütung eine besondere Bedeutung zu. Insbesondere die Schulung der Mitarbeiter in

Bezug auf den fachgerechten Umgang (analog Gefahrstoff) und die Bereitstellung spezifischer Betriebsanweisungen stellen eine grundlegende Anforderung dar.

Einfache Vorsorgemaßnahmen wie beispielsweise die wirksame Verhinderung eines Kurzschlusses an den Batteriepolen durch Verwendung von Polkappen, die Vermeidung von Wärmestrahlung durch Heizungen und Sonneneinstrahlung durch geeignete Auswahl von Lagerorten sowie das Freihalten von Sicherheitsentlüftungen und das Anbringen von Hinweistafeln zur korrekten Ausrichtung der Batteriezellen im Lager sind einfach durchzuführende und zugleich wirksame Schadenverhütungsmaßnahmen.

Um einen inneren Kurzschluss durch Beschädigung von Elektrodenflächen oder Separatormaterialien zu verhindern, ist darauf zu achten, dass eine mechanische Beschädigung der Zellenkomponenten durch Stoß, Schlag oder Quetschen ausgeschlossen werden kann.

Zur schnellen Reaktion auf kleine Entstehungsbrände haben sich Handfeuerlöscher mit Speziallöschpulver (Klasse D) bewährt. Diese sind allerdings nur in der ersten Phase von kleineren Entstehungsbränden unter Beteiligung von nur wenigen Zellen wirksam. Handfeuerlöscher mit Kohlendioxid (CO_2) oder mit konventionellem chemischem Trockenpulver sind nur begrenzt wirksam und daher weniger geeignet.

Technische Maßnahmen

Als Minimalmaßnahme ist sicherzustellen, dass alle Bereiche, in denen mit Lithium-Zellen hantiert wird (Herstellung, Fertigung, Lager etc.), flächendeckend durch eine Brandmeldeanlage überwacht werden. Diese sollte mit einer automatischen Alarmierungsfunktion einer ständig besetzten Stelle bzw. im besten Fall mit direkter Aufschaltung auf eine Feuerwehroleitstelle ausgestattet sein.

In Bezug auf anlagentechnische Brandschutzmaßnahmen (Löschan-

lagen) bei Produktionsanlagen und Lagerbereichen für lithiumhaltige Energiespeicher liegen aktuell nur wenig gesicherte Erkenntnisse oder spezifische Brandschutzkonzepte vor. Zwar haben einige Batterieproduzenten, die Automobilindustrie sowie verschiedene Löschanlagenhersteller in Eigenregie Brandversuche mit Lithium-Batterien durchgeführt, allerdings wurden diese Aktivitäten zumeist im Labormaßstab oder mit wenig reproduzierbaren Testparametern durchgeführt oder aber die Testergebnisse wurden aus Wettbewerbsgründen als geheim eingestuft und stehen somit der breiten Schadenverhütungsfachwelt nicht oder nur in Auszügen zur Verfügung. Aus diesem Grunde sind die meisten der bisher öffentlich zugänglichen Testergebnisse eher als allgemeine Information aus orientierenden Vorversuchen zu verstehen und weniger als technisch verwertbare Brandversuchsergebnisse.

Darum verwundert es nicht, dass sich trotz der offenkundigen Gefah-

renpotenziale bisher noch kein Löschanlagenkonzept als Standard durchgesetzt und etabliert hat. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist es nicht möglich, in seriöser Weise ein bestimmtes Löschanlagenkonzept zu empfehlen. Bislang ist kein Konzept zur Löschung bzw. Brandbekämpfung bekannt, das gute Löschergebnisse erzielt und dabei gleichzeitig die Kontamination der Umgebung mit hochreaktiven und gesundheitsschädlichen Verbindungen verhindert.

Grundsätzlich bietet das Konzept einer Permanent-Inertisierung durch die Flutung mit Stickstoff eine Möglichkeit, im Lagerbereich das Risiko einer Brandentstehung einzuschränken. Durch die Inertisierung wird neben der Sauerstoffabsenkung im Raum auch der Batteriezel-le Sauerstoff entzogen. Dadurch kann die maximale Energieabgabe auf die Reaktion des Lithiums begrenzt (der Elektrolyt und die negative Elektrode können ohne Sauerstoff nicht verbrennen) und die

Wahrscheinlichkeit einer explosionsartigen Verbrennung verringert werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass sich bei Sekundär-batterien das eingesetzte Kathodenmaterial zumeist aus Metalloxiden zusammensetzt, die im Brandfall den chemisch gebundenen Sauerstoff freisetzen können. Diese zusätzliche Sauerstoffbildung stellt das Konzept einer Permanent-Inertisierung vor große Herausforderungen.

Weiterhin sind bei einem Schutzkonzept auf der Basis einer Permanent-Inertisierung grundsätzlich die erhöhten Anforderungen an die Integrität der Gebäudestruktur zu berücksichtigen. Somit ist im Einzelfall zu prüfen, ob das Konzept einer Permanent-Inertisierung für den betreffenden Anwendungsfall geeignet ist und das Schutzziel mit dieser Technologie erreicht werden kann.

Bei einem Einsatz von Gaslöschtechnik mit verflüssigten Gasen (N_2 ,



Der Autor dieses Beitrags, **Dr. Michael Buser**, ist Senior Risk Engineer, Senior Project Manager bei Swiss Re Europe S.A. in Unterföhring bei München.

Kontakt:
Michael_Buser
@SwissRe.com

CO₂) wirken sich neben der Inertisierungswirkung auch die Flüssiggasvereisung und der damit verbundene Kühleffekt grundsätzlich positiv aus. Mit den üblicherweise eingesetzten Spülmengen lässt sich allerdings nur eine geringe Menge an thermischer Energie abführen. Im Hinblick auf die enorme Wärme freisetzung, die bei einem Brand von Lithium-Batterien zu erwarten ist, erscheint ein solches Konzept aufgrund der begrenzten Wärmebindung als Löscheinrichtung weniger geeignet.

Auf die Gefahren in Verbindung mit Wasser als Löschmittel bei Bränden von Lithium-Batterien wurde bereits im Zusammenhang mit dem abwehrenden Brandschutz hingewiesen. Insofern steht auch der anlagentechnische Brandschutz vor großen Herausforderungen. Dies gilt insbesondere für Lagerbereiche, die vielfach durch Wasserlöschtechnik (z. B. Sprinkleranlagen) geschützt sind. Hierbei stehen insbesondere Mischlager (z. B. Speditionslager, Zentrallager etc.) im Fokus, wo neben „herkömmlichen Lagergütern“ auch Lithium-Batterien eingelagert werden können. Kommt es im Brandfall zum Auslösen einer Sprinkleranlage, besteht die Gefahr, dass der Einsatz von Löschwasser zu einer erheblichen Beschleunigung des Brandgeschehens beitragen kann.

Elektronische / elektrotechnische Schutzmaßnahmen

Aufgrund der vielfältigen elektrotechnischen Gefahren benötigt eine Lithium-Batterie, insbesondere im Bereich der sekundären Hochenergie-Speicherzellen, spezielle elektronische Schutzschaltungen. Kommt es beispielsweise durch einen technischen Defekt oder durch einen Anwenderfehler zum Überladen einer Lithium-Sekundärbatterie, muss der Akku durch seine Überwachungselektronik automatisch von den äußeren Kontakten getrennt werden.

Zusätzlich ist es erforderlich, die Zelltemperatur zu überwachen, um zu hohe Temperaturen und damit ein Schmelzen einzelner Kompo-

nenten in der Batterie zu verhindern. Weiterhin müssen spezielle Schutzschaltungen beim Ladevorgang die Spitzenspannung jeder Zelle begrenzen und verhindern, dass beim Entladen die Zellspannung zu tief absinkt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Vermeidung von elektrischen und elektronischen Problemen bei einer Lithium-Batterie insbesondere mit einem „intelligenten“ Batterie-Management-System und dessen fehlerfreier Funktion verknüpft ist.

6 Fazit

Aufgrund der bisher eher begrenzten und zumeist nur oberflächlichen Erfahrungen mit Schutzkonzepten und anlagentechnischen Lösungen für Lithium-Batterien ist es im Sinne einer qualifizierten Beurteilung des Gefahrenpotenzials von lithiumhaltigen Energiespeichern zum gegenwärtigen Zeitpunkt sehr schwer, seriöse Empfehlungen für effektive Schadenverhütung und wirksame Brandschutzmaßnahmen abzugeben.

Will man nicht warten, bis „sachdienliche Erkenntnisse“ erst aus Schadenerfahrung zur Verfügung stehen und aufgrund von möglicherweise falschen Konzepten oder zu optimistischen Annahmen Sachwerte und Personen zu Schaden kommen, können ausschließlich Brandversuche mit reproduzierbaren Testparametern unter realen Einsatzbedingungen (Maßstab 1:1) gesicherte Erkenntnisse über die Eignung und Effektivität von Schutzkonzepten liefern.

Im Sinne von proaktivem Risikomanagement ist es wichtig, dass Erkenntnisse und Erfahrungen, die aus Brandversuchen gewonnen werden, öffentlich publiziert oder der Schadenverhütungs-Fachwelt zugänglich gemacht werden.

Quellen

- Chromoxid als Kathodenmaterial für Lithium-Batterien hoher Leistungsdichte: Dr. Michael Buser
- Advanced Batteries for electronic

applications: Dr. Michael Buser und Prof. Dr. Jürgen-Otto Besenhard in Microelectrodes Applications

- Elektrochemische Zellen mit organischen Elektrolyten mit Lithium als Elektrode: Dr. Michael Buser und Prof. Dr. Jürgen-Otto Besenhard

- Lithium-Ionen-Batterien – Anforderungen und Risiken beim Einsatz aus dem Blickwinkel der Kraftfahrzeugsicherheit: Dipl.-Ing. L. Hollmotz und Dipl.-Ing. (FH) M. Hackmann, P3 automotive GmbH

- Li-Ionen-Energiespeicher: J. Wilms-Vahrenhorst, VdS

- Lithium Batterien: Gerhard Fröhling, Siemens

- Von Galvani zum Lithium-Ionen-Akku: www.elektroniknet.de

- Verfahren zur Bekämpfung eines Brandes von Lithium-Ionen-Zellen: Patentschrift DE 10 2009 035 908 A1

- Elektrochemische Energiespeicher – Stand der Technik: Wladislaw Waag, RWTH Aachen

- Li Ion Battery Abuse Tolerance Testing: Daniel H. Doughty, Sandia National Laboratories, Albuquerque

- Batteries for Light Electric Vehicles: Hannes Neupert, President ExtraEnergy.org and Hannes Neupert Consulting

- Sicherheitsaspekte beim Testen von Lithium-Ionen-Batterien: René Groß und Andreas Jossen, BaSyTec GmbH

- Sicherheitskonzept für die Prüfung von Lithium-Ionen-Batteriesystemen: R. Kern, R. Bindel, R. Uhlenbrock in ATZelextronik

- Lithium-Ionen-Batterieentwicklung: M. Keller, P. Birke, M. Schiemann, U. Möhrstädt in ATZelextronik

- Nationaler Entwicklungsplan Elektromobilität, August 2009, Bundesregierung

- Lithium-Batterien: M. Wohlfahrt-Mehrens, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

- Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien: VAss. Dr. Kai-C. Möller und Prof. Dr. Martin Winter, TU Graz, Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe

- Einsatzhinweise für Elektrofahrzeuge: Landesfeuerwehrschule Baden-Württemberg

- Leading the trends – Elektromobilität: Tim Schäfer, Eurobike 2009

- www.wikipedia.de: Lithium-Batterien, Sicherheitsanalyse, FMEA