

BRANDSCHUTZ- FORSCHUNG

DER BUNDESLÄNDER

BERICHTE

Studie zur Brandbekämpfung von Lithium-Ionen-Batterien (Akkus) und Lithium-Metall-Batterien

- Branddetektion und Brandbekämpfung
- Löschanlagen
- Sauerstoffreduktion mit Inertgasen

von Dipl.-Ing. Jürgen Kunkelmann

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Forschungsstelle für Brandschutztechnik

192

STÄNDIGE KONFERENZ DER INNENMINISTER UND -SENATOREN DER
LÄNDER, ARBEITSKREIS V, AUSSCHUSS FÜR FEUERWEHR-
ANGELEGENHEITEN, KATASTROPHENSCHUTZ UND ZIVILE VERTEIDIGUNG

Ständige Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung

Forschungsbericht Nr. 192

Studie zur Brandbekämpfung von Lithium-Ionen-Batterien (Akkus) und Lithium-Metall-Batterien

- Branddetektion und Brandbekämpfung
- Löschanlagen
- Sauerstoffreduktion mit Inertgasen

von

Dipl.-Ing. Jürgen Kunkelmann

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Forschungsstelle für Brandschutztechnik

Karlsruhe

Oktober 2017

BERICHTSKENNBLATT

Nummer des Berichtes: 192	Titel des Berichtes: Studie zur Brandbekämpfung von Lithium-Ionen-Batterien (Akkus) und Lithium-Metall-Batterien <ul style="list-style-type: none"> • Branddetektion und Brandbekämpfung • Löschanlagen • Sauerstoffreduktion mit Inertgasen 		ISSN: 0170-0060
Autor: Dipl.-Ing. Jürgen Kunkelmann		durchführende Institution: Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Forschungsstelle für Brandschutztechnik, Hertzstr. 16, D-76187 Karlsruhe	
Nummer des Auftrages: FA. Nr. 234 (1/2016)		auftraggebende Institution: Ständige Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung	
Abschlussdatum: Oktober 2017			
Seitenzahl: 148	Bilder: 37	Tabellen: 20	Literaturverweise: 59
Kurzfassung: Lithium-Metall-Batterien (Lithium-Primärbatterien) und Lithium-Ionen-Batterien (Lithium-Sekundärbatterien, Akkus) werden aufgrund ihres hohen Energiespeichervermögens zunehmend als Batterien bei unterschiedlichen Anwendungen für elektrische Verbraucher eingesetzt. Nach den UN Transportvorschriften für gefährliche Güter werden seit dem 1.1.2009 alle Lithium-Ionen-Zellen/-Batterien und Lithium-Metall-Batterien als Gefahrgut der Klasse 9 (Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände) eingestuft. Ohne schnelle Brandbekämpfung bzw. bauliche und anlagentechnische Brandschutzmaßnahmen ist im Falle eines Brandes insbesondere größerer Mengen dieser Batterien mit einer Kontamination eines größeren Bereiches oder Lagerabschnittes mit korrosiven und toxischen Stoffen zu rechnen. Bei der Brandbekämpfung von lithiumhaltigen Batterien durch die Feuerwehr bzw. durch Löschanlagen ist es wichtig, schnell, gezielt und mit dem richtigen Löschmittel zu agieren, bevor eine größere Menge von Batterien, Batteriemodulen oder Zellen thermisch durchgeht („Thermal Runaway“) und in Brand gerät. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die schnelle und sichere Branddetektion vor allem in Räumen und Lagerbereichen. In den vorliegenden Untersuchungen wurde eine gegenüber dem Teil 1 der Untersuchungen erweiterte Recherche der in- und ausländischen Literatur zur Wirksamkeit von Brandbekämpfungsmaßnahmen beim Einsatz von verschiedenen Löschmitteln und Löschmethoden (Wasser, Löschgase, Sand, etc.) bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien durchgeführt. Weiterhin wird auf Versuche der Forschungsstelle für Brandschutztechnik mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien eingegangen. Hierzu wurde ein weitgehend gasdichter Versuchsraum (Volumen: 216 l) zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung bei der thermischen Beanspruchung von einzelnen Lithium-Ionen-Batterien/-Zellen (Typ: ICR-18650) und Lithium-Metall-Batterien (Typ: CR17345 (CR-123A)) sowohl in normaler Luftatmosphäre als auch in mit Stickstoff oder Argon reduzierter Sauerstoffatmosphäre errichtet. In den Untersuchungen wird hierbei besonderes Augenmerk auf die Entzündung von benachbarter Brandlast (Sekundärbrandlast) sowie die Verrauchung des Versuchsraumes bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen gelegt.			
Schlagwörter: Lithium-Ionen-Batterien, Lithium-Metall-Batterien, Brandrauchanalyse, FTIR-Spektroskopie, Brandbekämpfung, Löschmittel, Löschanlagen, Sauerstoffreduktion, Stickstoff, Argon			

INHALTSVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	I
TABELLENVERZEICHNIS	IV
1. VORWORT	1
2. BRANDBEKÄMPFUNG –LÖSCHMITTEL UND LÖSCHTECHNIKEN	4
2.1. Brandbekämpfung – Eignung von Löschmitteln	7
2.2. Lagerung von lithiumhaltigen Batterien	21
2.2.1. Einsatz von Sprinkleranlagen in Lagern mit Lithium-Ionen-Batterien	22
2.2.2. Einsatz von Wohnraumsprinklern bei Elektromobilen	29
3. VERSUCHE MIT LITHIUM-IONEN-BATTERIEN UND LITHIUM-METALL-BATTERIEN OHNE UND MIT SAUERSTOFFREDUZIERTER ATMOSPHERE	32
3.1. Einsatz von nicht verflüssigten Inertgasen - Sauerstoffreduzierungsanlagen	32
3.2. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien	34
3.2.1. Versuchsaufbau und Messtechnik	34
3.2.2. Lithium-Ionen-Batterie	43
3.2.3. Lithium-Metall-Batterie	45
3.2.4. Versuchsdurchführung	47
3.3. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – normale Luftatmosphäre	51
3.4. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Sauerstoffreduktion mit nichtverflüssigten Inertgasen	61
3.4.1. Vergleich der Eigenschaften von Argon und Stickstoff	61
3.4.2. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Sauerstoffreduktion mit Stickstoff	64
A Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien – Stickstoff	64
3.4.2.A.1. Brandrauchanalyse mit FTIR	71
B Versuche mit Lithium-Metall-Batterien – Stickstoff	76
3.4.2.B.1. Brandrauchanalyse mit FTIR	81
C Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit Sauerstoffreduktion mittels Stickstoff bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien	86

3.4.3. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Sauerstoffreduktion mit Argon	90
A Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien - Argon	91
B Versuche mit Lithium-Metall-Batterien - Argon	99
C Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit Sauerstoffreduktion mittels Argon bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien	106
4. ZUSAMMENFASSUNG	108
5. LITERATURVERZEICHNIS	120
6. ANHANG	130

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

<i>Abbildung 1:</i> Versuchseinrichtung zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung sowie der Brandbekämpfung bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien	35
<i>Abbildung 2:</i> keramischer Infrarot-Flächenstrahler - Aufnahmen mit Wärmebildkamera: Bild links: Zu Beginn, ohne Heizleistung. Bild rechts: Nach 5 Minuten mit voller Heizleistung.	37
<i>Abbildung 3:</i> Zeitlicher Verlauf des Aufheizvorganges am keramischen Infrarot-Flächenstrahler während der Versuche.	38
<i>Abbildung 4:</i> Versuchseinrichtung – Versuchsskizze zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung sowie der Brandbekämpfung bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien	39
<i>Abbildung 5:</i> Durchmischung ohne Lüfter.	40
<i>Abbildung 6:</i> Durchmischung mit eingeschalteten Lüftern.	40
<i>Abbildung 7:</i> Bestimmung der Totzeit am Beispiel Stickstoff. Bereich links: beim Spülen mit N ₂ , Bereich rechts: beim Belüften.	42
<i>Abbildung 8:</i> Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650	44
<i>Abbildung 9:</i> Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A)	45
<i>Abbildung 10:</i> Position der Temperaturmessstellen (T3 und T4 sind jeweils direkt an der Batterie angebracht) – Bild links: Primärbatterie CR17345, Bild rechts: Sekundärbatterie ICR-18650	50
<i>Abbildung 11:</i> Versuchsaufbau: Bild links: Primärbatterie CR17345, Bild rechts: Sekundärbatterie ICR-18650 sowie keramischer Infrarot-Flächenstrahler	50
<i>Abbildung 12:</i> Versuch mit einer Lithium-Ionen-Batterie (Typ: ICR-18650) in normaler Luftatmosphäre	52
<i>Abbildung 13:</i> Beispielhafte Veranschaulichung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Ionen-Batterie (Sekundärbatterie, Typ: ICR-18650). A: Schmelzen der Kunststoffhülle. B: Öffnen der Zelle ohne Flammen. C: Öffnen der Zelle mit Flammen. D, E: Explosionsartiges Abblasen mit Funkensprühen, vollständige Verrauchung des Versuchsraumes, Nachglühen der Batterie im vollständig verrauchten Versuchsraum	53
<i>Abbildung 14:</i> Exemplarischer Temperaturverlauf eines Versuches mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650, hier bei normaler Luftatmosphäre mit 20,9 Vol.-% O ₂	55
<i>Abbildung 15:</i> Versuch mit einer Lithium-Metall-Batterie (Typ: CR17345) in normaler Luftatmosphäre	57

<i>Abbildung 16:</i> Beispielhafte Veranschaulichung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Metall-Batterie (Primärbatterie, Typ: CR17345). A: Lithiumschmelze im Bereich des Plus-Pols B: Rot-gelbe Flamme und Tropfen von glühendem Lithium. C: karminrote Flamme. D, E, F: Metallbrand mit feuerwerkartigem Funkensprühen, vollständige Verrauchung. G: hier: Entzündung des Kartons bei 20,9 Vol.-% O ₂ H: Nachglühen der Batterie im vollständig verrauchten Versuchsraum.	58
<i>Abbildung 17:</i> Exemplarischer Temperaturverlauf eines Versuches mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 bei normaler Luftatmosphäre bei ca. 20,9 Vol.-% O ₂	59
<i>Abbildung 18:</i> Dauer der Flammenerscheinung in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 - Stickstoff	67
<i>Abbildung 19:</i> Schäden am über der Batterie aufgehängten Wellpappkartonstück bei Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff	69
<i>Abbildung 20:</i> Maximale Verrauchung im Versuchsraum bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen (Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650) - Stickstoff	70
<i>Abbildung 21:</i> Gasmessungen mit FTIR-Spektroskopie - Versuche mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff	74
<i>Abbildung 22:</i> Gasmessungen mit FTIR-Spektroskopie - Versuche mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff	75
<i>Abbildung 23:</i> Dauer der Flammenerscheinung in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A) - Stickstoff	77
<i>Abbildung 24:</i> Schäden am über der Batterie aufgehängten Wellpappkartonstück bei Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie (Typ: CR17345) und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff	80
<i>Abbildung 25:</i> Maximale Verrauchung im Versuchsraum bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen (Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345) - Stickstoff	81
<i>Abbildung 26:</i> Gasmessungen mit FTIR-Spektroskopie - Versuche mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff	82

<i>Abbildung 27:</i> Gasmessungen mit FTIR-Spektroskopie - Versuche mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff	83
<i>Abbildung 28:</i> Dauer der Flammenercheinung - Versuche mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Argon	93
<i>Abbildung 29:</i> Schäden an dem über der Batterie aufgehängten Wellpappkartonstück bei Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen - Argon	95
<i>Abbildung 30:</i> Maximale Verrauchung im Versuchsraum bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen (Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650) - Argon	96
<i>Abbildung 31:</i> Druckverlauf bei einem Versuch mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 bei 20,9 Vol.-% Sauerstoff	97
<i>Abbildung 32:</i> Maximaldrücke in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei den Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650	98
<i>Abbildung 33:</i> Dauer der Flammenercheinung - Versuche mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Argon	100
<i>Abbildung 34:</i> Schäden am über der Batterie aufgehängten Wellpappkartonstück bei Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen - Argon	103
<i>Abbildung 35:</i> Maximale Verrauchung im Versuchsraum bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen (Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345) - Argon	104
<i>Abbildung 36:</i> Druckverlauf bei einem Versuch mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 bei 8 Vol.-% Sauerstoff – Argon	105
<i>Abbildung 37:</i> Maximaldrücke in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei den Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345	106

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1: Spezifische Sicherheitsregeln in Abhängigkeit von der Batteriekategorie nach [VdS 3103 /2016/]	5
Tabelle 2-2: Brandbekämpfungsmaßnahmen und Einsatz von Löschmitteln bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Zusammenstellung von verschiedenen Autoren.	8
Tabelle 2-3: Untersuchung von Sprinklerkonzepten zum Schutz von Lagersituationen mit Lithium-Ionen-Batterien – Durchgeführte Versuche [Kratzmeir, S., Lier, M. van /2015/]	26
Tabelle 2-4: Versuche zum Einsatz von Wohnraumsprinklern bei Elektromobilen [Johnson, D., Wines, L. /2016/]	30
Tabelle 3-1: Versuchsaufbau zur Durchführung von Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien.	35
Tabelle 3-2: Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 – Aufbau u. Eigenschaften	44
Tabelle 3-3: Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A) – Aufbau u. Eigenschaften	46
Tabelle 3-4: Beispiel eines Versuches mit Lithium-Ionen-Batterie (Typ: ICR-18650) in normaler Luftatmosphäre.	52
Tabelle 3-5: Beispiel eines Versuches mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A) in normaler Luftatmosphäre.	57
Tabelle 3-6: Vergleich der Eigenschaften von Argon und Stickstoff [Gestis/2017/]	61
Tabelle 3-7: Zusammenstellung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Ionen-Batterie (Typ: ICR-18650) in normaler und reduzierter Sauerstoffatmosphäre - Stickstoff	66
Tabelle 3-8: Gemessene Maximaltemperaturen bei den Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 - Stickstoff	68
Tabelle 3-9: Zusammenstellung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Metall-Batterie (Typ: CR17345) in normaler und reduzierter Sauerstoffatmosphäre - Stickstoff	76
Tabelle 3-10: Gemessene Maximaltemperaturen bei den Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A) - Stickstoff	79
Tabelle 3-11: Zusammenstellung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Ionen-Batterie (Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650) in normaler und reduzierter Sauerstoffatmosphäre - Argon	91
Tabelle 3-12: Gemessene Maximaltemperaturen bei den Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 - Argon	94

Tabelle 3-13: Zusammenstellung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Ionen-Batterie (Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345) in normaler und reduzierter Sauerstoffatmosphäre - Argon	99
Tabelle 3-14: Gemessene Maximaltemperaturen bei den Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 - Argon	102
Tabelle 6-1: Risikoklassifikation der Hypoxieexposition und Sicherheitsmaßnahmen [DGUV 205-006 /2013/].	130
Tabelle 6-2: VdS-Richtlinien für Brandvermeidungsanlagen - Sauerstoffreduzierungsanlagen – Aussagen aus [VdS 3527 /2015/].	131

Bemerkung zu den vorliegenden Untersuchungen

Jede Nennung kommerzieller Produkte geschieht nur zu Informationszwecken. Damit ist keine Empfehlung des genannten Produkts durch die Forschungsstelle für Brandschutztechnik am Karlsruher Institut für Technologie verbunden.

Die ausgewerteten in- und ausländischen Untersuchungen geben den Standpunkt und die Meinung der jeweiligen Autoren wieder und stellen nicht notwendigerweise den Standpunkt des Verfassers dieses Forschungsberichtes dar.

1. Vorwort

Lithium-Metall-Batterien (Lithium-Primärbatterien) und Lithium-Ionen-Batterien (Lithium-Sekundärbatterien, Akkus) werden aufgrund ihres hohen Energiespeichervermögens zunehmend als Batterien bei unterschiedlichen Anwendungen für elektrische Verbraucher eingesetzt.

Lithium-Ionen-Batterien unterscheiden sich in Abhängigkeit von den wirtschaftlichen Interessen und den technischen Anforderungen je nach Einsatzgebiet in folgenden Auswahlkriterien [Bauer, S. /2017/]:

- Sicherheit
- Energiedichte [Wh/kg]
- Leistungsdichte [W/kg]
- Zyklenzahl
- Kalendarische Lebensdauer
- Kosten [€/ kWh / Zyklenzahl]
- Schnelladefähigkeit
- Temperaturbereich [°C]

Nach [Bauer, S. /2017/] stellt Lithium-Ionen-Batterietechnik keine einheitliche Technologie dar. Die unterschiedlichen Hersteller haben zahlreiche Variationen dieser Energiespeicher-Technologie entwickelt, so dass die Zusammensetzung der Hauptkomponenten der Batterien stark variieren kann.

Für die Zukunft angestrebte Verbesserungen haben folgende Ziele [Bauer, S. /2017/]:

- niedrige Temperaturempfindlichkeit,
- größerer Temperaturbereich,
- hoher Stromdurchsatz bei höheren Strombelastungen,
- hohe Zyklenstabilität und längere Lebensdauer,
- hohe Energie- bzw. Leistungsdichte,

- hohe Sicherheit durch elektronische Schutzbeschaltung,
- günstige Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.

Nach den UN Transportvorschriften für gefährliche Güter [UN – Model Regulations /2015/] (= > Orange Book) werden seit dem 1.1.2009 alle Lithium-Ionen-Zellen/-Batterien und Lithium-Metall-Batterien als Gefahrgut der Klasse 9 (Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände) eingestuft.

In Teil 1 der Untersuchungen [Kunkelmann, J. /2015/] wurde bereits auf den Aufbau, die Eigenschaften, Einsatzgebiete, sicherheitstechnische Betrachtungen, Transport, Lagerung, Branddetektion, Brandbekämpfung, umweltrelevante Gesichtspunkte, Löschmittelrückhaltung sowie persönliche Schutzausrüstung bei lithiumhaltigen Batterien eingegangen.

Für die Einsatzkräfte der Feuerwehr ist hierbei nicht nur das Versagen von lithiumhaltigen Batterien bei der Verwendung in Geräten oder Fahrzeugen mit fest eingebauten Batterien von Interesse, sondern auch die Gefahr von Bränden im Zusammenhang mit größeren Ansammlungen derartiger Batterien beim Transport (Straße, Schiene, Flugzeug, Schiff)

Nachfolgend werden einige mögliche Brandszenarien bei lithiumhaltigen Batterien aufgeführt, die unterschiedliche Anforderungen an die Brandbekämpfungsmaßnahmen der Feuerwehreinsatzkräfte stellen.

- Brände von für Löschmaßnahmen frei zugänglichen Batterien
- Brände von Batterien im Fahrzeug eingebaut und schwer bzw. kaum zugänglich für Löschmaßnahmen
- Brände in Garagen, Tiefgaragen, Parksysteinen
- Brände in Werkstätten (KFZ, Elektrofahräder etc., ggf. in großer Ansammlung)
- Brände in Lägern mit einer großen Anzahl von Batterien
- Brände in Wohngebäuden, Hotels
- Brände in Dachgeschossen (z.B. Energiespeicher für Photovoltaikanlagen)

- Brände in Kellerräumen sowie überflutete Kellerräume (z.B. Energiespeicher für Photovoltaikanlagen, Elektrofahrräder, Elektrowerkzeuge in der Heimwerkstatt)

In dem hier vorliegenden Teil 2 der Untersuchungen wird insbesondere im Hinblick auf die Brandbekämpfung durch die Feuerwehr und durch Löschanlagen der Wissensstand gegenüber Teil 1 der Untersuchungen [Kunkelmann, J. /2015/] aktualisiert und durch Versuche an der FFB ergänzt.

Ein weiterer Ansatz ist die Ausweitung des Batteriebrandes von Beginn an zu vermeiden, indem der gesamte gefährdete Bereich durch eine sauerstoffreduzierte Atmosphäre geschützt wird.

Ein Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, wie sich versagende Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien in sauerstoffreduzierter Umgebung insbesondere auch im Hinblick auf die Entzündung und Kontamination von Sekundärbrandlast sowie Verrauchung z.B. in einem Lager verhalten.

Außerdem sollte untersucht werden, ob sich Unterschiede zwischen dem bei Sauerstoffreduktionsanlagen üblicherweise eingesetzten Stickstoff und dem alternativ eingesetzten Inertgas Argon bezüglich der Heftigkeit des thermischen Durchgehens („Thermal Runaway“) bei lithiumhaltigen Batterien sowie der Entzündung benachbarter Brandlast (Sekundärbrandlast) und der Verrauchung im Versuchsraum ergeben.

Ein wesentlicher Beitrag zu den experimentellen Untersuchungen an der FFB wurde durch die Arbeiten von [Blumenstock, J. /2015/] und [Kuntz, C. /2016/] geleistet.

2. Brandbekämpfung –Löschmittel und Löschtechniken

Bei der Brandbekämpfung von lithiumhaltigen-Batterien durch die Feuerwehr bzw. durch Löschanlagen ist es wichtig, schnell, gezielt und mit dem richtigen Löschmittel zu agieren, bevor eine größere Menge von Batterien, Batteriemodulen oder Zellen thermisch durchgehen („Thermal Runaway“) und in Brand geraten.

Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die schnelle und sichere Branddetektion vor allem in Räumen und Lagerbereichen.

Ohne schnelle Brandbekämpfung oder sonstige brandschutztechnische Maßnahmen wie Brandabschnittsbildung etc. ist in der Praxis mit einer Kontamination eines größeren Bereiches oder Lagerabschnittes mit korrosiven und toxischen Stoffen zu rechnen.

Nach [VdS 3103 /2016/] sind bei Bränden und der Brandbekämpfung von lithiumhaltigen Batterien nicht nur die Batterien selbst sondern auch die Verpackungen und das Einbauzustand/-position in Geräten oder Fahrzeugen zu berücksichtigen. Diese zusätzliche Brandlast bestimmt maßgeblich den Brandverlauf. Für einen wirksamen Schutz ist hierbei eine frühe Bekämpfung des Entstehungsbrandes erforderlich.

Bei der Lagerung spielt für den Brandschutz, neben der Größe der einzelnen Batterien, auch die Menge eine entscheidende Rolle. In [VdS 3103 /2016/] sind die Lagerbedingungen deshalb in drei Klassen unterteilt (siehe Tabelle 2-1)

Tabelle 2-1: Spezifische Sicherheitsregeln in Abhängigkeit von der Batteriekategorie nach [VdS 3103 /2016/]

Kategorie	Leistung	Menge	Vorschriften
geringe Leistung	≤ 2 g Li je Batterie (UN 3090) ≤ 100 Wh je Batterie (UN 3480)	Volumen < 7 m ³ oder weniger als 6 Euro-Paletten	<ul style="list-style-type: none"> keine spezifischen Sicherheitsvorschriften, bei größeren zusammenhängenden Lagermengen Behandlung wie Batterien mittlerer Leistung
mittlere Leistung	> 2 g Li je Batterie und ≤ 12 kg brutto je Batterie (UN 3090) > 100 Wh je Batterie und ≤ 12 kg brutto je Batterie (UN 3480)	Fläche < 60 m ² Lagerhöhe < 3 m	<ul style="list-style-type: none"> räumliche (mind. 5 m) oder baulich feuerbeständige Abtrennung Brandmeldeanlage mit Aufschaltung auf ständig besetzte Stelle wenn Feuerlöschanlage: geeignete Löschmittel entsprechend technischen Produktdatenblättern bei größeren Lagermengen: Behandlung wie Batterien hoher Leistung
hohe Leistung	> 2 g Li je Batterie und > 12 kg brutto je Batterie (UN 3090) > 100 Wh je Batterie und/oder > 12 kg brutto je Batterie (UN 3480)		<ul style="list-style-type: none"> Derzeit liegen noch keine gesicherten Erkenntnisse hinsichtlich adäquater Schutzmaßnahmen vor Denkbare Maßnahmen hierbei sind z. B.: <ul style="list-style-type: none"> Separierung und Mengenbegrenzung Lagerung in feuerbeständig abgetrennten Bereichen oder mit Einhaltung eines Sicherheitsabstands (räumliche Trennung von 5 m) ■ automatische Löschanlagen

Bei der Lagerung von Batterien in größeren Mengen und gegebenenfalls hoher Leistung, oder von vielen kleinen Batterien in vielen Verpackungseinheiten, ist bisher kein allgemeines Schutzkonzept in der Literatur öffentlich zugänglich, deshalb müssen daher im Einzelfall ganzheitliche Brandschutzkonzepte erstellt werden.

Neben automatischen Löschanlagen müssen somit auch bauliche und organisatorische Randbedingungen betrachtet werden [VdS 3103 /2016/].

Hier sei noch erwähnt, dass In der ersten Ausgabe dieser VdS Richtlinie aus dem Jahre 2012 [VdS 3103 /2012/] für Batterien hoher Leistung folgende denkbaren Schutzmaßnahmen in Lagerbereichen aufgeführt wurden:

- Separierung und Mengenbegrenzung
- Lagerung in feuerbeständig abgetrennten Bereichen oder mit Einhaltung eines Sicherheitsabstands (räumlichen Trennung von 5 m)
- Sauerstoffreduzierungsanlage
- Inertgas-Löschanlage
- Sprinkler- oder Sprühflutanlage (sofern typbezogen nach Sicherheitsdatenblatt zulässig).|

Literaturuntersuchungen von [Kunkelmann, J. /2015/] haben bereits gezeigt, dass im Brandfall der Einsatz von Wasser zur Brandbekämpfung durch die Feuerwehreinsetzungskräfte unter Beachtung bestimmter Randbedingungen, z.B. Mindestabstände beim Löschen gemäß DIN VDE 0132 und evtl. Bildung von Wasserstoff bzw. Knallgas geeignet ist.

Nach [VdS 3103 /2016/] können risikogerecht ausgelegte Sprinkler- oder Sprühwasserlöschanlagen einen wirksamen und vielfach notwendigen Schutz darstellen.

Gegenwärtig liegen jedoch nur für spezielle Rahmenbedingungen gesicherte Versuchsergebnisse vor, die eine Wirksamkeit z.B. von Sprinkleranlagen bestätigen [VdS 3103 /2016/].

Ob bei Vorhandensein einer Werkfeuerwehr auf eine automatische Löschanlage verzichtet werden kann, ist nicht belegt und daher gesondert zu betrachten [VdS 3103 /2016/].

Für die Erarbeitung eines wirksamen Schutzkonzepts ist aus diesen Gründen immer eine Einzelfallbetrachtung in Abstimmung mit dem Versicherer erforderlich [VdS 3103 /2016/].

2.1. Brandbekämpfung – Eignung von Löschmitteln

Insbesondere bei der Brandbekämpfung von lithiumhaltigen Batterien ist es wichtig, ein geeignetes Löschmittel schnell und effektiv möglichst aus sicherem Abstand direkt an die brennende Batterie heran zu bringen.

Problematisch ist hier z.B. eine verdeckt oder an unzugänglicher Stelle im Fahrzeug eingebaute Batterie.

Die verschiedenen Löschmittel können eine oder mehrere Löschwirkungen besitzen.

Von wesentlicher Bedeutung beim Einsatz von Löschmitteln ist die Berücksichtigung der umweltrelevanten Gesichtspunkte, z.B. beim Schaummitteleinsatz bezüglich der Wassergefährdung.

Tabelle 2-2 zeigt in der Literatur angeführte Brandbekämpfungsmaßnahmen und den Einsatz von Löschmitteln bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien.

Diese Zusammenstellung wurde gegenüber den Ausführungen in [Kunkelmann, J. /2015/] aktualisiert und ergänzt.

Tabelle 2-2: Brandbekämpfungsmaßnahmen und Einsatz von Löschmitteln bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien –
Zusammenstellung von verschiedenen Autoren.

Literaturquelle	Löschmittel	Beurteilung der Löschwirksamkeit	Ergänzende Bemerkungen
Groiß, R., Jossen, A.: /2010/	Permanent-Inertisierung	durch Inertisierung wird dem Prüfobjekt Sauerstoff entzogen	<ul style="list-style-type: none"> • Kathodenmaterialien (pos. Elektrode) zerfallen spontan bei hohen Temperaturen und geben Wärme und Sauerstoff ab • max. Energieabgabe wird auf Reaktion des Lithiums und der Kathode begrenzt • Elektrolyt und negative Elektrode können ohne Sauerstoff nicht verbrennen
	Stickstoff, Kohlendioxid	geringe Kühlwirkung	<ul style="list-style-type: none"> • eher zur Spülung der Versuchskammer geeignet statt als Löschmittel
	Wasser	sehr gute Kühlwirkung	<ul style="list-style-type: none"> • problematisch: Leitfähigkeit, elektrische Sicherheit • Bildung von Knallgas bei Kontakt mit Lithium • in Verbindung mit Leitsalz entsteht Fluorwasserstoff
	Quarzsand	Kühlwirkung aufgrund von Wärmeentzug durch Schmelzen	<ul style="list-style-type: none"> • relativ inert • hohe Wärmekapazität • Sandreservoir kann im Brandfall über dem Prüfling entleert werden
Egelhaaf, M. et al. /2013/	Wasser	geeignet	<ul style="list-style-type: none"> • Löschversuche an frei zugänglichen Lithium-Ionen-Antriebsbatterien • Brandgeschehen blieb auf einen Radius von ca. 2 m beschränkt • Löschwasser konnte nach Laboruntersuchung in die Kläranlage direkt eingeleitet werden
	Wasser mit Zusatz F500®	geeignet	

	Wasser mit Zusatz FIRE-SORB®	geeignet	<ul style="list-style-type: none"> geeignete Additive können des Löschwasserbedarf reduzieren und Löscherfolg beschleunigen Bei im Fahrzeug eingebauten Batterien ist die direkte Kühlung nicht möglich.
AGBF, DFV /2014/	Wasser mit und ohne Netzmittelzusatz	geeignet	<ul style="list-style-type: none"> Wasser ist als Löschmittel die erste Wahl langfristiges Kühlen der Batterien ist wichtig, um Rückzündungen zu vermeiden Aufgrund der elektrischen Gefahren ist die [DIN VDE 0132 /2015/ einzuhalten
DIN VDE 0132 /2015/	Wasser Löschschaum, Druckluftschaum, Löschpulver, Kohlendioxid	geeignet	<p>Hochvolt (HV) in Elektrofahrzeugen:</p> <ul style="list-style-type: none"> Wechselspannung (AC) > 25 V, Gleichspannung (DC) > 60 V <p>Mindestabstände für Annäherung und Löschmitteleinsatz gelten für</p> <ul style="list-style-type: none"> Wechselspannung (AC) > 50 V, Gleichspannung (DC) > 120 V Durch Überflutungen (z.B. Rohrbrüche, Hochwasser, Löschwasser) können unter Spannung stehende Teile mit Wasser in Berührung kommen und Personen gefährden. Sind elektrische Anlagen bereits überflutet, dürfen diese Bereiche nur nach festgestellter Spannungsfreiheit betreten werden. Anlagen, die dem Brandschutz und der Brandbekämpfung dienen (z.B. Rauch- und Wärmeabzugsanlagen, Sprinkler- und Sprühwasserlöschanlage), dürfen ohne zwingende Notwendigkeit nicht außer Betrieb gesetzt werden. Durch Schalten elektrischer Betriebsmittel können erhöhte Brand- und Explosionsgefahren auftreten.

			<p>Elektro- und Hybridfahrzeuge:</p> <ul style="list-style-type: none">• Brände können mit Wasser gelöscht werden• Selbstentzündung der Lithium-Ionen-Batterie ist nach Beschädigung auch zeitversetzt möglich• Durch austretenden Elektrolyt ist eine chemische Gefährdung möglich.• Sollten Personen durch technische Hilfeleistung aus dem Fahrzeug zu befreien sein, ist davon auszugehen, dass das Rückhaltesystem ausgelöst hat und das HV-System deaktiviert wurde.• HV-Kabel sind orange• HV-Komponenten sind durch das grafische Symbol IEC 60417-5036 (DB-2002-10) ⚡ gekennzeichnet. <p>PV-Anlage</p> <ul style="list-style-type: none">• Trotz Abschaltungen kann nicht von einer vollständigen Spannungsfreiheit der PV-Anlage ausgegangen werden. Daher gilt der Grundsatz: Abstand halten.• Selbst bei durch eine Elektrofachkraft festgestellter Spannungsfreiheit können beim Trennen von Leitungen/Steckverbindern Lichtbögen entstehen.• Durch Mondlicht oder künstliches Licht (Scheinwerfer) tritt keine elektrische Gefährdung auf. <p>Batterieanlage:</p> <ul style="list-style-type: none">• Spannung bleibt in der gesamten von der Batterieanlage versorgten elektrischen Anlage bestehen• Gefährdung durch Lichtbogen oder Kurzschluss oder beim Abschalten• Abschalten in der Regel nicht möglich
--	--	--	--

			<ul style="list-style-type: none">• Sind elektrische Anlagen bereits überflutet, dürfen diese Bereiche nur nach festgestellter Spannungsfreiheit betreten werden.• Zulässige Annäherung in Niederspannungsanlagen beim Erkunden und Retten (Wechselspannung (AC) bis 1000 V, Gleichspannung (DC) bis 1500 V): 1 m• Löschmittel sind unter Beachtung ihrer Eignung und evtl. Einsatzbeschränkungen auszuwählen• Mindestabstände zum Löschen bei Niederspannung mit C-Strahlrohr bei Wasser:<ul style="list-style-type: none">○ Sprühstrahl: 1 m○ Vollstrahl: 5 m○ Brandbekämpfung im Bereich elektrischer Anlagen möglichst mit Sprühstrahl• Mindestabstände zum Löschen mit B-Strahlrohr bei Wasser:<ul style="list-style-type: none">○ Sprühstrahl: 1 m○ Vollstrahl: 5 m○ Brände im Bereich elektrischer Anlagen sollten möglichst mit Sprühstrahl bekämpft werden• Mindestabstände zum Löschen mit Schaumstrahlrohr:<ul style="list-style-type: none">○ Einsatz nur in spannungsfreien Anlagenteilen• Mindestabstände zum Löschen mit Druckluftschaum, C-Kupplung \leq 235 l/min<ul style="list-style-type: none">○ Sprühstrahl: 1 m○ Vollstrahl: 5 m• Löschpulver<ul style="list-style-type: none">○ Einsatz nur mit Zustimmung des Anlagenbetreibers○ Mindestabstand: 1 m• Kohlendioxid<ul style="list-style-type: none">○ Anwendung bei unter Spannung stehenden Anlagen unbe-
--	--	--	--

			<p>denklich</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Mindestabstand: 1m ○ CO₂ ist schwerer als Luft ○ ab 5 Vol-.% gesundheitsgefährdend, ab 8 Vol-.% lebensbedrohlich, Vorsicht bei Verwendung in engen, schlecht belüfteten Räumen
VDA /2017/	Wasser	geeignet	<ul style="list-style-type: none"> • Wasser ist als Löschmittel zu bevorzugen, da dieses auch kühlend auf den HV-Speicher wirkt. • Es ist mit viel Wasser (ca. 200 l/min) zu löschen bzw. zu kühlen.
DGUV 205-022 /2012/	Wasser	geeignet	<ul style="list-style-type: none"> • Spannungen bis 1000 V, Strahlrohrabstände einhalten, <ul style="list-style-type: none"> ○ Wasser Sprühstrahl: 1 m, Vollstrahl: 5 m • Hochvolt-Batterie mit viel Wasser löschen und auch nach dem Löschen noch ausreichend kühlen (Rückzündungsgefahr)
Lambotte, S.: /2012/	Wasserdampf	geeignet	<p>Untersuchung wurde mit einzelnen Handy-Akkus durchgeführt</p> <ul style="list-style-type: none"> • starke Kühlwirkung • erstickende Wirkung • wirksam zumindest bei Bränden von Kleinakkus in kleinen Mengen
LFS-BW: Joß, B., ZSW: Dö- ring, H. /2011/	Wasser	<ul style="list-style-type: none"> • geeignet • gute Kühlwirkung 	<p>Grundsätzlich Brand zunächst mit Wasser bekämpfen</p> <p>Vorteile:</p> <ul style="list-style-type: none"> • geschädigte Zellen, deren Gehäuse offen ist, werden durch Wasser entladen • Brände müssen mit sehr großen Mengen Wasser bekämpft werden: Kühlung, Vermeidung von Kettenreaktionen • Entstehung von Wasserstoff möglich, Knallgasbildung
	Sand, Metallbrandpulver oder ähnliche Substanzen	<ul style="list-style-type: none"> • kaum Kühlwirkung • Sauerstoffverdrängung durch Abdecken 	<ul style="list-style-type: none"> • beim Entfernen der Abdeckung kann durch die schlagartige Sauerstoffzufuhr zum noch heißen Schmelherd eine starke Verpuffung auftreten

	Wasser mit Löschmittelzusätzen	<ul style="list-style-type: none"> • Erhöhung des Wärmeüberganges an das Löschmittel • gute Löschwirkung 	<ul style="list-style-type: none"> • Hierbei ist zu beachten, dass nur Löschmittel ohne umweltschädliche Inhaltsstoffe verwendet werden dürfen • Beispiele: Cold-Metal® oder F-500®
LFS-BW, DEKRA, WBZU	Wasser mit Löschmittelzusatz	geeignet	<p>Hybridantrieb</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hauptrisiken sind hohe Spannungen und Elektrolyte aus der Batterie • Die Schutzabstände nach DIN VDE 0132 „Brandbekämpfung im Bereich elektrischer Anlagen“ sind einzuhalten bis das Fahrzeug freigeschaltet ist • Im Bereich der Batterie nur mit Schutzbrille, Visier und Handschuhen arbeiten, Hautkontakt mit austretender Batterieflüssigkeit vermeiden • brennende Batterien nach Möglichkeit ausbrennen lassen • brennende Batterien abhängig von der Art der Batterie mit Pulver oder bei Li-Ionen-Batterie mit Wasser mit Zusatzmittel (z.B. F-500®) löschen

Görtz, R, Marx, T /2014/]	Wasser, wässrige Löschmittel (Schaum, Gel)	wirksam	<ul style="list-style-type: none"> Wasser hat Vorteil des Niederschlagens von HF aus den Rauchgasen bei großen Bränden muss Löschwasser aufgefangen werden.
	Metallbrandpulver	weder zweckmäßig noch notwendig	<ul style="list-style-type: none"> keine Kühlwirkung Fluorwasserstoff wird nicht gebunden
	gasförmige, sauerstoffverdrängende Löschmittel	unterdrückt den Brand des organischen Lösungsmittels	<ul style="list-style-type: none"> freigesetzte Energie wird reduziert keine Kühlwirkung Sauerstoff in der Zelle ermöglicht auch ohne äußeren Luftsauerstoff Teiloxidation des Lösungsmittels
	Löschpulver ABC oder BC	Aussage wie bei gasförmigen Löschmitteln	<ul style="list-style-type: none"> Aussage wie bei gasförmigen Löschmitteln
Webster, H. /2004/	Halon 1301	unwirksam bei Brand von Lithium-Metall-Batterien	<ul style="list-style-type: none"> Untersuchungen zum Brandverhalten von Lithium-Metall-Batterien in Frachtflugzeugen (CR2 und PL 123 A Batterien)
Webster, H. /2006/	Halon 1301	Wirksam bei der Unterdrückung des Elektrolyt-Flammenbrandes	<ul style="list-style-type: none"> Untersuchungen zum Brandverhalten von Lithium-Ionen-Batterien in Frachtflugzeugen (18650 Zellen), Halon 1301 hat keinen Kühleffekt und verhindert nicht die Elektrolytfreisetzung aus aufgeheizten Zellen.
Boeing 787 /2013-2/	Halon	unwirksam bei Brand von Lithium-Metall-Batterie	<ul style="list-style-type: none"> Handfeuerlöscher
	Wasser	wirksam bei Brand von Lithium-Metall-Batterie	<ul style="list-style-type: none"> Sprühwasser über Wandhydrant

Securius, P., Kähler, N. /2013/	Wasser,	effektivstes Brandbekämpfungs- mittel	<ul style="list-style-type: none"> • Brand selbst kann mit Wasser zwar nicht gelöscht werden, jedoch kann durch den Kühleffekt (Wärmeabtransport) verhindert werden, dass benachbarte Batteriemodule durch Temperatureintrag von außen in den Thermal Runaway gelangen und Fahrzeugkomponenten in Brand geraten. • Weiterhin kann hier der Einsatz von Hochdruckwassernebelanlagen sowie von Additiven zum Löschwasser sinnvoll sein.
VdS 3103 /2012/	Wasser (Sprinkler- o- der Sprühflut- anlage)	denkbare Schutzmaß- nahmen bei der Lage- rung	<ul style="list-style-type: none"> • ältere Ausgabe der Richtlinie VdS 3103 von 2012
	Inertgas- Löschanlage		
	Sauerstoffre- duzierungsan- lage		
VdS 3103 /2016/	Wasser	geeignet	<ul style="list-style-type: none"> • schnelle und zielgerichtete Brandbekämpfung mit Wasser kann dazu beitragen, die Auswirkungen von Bränden unter Beteiligung von Lithium-Batterien zu kontrollieren. • nicht nur die Batterien selbst, sondern auch die Verpackungen und das Gerätedesign stellen eine Brandlast dar, die den Brandverlauf maßgeblich bestimmen. • Derzeit liegen nur für spezielle Rahmenbedingungen gesicherte Versuchsergebnisse vor, die eine Wirksamkeit von Sprinkleranlagen bestätigen. • Ob bei Vorhandensein einer Werkfeuerwehr auf eine automatische Löschanlage verzichtet werden kann, ist nicht belegt und daher gesondert zu betrachten. • Lithium-Batterien sind grundsätzlich wie ein Gefahrstoff zu behan-

			<p>deln. Für einen wirksamen Schutz ist immer ein ganzheitliches Brandschutzkonzept unabdingbar.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Neben automatischen Löschanlagen müssen somit auch bauliche und organisatorische Randbedingungen betrachtet werden. • Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Batterietypen und der schnell voranschreitenden Weiterentwicklung in diesem Bereich ist es zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich, allgemeingültige Aussagen zu geeigneten Konzepten zu treffen. • Für die Erarbeitung eines wirksamen Schutzkonzepts ist aus diesen Gründen immer eine Einzelfallbetrachtung in Abstimmung mit dem Versicherer erforderlich.
Saupe, A. et al.: /2015/	PyroBubbles® (Hohlglasgranulat, Hauptbestandteil: Siliziumdioxid)	keine Angabe zur Löschwirksamkeit	<ul style="list-style-type: none"> • Herstellerangaben: • Löschmittel für feste und flüssige brennbare Stoffe (Brandklassen A, B, D, F) <ul style="list-style-type: none"> ○ Korngröße: 0,5 – 5 mm, Temperaturbeständig bis ca. 1.050°C, wiederverwendbar • nach Thermal Runaway Reaktion in Transportbox wurde max. zulässige Außenwandtemperatur von 100°C nicht überschritten.
AUVA /2014/	Wasser	wirksam (jedoch nicht wirksam wenn Lithium Metall Batterie)	<ul style="list-style-type: none"> • kleine überschaubare Brände kann man mit reichlich Wasser löschen (z.B. Laptop, Fotoapparat, Handy)
	Sand	Verwendung möglich	<ul style="list-style-type: none"> • reagierende Lithium-Batterien können – mit äußerster Vorsicht – in ein Sandbett (auch: Betonfläche) überführt werden. <ul style="list-style-type: none"> ○ Mindestens Gesichtsschutz und Handschutz benutzen. ○ Sofern möglich, unbedingt in der Nähe befindliche brennbare Materialien entfernen. • Das Wegfliegen brennender Batterieteile kann zur raschen Brandausbreitung führen.

			<ul style="list-style-type: none"> ○ Das Abdecken mit einer Brandschutzdecke kann dagegen helfen.
VdS 2380 /2016/	Feuerlöschanlagen mit nicht verflüssigten Inertgasen: z.B. Stickstoff, Argon; Inergen®	siehe ergänzende Bemerkungen	<p>kein Einsatz bei</p> <ul style="list-style-type: none"> • Chemikalien, die Sauerstoff abgeben können • Oxidationsmittel enthaltende Gemische • Chemikalien, die sich selbst thermisch zersetzen können • reaktionsfreudigen Metallen • festen Stoffe, in denen Brände schnell tief sitzend werden können. • Für Sonderanwendungen ist Rücksprache mit der Technischen Prüfstelle von VdS zu halten.
VdS 3527 /2015/	Sauerstoffreduzierungsanlagen		<ul style="list-style-type: none"> • Sauerstoffreduzierungsanlagen haben die Aufgabe, durch Hinzugabe von Inertgasen (CO₂, Stickstoff, Edelgase) die Bildung explosionsfähiger Gemische oder die Entstehung bzw. Ausbreitung offener Brände zu verhindern. <p>Kein Einsatz bei:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Chemikalien, die Sauerstoff abgeben können, z. B. Zellulosenitrat • Oxidationsmittel enthaltende Gemische, z. B. Natriumchlorat, • Chemikalien, die sich selbst thermisch zersetzen können, z. B. organische Peroxide, • reaktionsfreudige Metalle, z. B. Natrium, Kalium. <p>Sind mehrere Materialien im Schutzbereich vorhanden, so ist die niedrigste Auslegungskonzentration in die Berechnung einzusetzen.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Inertisierungs- und Sauerstoffreduzierungsanlagen haben nicht die Aufgabe, Brände zu löschen. • Das ausgewählte Inertgas darf mit den im Schutzbereich vorhandenen Materialien und Stoffen nicht reagieren. • Beispielsweise sind bei Stäuben von Metallen (wie Magnesium,

			<p>Aluminium) Reaktionen mit Wasser und CO₂ und in Einzelfällen auch mit Stickstoff möglich.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bei gleichzeitigem Vorhandensein gasförmiger, staubförmiger und/oder nebelförmiger brennbarer Stoffe ist zur Ermittlung der höchstzulässigen Sauerstoffkonzentration die Komponente mit der niedrigsten Sauerstoffgrenzkonzentration zugrunde zu legen. • Um die Entstehung einer Explosion aufgrund vorhandener Anbackungen und Glimmnester zu verhindern, muss der Sauerstoffgehalt in der Regel auf 4 Vol.-% abgesenkt werden. Bei Magnesium gemäß VDI 2263 auf 3 Vol.-% Sauerstoff.
Kunkelmann, J.: /2010/	Löschgaszusammensetzungen mit Stickstoff		<p>Stickstoff reagiert mit brennenden Metallen zu Metallnitriden, z.B. exotherme Reaktion mit Lithium zu Lithiumnitrid (leichtentzündlich), Reaktion erfolgt bereits langsam bei Raumtemperatur</p> <p>Einsatzmöglichkeit bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien ist zu überprüfen bzgl.:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Löschwirkung auf die brennende Batterie • Entzündung benachbarter Brandlast

Tesla /2016/			<ul style="list-style-type: none"> • „Warnung: „Gehen Sie unabhängig vom verwendeten Deaktivierungsverfahren stetes davon aus, dass alle Hochvoltkomponenten unter Strom stehen.“ • „Warnung: Wenn es zu einem Brand kommt, gehen Sie davon aus, dass das Fahrzeug unter Strom steht, und berühren sie keinen Teil des Fahrzeugs.“ • „Tragen Sie immer eine komplette persönliche Schutzausrüstung einschließlich Atemschutzgerät.“ • „Wenn die Hochvoltbatterie Feuer fängt, hohen Temperaturen ausgesetzt ist, oder verbogen, verdreht, gerissen oder auf irgendeine Weise gebrochen ist, kühlen Sie die Batterie mit einer großen Menge Wasser ab.“ • „Löschen Sie nicht mit einer geringen Wassermenge.“ • „Sorgen Sie stets für eine ausreichende Wasserzufuhr (zusätzliche Wasserzufuhr anfordern).“ • „Das Löschen von Batteriebränden kann bis zu 24 Stunden dauern.“
Ditch, B., de: /2016/ Long, R. T., Blum, A.: /2016/	Wasser (Sprinkler)	geeignet	<ul style="list-style-type: none"> • In Wellpappkartons mit Kunststoffteilern verpackte Lithium-Ionen-Batterien • Sprinklersystem war geeignet, das untersuchte Brandszenario zu beherrschen • Änderungen der Verpackungen können Entflammbarkeitseigenschaften der Batterien wesentlich verändern

Morcos, A., Vollweiler, J.: /2017?/	Wasser	geeignet	<ul style="list-style-type: none"> • Das Ausmaß des thermischen Durchgehens von Lithium-Ionen-Batterien hängt von der Zellkapazität, der Zellchemie, dem Elektrolytvolumen und dem Design der Batterie (z. B. Entlüftung, Gehäuse) ab. • Auch ein reduzierter Ladezustand (weniger als 50 Prozent) verringert die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zellversagen zu einem thermischen Durchgehen führt. • Das thermische Durchgehen tritt am wahrscheinlichsten während des Ladevorgangs oder unmittelbar nach dem Laden der Batterie auf. • Sprinklerschutz ist für Lager mit in Wellpappkartons verpackten Lithium-Ionen-Batterien geeignet. • Der Brand muss hierbei so frühzeitig bekämpft werden, bevor dieser von der Verpackung auf die Batterien übergreift und es zu einer größeren Anzahl von thermisch durchgehenden Batterien und Freisetzung von Elektrolyt kommt. Für die Beherrschung des letzteren Falles ist der Wissensstand bisher nicht ausreichend. • Lithium-Ionen-Batterien, die in Geräten eingebaut sind (z. B. Elektrowerkzeuge, Laptops) haben nicht das gleiche Gefährdungspotential wie Batterien ohne Gerätegehäuse, da durch das Gehäuse das thermische Durchgehen der Batterien verzögert wird.
Kratzmeir, S., Lier, M. van /2015/]	Wasser (Sprinkler)	geeignet	<ul style="list-style-type: none"> • Lithium-Ionen-Batterien mit Verpackung auf Paletten • Blocklagerung • Regallagerung • Möglichst frühzeitige Auslösung der Sprinkleranlage • Reduzierung der Brandausbreitung durch Sprinkleranlage • Allerdings: keine allgemeingültigen Aussagen, insbesondere nicht für andere Zelltypen und Verpackungen möglich • Ganzheitliches Brandschutzkonzept erforderlich

2.2. Lagerung von lithiumhaltigen Batterien

In [Kunkelmann, J. /2015/] wurde bereits auf einige Problematiken und Fragestellungen im Zusammenhang mit der Lagerung, Branddetektion und Brandbekämpfung von lithiumhaltigen Batterien hingewiesen.

In dieser Arbeit wurde auch auf die mögliche spezielle Problematik der Detektion von versagenden lithiumhaltigen Batterien sowohl vor dem eigentlichen Brandstadium als auch bei Brandentstehung und der hierbei Freisetzung von Stoffen und Zersetzungsprodukten, die schwerer als Luft sind (z.B. Elektrolyt- und Lösemitteldämpfe, Chlorwasserstoff aus PVC-Leitungen, Kohlendioxid) oder Brandrauch- und Zersetzungsbestandteile, die leichter als Luft sind (z.B. Kohlenmonoxid, Fluorwasserstoff) eingegangen [Kunkelmann, J. /2015/].

Bei der Lagerung von Batterien in größeren Mengen und gegebenenfalls hoher Leistung, oder von vielen kleinen Batterien in Verpackungseinheiten, ist bisher kein allgemeines Schutzkonzept in der Literatur öffentlich zugänglich, deshalb müssen in jedem Einzelfall spezifische Brandschutzkonzepte erstellt werden.

Falls lithiumhaltige Batterien an Produktionsstätten benötigt werden, sind hier Maßnahmen und Sicherheitsvorkehrungen zu erwägen wie

- Auswahl eines geeigneten Lagerortes, abseits von möglicher zusätzlicher Brandlast
- Separierung und Mengengrenzung bei der Lagerung
- Brandabschnittsbildung mit feuerbeständigen Bauteilen
- Reduzierung der Menge auf den Tagesbedarf,
- Lagerung in feuerbeständigen Schränken (gegebenenfalls Feuerwiderstand von innen und außen)
- Anlagentechnische Brandschutzmaßnahmen

2.2.1. Einsatz von Sprinkleranlagen in Lagern mit Lithium-Ionen-Batterien

In [Kunkelmann, J. /2015/] wurde bereits ausführlich auf die Untersuchungen von [Ditch, B., de Vries, J. /2013/] zu Versuchen in einem Hochregallager mit in Kartons verpackten Lithium-Ionen-Batterien des Industrieversicherers FM Global eingegangen. Eine wesentliche Aussage dieser Untersuchungen ist, dass ohne Realversuche mit Lithium-Ionen-Batterien der wirksame Schutz durch eine Sprinkleranlage nicht bewertet werden kann.

[Ditch, B. /2016/] berichtet über neuere Untersuchungen zur Erstellung eines Schutzkonzeptes zur Lagerung von in Wellpappkartons verpackten Lithium-Ionen-Batterien auf Paletten in einem Regallager.

Hierbei wurde zunächst in Vorversuchen das freie Abbrandverhalten von

- großformatigen Lithium Ionen-Batterien in Form von Pouch-Zellen mit 20 Ah (Abmessungen: 160 mm * 230 mm * 7,25 mm, Kathode: Lithium-Eisen-Phosphat (LiFePO₄), Ladezustand: 50% SOC)
- mit früheren Versuchen mit Kleinformatzellen (zylindrische und Pouch-Zellen) mit 2,6 Ah, Ladezustand: 50% SOC) (siehe auch [Ditch, B., de Vries, J. /2013/])

vor dem Großbrandversuch verglichen.

In einem Großbrandversuch wurde die Wirksamkeit einer Sprinkleranlage mit Deckenschutz bei in Wellpappkartons verpackten Lithium-Ionen-Zellen (Pouch-Zellen mit elektrischer Ladung von 20 Ah) auf Paletten in einem Regallager beurteilt.

Die Wellpappkartons enthielten jeweils 20 großformatige Zellen in 10 Ebenen, die durch Kunststoffteiler voneinander getrennt waren. Diese Verpackungsform stimmte mit der Verpackung der bisher getesteten zylindrischen Kleinformatzellen überein.

Weiterhin wurde die Auswirkung der Zündung innerhalb des Palettenlagers mit der Zündung an der Außenseite des Lagers, die üblicherweise von FM Global bei Groß-

brandversuchen angewendet wird, verglichen.

Weiterhin wurde die Wirksamkeit der Sprinkleranlage in einem späteren Brandstadium untersucht.

Hierbei wurde eine Sprinkleranlage mit folgenden Kenngrößen verwendet:

- schnell ansprechende hängende Sprinkler
- Nennauslösetemperatur: 74°C
- K-Faktor: 320 l min⁻¹ bar^{-1/2}
- RTI: 27,6 m^{-1/2} s^{-1/2}
- Abstand: 3 m
- Betriebsdruck: 2,4 bar

verwendet.

Es wurde festgestellt, dass bei einem vollentwickelten Brand die Lagerung von kleinformatigen Lithium-Ionen-Batterien (d.h. 2,6 Ah) als Massenlagerung („Bulk“) zu einer ähnlichen Auslösung der Sprinkleranlage führt wie bei der Verpackung in Kartons.

Bei einem vollentwickelten Brand nahmen die in den Versuchen verwendeten Lithium-Ionen-Batterien mit 20 Ah nach 2 min 30 s und die 2,6 Ah nach 5 min am Brandgeschehen teil.

Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass die in Kartons verpackten großformatigen Batterien mit 20 Ah in Kartons ein höheres Gefährdungspotential als die bisher untersuchten 2,6 Ah Kleinformat-Batterien (zylindrisch und Polymerbeutel, 2,6 Ah) darstellt.

Die Wellpappkartons und die Kunststoffteiler erhöhen als treibenden Faktor wesentlich das Gefährdungspotential in einem Lager mit Lithium-Ionen-Batterien. Sobald ein externes Feuer vorhanden ist, dominiert zunächst die Flammenausbreitung über das Kartonmaterial bevor die Batterien zur Brandentwicklung beitragen.

Die bei den 20 Ah-Batterien verwendeten schweren Kunststoffteiler und schweren Kunststoffgehäuse der Batterien erhöhten wesentlich das Gefährdungspotential aufgrund der schnelleren Energiefreisetzung gegenüber den kleineren Batterien mit geringeren Kunststoffanteilen.

Das verwendete Sprinklersystem war in der Lage das Brandszenario in den Versuchen mit den verwendeten Lithium-Ionen-Batterien in Kartons zu beherrschen.

Änderungen bei der Verpackung können die Entflammbarkeitseigenschaften der Batterien wesentlich verändern. Ein wichtiger Aspekt ist hierbei das Material der Teiler, der verwendet wird um die Batterien im Karton zu trennen. Diese Teiler können z.B. aus Faserplatten, dünnem oder dickem Kunststoff oder Schaumstoff bestehen.

Ein hoher Ladezustand (SOC) erhöhen die Wahrscheinlichkeit und Intensität des thermischen Durchgehens der Batterien. Der brennbare Elektrolyt als ein Maß für die Batteriekapazität stellt die Hauptbrennstoffquelle dar. Ebenfalls hat das Batterieformat (zylindrisch oder Pouch) einen Einfluss auf die Brandentwicklung.

Bei Änderungen an den verpackten Batterien sollte daher eine neue Entflammbarkeitsbewertung erfolgen.

Ein im Versuch ermittelter ausreichender Sprinklerschutz kann dann bei der Auslegung eines Lagers gleicher Größe oder kleiner angewendet werden.

Die Anwendung der aus dieser Untersuchung gewonnenen Ergebnisse ist nur gültig für als Massenlagerung („Bulk“)-verpackte 20 Ah-Pouch-Zellen in Wellpappkartons mit schweren Kunststoffteilern bei einem nominellem Ladezustand 50 % (SOC) und für folgende Lagerabmessungen:

- Lagerhöhe 4,6 m
- Deckenhöhe 12,2 m

[Kratzmeir, S., Lier, M. van /2015/] berichten über eine Untersuchung von Sprinklerkonzepten zum Schutz von Lagersituationen mit Lithium-Ionen-Batterien.

Bisher gibt es noch keine allgemeingültigen Aussagen, wie insbesondere Lagerbereiche wirkungsvoll und sinnvoll geschützt werden können.

Nachfolgend werden die wesentlichen Fragestellungen und Randbedingungen der Untersuchungen aufgeführt:

- Untersuchung der grundsätzlichen Eignung von Sprinkleranlagen zum Schutz von Lagerbereichen, die Lithium-Ionen-Akkus enthalten können.
- Es werden nur Brandereignisse untersucht, die von außen auf einen Akku einwirken.
- Brandereignisse, die auf einer Selbstentzündung, z.B. durch mechanische Beschädigung oder aufgrund eines technischen Defekts basieren, werden nicht untersucht.
- Untersuchung von Regal- und Blocklager.
 - Die Untersuchungen werden dabei ausschließlich auf normale Lagerbereiche begrenzt.
 - D.h. auch wenn Ergebnisse möglicherweise teilweise übertragbar sind, so sind Produktionsbereiche von Lithium-Ionen-Akkus oder deren ausschließliche Lagerung nicht erfasst.
- Für die Brandversuche wurden Akkus eines bestimmten Typs zur Verfügung gestellt. Daher sind Aussagen auch nur darauf beschränkt.

Tabelle 2-3 zeigt die wesentlichen Parameter und Ergebnisse der Untersuchungen von [Kratzmeir, S., Lier, M. van /2015/].

Tabelle 2-3: Untersuchung von Sprinklerkonzepten zum Schutz von Lagersituationen mit Lithium-Ionen-Batterien – Durchgeführte Versuche [Kratzmeir, S., Lier, M. van /2015/]

	Versuchsdurchführung	Erkenntnisse
Vorversuche		
<ul style="list-style-type: none"> • Einzelne Akkumulatoren 	<ul style="list-style-type: none"> • Bündel von Lithium-Ionen-Zellen mit Lötbrenner beflammt • Akku mit Gehäuse in einer Brandwanne (0,28 m * 0,16 m) mit n-Heptan (je nach Versuch 1, 1,5 l, 2 l, 2 * 1,5 l) beflammt 	<ul style="list-style-type: none"> • Die Hülle hat einen wesentlichen Einfluss auf das Brandverhalten, insbesondere auf die Reaktionszeit der Akkus. • Daher Verwendung von Akkus mit und ohne Gehäuse in den Brandversuchen mit Sprinkleranlage
<ul style="list-style-type: none"> • Mehrere Akkumulatoren 	<ul style="list-style-type: none"> • Drei Akkus mit Gehäuse und unbekannter Ladung über einer Brandwanne liegend mit n-Heptan beflammt. • Karton mit 8 geladenen Akkus (mit Gehäuse) auf einem Gitter über einer Brandwanne mit n-Heptan positioniert und 2 Target-Kartons (leer, Sekundärbrandlast) daneben und darüber platziert. 	
Brandversuche mit Sprinkleranlage	<ul style="list-style-type: none"> • Brandlasten: unterschiedliche Bauarten von handelsüblichen Akkus für Elektrofahrräder mit und ohne Aluminiumgehäuse. Diese bestehen, je nach Ausführung, in der Regel aus 30 – 50 einzelnen ICR 18650 Zellen. • Ladezustand der Akkupakete: 50% der maximalen Ladungskapazität. • Akkupakete (mit und ohne Aluminiumgehäuse) in BAM-zugelassenen Transportkartons verpackt. • Außenkarton mit 8 Innenkartons mit jeweils einem 	

	<p>Fahrrad-Akku.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Zündquelle: Zündwanne mit n-Heptan 	
<ul style="list-style-type: none"> • Blocklagerung 	<ul style="list-style-type: none"> • 4 Europaletten mit jeweils 12 Kartons mit Akkus sowie weitere leere Target-Kartons im Umfeld • Zündung mit Brandwanne mit n-Heptan mittig im Schacht • Versuch mit Akkus mit Gehäuse • Versuch mit Akkus ohne Gehäuse 	<ul style="list-style-type: none"> • In den Versuchen mit Akkus ohne Gehäuse war insgesamt ein schnellerer Brandverlauf mit früheren und häufigeren Reaktionen der Akkus zu beobachten. • Im Blocklager betraf der Brandschaden in allen Fällen hauptsächlich die Lagerpaletten, die platzierten Targets nahmen am Brandgeschehen nicht teil.
<ul style="list-style-type: none"> ○ Sprinkleranlage 	<ul style="list-style-type: none"> • Das Lagergut wird der Kategorie III (HHS3) VdS CEA 4001 zugeordnet. • Bei einer Lagerhöhe von ca. 1,20 m wird von einer Mindestwasserbeaufschlagung von 7,5 mm ausgegangen. 	
<ul style="list-style-type: none"> • Regallagerung 	<ul style="list-style-type: none"> • 24 Europaletten, 2 Regalzeilen mit 4 Regalebenen • Versuch mit Akkus mit Gehäuse • Versuch mit Akkus ohne Gehäuse 	<ul style="list-style-type: none"> • In den Versuchen mit Akkus ohne Gehäuse war insgesamt ein schnellerer Brandverlauf mit früheren und häufigeren Reaktionen der Akkus zu beobachten. • Im Regallager betraf der Brandschaden alle vier Regalebenen.
<ul style="list-style-type: none"> ○ Sprinkleranlage 	<ul style="list-style-type: none"> • Das Lagergut wird der Kategorie III (HHS3) nach VdS CEA 4001, Abschnitt K.7 zugeordnet. • ausschließlich Regalschutz ohne Deckenschutz. 	
<ul style="list-style-type: none"> • Versuchsdurchführung 	<p>Versuchsdauer: 30 Minuten nach Zündung.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nach Ablauf dieser Zeit wird ein eventuell vorhandener Brand manuell gelöscht um den Brandschaden zu dokumentieren. 	

<ul style="list-style-type: none">• Ergebnisse der Untersuchungen	<ul style="list-style-type: none">• Beaufschlagung mit Wasser durch schnell wirkende Sprinkleranlage mit hoher Wasserbeaufschlagung führt zu einer Reduzierung der Brandausbreitung und in den meisten Fällen zu einer deutlichen Reduzierung der Brandintensität• Verpackungsmaterialien und Anbauteile aus Kunststoff beteiligen sich wesentlich am Brandgeschehen• möglichst frühzeitige Auslösung, vollständige Benetzung und Kühlung des Brandgutes führt zu einer deutlich verlangsamten Reaktion der Akkus und damit auch der Brandentwicklung• ausschließlich Verwendung von Akkupaketen einer bestimmten Bauart mit ICR 18650 Zellen (keine neuwertigen Produkte sondern Rückläufer)<ul style="list-style-type: none">○ Bauart hat zum Teil einen erheblichen Einfluss auf die Brandentwicklung• keine allgemeingültigen Aussagen, insbesondere nicht für andere Zelltypen möglich<ul style="list-style-type: none">○ weitere Untersuchungen des Institutes der Feuerwehr des Landes Sachsen-Anhalt haben gezeigt, dass andere Zelltypen zum Teil erheblich reaktiver reagieren können• Verwendung von ausschließlich BAM-zugelassenen Kartonagen<ul style="list-style-type: none">○ Ergebnisse können nicht ohne weiteres auf andere Verpackungen oder einer Lagerung ohne Verpackung übertragen werden.• auf das Lagergut und Verpackungsmaterial abgestimmtes Sprinklerkonzept<ul style="list-style-type: none">○ keine Beurteilung möglich, ob andere Konzepte bessere Wirkung zeigen würden• Bei der Lagerung von Li-Ionen Akkus oder Geräten, die solche Akkus enthalten ist eine ganzheitliche Beurteilung der Schutzmaßnahmen (ganzheitliches Brandschutzkonzept) durch eine fachkundige Person erforderlich.<ul style="list-style-type: none">○ Berücksichtigung auch von Maßnahmen des baulichen, des organisatorischen Brandschutzes sowie der Einsatzstrategien für die Feuerwehr sowie den Umgang mit den Brandfolgeprodukten.○ Für wirksame Schutzkonzepte mit Sprinkleranlagen ist eine Einzelbetrachtung notwendig.○ Derzeit liegen nur für sehr ausgewählte Rahmenparameter gesicherte Versuchsergebnisse vor, die eine Wirksamkeit von Sprinkleranlagen bestätigen.○ Solange keine anderen Erkenntnisse vorliegen, wird empfohlen, dass sich die Auslegung der Sprinkleranlage am Verpackungsmaterial sowie an den gelagerten Materialien orientiert.
---	--

2.2.2. Einsatz von Wohnraumsprinklern bei Elektromobilen

[Johnson, D., Wines, L. /2016/] berichten über Versuche zum Einsatz von Wohnraumsprinklern bei Elektromobilen für Senioren und Gehbehinderte.

Projektpartner waren Lewisham Homes, die Feuerwehr von London, Building Research Establishment (BRE) und British Automatic Fire Sprinkler Association (BAFSA).

Aufgrund der zunehmenden Anzahl von Elektromobilen wurde der Hauptaugenmerk auf die sichere Aufbewahrung und das Laden gelegt und wie das Brandrisiko verringert werden kann.

Die Elektromobile kommen in verschiedenen Größen, Materialien und Formen zum Einsatz.

Durch den Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien statt Blei-/Säurebatterien steigt bei Wärmeeinwirkung oder elektrischen Fehlern das Risiko von unvorhersehbaren heftigen und explosionsartigen Reaktionen.

Externe Aufstellräume haben den Nachteil, dass die Benutzer auf diese Fahrzeuge nicht unmittelbar in ihrer Nähe zugreifen können.

Es galt zu untersuchen, ob durch den Einsatz von Wohnraumsprinklern in Verbindung mit weiteren Sicherheitsmaßnahmen die Aufstellung und das Laden in den Aufenthaltsbereichen möglich sind.

Für zwei Versuche wurde ein Aufstellbereich im Originalmaßstab mit einem Sprinklerkopf nachgebildet.

Die Tür war zur Untersuchung von schwieriger zu beherrschenden Brandbedingungen und zur besseren Beobachtung offen.

Als Zündquelle wurde ein mit Brandbeschleuniger getränkter Textilstreifen in der Nähe der Batterie platziert, um einen Brand durch einen elektrischen Fehler zu simulieren.

Während der Versuche wurde das Elektromobil nicht aufgeladen. Bei den Versuchen wurden Temperaturen an verschiedenen Positionen und in unterschiedlichen Höhen mittels Thermoelementen gemessen.

Als Versuchszeit wurden 30 Minuten ab Löschbeginn angesetzt. 30 Minuten stellen die minimale Betriebszeit für Wohnraumsprinkler dar.

Tabelle 2-4 zeigt den Ablauf der beiden durchgeführten Versuche.

Tabelle 2-4: Versuche zum Einsatz von Wohnraumsprinklern bei Elektromobilen
[Johnson, D., Wines, L. /2016/]

Versuch 1 – Versuchsaufbau und Versuchsablauf

- Brandlast: ein Elektromobil mit Blei -/Säurebatterie
- Sprinkler mit maximal möglichem Abstand von der Batterie
- Versuchsablauf
 - 2 min: Entstehung von schwarzem Rauch
 - 5 min: Flammenausbreitung auf den Fahrzeugsitz
 - 6 min: Batteriegehäuse in Flammen, schwarzer dichter Rauch
 - 6 min: Temperatur in der Gasschicht am Sprinkler: 68°C
 - 6 min 30 s: Auslösung des Sprinklers
 - Fast gleichzeitig: dichter schwarzer Rauch verändert die Farbe in grau, keine Beobachtung mehr möglich
 - 9 min 30 s: Ausschalten des Sprinklers zu Beobachtungszwecken nach 3 min
 - Brand entwickelt sich wieder und es kommt zum Vollbrand (max. Temp.: 780°C)
 - 11 min 30 s: manuelles Ablöschen

Versuch 2 – Versuchsaufbau und Versuchsaufbau

- Brandlast: drei Elektromobile, eines davon mit Lithium-Ionen-Batterie
 - zwei Elektromobile wurden so aufgestellt, dass das 3. Elektromobil vom Sprinklersprühwasser abgeschirmt wurde
 - Zündquelle nur am Elektromobil mit Lithium-Ionen-Batterie, da es als unwahrscheinlich angesehen wurde, dass außer bei Brandstiftung ein Brand an mehr als an einem Fahrzeug entsteht.
- Versuchsaufbau
 - Schnellere Brandausbreitung auf den Sitz als bei Versuch 1
 - 2 min 50 s: Auslösung des Sprinklers (Temperatur nahe am Sprinklerkopf: 90°C)
 - Löschzeit: 10 min (Brand augenscheinlich gelöscht)
 - Große Schäden am Batteriegehäuse und an der Lithium-Ionen-Batterie aber keine Explosion
 - keine Brandausbreitung auf die beiden anderen Elektromobile

Bei den Versuchen konnte die unterschiedlich schnelle Brandausbreitung von Elektromobilen mit unterschiedlichen Batterietypen gezeigt werden.

Durch den Einsatz des Wohnraumsprinklers konnte der Brand so begrenzt werden, dass kein kritisches Brandstadium erreicht wurde.

Es müssen zusätzliche Maßnahmen wie Brandmeldung aufgrund der Entstehung großer Mengen an Brandrauch vor dem Auslösen des Sprinklers ergriffen werden.

Eine weitere Maßnahme ist der Einbau von Brandschutztüren sowie die Sensibilisierung des Bewusstseins für brandschutztechnische Maßnahmen bei den Bewohnern.

3. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien ohne und mit sauerstoffreduzierter Atmosphäre

3.1. Einsatz von nicht verflüssigten Inertgasen - Sauerstoffreduzierungsanlagen

Ein weiterer Ansatz bei anlagentechnischen Brandschutzmaßnahmen ist die Brandentstehung von Beginn an zu vermeiden, indem der gesamte gefährdete Bereich durch eine sauerstoffreduzierte Atmosphäre geschützt wird.

Im Unterschied zu Gaslöschanlagen ist bei Sauerstoffreduzierungsanlagen bereits bei Brandeintritt der Raum bis zu einem gewissen Grad in der Regel mit Stickstoff inertisiert.

Im Gegensatz dazu wird bei Gaslöschanlagen erst nach Branddetektion der Raum mit Löschgas geflutet.

Unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen bedingen unterschiedliche Gefährdungen der im Schutzbereich befindlichen Personen [DGUV 205-006 /2013/].

Nach [DGUV 205-006 /2013/] ist der Aufenthalt in einer sauerstoffreduzierten Atmosphäre mit einem Aufenthalt in der Höhe vergleichbar. Bei sauerstoffarmer Atemluft können, in Abhängigkeit von der gewählten Sauerstoffkonzentration und der Aufenthaltsdauer, Symptome der akuten Höhenkrankheit auftreten (Kopfschmerzen, Müdigkeit, Übelkeit, Appetitlosigkeit, Schwindel).

Durch die Verringerung des Sauerstoffgehalts der Atemluft und des dadurch resultierenden niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks können u.U. Beschäftigte mit fortgeschrittenen Herz- und Kreislaufkrankheiten, Atemwegs- und Lungenkrankheiten oder Blutkrankheiten gefährdet werden.

Entsprechend dieser Gefährdung lassen sich die sauerstoffreduzierten Bereiche in vier Risikoklassen einteilen (siehe Tabelle 6-1).

Üblicherweise sind mit Sauerstoffreduktionsanlagen geschützte Bereiche wie z.B. Lager bis zu einer minimalen Sauerstoffkonzentration von 13,0 Vol.-% begehbar [DGUV 205-006 /2013/].

Durch Löschgase können Flammenbrände üblicherweise verhindert werden. Ein Flammenbrand setzt hierbei voraus, dass durch den brennbaren Stoff Gase freigesetzt werden die sich entzünden. Hierbei muss eine ausreichende Luftzufuhr vorliegen.

Fehlt die ausreichende Luftzufuhr, entstehen Glimm- und Schwelbrände. Wenn keine brennbaren Gase freigesetzt werden, bilden sich nach der Entzündung nur Glimmbrände.

Nach Bussenius [1996] können Schwel- und Glimmbrände auch noch bei einer Sauerstoffkonzentration von 2 Vol.-% auftreten.

Abhängig von den Entzündungsgrenzen der vorhandenen brennbaren Stoffe kommen unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen zur Anwendung.

Im Anhang in Tabelle 6 2 findet sich ein Auszug aus den VdS-Richtlinien für Brandvermeidungsanlagen - Sauerstoffreduzierungsanlagen [VdS 3527 /2015/], u.a. auch mit Angaben zu Auslegungskonzentrationen für verschiedene Stoffe.

Die Entzündungsgrenzen liegen beispielsweise für brennbare Flüssigkeiten im Bereich zwischen 11 und 14,7 Vol.-% O₂ [VdS 3527 /2015/].

Bei Sauerstoffreduzierungsanlagen und Gaslöschanlagen ist die daher die Gefahr durch Schwelbrände, wie sie z.B. durch Einwirkung von Wärmestrahlungsquellen entstehen können nicht ausgeschlossen.

Eine Fragestellung ist auch das Verhalten von lithiumhaltigen Batterien in sauerstoffreduzierter Atmosphäre da bei Lithium-Ionen-Batterien die Materialien für die Kathode üblicherweise gebundenen Sauerstoff enthalten bzw. bei Lithium-Metall-Batterien z.B. Lithiumperchlorat (starkes Oxidationsmittel) als Leitsalz verwendet wird. (siehe [Kunkelmann, J. /2015/].

Daher ist zu untersuchen, wie sich lithiumhaltige Batterien in sauerstoffreduzierter Atmosphäre verhalten und ob eine Brandausbreitung z.B. auf Sekundärbrandlast weiterhin möglich ist

3.2. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien

3.2.1. Versuchsaufbau und Messtechnik

An der Forschungsstelle für Brandschutztechnik am KIT wurde ein Versuchsstand zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung bei der thermischen Beanspruchung von einzelnen kleinformatischen Lithium-Ionen-Batterien/ -Zellen und Lithium-Metall-Batterien sowohl in normaler Luftatmosphäre als auch in reduzierter Sauerstoffatmosphäre errichtet.

Es wurde hierbei ein weitgehend gasdichter Versuchsraum konzipiert, in dem durch Einleitung der Inertgase Stickstoff oder Argon verschiedene Sauerstoffkonzentrationen eingestellt werden konnten.

Die nachfolgende Bild- und Textdokumentation in Tabelle 3-1 und in *Abbildung 1* veranschaulicht den Versuchsaufbau, die Messtechnik und die Versuchsparameter.

Tabelle 3-1: Versuchsaufbau zur Durchführung von Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien.

	<p>Versuchseinrichtung zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung bei Lithium-Ionen-Batterien (Akus) und Lithium-Metall-Batterien</p> <ul style="list-style-type: none"> • Versuchsraum: Abmessungen L * B * H: 600 mm * 600 mm * 600 mm (Volumen: 216 l), • Der Versuchsraum ist für die Brandversuche hermetisch geschlossen, lediglich Druckentlastungseinrichtungen sind vorhanden. • Absaughaube über dem Versuchsraum und den Überdruckeinrichtungen.
	<p>Untersuchungsparameter:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Thermische Belastung: keramischer Infrarot-Flächenstrahler (6 * 6 cm), Betriebstemperatur auf der Oberfläche: ca. 860 °C • Brand- und Rauchausbreitung in normaler Luftatmosphäre • Brand- und Rauchausbreitung in reduzierter Sauerstoffatmosphäre bei unterschiedlichen Konzentrationen von Stickstoff und Argon • Entzündung benachbarter Brandlast • Messtechnik: Temperatur, Druck, O₂-, CO-, CO₂-Konzentration, Brandrauchanalyse mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR), • Foto- und Videodokumentation

Abbildung 1: Versuchseinrichtung zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung sowie der Brandbekämpfung bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien

Der Versuchsraum besitzt die Abmessungen 600 mm x 600 mm x 600 mm und hat ein Volumen von 216 l.

Seitenwände, Rückwand und der Deckel des Behälters sind aus Edelstahlblech gefertigt.

Die Vorderwand ist eine Tür mit einem vollflächigen Beobachtungsfenster aus Glas-keramik.

Bemerkung: Eine Beobachtung mit Wärmebildkamera ist durch dieses Fenster nicht möglich, da die Infrarotstrahlung hier reflektiert wird.

Der Versuchsraum hat verschiedene Ein- und Auslassöffnungen:

- zum Einströmen des Inertgases für die Sauerstoffreduzierung
- zur Entnahme von Gasanalyseproben und deren Rückführung
- zur Messung des Überdrucks
- Anschluss von Druckluft zum Spülen des Behälters

Weiterhin sind zwei Überdruckeinrichtungen zum Schutz des Versuchsraumes im Deckenbereich eingebaut, welche sich bei einem Überdruck von

- 50 mbar \equiv 5.000 Pa (Öffnungsdurchmesser 2,5 mm) und
- 500 mbar \equiv 50.000 Pa (Öffnungsdurchmesser 60 mm)

öffnen.

Abweichend von den Richtlinien für Sauerstoffreduzierungsanlagen [VdS 3527 /2015/] wurde als Energiequelle zur thermischen Belastung einer lithiumhaltigen Batterie bis zum Versagen

statt

eines vorgemischten Acetylen-Sauerstoff-Brenners

ein

elektrisch betriebener Wärmestrahler (keramischer Infrarot-Flächenstrahler)

in geringem Abstand von der Batterie positioniert, um ein reproduzierbares einfach zu realisierendes thermisches Durchgehen vergleichbar dem Versagen bei einem elektrischen Fehler z.B. Überladen, Kurzschluss oder einer thermischen Belastung von außen ohne direkte Flammeneinwirkung zu simulieren.

Auf die Methode des Überladens wurde zugunsten der im Versuchsraum einfacher zu realisierenden thermischen Belastung mit Wärmestrahler verzichtet.

Abbildung 2 zeigt den für die thermische Belastung der Batterien verwendeten keramischen Infrarot-Flächenstrahler „HTS/4“ der Firma „Elstein“ [Elstein /2017/].

Laut Herstellerangaben verfügt dieser Wärmestrahler über eine max. Betriebstemperatur auf der Oberfläche von ca. 860 °C bei einer maximalen Flächenleistung von 64 kW/m² [Elstein /2017/].

Zur Verifizierung dieser Angabe wurden Aufnahmen von der Wärmestrahleroberfläche mit einer Wärmebildkamera vom Typ: FLIR T640“ gemacht (siehe *Abbildung 2*).

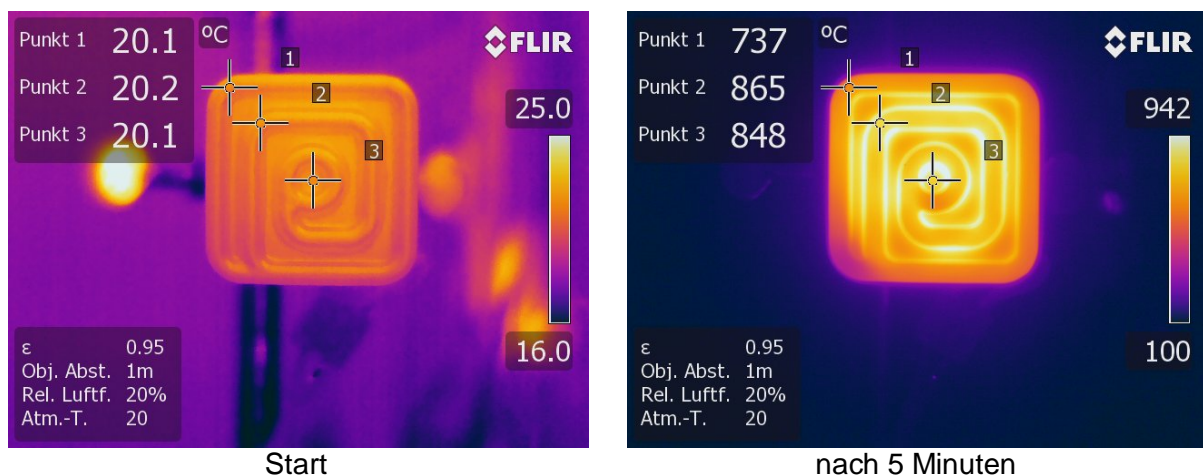


Abbildung 2: keramischer Infrarot-Flächenstrahler - Aufnahmen mit Wärmebildkamera: Bild links: Zu Beginn, ohne Heizleistung. Bild rechts: Nach 5 Minuten mit voller Heizleistung.

Abbildung 3 zeigt den prinzipiellen zeitlichen Verlauf des Aufheizvorganges am keramischen Infrarot-Flächenstrahler an den verschiedenen Messpunkten.

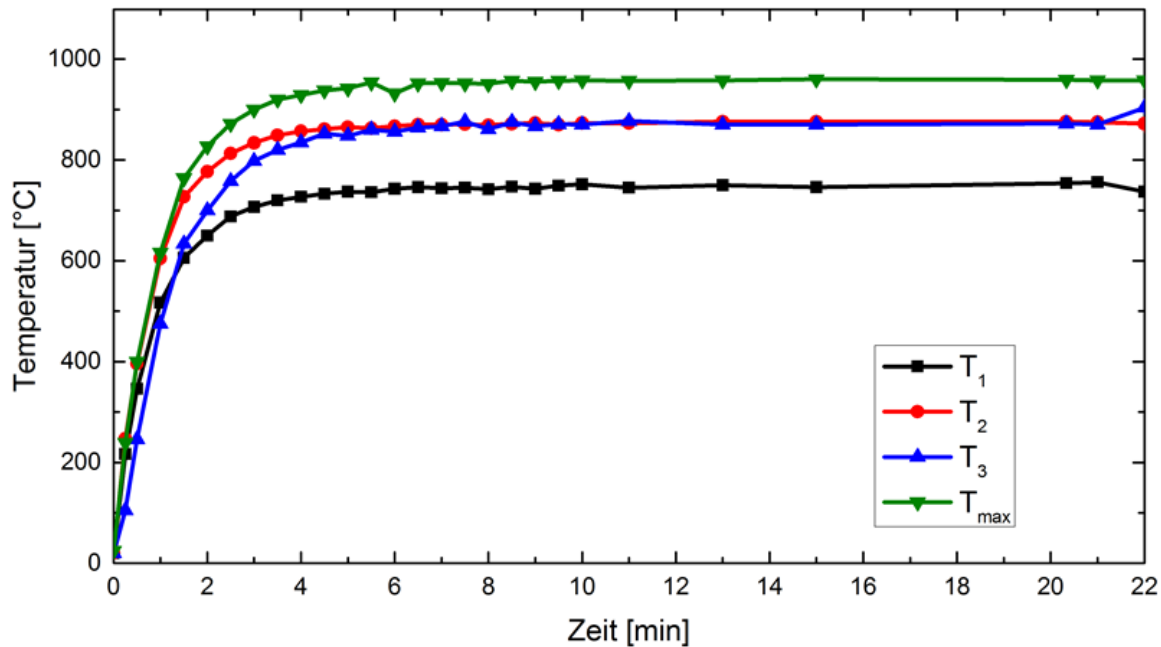


Abbildung 3: Zeitlicher Verlauf des Aufheizvorganges am keramischen Infrarot-Flächenstrahler während der Versuche.

Nachfolgend werden der Versuchsaufbau und die eingesetzte Messtechnik näher beschrieben.

Zur Temperaturmessung wurden insgesamt sieben Nickelchrom-Nickel-Mantelthermoelemente (NiCr-Ni, Typ: K, Mantelwerkstoff: Alloy 600) mit einem Durchmesser von 0,5 mm verwendet. Die Position der Thermoelemente kann *Abbildung 4* entnommen werden.

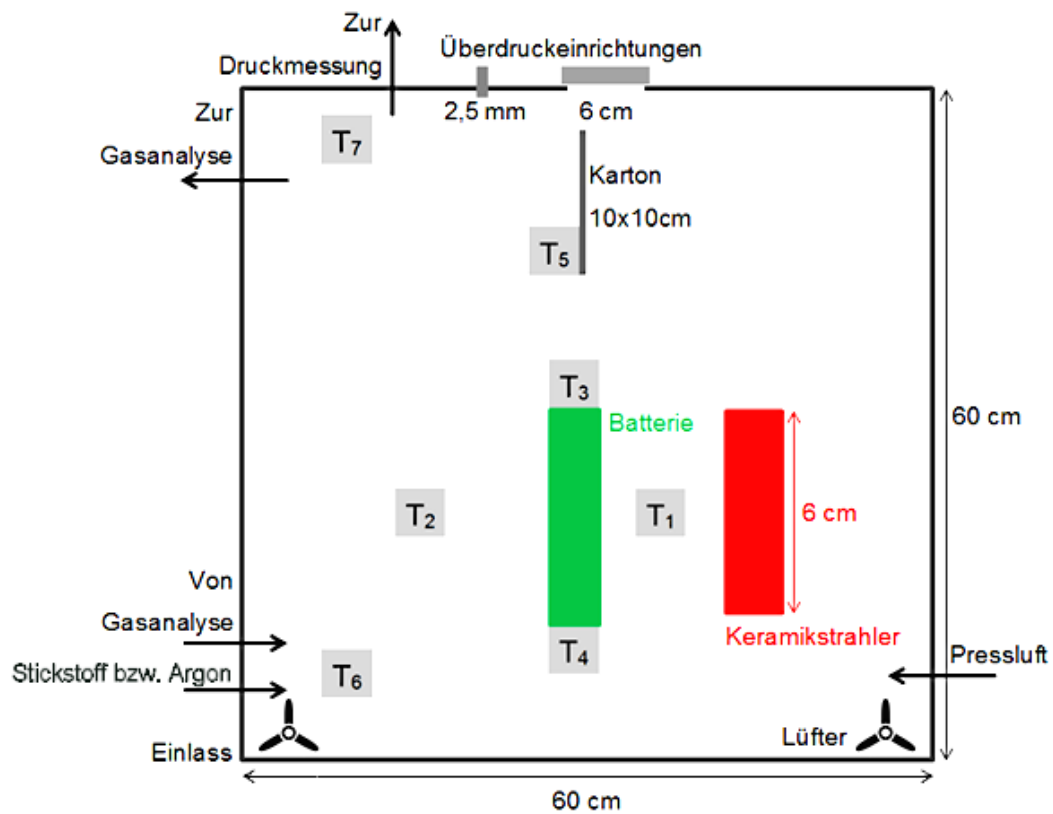


Abbildung 4: Versuchseinrichtung – Versuchsskizze zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung sowie der Brandbekämpfung bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien

Um eine möglichst gleichmäßige Gasdurchmischung im Versuchsraum zu erzielen, wurden zwei PC-Lüfter im unteren Bereich des Versuchsraumes angebracht.

Um die Vermischung zu überprüfen wurde in Vorversuchen die Luftbewegung mit dem Rauch einer Rauchtablette visualisiert und als ausreichend gut homogen bewertet.

Abbildung 5 und *Abbildung 6* zeigen, dass die Lüfter eine Schichtenbildung im Versuchsraum verhindern.

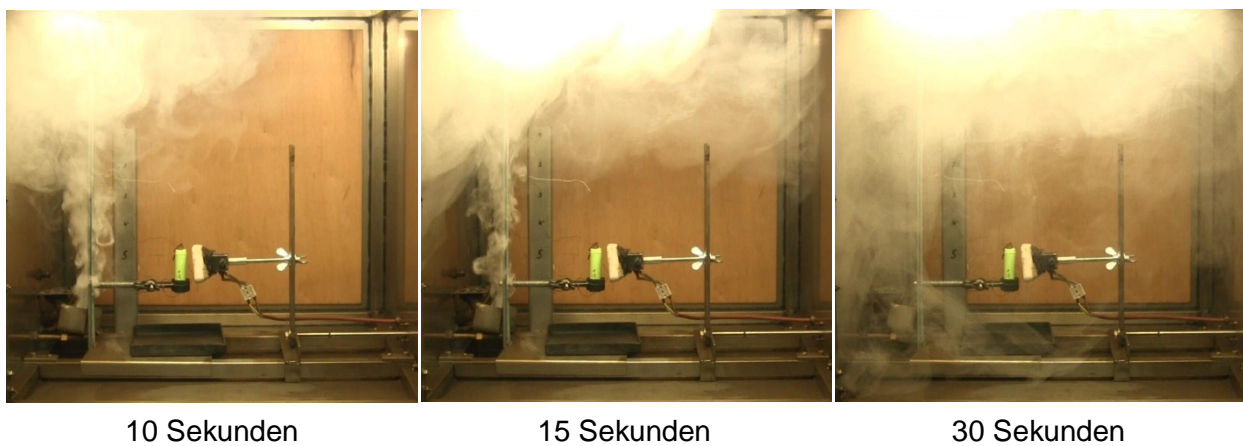


Abbildung 5: Durchmischung ohne Lüfter.

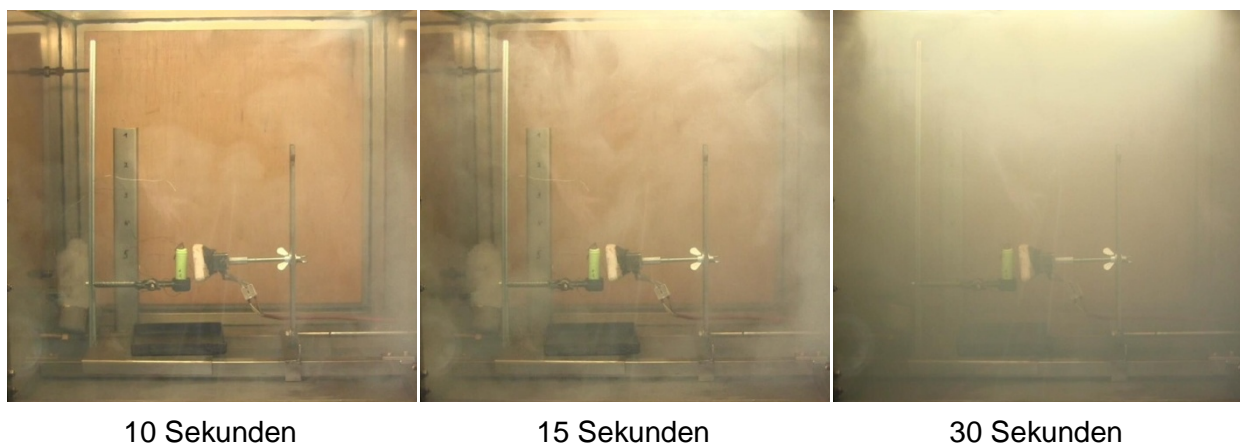


Abbildung 6: Durchmischung mit eingeschalteten Lüftern.

Zur Einstellung der gewünschten Sauerstoffkonzentrationen und zur Messung der Verbrennungsprodukte Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid wurde mit einer Pumpe eine Probe aus dem Versuchsraum abgesaugt und anschließend wieder zurückgeführt um die Umgebungsbedingungen im Versuchsraum nahezu konstant zu halten.

Bei den eingesetzten Gasmessgeräten handelte es sich um einen thermomagnetischen Sauerstoffanalysator vom Typ: „Magnos 7G“ der Firma „Hartmann & Braun“ sowie um zwei Infrarot-Gasanalytoren. Für die Messung von Kohlenstoffdioxid wurde das Gerät „Binos“ der Firma „Leybold Heraeus“ und für die Messung von Kohlenstoffmonoxid das Gerät „Uras“ der Firma „Hartmann & Braun“.

Zur Bestimmung der Totzeit, die aufgrund der Wegstrecke vom Versuchsraum zu den Messeinrichtungen entstand, wurde die eigentliche Probeentnahmestelle mit einem leichtem Gasfluss von Stickstoff bzw. Argon gespült und anschließend wieder mit Umgebungsluft belüftet.

Man erkennt in *Abbildung 7*, dass beim Belüften ca. 20 s bis zur ersten Veränderung und ca. 60 Sekunden bis zur Einstellung des Gleichgewichtes vergingen. Beim Spülen mit Stickstoff sind die Zeiten leicht verkürzt, da die Pumpe durch den leichten Überdruck unterstützt wird. So ergeben sich hier ca. 14 s bzw. 45 s für das Ein- und Ausschalten des Stickstoff-Flusses.

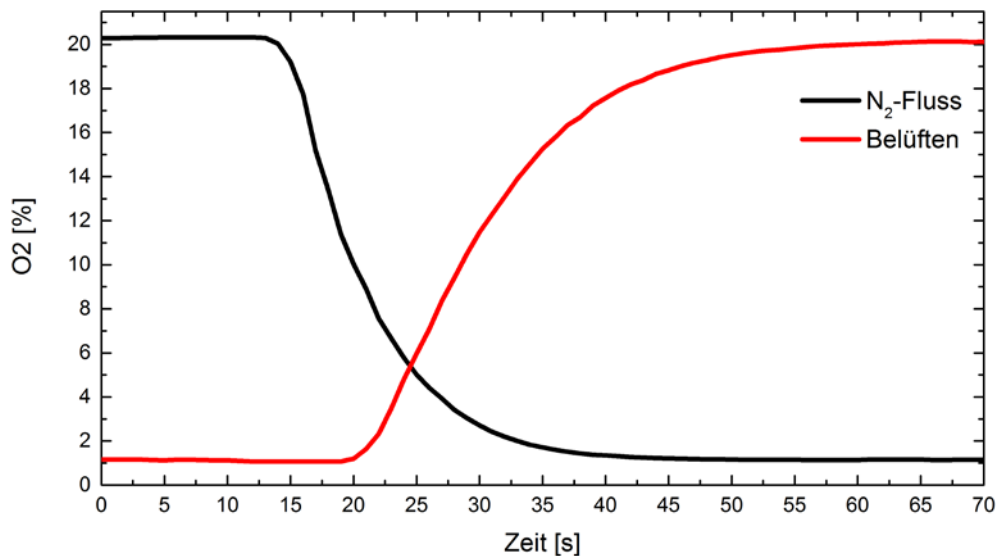


Abbildung 7: Bestimmung der Totzeit am Beispiel Stickstoff. Bereich links: beim Spülen mit N₂, Bereich rechts: beim Belüften.

Die Konzentrationen von Stickstoff und Argon wurden nach der Messwertanzeige des thermomagnetischen Sauerstoffanalysators eingestellt. Nach dem Erreichen der gewünschten Konzentration wurde der Stickstoff- bzw. Argon-Einlass geschlossen. Der Versuchsraum bildete so zusammen mit der Messschleife ein abgeschlossenes System.

Bei den Untersuchungen mit Stickstoff wurde zusätzlich bei einigen Versuchen zur Brandrauchanalyse ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) vom Typ: Gaset DX 4000 in Zusammenarbeit mit der Firma ANSYCO-Analytische Systeme und Komponenten GmbH eingesetzt [Gaset /2011/]. Dabei wurde die Probe mit einer Entnahmesonde *PSP 4000* aus dem Versuchsraum entnommen. Um eine

Kondensation zu verhindern, wurden alle relevanten Bauteile der Messeinrichtung ab der Probeentnahme auf 180°C aufgeheizt. Feste Partikel wurden mit einem Filter vor der Messeinheit bis zu einer Größe von 2 µm abgeschieden.

Die gemessenen Spektren wurden mit der Software *Calcm* der Firma *Gasmet* ausgewertet [Calcm /2011/]. Dabei war zu beachten, dass alle 30 Sekunden ein Spektrum aufgenommen wurde und die Totzeit ebenfalls 30 Sekunden betrug. Zur Auswertung wurden von der Firma ANSYCO verfügbare Referenzspektren verwendet. Die Auswertesoftware verglich dabei die gemessenen Spektren mit den Referenzspektren und konnte so direkt die Konzentrationen von bis zu 50 verschiedenen IR-aktiven Gasen bestimmen bis zu einer Nachweisgrenze von etwa 10 ppm bestimmen.

3.2.2. Lithium-Ionen-Batterie

Bei den Untersuchungen wurde als Lithium-Ionen-Batterien (Sekundärbatterien) einzelne handelsübliche Rundzellen (Zylindrische Zelle) bzw. Batterien vom Typ: ICR-18650 verwendet.

Hierbei stehen die Bezeichnungen

- IC für die verwendeten Materialien der Anode bzw. Kathode $C_nLi_x / LiCoO_2$,
- R für Rundzelle,
- 18 für den Durchmesser in mm und
- 650 für die Bauhöhe in (* 0,1) mm.

Diese Batterien sind sehr weit verbreitet und werden nicht nur als Einzelzelle, sondern auch in verschiedenen Verschaltungen verwendet um eine höhere Spannung und Kapazität zu erreichen, z.B. für akkubetriebene Elektrowerkzeuge, Elektrofahrräder und Antriebsbatterien für PKW.

In Abbildung 8 und Tabelle 3-2 sind die Bauform, der qualitative Aufbau und die Eigenschaften der verwendeten Lithium-Ionen-Batterie aufgeführt.

Im Sicherheitsdatenblatt der verwendeten Batterie finden sich keine Mengenangaben zur stofflichen Zusammensetzung der Batterie.

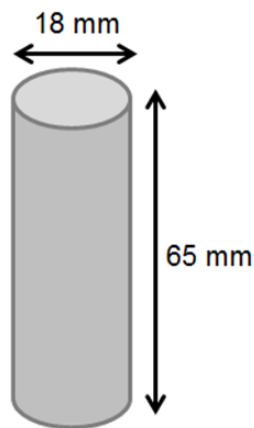


Abbildung 8: Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650

Tabelle 3-2: Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 – Aufbau u. Eigenschaften

Aufbau	
Anode (Pluspol)	Interkaliertes Lithium in Graphit C_nLi_x
Kathode (Minuspol)	Lithium-Kobaltdioxid $LiCoO_2$
Elektrolyte	Ethylencarbonat (EC) Diethylcarbonat (DEC) Dimethylcarbonat (DMC)
Leitsalze	Lithiumhexafluorophosphat $LiPF_6$
Separator	Nicht bekannt

Eigenschaften	
Spannung	3,7 V
Kapazität	2.200 mAh
Gewicht	50 g
Temperatur	-20°C bis +60°C
Laden	
Ladespannung	4,2 V
Ladestrom	2.200 mA
Entladen	
Entladeschlussspannung	3 V
Max. Entladestrom	4,3 A

3.2.3. Lithium-Metall-Batterie

Bei den Untersuchungen mit Lithium-Metall-Batterien (Primärbatterien) wurden einzelne handelsübliche Rundzellen (Zylindrische Zelle) bzw. Batterien vom Typ: CR17345 (CR-123A) verwendet. Diese werden häufig z.B. in Fotoapparaten eingesetzt.

Hierbei stehen die Bezeichnungen

- C für die verwendeten Materialien der Anode bzw. Kathode Li / MnO₂,
- R für Rundzelle,
- 17 für den Durchmesser in mm und
- 345 für die Bauhöhe in (* 0,1) mm

In Abbildung 9 und Tabelle 3-3 sind die Bauform, der qualitative Aufbau und die Eigenschaften der Lithium-Metall-Batterie aufgeführt.

Im Sicherheitsdatenblatt der Batterie finden sich bis auf den Gehalt an metallischem Lithium keine weiteren Mengenangaben der Batteriebestandteile.

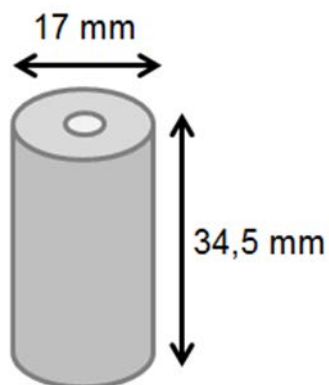


Abbildung 9: Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A)

Tabelle 3-3: Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A) – Aufbau u. Eigenschaften

Aufbau	
Anode (Pluspol)	0,55 g elementares Lithium, Graphit und Ruß als Zusatz
Kathode (Minuspol)	Mangandioxid MnO_2
Elektrolyte	1,2-Dimethoxyethan (DME) 1,3-Dioxolan Propylencarbonat (PC)
Leitsalze	Lithiumperchlorat Lithiumtrifluoromethansulfonat Lithium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid
Separator	Polypropylen

Eigenschaften	
Spannung	3,0 V
Kapazität	1.500 mAh
Gewicht	16,5 g
Temperatur	-40°C bis +60°C
Entladen	
Dauerentladestrom	1,5 A (2V ; 100Ω)
Max. Entladestrom	3,5 A

3.2.4. Versuchsdurchführung

Vor jedem Versuch wurden folgende Versuchsvorbereitungen getroffen:

- Lithium-Ionen-Batterie aufladen (Bei Lithium-Metall-Batterie nicht notwendig.)
- Einbau der Batterie in die Versuchseinrichtung und Ausrichten der Thermoelemente
- Funktionsprüfung von Stickstoff- bzw. Argon-Versorgung, Messsystem, Infrarot-Flächenstrahler, PC-Lüfter, Druckluftversorgung
- Verschließen des Versuchsraumes
- Inbetriebnahme der Camcorder zur Videoaufzeichnung

Zu Beginn der Versuche wurde die gewünschte Sauerstoffkonzentration im Versuchsraum durch die kontrollierte Einströmung von Stickstoff bzw. Argon eingestellt.

Wenn diese Konzentration erreicht und ca. 3 Minuten konstant war, wurde der Infrarot-Flächenstrahler mit voller Leistung eingeschaltet. Nach Versagen der Batterie wurde dieser wieder abgeschaltet, eine weitere Minute beobachtet, die Abluftöffnung geöffnet und mit Druckluft der Versuchsraum gespült.

Entsprechend den Angaben in den VdS-Richtlinien für Brandvermeidungsanlagen - Sauerstoffreduzierungsanlagen [VdS 3527 /2015/] (siehe Tabelle 6-2) liegt die Entzündungsgrenze für

- brennbare Flüssigkeiten ca. zwischen 11 und 15 Vol.-% O₂
- Kunststoffe bei ca. 15 Vol.-% O₂
- Papier und Wellpappe zwischen ca. 14 und 15 Vol.-% O₂

Bei realen Gaslöschanlagen werden bei der Flutung wesentlich niedrigere (lebensbedrohliche) Sauerstoff-Konzentrationen erreicht (siehe auch [VdS 3518 /2006/])

Deshalb wurden zusätzlich die Auswirkung niedriger Sauerstoffkonzentrationen kleiner 13 Vol.-% O₂ auf das Brandverhalten der Batterien untersucht.

Die Versuche wurden mit beiden Batterietypen in Anlehnung an diese Angaben bei

- Referenzmessung bei 20,9 Vol.-% Sauerstoff (Luftatmosphäre, trocken)
- 8, 10, 12, 14 Vol.-% O₂, Sauerstoffreduktion mit Stickstoff
- 7, 8, 10, 12, 13, 14 Vol.-% O₂, Sauerstoffreduktion mit Argon

durchgeführt.

Bei der Einstellung der Sauerstoffkonzentration wurde eine Abweichung von bis zu $\pm 0,3\%$ toleriert.

Ergänzend zu den Versuchen mit Variation der Sauerstoffkonzentration wurden je Batterietyp 8 weitere Versuche bei normaler Atmosphäre durchgeführt, um eine Streuung bezüglich der Brandentwicklung abschätzen zu können. Dabei wurden lediglich Videoaufnahmen gemacht um die zeitliche Variation der Ereignisse zu untersuchen.

Um eine mögliche Brandausbreitung auf benachbartes Brandgut (Sekundärbrandlast) zu untersuchen, wurde vertikal über der Batterie ein Kartonstück (einlagige Wellpappe) mit den Abmessungen 10 cm * 10 cm in ca. 10 cm Abstand von der Oberkante des Infrarotstrahlers aufgehängt.

Hierdurch ergab sich ein Abstand von ca. 10 cm von der Oberkante der Lithium-Ionen-Batterie und von 13 cm von der Oberkante der kürzeren Lithium-Metall-Batterie. Die Unterkante des Kartons entspricht der Höhe des Thermoelements T5.

Die Art der Aufhängung des Kartons stellt dabei einen kritischen Fall dar, da es zur Kantenbeflammung des Wellpappkartons kommt und die vertikal verlaufenden Hohlräume der Kanäle in den Wellen des Kartons einen Kamineffekt im Karton begünstigen.

Die Beflammung durch die durchgehende Batterie und eventuelle Entzündung des Kartons simuliert somit eine etwaige Ausbreitung auf Verpackungsmaterialien der Batterien bzw. Brandausbreitung in Lagern.

Zur Versuchsauswertung und zum Vergleich der Versuche wurden zusätzlich zu Fotoaufnahmen zwei Videokameras verwendet, um eine Aussage über den zeitlichen Verlauf der Flammenentwicklung, der heftigen Reaktionen und der Verrauchung treffen zu können.

Abbildung 10 zeigt die Position der Temperaturmessstellen im Umfeld der Batterien und des keramischen Infrarot-Flächenstrahlers.

Abbildung 11 zeigt den Versuchsaufbau mit keramischem Infrarot-Flächenstrahler und Primärbatterie CR17345 bzw. Sekundärbatterie ICR-18650.

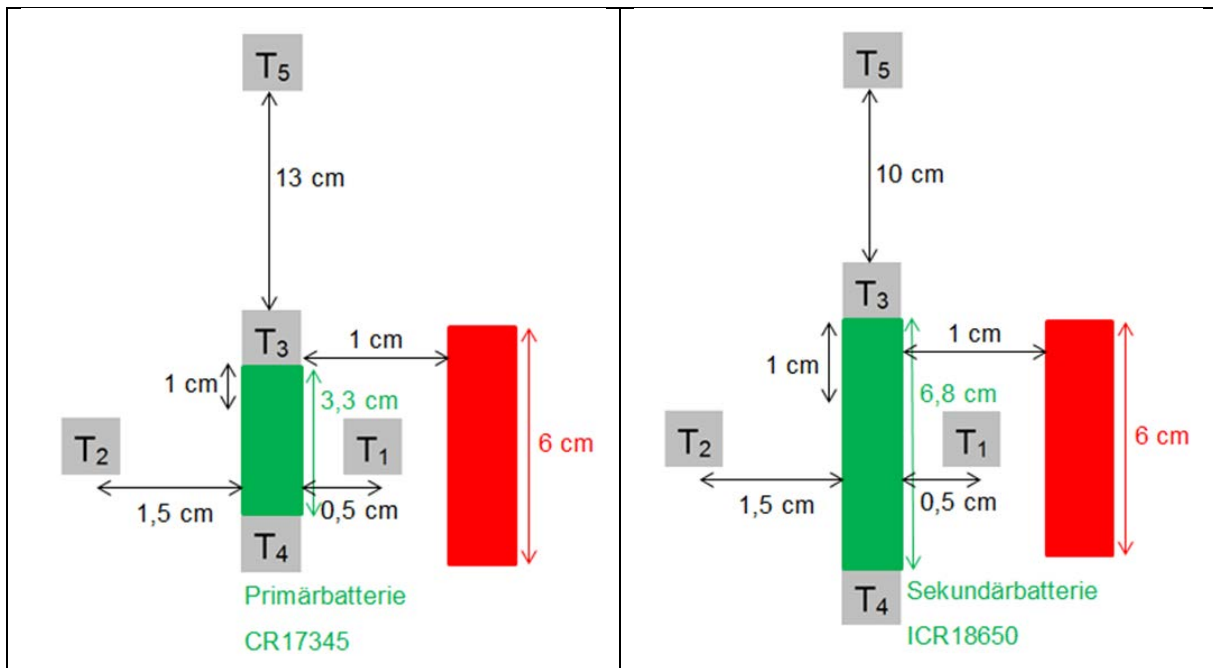


Abbildung 10: Position der Temperaturmessstellen (T3 und T4 sind jeweils direkt an der Batterie angebracht) – Bild links: Primärbatterie CR17345, Bild rechts: Sekundärbatterie ICR-18650

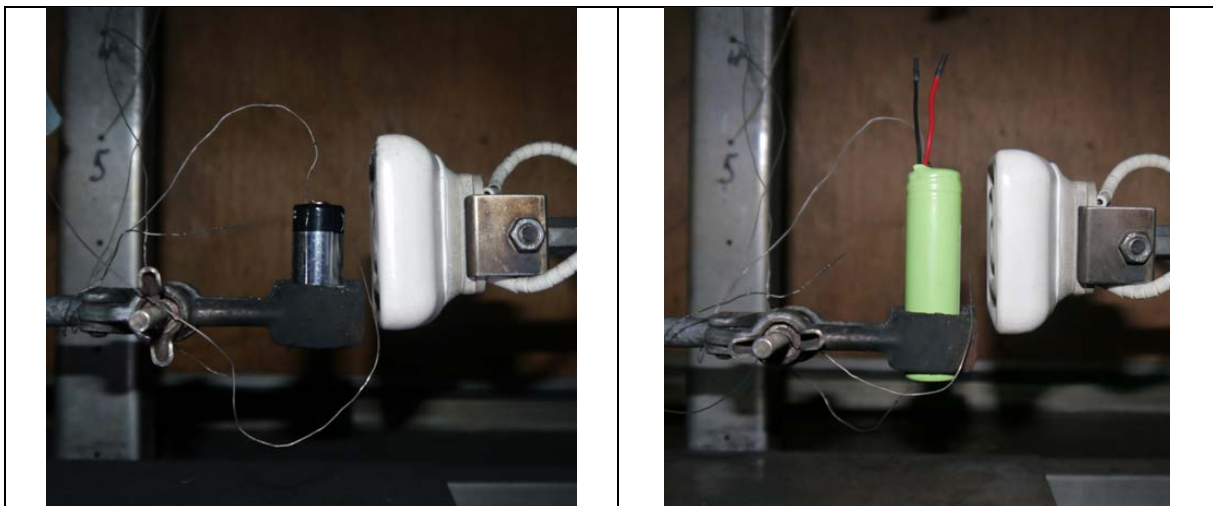


Abbildung 11: Versuchsaufbau: Bild links: Primärbatterie CR17345, Bild rechts: Sekundärbatterie ICR-18650 sowie keramischer Infrarot-Flächenstrahler

3.3. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – normale Luftatmosphäre

Um Erkenntnisse darüber zu erlangen, wie eine Lithium-Ionen-Batterie des Typs ICR-18650 und eine Lithium-Metall-Batterie des Typs CR17345 unter äußerer thermischer Einwirkung eines Wärmestrahlers unter normaler Luftatmosphäre thermisch durchgeht, wurden im Versuchsraum zunächst wie bereits erwähnt mehrere Versuche ohne Sauerstoffreduzierung durchgeführt

Tabelle 3-4, *Abbildung 12* und *Abbildung 13* zeigen beispielhaft das thermische Durchgehen einer Lithium-Ionen-Batterie (Typ: ICR-18650) in normaler Luftatmosphäre.

Der Ablauf des Versagens einer einzelnen Lithium-Ionen-Batterie bzw. -Zelle setzt sich aus verschiedenen Ereignissen zusammen.

Diese Ereignisse erfolgten zum Teil mit Pausen über mehrere Minuten oder auch ohne Zeitverzug.

.

Tabelle 3-4: Beispiel eines Versuches mit Lithium-Ionen-Batterie (Typ: ICR-18650) in normaler Luftatmosphäre.

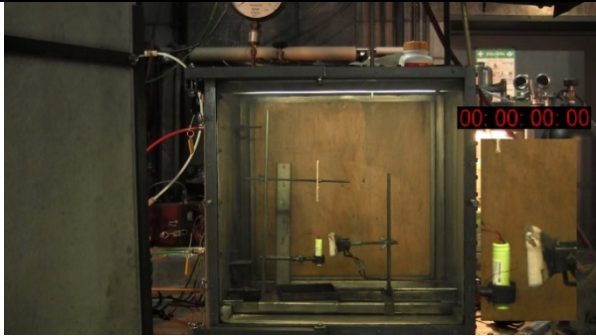
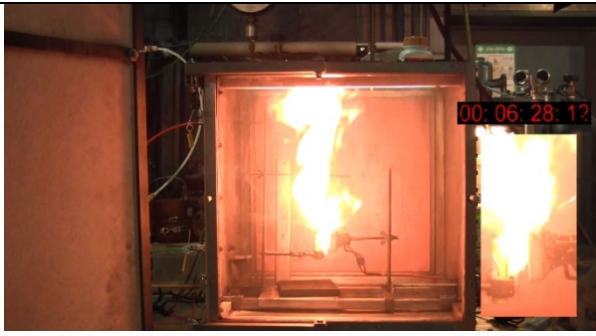
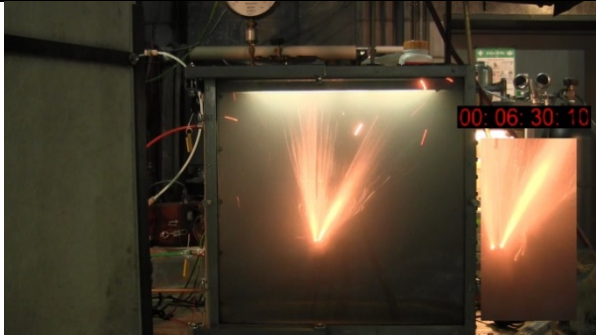
<p>Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650</p> <ul style="list-style-type: none"> • Spannung: 3,7 V, Kapazität 2.200 mAh • Abmessungen: Durchm.: 18 mm, Höhe: 65 mm • Anode: Kohlenstoff • Kathode: Lithium-Cobaltdioxid (LiCoO₂) • Elektrolyt: Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) • Leitsalz: Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) <p>Versuchsbedingungen</p> <ul style="list-style-type: none"> • Thermische Belastung: Aufheizung der Batterie mit keramischem Infrarot-Flächenstrahler (6 * 6 cm), Oberflächentemperatur: ca. 860 °C, Abstand: 1,5 cm • Brand- und Rauchausbreitung in normaler Luftatmosphäre 	
	<p>Zeit: 0 Einschalten des Wärmestrahlers</p>
	<p>Zeit: 6 min 28 s Thermisches Durchgehen (Thermal Runaway) der Lithium-Ionen-Batterie und Entzündung eines darüber aufgehängten Pappkartons (=> Zündung benachbarter Brandlast)</p>
	<p>Zeit: 6 min 30 s Thermisches Durchgehen der Batterie – fortgeschrittenes Stadium</p>
<p><i>Abbildung 12: Versuch mit einer Lithium-Ionen-Batterie (Typ: ICR-18650) in normaler Luftatmosphäre</i></p>	

Abbildung 13 veranschaulicht in einem weiteren Beispiel in Detailaufnahmen den Vorgang des Versagens einer Lithium-Ionen-Batterie.

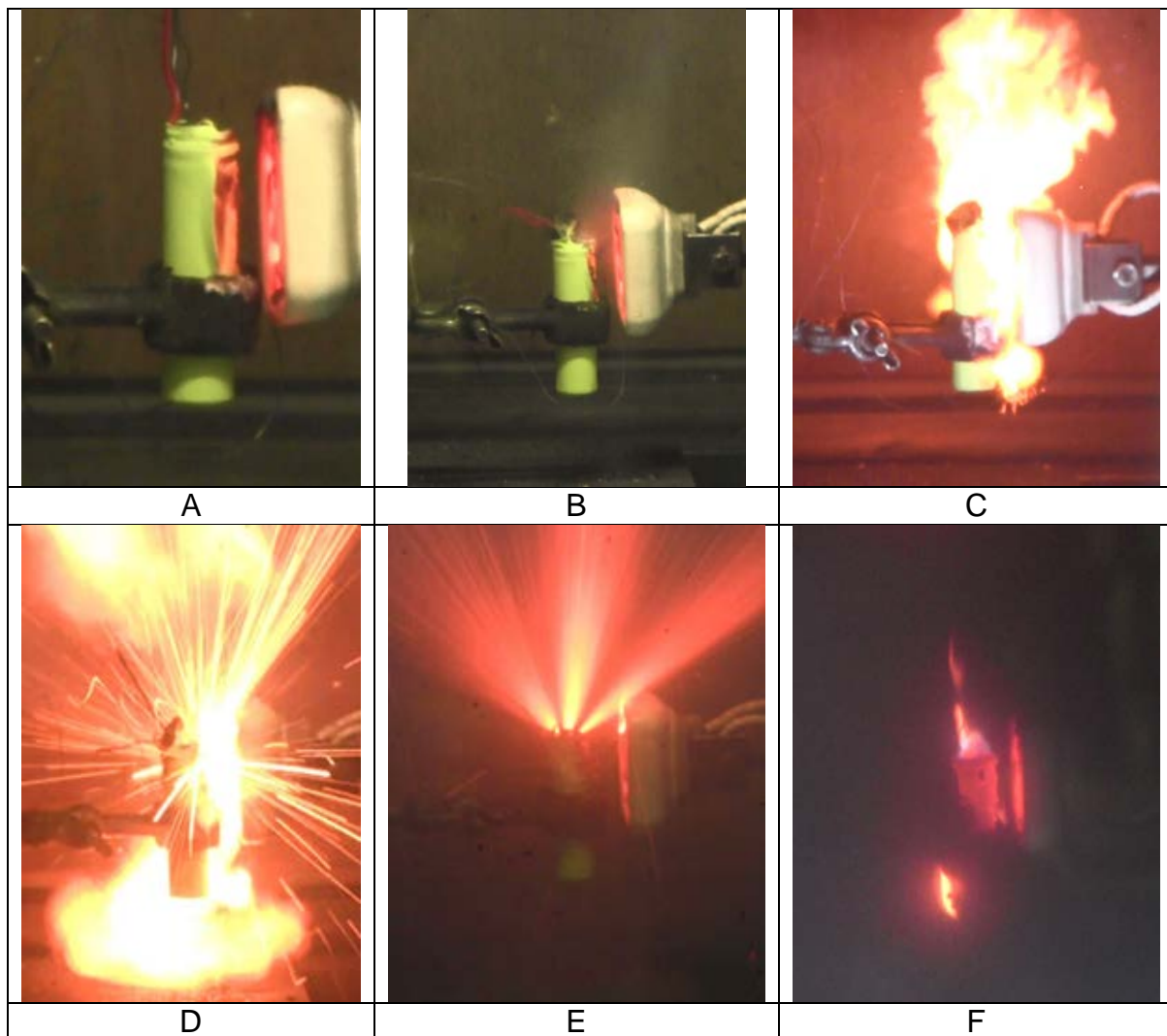


Abbildung 13: Beispielhafte Veranschaulichung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Ionen-Batterie (Sekundärbatterie, Typ: ICR-18650). A: Schmelzen der Kunststoffhülle. B: Öffnen der Zelle ohne Flammen. C: Öffnen der Zelle mit Flammen. D, E: Explosionsartiges Abblasen mit Funken sprühen, vollständige Verrauchung des Versuchsraumes, Nachglühen der Batterie im vollständig verrauchten Versuchsraum

Beim Durchgehen der Batterien kam es zu einer vollständigen Verrauchung des Versuchsraumes.

Danach zeigte die Batterie noch kleinere Flammen bzw. glühte für einige Zeit nach.

In *Abbildung 14* ist exemplarisch der Temperaturverlauf des Versuchs mit Lithium-Ionen-Batterie bei normalen Atmosphärenbedingungen mit 20,9 Vol.-% Sauerstoff dargestellt. Die Position der Temperaturmessstellen kann *Abbildung 3* und *Abbildung 10* entnommen werden.

Dieser Temperaturverlauf entspricht ungefähr dem Temperaturverlauf sämtlicher mit den Lithium-Ionen-Batterien durchgeführten Versuche.

Die Messwerte im Temperaturdiagramm können bei den Versuchen als Tendenz gesehen werden sind aber davon abhängig wie und wie stark das Durchgehen der jeweiligen Batterie erfolgt.

Ebenfalls ist, wie bereits erwähnt, die Position der Thermoelemente ausschlaggebend. Diese wurden vor dem Versuch positioniert und konnten im Verlauf des Versuchs nicht ausgerichtet werden. Je nachdem wo die Flammen auftraten, wurden dadurch ggf. nicht die Temperaturen im Bereich der z.B. austretenden Stichflamme erfasst.

Bis ca. 5:45 min:s wurde die Batterie durch den Wärmestrahler erwärmt. Der äußere Kunststoffmantel hat ab etwa 2 Minuten begonnen zu schmelzen.

Beim Öffnen der Zelle bei 5:46 min:s sinkt kurzzeitig die Temperatur bei T1 aufgrund des ausströmenden Elektrolyts.

Nach dessen Entzündung und der kurze Zeit darauf folgenden explosionsartigen Verpuffung mit Funkensprühen ist bei allen Thermoelementen ein Maximum festzu-

stellen. Nach Erlöschen der Flammen bei 6:30 min:s und anschließendem Ausschalten des Wärmestrahlers erkennt man die typischen abfallenden Temperaturkurven.

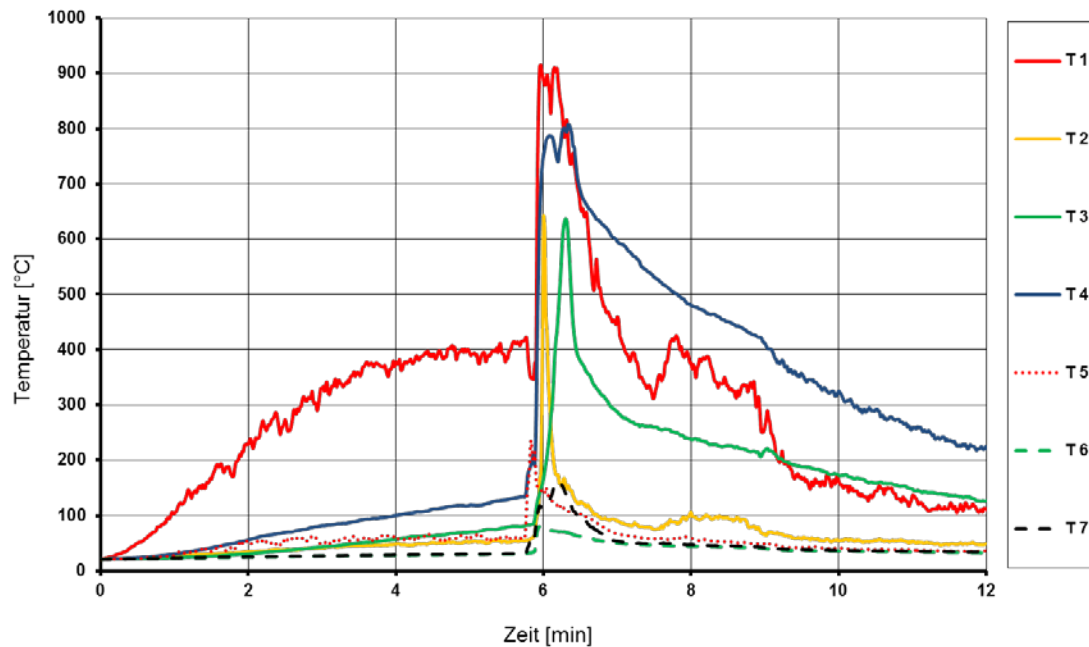
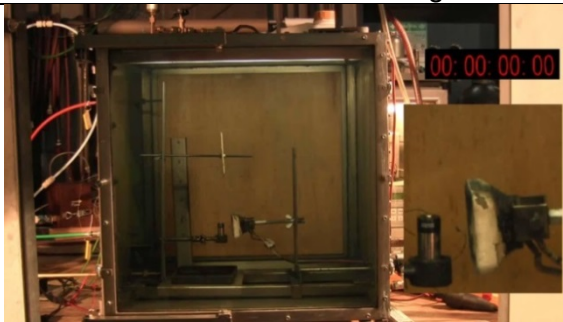
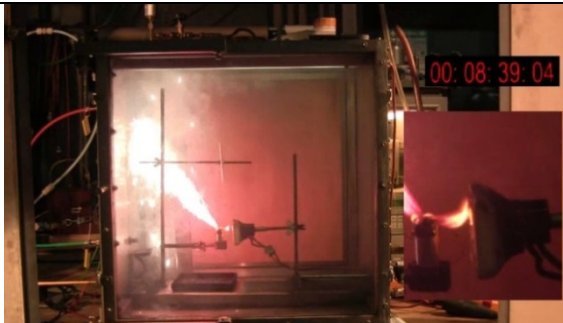



Abbildung 14: Exemplarischer Temperaturverlauf eines Versuches mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650, hier bei normaler Luftatmosphäre mit 20,9 Vol.-% O₂

Tabelle 3-5, *Abbildung 15* und *Abbildung 16* zeigen beispielhaft das thermische Durchgehen einer Lithium-Metall-Batterie (Typ: CR17345) in normaler Luftatmosphäre.

- Bis ca. 5:00 min:s wurde die Batterie durch den Wärmestrahler auf ca. 400°C erwärmt.
Zuerst heizte sich die Batterie auf und baute durch Verdampfen des Elektrolyts Druck auf, bis dieser zu groß wird und es zum Öffnen der Zelle im Bereich des Plus-Poles kommt (*Abbildung: A*). Es bildete sich langsam eine oder mehrere Blasen aus Lithiumschmelze am oberen Ende der Batterie und Abtropfen von geringen Mengen.
- Kurz danach entzündete sich der abblasende Elektrolyt am Wärmestrahler und begann mit roten Flammen zu brennen (*Abbildungen: B, C*). Dies entspricht dem qualitativen Lithium Nachweis, dessen Flammenfarbe als karminrot bezeichnet wird [Jander, G., Blasius, E. /1995/].
- Die Reaktion verlief zunächst unspektakulär. Es ergab sich ein Maximum bei Thermoelement T1 zwischen Batterie und Wärmestrahler. Die Flammen erloschen nach etwa 1 Minute.
- Bis zur heftigen Hauptreaktion mit feuerwerkartigem Funkensprühen, starker Ver Rauchung und ggf. Verpuffung mit Lithium-Metallbrand (*Abbildungen: D und E*) bei 7:00 min:s vergingen ca. 2 Minuten. Danach ergibt sich bei allen Thermoelementen ein ausgeprägtes Maximum.
- Anschließend zeigten sich noch kleinere Flammen bzw. ein Glühen der Batterie im vollständig verrauchten Versuchsraum (*Abbildungen: F, G, H*).

Tabelle 3-5: Beispiel eines Versuches mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A) in normaler Luftatmosphäre.

<p>Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Spannung: 3 V, Kapazität: 1.500 mAh • Abmessungen: Durchm.: 17 mm, Höhe: 34 mm • Anode: metallisches Lithium mit Graphit als Leitzusatz • Kathode: Mangandioxid (MnO₂) • Elektrolyt: 1,2-Dimethoxyethan (DME), 1,3-Dioxolan • Leitsalze: Lithiumperchlorat, Lithium-Trifluormethansulfonat, Bis(trifluormethan)sulfonimide Lithium Salz <p>Versuchsbedingungen</p> <ul style="list-style-type: none"> • Thermische Belastung: Aufheizung der Batterie mit keramischem Infrarot-Flächenstrahler (6 * 6 cm), Oberflächentemperatur: ca. 860 °C, Abstand: 1,5 cm • Brand- und Rauchausbreitung in normaler Luftatmosphäre 	
	<p>Zeit: 0</p> <p>Einschalten des Wärmestrahlers</p>
	<p>Zeit: 8 min 39 s</p> <p>Thermisches Durchgehen (Thermal Runaway) der Lithium-Metall-Batterie</p>
	<p>Zeit: 8 min 49 s</p> <p>Entzündung eines darüber aufgehängten Pappkartons (=> Zündung benachbarter Brandlast)</p>
<p><i>Abbildung 15: Versuch mit einer Lithium-Metall-Batterie (Typ: CR17345) in normaler Luftatmosphäre</i></p>	

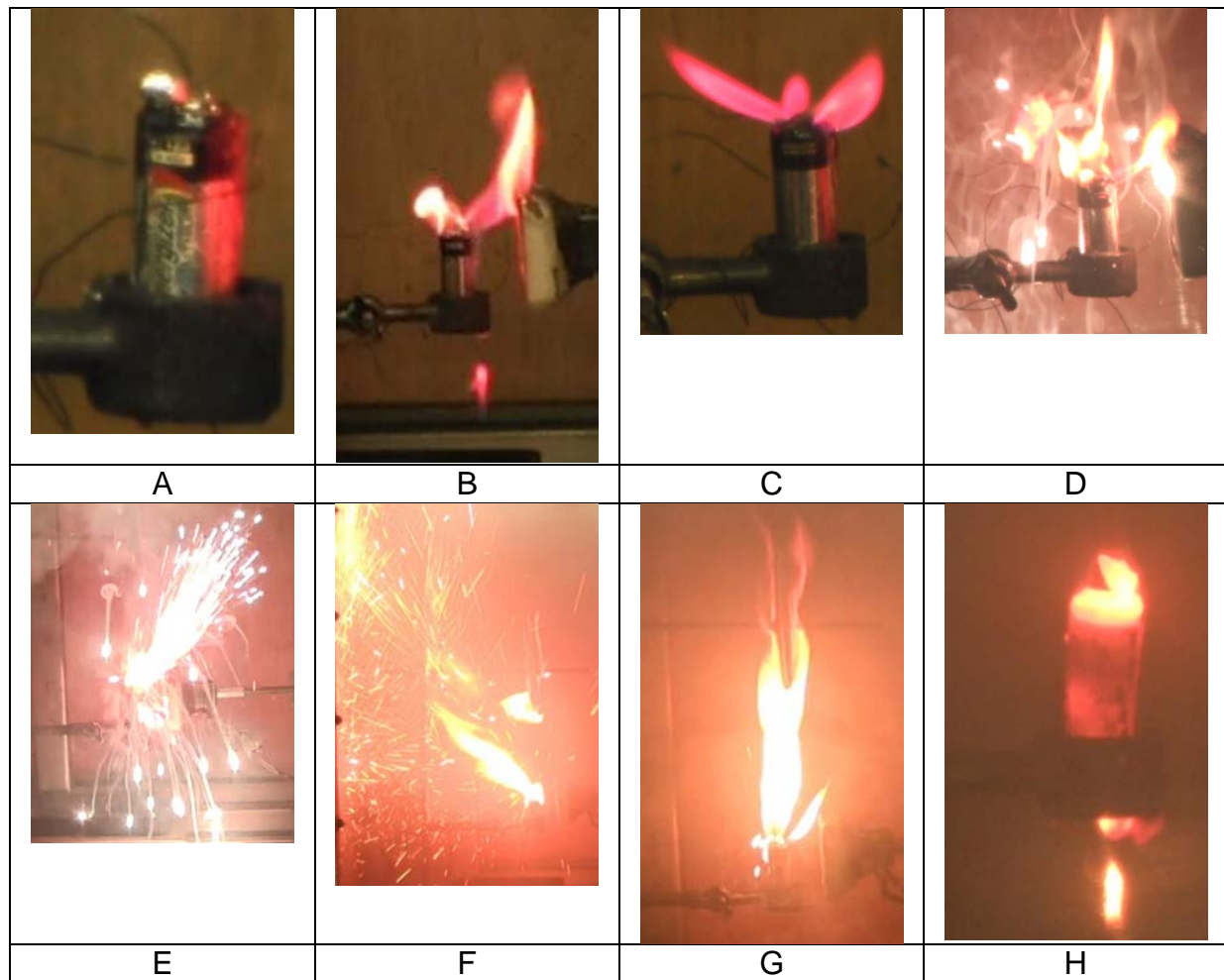


Abbildung 16: Beispielhafte Veranschaulichung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Metall-Batterie (Primärbatterie, Typ: CR17345). A: Lithiumschmelze im Bereich des Plus-Pols B: Rot-gelbe Flamme und Tropfen von glühendem Lithium. C: karminrote Flamme. D, E, F: Metallbrand mit feuerwerkartigem Funkensprühen, vollständige Verrauchung. G: hier: Entzündung des Kartons bei 20,9 Vol.-% O₂ H: Nachglühen der Batterie im vollständig verbrauchten Versuchsraum.

Der in *Abbildung 17* exemplarisch dargestellte Temperaturverlauf während eines Versuchs bei 20,9 Vol.-% Sauerstoff entspricht ungefähr dem Temperaturverlauf aller mit Lithium-Metall-Batterien durchgeführten Versuche.

Die Position der Temperaturmessstellen kann *Abbildung 3* und *Abbildung 10* entnommen werden.

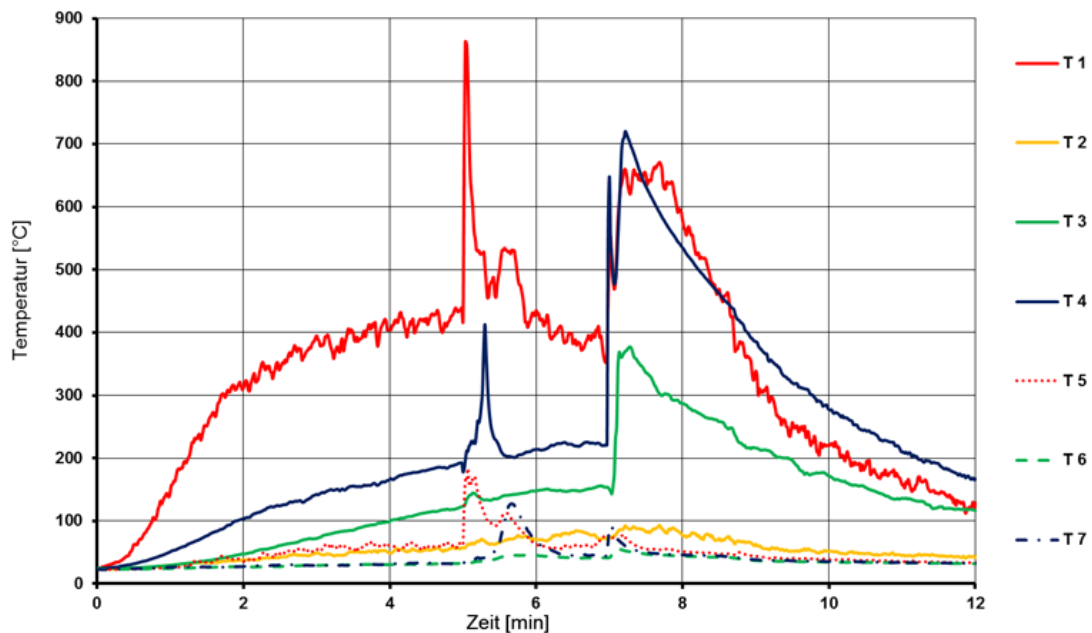


Abbildung 17: Exemplarischer Temperaturverlauf eines Versuches mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 bei normaler Luftatmosphäre bei ca. 20,9 Vol.-% O₂

Wie bereits erwähnt können die Messwerte in den Temperaturdiagramm bei den Versuchen als Tendenz gesehen werden sind aber davon abhängig wie und wie stark das Durchgehen der Batterie erfolgt.

Ebenfalls ist, wie bereits erwähnt, die Position der Thermoelemente ausschlaggebend. Diese wurden vor dem Versuch positioniert und konnten im Verlauf des Versuchs nicht ausgerichtet werden. Je nachdem wo die Flammen auftraten, wurden dadurch ggf. nicht die Temperaturen im Bereich der z.B. austretenden Stichflamme erfasst.

Man erkennt an diesen Versuchen in normaler Luftatmosphäre, dass bereits eine einzelne durchgehende Lithium-Ionen-Batterie vom Typ: 18650 oder eine Lithium-Metall-Batterie vom Typ: CR17345 in normaler Luftatmosphäre in der Lage ist, einen darüber aufgehängten Wellpappkarton zu entzünden.

Hierbei sei angemerkt, dass größere Einheiten in Modulen oder verbaute Zellen einen weitaus größeren Energieinhalt haben und bzgl. der Entzündung benachbarter Brandlast differenziert zu betrachten sind (siehe [Kunkelmann, J. /2015/]).

Dies ist z.B. bei der Lagerung derartiger Batterien bzgl. der Brandausbreitung auf benachbartes Lagergut zu beachten.

3.4. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Sauerstoffreduktion mit nichtverflüssigten Inertgasen

3.4.1. Vergleich der Eigenschaften von Argon und Stickstoff

Tabelle 3-6 zeigt im Vergleich einige wesentliche Eigenschaften von Argon und Stickstoff.

Tabelle 3-6: Vergleich der Eigenschaften von Argon und Stickstoff [Gestis/2017/]

Eigenschaften	Argon	Stickstoff
Dichte (0 °C, 1013 mbar)	1,784 kg/m ³	1,2504 kg/m ³
Rel. Gasdichte (Luft = 1)	1,38	0,97
Konzentration in trockener Luft	0,934 Vol.-%	78,084 Vol.-%
Reaktivität mit lithiumhaltigen Batterien	reaktionsträge Keine Reaktionen mit Batterie-Materialien	reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Lithium zu Lithiumnitrid
Vor-Ort-Erzeugung	Nur über Luftverflüssigung machbar, daher vor Ort nicht zu realisieren	Mit Stickstoffgeneratoren über Membrantechnologie Bei Sauerstoffreduktionsanlagen gängige Technik

Ein Hauptunterschied von Stickstoff zu Argon ist die Dichte: Stickstoff ist etwas leichter als Luft und kann nach oben steigen, Argon dagegen ist schwerer und kann zumindest in der Anfangsphase vor allem in ruhender Umgebung nach unten absinken.

Zum Vergleich sei hier noch zum Vergleich die Dichte des noch schweren Löschgases Kohlendioxid mit $1,9767 \text{ kg/m}^3$ angegeben [Gestis/2017/].

Nach kurzer Zeit vermischen sich die Gase Argon und Stickstoff durch Diffusion und Verwirbelung mit der Luft.

Nach [Gestis/2017/] ergibt sich bei der Verwendung von Stickstoff folgende organisatorische Schutzmaßnahme:

- Ein Flucht- und Rettungsplan ist aufzustellen, wenn Lage, Ausdehnung und Nutzungsart der Arbeitsstätte dies erfordern.

Weiterhin findet man in der [Gestis/2017/] folgende Angaben über die Reaktion von Lithium mit Stickstoff:

- „Der Stoff kann in gefährlicher Weise reagieren mit Lithium“.

Nach [Hofmann K. A. /1919/] bildet sich schon bei normaler Raumtemperatur binnen mehrerer Stunden aus Lithium und trockenem Stickstoff Lithiumnitrid. Bei 450°C erfolgt die Reaktion unter Erglühen.

Nach [Keune, H., Augustin, M. /1972/] erfolgt die Umsetzung von metallischem Lithium mit Stickstoff zu Lithiumnitrid in einer exothermen Reaktion bereits langsam bei Zimmertemperatur nach folgender Reaktionsgleichung:



Nach [Abegg, R., Auerbach, Fr. /1908/] verbinden sich Lithium und Stickstoff bei dunkler Rotglut unter Feuererscheinung.

Nach [Alfa Aesar /2015/] ist Lithiumnitrid ätzend und leicht entzündlich. In Berührung mit Wasser entstehen giftige Gase, die sich spontan entzünden können. Bei der Brandbekämpfung ist umgebungsluftunabhängiges Atemschutzgerät und Vollschutzanzug zu tragen.

Argon ist im Gegensatz dazu unter keinen Umständen normalen chemischen Reaktionen zugänglich [Gestis/2017/].

Es bilden sich daher auch keine Verbindungen mit den Materialien einer lithiumhaltigen Batterie.

Es ergibt sich u.a. folgende organisatorische Schutzmaßnahme beim Einsatz von Argon [Gestis/2017/]:

- Bei der Unterweisung ist auf die Erstickungsgefahr besonders hinzuweisen.

In Druckflaschen erhältliches Argon ist ca. 1,5- bis 2-mal teurer als Stickstoff gleicher Menge und Reinheit.

Zudem ist es möglich den Stickstoff für Sauerstoffreduktionsanlagen direkt vor Ort in Stickstoffgeneratoren herzustellen.

Für Argon ist diese Vor-Ort-Erzeugung nicht realisierbar.

3.4.2. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Sauerstoffreduktion mit Stickstoff

Die Richtlinien für Sauerstoffreduzierungsanlagen [VdS 3527 /2015/] gelten wie bereits erwähnt für den Einsatz von Stickstoff.

Die Sauerstoffreduktion im Versuchsraum erfolgte durch Einleiten von Stickstoff der Qualität: 4.6 (Reinheit $\geq 99,996$) aus einer Druckgasflasche.

A Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien – Stickstoff

Nachfolgend werden wesentliche Ergebnisse der Versuche mit den Lithium-Ionen-Batterien (Typ: ICR-18650) bei Sauerstoffreduktion mit Stickstoff aufgeführt.

Mit Hilfe von Videoaufnahmen wurden die Versuche ausgewertet und die Versuchszeiten ermittelt nach denen

- die Batterie eine Gasentwicklung zeigte,
- es zur ersten Flammerscheinung kam,
- explosionsartiges Abblasen mit Funkensprühen auftrat,
- zur ersten Rauchentwicklung kam und
- der Reaktionsraum vollständig mit Brandrauch gefüllt war.

Tabelle 3-7 zeigt eine Zusammenstellung der zeitlichen Ereignisse beim Versagen der Lithium-Ionen-Batterien bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen beim Einsatz von Stickstoff.

Die Zeit bis zum Schmelzen des Kunststoffmantels der Batterie lag bei allen Versuchen bei ca. 2 min.

Die Dauer bis zum Versagen lag bei den durchgeführten Versuchen mit der thermischen Belastung durch einen keramischen Infrarot-Flächenstrahler zwischen 4:00 min und 9:30 min und war unabhängig vom Sauerstoffgehalt.

Betrachtet man die Flammerscheinung beim Öffnen der Zelle, war eine Proportionalität zur Sauerstoffkonzentration erkennbar. Die Dauer der Flammerscheinung (visuelle Beobachtung) nahm mit abnehmendem Sauerstoffgehalt ab.

Im Gegensatz dazu waren bei den heftigen Reaktionen mit Funkensprühen und ggf. Verpuffung keine Unterschiede aufgrund unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen erkennbar. Diese heftigen Reaktionen erfolgten zwischen ca. 4 min:s und 9:30 min:s.

Die Funken sprühten teilweise bis zur Decke des Versuchsraums, ca. 30 cm über der Batterie.

Bei den Versuchen mit 10 und 8 Vol.-% Sauerstoff kam es direkt zur heftigen Reaktion mit explosionsartigem Abblasen und Funkensprühen ohne wesentliche vorherige Flammerscheinung.

Tabelle 3-7: Zusammenstellung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Ionen-Batterie (Typ: ICR-18650) in normaler und reduzierter Sauerstoffatmosphäre - Stickstoff

O ₂ [Vol.-%]	Öffnen der Zelle Dauer der Flammerscheinung		Heftige Reaktion mit Abblasen u. ggf. Verpuffung		Verrauchung des Versuchsraumes	
	Beginn [min:s]	Tendenz	Beginn [min:s]	Tendenz	Beginn [min:s]	Nullsicht [min:s]
20,9	5:45 bis 6:30	Abnehmend ↓ Dauer der Flammerscheinung	6:30 bis 8:30	Ähnlich bei allen Versuchen	6:00 bis 7:30	6:30 bis 8:30
14	5:10		5:15		5:00	5:15
12	5:00		6:45		5:00	7:00
10	4:00 bis 6:30		4:00 bis 6:30		4:00 bis 6:30	4:00 bis 6:30
8	7:30 bis 9:30		6:15 bis 9:30		5:00 bis 6:15	6:15 bis 9:30

Abbildung 18 zeigt, dass sich sichtbare Flammen unter atmosphärischen Bedingungen zeitlich deutlich länger ausbildeten als in mit Sauerstoff reduzierter Atmosphäre.

Anmerkung:

Die Angabe von „%“ in den folgenden Diagrammen für die Sauerstoffkonzentration steht als Synonym für „Vol.-%“.

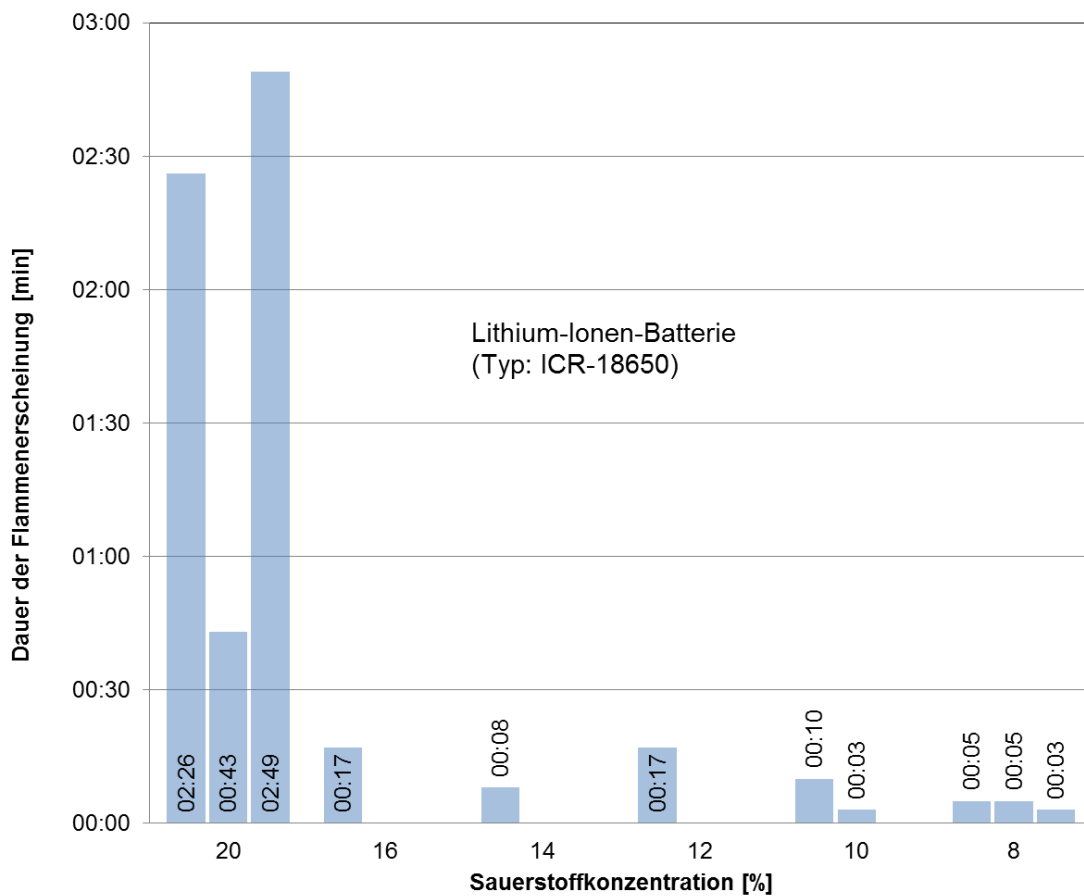


Abbildung 18: Dauer der Flammerscheinung in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 - Stickstoff

Der Temperaturverlauf sämtlicher Versuche ähnelt dem exemplarisch dargestellten Verlauf in *Abbildung 14*.

Unabhängig von der Sauerstoffkonzentration wurden maximale Temperaturen von ca. 540°C bis 900°C im Bereich der Batterien gemessen (siehe Tabelle 3-8)

Die höchsten Temperaturen traten hierbei in normaler Umgebungsatmosphäre auf.

Auch hier hängt es von der einzelnen Batterie ab, wie und wie stark das thermische Durchgehen, die Flammenbildung, die explosionsartige heftige Reaktion bzw. stattfindet.

Ebenfalls ist, wie bereits erwähnt, die Position der Thermoelemente ausschlaggebend. Diese wurden vor dem Versuch positioniert und konnten im Verlauf des Versuchs nicht ausgerichtet werden. Je nachdem wo die Flammen auftraten, wurden dadurch ggf. nicht die Temperaturen im Bereich der z.B. austretenden Stichflamme erfasst.

Tabelle 3-8: Gemessene Maximaltemperaturen bei den Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 - Stickstoff

Sauerstoffkonzentration [Vol.-%]	Gemessene Maximaltemperaturen im Umfeld der Batterie [°C]		
	20,9	604	799
14	636	-	-
12	619	-	-
10	536	563	-
8	646	641	690

Der Druck im Versuchsraum war bei allen Versuchen nach dem Versagen der Batterie soweit angestiegen bis die Druckentlastungseinrichtung (siehe Abschnitt 3.2.1) auslöste.

Daher sind keine Aussagen bezüglich des tatsächlich entstehenden Druckes im Versuchsraum möglich.

Um die mögliche Ausbreitung auf benachbartes Lagergut z.B. Verpackungen zu simulieren wurden, wie in Abschnitt 3.3 bereits erwähnt, je ein Wellpappkartonstück oberhalb der Batterie angebracht.

Es ist ein sehr deutlicher Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Sekundärbrandentwicklung erkennbar.

Abbildung 19 zeigt hierbei folgende Ergebnisse:

- bei 20,9 Vol.-% Sauerstoff brennt der Karton vollständig ab.
- bei 14 Vol.-% Sauerstoff leichte Braunfärbung des Kartons.
- bei 8 Vol.-% Sauerstoff leichte Rußspuren

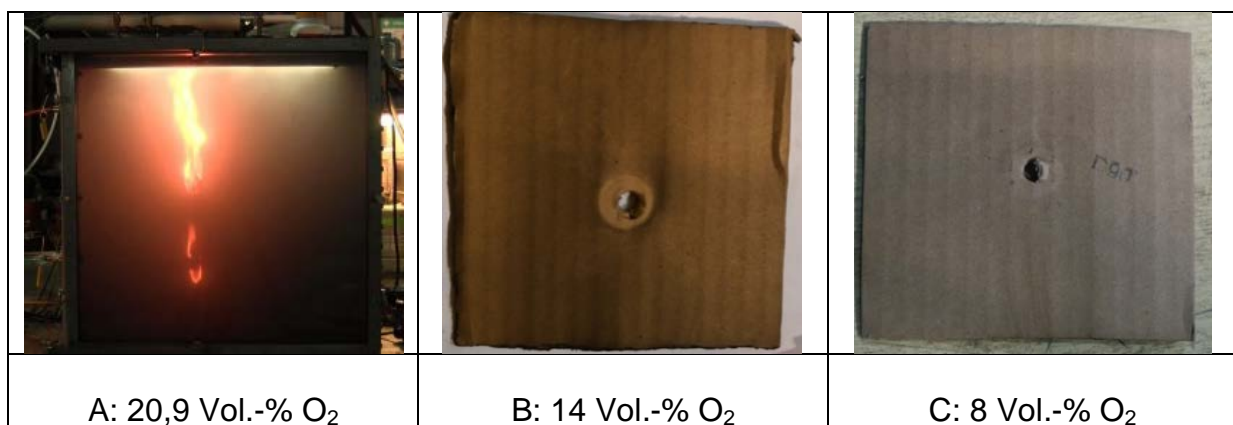


Abbildung 19: Schäden am über der Batterie aufgehängten Wellpappkartonstück bei Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff

Die Rußspuren waren u.a. auf die Zerstörung der Anode aus Graphit mit interkalierendem Lithium zurückzuführen.

Es vergingen ca. 4:00 min:s bis 7:30 min:s nach Versuchsbeginn bis zur ersten Rauchentwicklung und zwischen ca. 4 min und 9:30 min:s bis zur vollständigen Verrauchung des Versuchsraumes.

Nach dem Versagen der Batterie zeigte diese für einige Zeit noch kleinere Flammen bzw. glühte nach.

Wie *Abbildung 20* zeigt, hatte die Sauerstoffreduktion keinen Einfluss auf die Brandrauchentwicklung im Versuchsraum. Nach Versagen der Batterie ergab sich unabhängig vom Sauerstoffgehalt immer eine ähnlich starke vollständige Verrauchung.

Diese Auswertung erfolgte nur visuell wodurch keine quantitative Aussage über die Menge an Brandrauch bei dem Versagen einer einzelnen Batterie möglich ist.

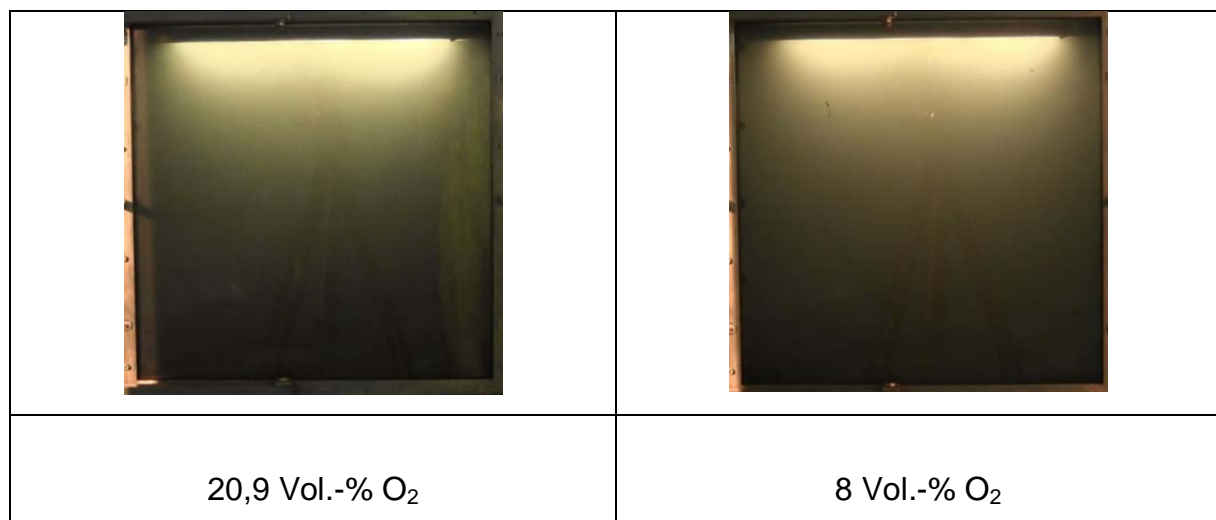


Abbildung 20: Maximale Verrauchung im Versuchsraum bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen (Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650) - Stickstoff

3.4.2.A.1. Brandrauchanalyse mit FTIR

In *Abbildung 21 und Abbildung 22* werden die Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der Gaszusammensetzung mittels FTIR-Spektroskopie, die bei einigen ausgewählten Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 bei normaler Luftatmosphäre sowie reduzierter Atmosphäre mit 10 und 8 Vol.-% Sauerstoff durchgeführt wurde, wiedergegeben.

Bei der FTIR-Spektroskopie wurde hierbei alle 30 Sekunden ein Infrarot-Spektrum aufgenommen.

Nach Austreten der Gase aus der Batterie, kam es zu hohen Konzentrationen einzelner Komponenten und zusätzlich zu breiten IR-Banden, die die Auswertung erschwerten.

Mithilfe der Auswertungssoftware [Calcmel /2011/] wurden aus den Spektren der Versuche die Maximalkonzentrationen aller mittels Referenz-Spektren beobachteten Analysekomponenten bestimmt.

Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentrationen der analysierten Substanzen bei den Versuchen mit 10,1 Vol.-% und 8,1 Vol.-% Sauerstoff in einer ähnlichen Größenordnung liegen, wohingegen die Konzentrationen bei dem Versuch mit 20,5 Vol.-% Sauerstoff bei mehreren Analysesubstanzen deutlich davon abweicht.

Es zeigt sich deutlich, dass

- die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid mit abnehmender Sauerstoffkonzentration zunimmt,
- die Konzentration von Kohlenstoffdioxid bei 20,9 Vol.-% Sauerstoff etwa 2,5-mal höher als bei ca. 10 Vol.-% und 8 Vol.-% Sauerstoff ist.

Das bedeutet, dass die Verbrennung der Elektrolyte bei atmosphärischen Bedingungen eher der Stöchiometrie einer weitgehend vollständigen Verbrennung entspricht.

Die Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid wurde wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben neben der FTIR-Spektroskopie, auch mit Infrarot-Gasanalytoren herkömmlicher Bauart gemessen. Die Messwerte beider Messverfahren zeigten leichte Abweichungen aber ähnliche Tendenzen.

Weiterhin ergaben sich folgende Versuchsergebnisse:

- Die Konzentrationen der als Elektrolyt verwendeten organischen Lösungsmittel (siehe auch [Kunkelmann, J. /2015/] wie z.B. Ethylmethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Diethylcarbonat waren bei Sauerstoffreduktion deutlich höher. Das bestätigt, dass die Verbrennung der Elektrolytdämpfe durch die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes eingeschränkt wird.
- Die Konzentration der toxischen, teilweise krebserregenden, wassergefährdenden und stark wassergefährdenden Stoffe wie Styrol, Formaldehyd, Naphthalin und Acenaphthen nahmen bei reduziertem Sauerstoffgehalt ebenfalls zu.
- Die Konzentration von Fluorwasserstoff (HF) nahm bei reduziertem Sauerstoffgehalt deutlich ab (von 51 ppm auf 1 bzw. 3 ppm). Der IDLH-Wert (Immediately Dangerous to Life or Health) von 25 mg/m³ (30 ppm) [Gestis/2017/] wurde im Versuchsraum bei normaler Luftatmosphäre mit 51,1 ppm deutlich überschritten, bei reduziertem Sauerstoffgehalt dagegen deutlich unterschritten.
- Die Konzentration von Chlorwasserstoff (HCl) nahm mit reduziertem Sauerstoffgehalt zu (max. 220 ppm). Der IDLH-Wert von 50 ppm [Gestis/2017/] wurde um Faktor 4,5 überschritten.
- Die Konzentration von Benzol (kanzerogen, stark wassergefährdend) lag mit und ohne reduzierter Sauerstoffatmosphäre ungefähr auf gleichem Niveau. Eine akute Gefährdung wird bei einem IDLH-Wert von bei 500 ppm gesehen [Gestis/2017/]. Dieser Wert wurde bei der einzelnen Batterie im Versuchsraum mit max. 170 ppm nicht erreicht.

- Die Konzentration des hochentzündlichen Stoffes Methylformiat nimmt mit reduziertem Sauerstoffgehalt beträchtlich zu

Bei [Kunkelmann, J. /2015/] findet man in Abschnitt 6.1.3 die Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen-Batterie Fahrzeug-batterie.

Hier sind weitere analysierte Stoffe wie Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK's entsprechend der Liste der Environmental Protection Agency (EPA)), Metalle (z.B. Cobalt, Nickel) etc. aufgeführt, die mit einem FTIR nicht ohne weiteres oder gar nicht analysiert werden können.

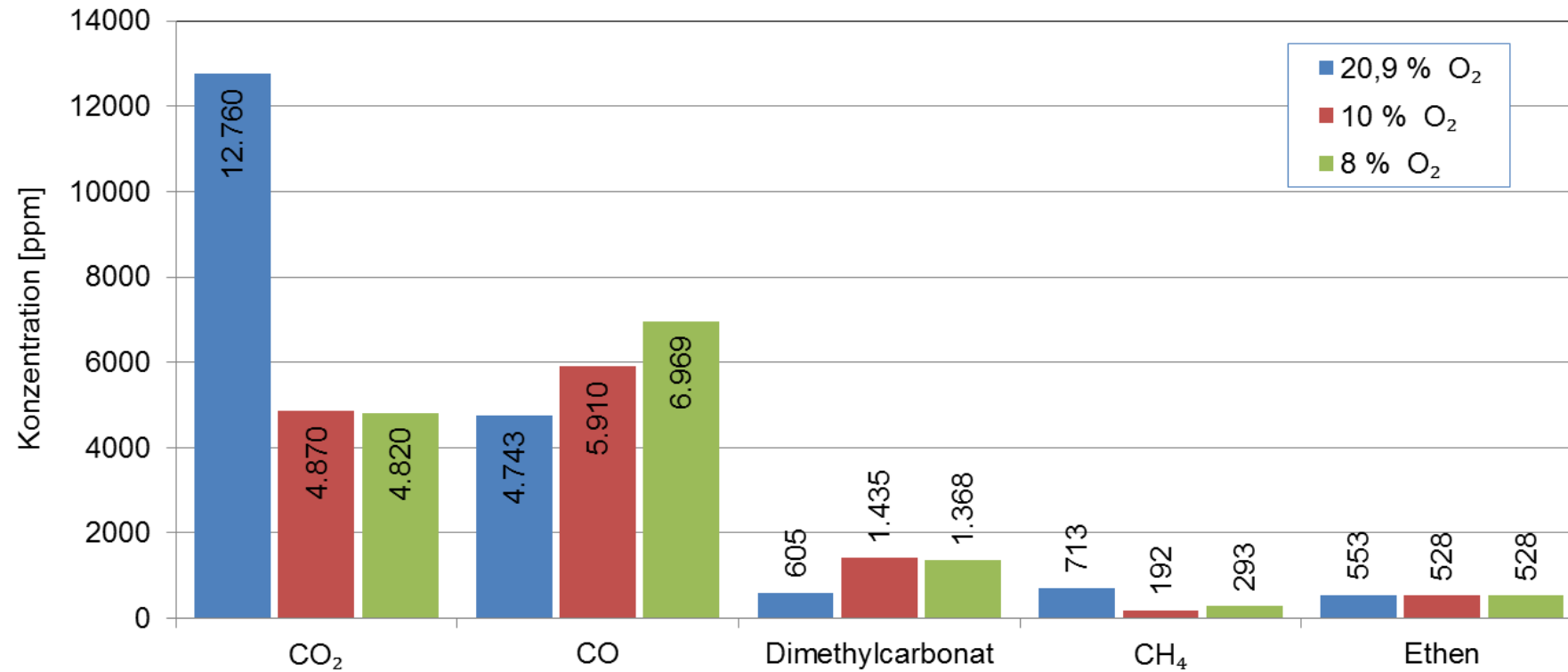


Abbildung 21: Gasmessungen mit FTIR-Spektroskopie - Versuche mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff

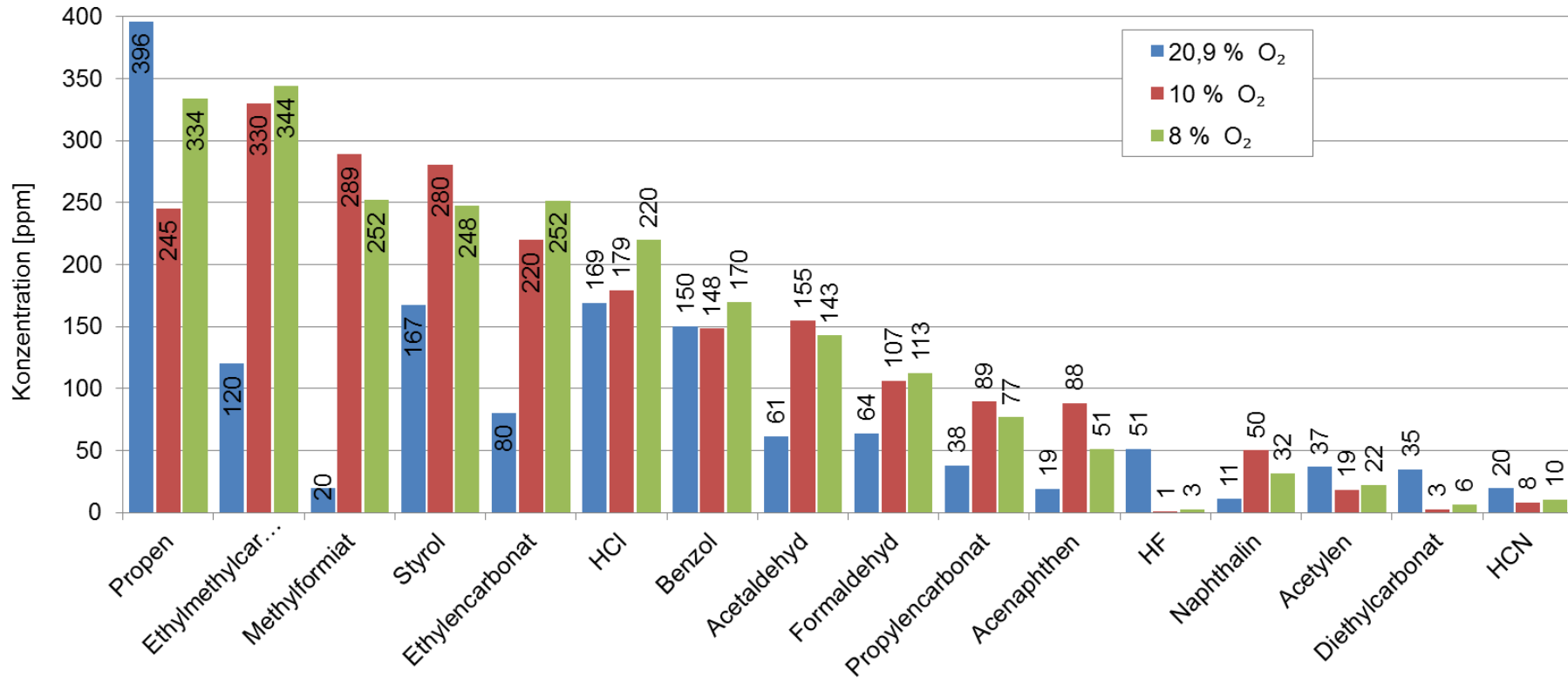


Abbildung 22: Gasmessungen mit FTIR-Spektroskopie - Versuche mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff

B Versuche mit Lithium-Metall-Batterien – Stickstoff

Nachfolgend werden wesentliche Ergebnisse der Versuche mit den Lithium-Metall-Batterien (Typ: CR17345) bei der Sauerstoffreduktion mit Stickstoff aufgeführt.

Die Versuche wurden in gleicher Weise durchgeführt wie die Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien.

Eine Zusammenstellung der zeitlichen Ereignisse bei den verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen zeigt Tabelle 3-9.

Tabelle 3-9: Zusammenstellung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Metall-Batterie (Typ: CR17345) in normaler und reduzierter Sauerstoffatmosphäre - Stickstoff

O ₂ [Vol.-%]	Öffnen der Zelle Dauer der Flammerscheinung		Heftige Reaktion mit Abblasen u. ggf. Verpuffung		Verrauchung des Versuchsraumes	
	Beginn [min:s]	Tendenz	Beginn [min:s]	Tendenz	Beginn [min:s]	Nullsicht [min:s]
20,9	6:30 bis 9:30	↓ Abnehmend Dauer der Flammerscheinung	7:30 bis 9:45	Ähnlich bei allen Versuchen	8:30	9:30
14	4:30		7:30		4:30	7:30
12	8:00		10:30		8:00	10:30
10	6:00		7:10 bis 8:45		6:30 bis 8:45	8:50 bis 9:30
8	4:30 bis 7:00		7:30 bis 8:45		4:30 bis 7:15	7:45 bis 10:00

Die Dauer bis zum Eintreten der Ereignisse beim thermischen Durchgehen der Lithium-Metall-Batterien war wie bei den Lithium-Ionen-Batterien unabhängig vom Sauerstoffgehalt.

Die Dauer bis zum Versagen lag zwischen 4:40 min und ca. 10 min.

Abbildung 23 zeigt die Dauer der Flammerscheinung der Lithium-Metall-Batterie beim Öffnen der Zelle.

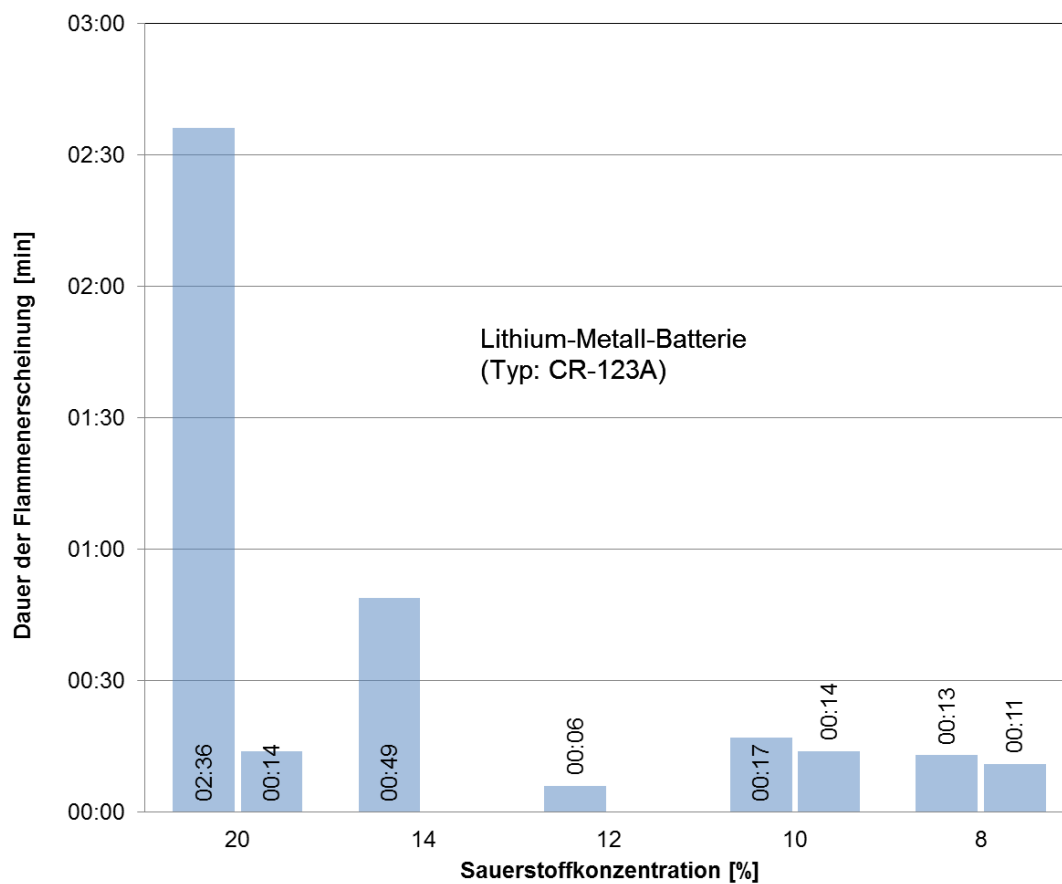


Abbildung 23: Dauer der Flammerscheinung in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A) - Stickstoff

Wie bei der Lithium-Ionen-Batterie nahm die Flammenerscheinung tendenziell mit Ausnahmen mit Absenkung des Sauerstoffgehaltes ab. Ab ca. < 10 Vol.-% trat keine wesentliche Flammenerscheinung vor der heftigen Reaktion mit explosionsartigem Abblasen und Funkensprühen mehr auf.

Die Sauerstoffreduktion hatte keinen Einfluss auf die Brandrauchentwicklung.

Es vergingen ca. 4:00 min:s bis ca. 9:00 min:s nach Versuchsbeginn bis zur ersten Rauchentwicklung und zwischen ca. 7:40 min:s und 10:30 min:s bis zur vollständigen Verrauchung des Versuchsraumes.

Die Menge des entstehenden Brandrauches ist visuell mit der aus den Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterien vergleichbar.

Bei einem Wiederholungsversuch mit 20,9 Vol.-% Sauerstoff öffnete das Überdruckventil schon frühzeitig. Die entweichenden Gase und Dämpfe entzündeten sich im Gegensatz zu den anderen Versuchen nicht. Anschließend kam es wie bei allen anderen Versuchen zu einer heftigen feuerwerksartigen Reaktion mit Metallbrand.

Weiterhin wurden die maximal auftretenden Temperaturen im Umfeld der Batterie im Versuchsraum gemessen.

Hierbei ergaben sich Temperaturen im Bereich zwischen ca. 400°C und 800°C (siehe Tabelle 3-10)

Es ist hierbei eine Tendenz zu erkennen, dass die auftretenden Maximaltemperaturen im Versuchsraum mit zunehmender Sauerstoffreduktion abnehmen.

Auch hier hängt es von der einzelnen Batterie ab, wie und wie stark die Flammen, die explosionsartige Reaktion bzw. das gesamte thermische Durchgehen stattfindet.

Die Funken sprühten teilweise bis zur Decke des Versuchsraums, ca. 30 cm über der Batterie.

Ebenfalls ist, wie bereits erwähnt, die Position der Thermoelemente ausschlaggebend. Diese wurden vor dem Versuch positioniert und konnten im Verlauf des Versuchs nicht ausgerichtet werden. Je nachdem wo die Flammen auftraten, wurden dadurch ggf. nicht die Temperaturen im Bereich der z.B. austretenden Stichflamme erfasst.

Tabelle 3-10: Gemessene Maximaltemperaturen bei den Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 (CR-123A) - Stickstoff

Sauerstoffkonzentration [Vol.-%]	Gemessene Maximaltemperaturen im Umfeld der Batterie [°C]	
	20,9	745
14	810	-
12	597	-
10	513	621
8	407	610

Abbildung 24 zeigt die Schäden an dem als Sekundärbrandlast verwendeten Wellpappkarton in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration.

In normaler Luftatmosphäre entzündete sich der Wellpappkarton über der thermisch durchgehenden Batterie.

Ab der untersuchten reduzierten Sauerstoffkonzentration von 14 Vol.-% wurde der Karton nicht entzündet.

Da aufgrund des metallischen Lithiums als Anode nur geringe Mengen an Graphit verwendet werden, sind keine Rußspuren am Karton aufgetreten.

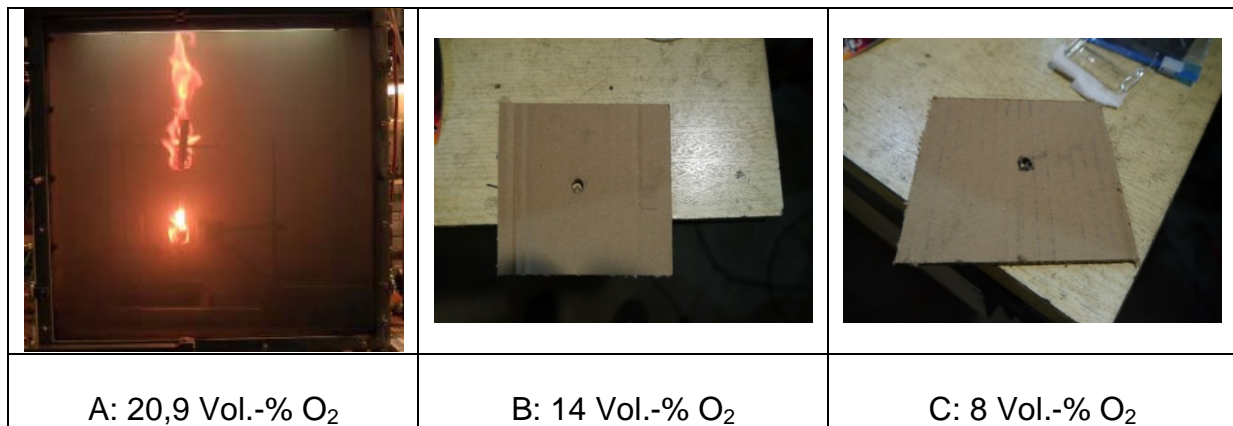


Abbildung 24: Schäden am über der Batterie aufgehängten Wellpappkartonstück bei Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie (Typ: CR17345) und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff

Die Sauerstoffreduktion hatte keinen Einfluss auf die Brandrauchentwicklung im Versuchsraum (siehe *Abbildung 25*).

Nach Versagen der Batterie ergab sich unabhängig vom Sauerstoffgehalt immer eine ähnlich starke vollständige Verrauchung.

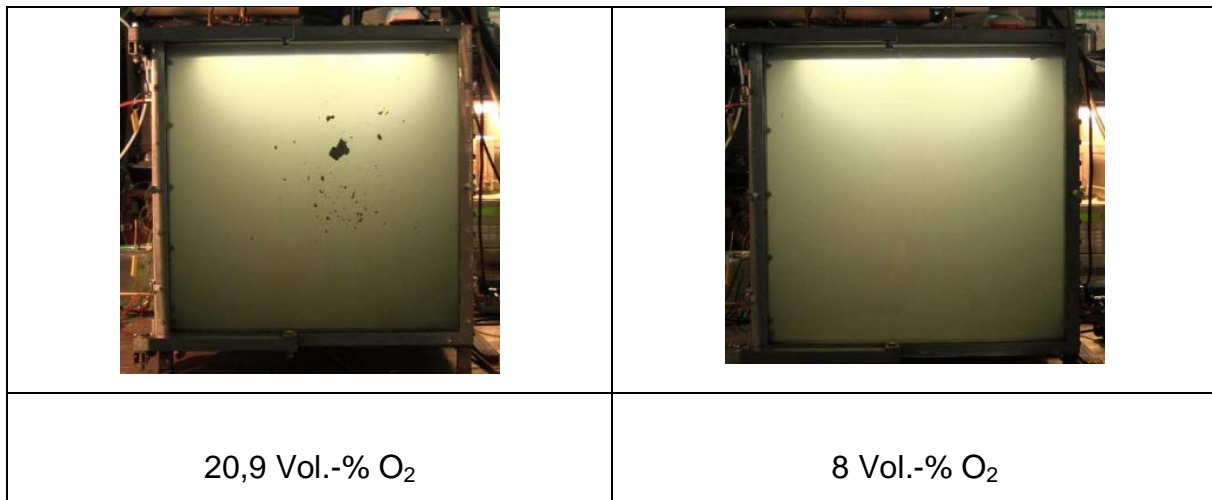


Abbildung 25: Maximale Verrauchung im Versuchsraum bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen (Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345) - Stickstoff

Der Druck im Versuchsraum ist, wie auch bei den Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterien, soweit angestiegen bis die Druckentlastungseinrichtung Abschnitt 3.2.1 auslöste.

Daher sind keine Aussagen bezüglich des tatsächlich entstehenden Druckes im Versuchsraum möglich.

3.4.2.B.1. Brandrauchanalyse mit FTIR

Abbildung 26 und *Abbildung 27* zeigen die Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der Gaszusammensetzung mittels FTIR-Spektroskopie, die bei einigen ausgewählten Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR-123A bei normaler Luftatmosphäre sowie reduzierter Atmosphäre mit 10 und 8 Vol.-% Sauerstoff durchgeführt wurde.

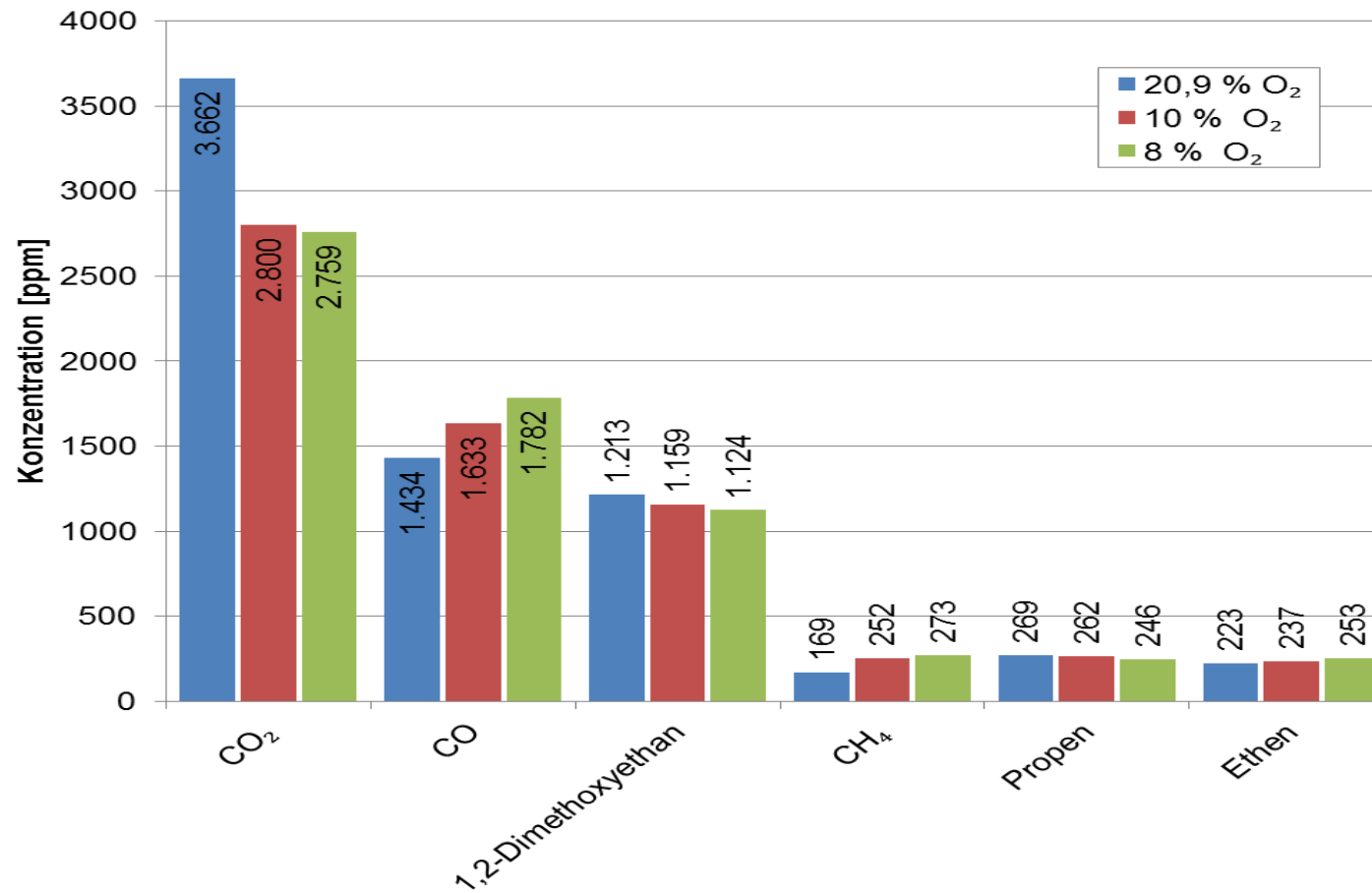


Abbildung 26: Gasmessungen mit FTIR-Spektroskopie - Versuche mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff

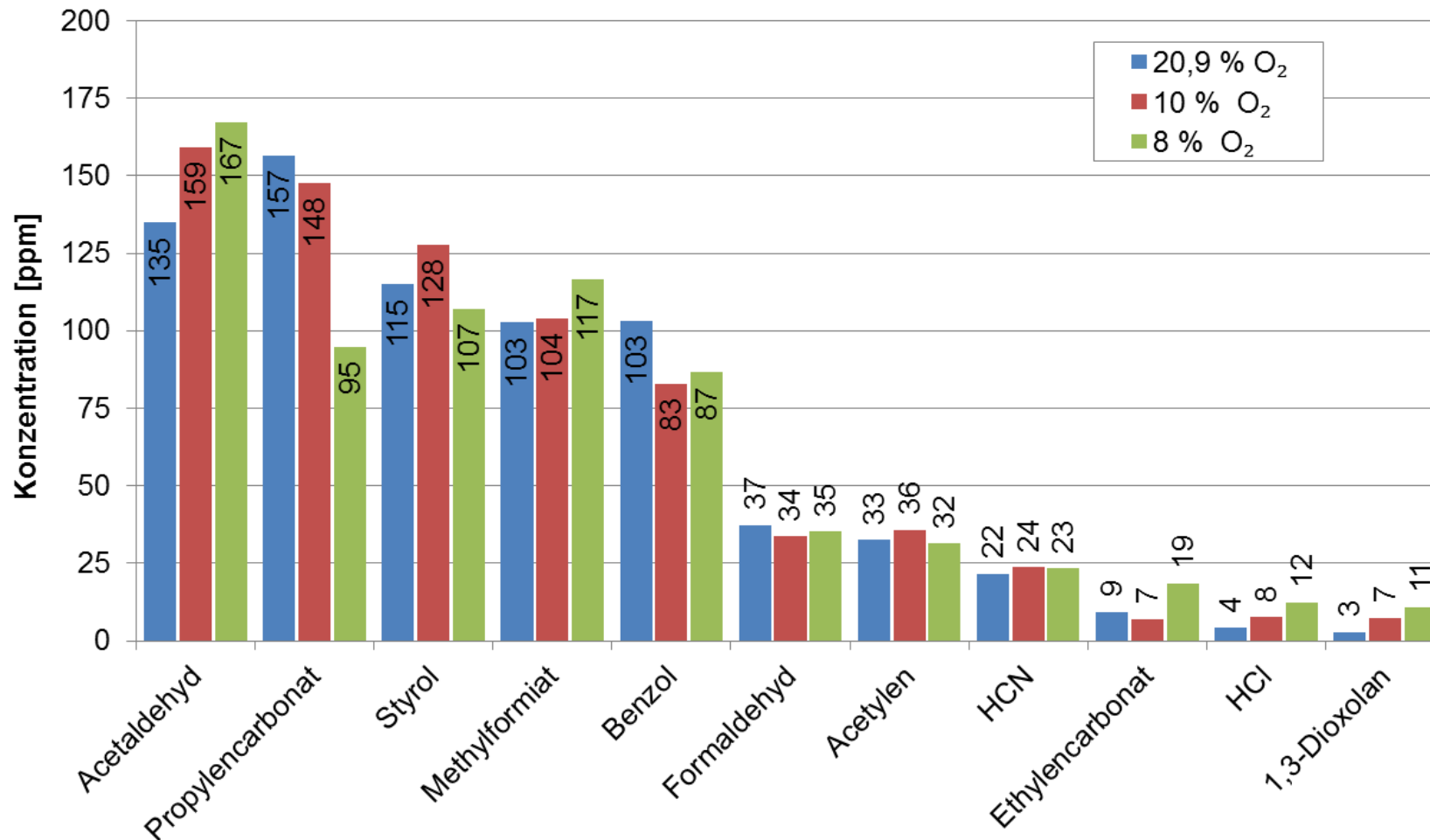


Abbildung 27: Gasmessungen mit FTIR-Spektroskopie - Versuche mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Stickstoff

Es zeigt sich ebenfalls, jedoch nicht so ausgeprägt wie bei den Lithium-Ionen-Batterien die Tendenz, dass

- die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid mit abnehmender Sauerstoffkonzentration zunahm,
- die Konzentration von Kohlenstoffdioxid bei 20,9 Vol.-% Sauerstoff wesentlich höher als bei 10 Vol.-% und 8 Vol.-% Sauerstoff war.

Weiterhin können folgende Aussagen gemacht werden:

- Die Elektrolyt-Komponenten Propylencarbonat, Ethylencarbonat und 1,2-Dimethoxyethan wurden direkt beim Öffnen der Zelle gemessen.
- Die weiteren Stoffe wurden erst bei der heftigen Reaktion gemessen.
- Die Konzentration der Elektrolytkomponenten 1,2-Dimethoxyethan und 1,3-Dioxolan sowie der Zersetzungsprodukte Ethen, Propen, Styrol, Benzol, Acetylen, HCN und Methylformiat waren bei den verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen nahezu in einem ähnlichen Konzentrationsbereich und daher weitgehend unabhängig von der Sauerstoffkonzentration.
- Bei der Elektrolytkomponente Propylencarbonat war eine Abnahme der Konzentration mit abnehmender Sauerstoffkonzentration zu verzeichnen.
- Es wurden noch weitere Komponenten wie Fluorwasserstoff gemessen, jedoch erreichen sie keine signifikanten Mengen und stammen aus der Leitsalzkomponente Lithium-bis(trifluoromethan-sulfonyl)imid (siehe Tabelle 3-3).

Im Vergleich der Versuche mit der Lithium-Ionen-Batterie ergaben sich bei der Lithium-Metall-Batterie folgende Unterschiede:

- Die Konzentration von CO_2 betrug bei der Lithium-Ionen-Batterie das 1,7 bis 3,5 fache des Wertes der Lithium-Metall-Batterie.
- Die Konzentration von CO war bei der Lithium-Ionen-Batterie um das 3,3 bis 3,9 fache des Wertes höher als bei der Lithium-Metall-Batterie.
- Die Konzentration des hochentzündlichen Stoffes Methan zeigte bei der Lithium-Ionen-Batterie und 20,9 Vol.-% Sauerstoff einen 4,2 fach höheren Wert gegenüber der Lithium-Metall-Batterie. Bei niedrigerer Sauerstoffkonzentration

lagen die Werte bei beiden Batterietypen in einer ähnlichen Größenordnung. Bei Methan war nur bei der Lithium-Metall-Batterie eine Tendenz zum leichten Anstieg der Konzentration bei abnehmendem Sauerstoffgehalt zu verzeichnen.

- Bei dem ebenfalls hochentzündlichen Propen war bei der Lithium-Ionen-Batterie im Mittel eine etwas höhere Konzentration als bei der Lithium-Metall-Batterie zu verzeichnen.
- Bei Ethen wurde bei der Lithium-Ionen-Batterie ein 2,2 – 2,5 fach höherer Wert als bei der Lithium-Metall-Batterie ermittelt.
- Der Wert für Chlorwasserstoff war bei der verwendeten Lithium-Ionen-Batterie um das ca. 18 – 40 fache höher als bei der Lithium-Metall-Batterie. Bei beiden Batterietypen nahm der HCl Gehalt mit abnehmender Sauerstoffkonzentration zu.
 - Bemerkung: Die Freisetzung einer größerem Menge von Chlorwasserstoff als auch von Fluorwasserstoff bei den verwendeten Lithium-Ionen-Batterien ist bzgl. der Toxizität und des chemische Angriffes bzw. der möglichen Korrosion durch Einwirkung auf Bauteile wie z.B. bei Elektronik- und Elektroinstallationen insbesondere beim Versagen einer größeren Stückzahl z.B. in einem Lager tendenziell kritischer zu bewerten als bei der verwendeten Lithium-Metall-Batterie.
- Die Konzentration von Benzol, Styrol und Methylformiat war bei der Lithium-Metall-Batterie niedriger als bei der Lithium-Ionen-Batterie.

C Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit Sauerstoffreduktion mittels Stickstoff bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien

Die durchgeführten Versuche zeigen, dass die Sauerstoffreduktion mit Stickstoff sowohl bei Lithium-Ionen-Batterien als auch bei Lithium-Metall-Batterien einen Einfluss auf die Brandentwicklung beim thermischen Durchgehen hat.

Insgesamt war die Dauer der Flammerscheinungen vor der eigentlichen heftigen Reaktion mit beispielsweise Funkensprühen und Verpuffung bei den verwendeten Sekundärbatterien kürzer als bei den Primärbatterien. Bei Primärbatterien ergab sich nach dem Flammenbrand des Elektrolyten zusätzlich der Metallbrand des metallischen Lithiums.

Die Funken sprühten bis zur Decke des Versuchsraums, ca. 30 cm über der Batterie.

Das explosionsartige Abblasen und Funkensprühen war bei allen Versuchen ähnlich stark und unabhängig von der Sauerstoffkonzentration.

Nach Versagen der beiden Batterietypen ergab sich unabhängig vom Sauerstoffgehalt eine immer ähnlich starke vollständige Verrauchung im Versuchsraum.

Im Extremfall könnte dies ohne weitere Schutzmaßnahmen bei einer größeren Menge an thermisch durchgehenden Batterien zu einer großflächigen Kontamination eines Raumes oder eines Lagers führen.

Bei den Versuchen wurde u.a. weiterhin festgestellt, dass die gemessene Fluorwasserstoffkonzentration bei den durchgeführten Versuchen bei maximal 51,1 ppm bereits bei der einzelnen Lithium-Ionen-Batterie im Versuchsraum und damit deutlich

über dem Arbeitsplatzgrenzwert von 1 ppm und über dem IDLH-Wert (Immediately Dangerous to Life or Health) von 30 ppm (25 mg / m³) betrug.

Im Feuerwehreinsatz bei größeren Batteriebränden insbesondere mit Lithium-Ionen-Batterien ist deshalb zu empfehlen, die Fluorwasserstoffkonzentration zu messen und die persönliche Schutzausrüstung entsprechend der Feuerwehr Dienstvorschrift 500 [FwDV500 /2012/] anzupassen.

Die kontaminierten Bereiche müssen anschließend von den gesundheitsschädlichen und korrosiven Stoffen gereinigt werden. Das bedeutet für ein großes Lager, dass unter Umständen viele Verpackungseinheiten gereinigt, neu verpackt oder entsorgt werden müssen.

Sowohl bei der Lithium-Ionen-Batterie als auch bei der Lithium-Metall-Batterie wurde der als Sekundärbrandlast verwendete Wellpappkarton ab der untersuchten Sauerstoffkonzentration von 14 Vol.-% nicht entzündet.

Wie die Versuche zumindest hier an Einzelzellen gezeigt haben, reduziert eine Sauerstoffreduktion auf 10 Vol.-% die Flammenentwicklung vor der eigentlichen heftigen Reaktion einer lithiumhaltigen Batterie.

Es ist daher in Betracht zu ziehen, in den üblicherweise begehbaren sauerstoffreduzierten Bereichen (Minimum 13,0 Vol.-% Sauerstoff nach [DGUV 205-006 /2013/]) nach der Branddetektion diese Bereiche zu evakuieren und die Sauerstoffkonzentration wie bei Gaslöschanlagen weiter abzusenken.

Eine Abhängigkeit zwischen der tatsächlichen Dauer bis zum Versagen einer lithiumhaltigen Batterie und der Sauerstoffreduktion wurde nicht beobachtet.

Auch wenn bei beiden Batterietypen der Thermal Runaway durch Sauerstoffreduktion mittels des Inertgases Stickstoff nicht verhindert werden kann, so reduzieren sich doch dessen Auswirkungen auf benachbartes brennbares Material durch Reduzierung bzw. Verhinderung des Flammenbrandes der austretenden Elektrolytdämpfe.

Kommt es zu einem thermischen Durchgehen einer lithiumhaltigen Batterie kann durch eine Sauerstoffreduktionsanlage zumindest die weitere Brandausbreitung auf benachbarte Brandlast reduziert werden.

Hierdurch kann auch das Durchgehen weiterer Batterien mit hoher Wahrscheinlichkeit verhindert werden was letztendlich zu einer Verringerung der Brandrauchmenge führt und Verringerung der Kontamination eines Lagers mit toxischen und korrosiven Stoffen führt.

Insbesondere die Tatsache, dass bei der Sauerstoffreduktion bereits während des Versagensereignisses der Raum bereits zu einem gewissen Grad mit Inertgas inertisiert ist und nicht erst nach Eintreten des Ereignisses der Raum evakuiert und anschließend mit Inertgas geflutet wird ergibt einen sicherheitsrelevanten zeitlichen Vorteil.

Wie die Versuche weiterhin gezeigt haben, flogen beim Versagen bzw. Bersten der zylindrischen Batterien Bruchstücke im kleinen Versuchsraum bis an die Wandung.

Wie nichtveröffentlichte Versuche in der Brandversuchshalle der FFB mit Zellen vom Typ: ICR-18650 sowie mit Zellen in der Größe von Monozellen (D-Zellen, ICR-32600) gezeigt haben, fliegen die Bruchstücke zum Teil mehrere Meter weit wenn diese nicht in einem brandbeständigen Gehäuse untergebracht waren.

Dies kommt besonders dann zum Tragen, wenn die Zellen z.B. in einem Gehäuse beispielsweise aus Kunststoff verbaut sind, das bei Brandeinwirkung zerstört wird.

Dies bedeutet, dass beim Personenschutz nicht nur die thermische Gefährdung beim Thermal Runaway sondern auch die Splitterwirkung zu berücksichtigen ist.

Die in diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse für einzelne Zellen sollten allerdings durch Versuche im Realmaßstab verifiziert werden.

3.4.3. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Sauerstoffreduktion mit Argon

Aufgrund der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen möglichen exothermen Reaktion zwischen Stickstoff und metallischem Lithium im Hinblick auf das in Lithium-Metall-Batterien vorhandene metallische Lithium (siehe auch [Kunkelmann, J. /2015/]) wurden weitere Versuche alternativ mit dem Edelgas Argon zur Sauerstoffreduktion durchgeführt.

Die Sauerstoffreduktion im Versuchsraum erfolgte durch Einleiten von Argon aus einer Druckgasflasche mit einer Reinheit von 99,998 Vol.-% (Arcal Prime der Firma Air Liquide).

A Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien - Argon

Eine Zusammenstellung von ausgewählten Versuchsergebnissen zum zeitlichen Verlauf des Versagens der Lithium-Ionen-Batterien vom Typ: ICR-18650 bei verschiedenen Sauerstoffkonzentration und dem Inertgas Argon zeigt Tabelle 3-11.

Tabelle 3-11: Zusammenstellung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Ionen-Batterie (Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650) in normaler und reduzierter Sauerstoffatmosphäre - Argon

O ₂ [Vol.-%]	Öffnen der Zelle Dauer der Flammerscheinung		Heftige Reaktion mit Abblasen u. ggf. Verpuffung		Verrauchung des Versuchsraumes	
	Beginn [min:s]	Tendenz	Beginn [min:s]	Tendenz	Beginn [min:s]	Nullsicht [min:s]
20,9	5:45	↓ Abnehmend Dauer der Flammerscheinung	5:50	Ähnlich bei allen Versuchen	5:55	6:05
14	5:30		5:30		5:30	nein
13	8:00		8:20		8:25	8:25
12	6:50		7:15		6:50	7:20
10	7:00		9:20		7:00	9:20
8	5:50		5:50		5:50	5:50
7	5:55		7:00		6:55	7:05

Die Dauer bis zum Öffnen der Zelle lag zwischen 5:45 min:s und 8:00 min:s nach Versuchsbeginn, die heftige Reaktion mit Verpuffung trat zwischen 5:30 min:s und 9:20 min:s auf.

Abbildung 28 zeigt die Dauer der Flammerscheinungen beim Öffnen der Zelle bei den Lithium-Ionen-Batterien (Typ: ICR-18650) bei der Sauerstoffreduktion mit Argon.

Die Dauer der Flammerscheinungen (visuelle Beobachtung) nahm tendenziell mit zunehmender Sauerstoffreduktion ab.

Zusätzlich wurden 9 Vergleichsversuche bei normaler Luftatmosphäre (20,9 Vol.-% O₂) durchgeführt.

Die blauen horizontalen Linien im Diagramm stellen die minimale und maximale Dauer der Flammenerscheinung bei diesen Vergleichsversuchen dar. Auch hier zeigte sich, dass starke Schwankungen zwischen den einzelnen Batterien des gleichen Typs auftraten. Die Flammendauer dieser Versuche lag zwischen 0:12 min:s und 3:32 min:s.

Ab 10 Vol.-% Sauerstoff lag die Flammendauer unterhalb der minimalen Flammendauer der Versuche mit 20,9 Vol.-% Sauerstoff.

Bei 7 Vol.-% und 8 Vol.-% entzündete sich der ausströmende Elektrolyt vor der heftigen Reaktion nicht.

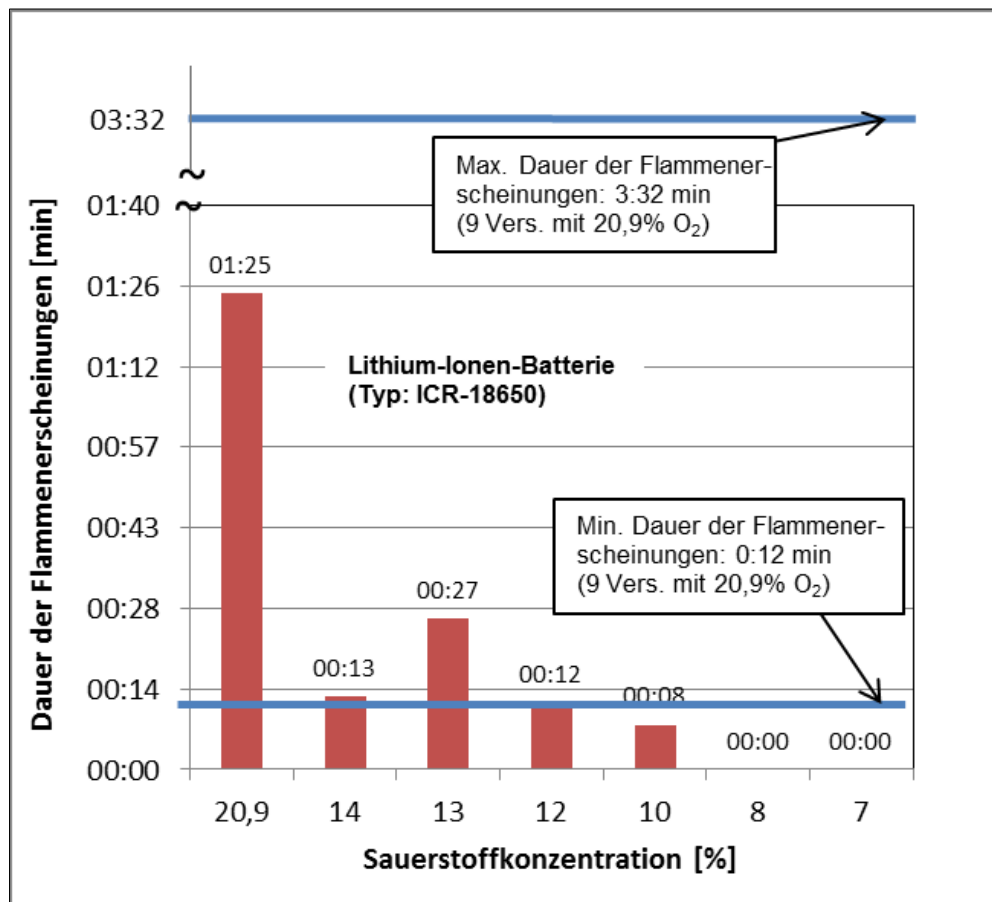


Abbildung 28: Dauer der Flammerscheinung - Versuche mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Argon

Die heftige Reaktion trat zwischen 5:50 min:s und 9:20 min:s auf und war bei allen Versuchen ähnlich.

In Tabelle 3-12 kann man einen leichten Abfall der gemessenen Maximaltemperaturen im Umfeld der Batterie mit abnehmender Sauerstoffkonzentration erkennen.

Der höchste Wert mit 915°C trat in normaler Luftatmosphäre auf.

Auch hier hängt es, wie bereits erwähnt, von der einzelnen Batterie ab, wie stark die Flammen, die heftige Reaktion mit Verpuffung bzw. das gesamte thermische Durchgehen stattfindet. Diese ist zum Teil beträchtlichen Schwankungen unterworfen.

Weiterhin ist, wie bereits erwähnt, die Position der Thermoelemente ausschlaggebend. Diese wurden vor dem Versuch positioniert und konnten im Verlauf des Versuchs nicht nachjustiert werden. Je nachdem wo die Flammen auftraten, wurden dadurch ggf. nicht die Temperaturen im Bereich der z.B. austretenden Stichflamme erfasst.

Tabelle 3-12: Gemessene Maximaltemperaturen bei den Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 - Argon

Sauerstoffkonzentration [Vol.-%]	Gemessene Maximaltemperaturen im Umfeld der Batterie [°C]
20,9	915
14	745
13	645
12	685
10	615
8	481
7	534

Abbildung 29 zeigt die Schäden an dem als Sekundärbrandlast verwendeten Wellpappkarton in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration.

In normaler Luftatmosphäre entzündete sich der Wellpappkarton über der thermisch durchgehenden Batterie.

Ab der untersuchten reduzierten Sauerstoffkonzentration von 14 Vol.-% wurde der Karton nicht entzündet. In *Abbildung 29* sind die Schäden an den Wellpappkartons bei den Sauerstoffkonzentrationen 20,9 Vol.-%, 12 Vol.-% und 10 Vol.-% dargestellt.

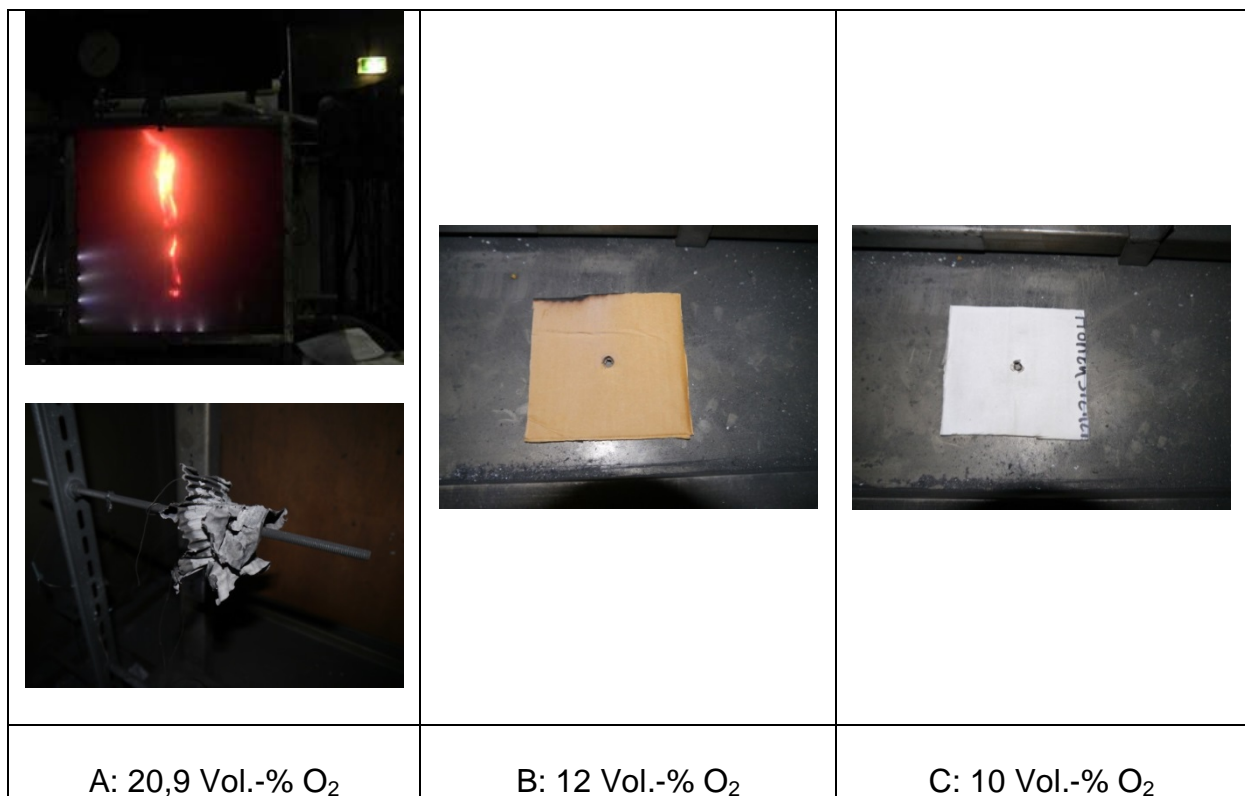


Abbildung 29: Schäden an dem über der Batterie aufgehängten Wellpappkartonstück bei Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen - Argon

Nach dem Versagen der Batterien ergab sich unabhängig vom Sauerstoffgehalt immer eine ähnlich starke vollständige Verrauchung im Versuchsraum (siehe *Abbildung 30*).

Es vergingen ca. 5:30 min:s bis 8:25 min:s ab Versuchsbeginn bis zum Beginn der Verrauchung bzw. zwischen 6:05 min:s bis 9:20 min:s bis zur vollständigen Verrauchung und Nullsicht im Versuchsraum.

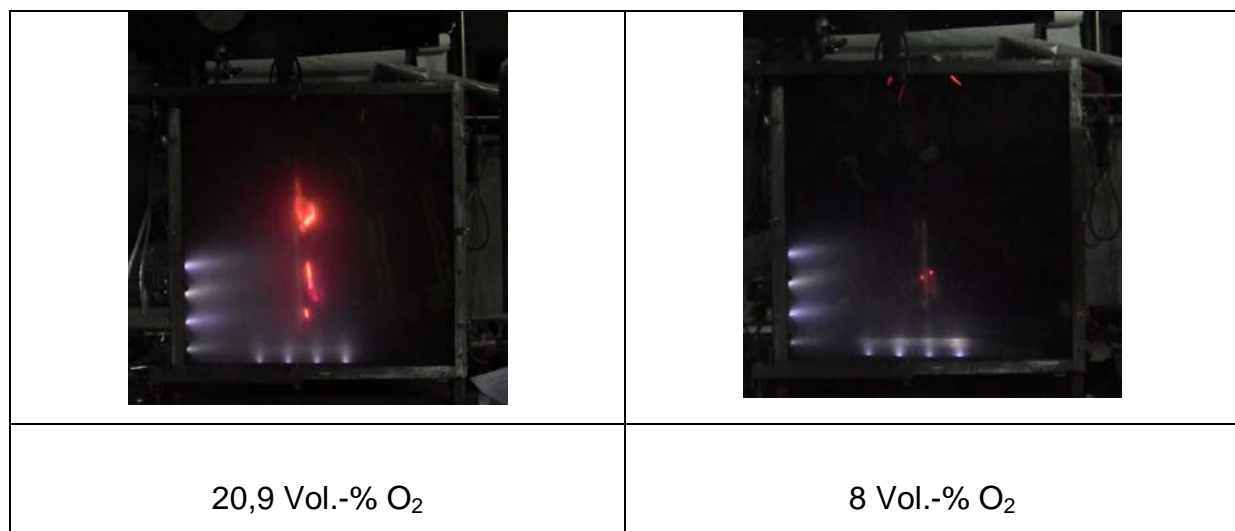


Abbildung 30: Maximale Verrauchung im Versuchsraum bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen (Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650) - Argon

Der Druck im Versuchsraum war, wie auch bei den Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterien bei Sauerstoffreduktion durch Stickstoff, immer nach dem Versagen der Batterie angestiegen, bis das Überdruckventil auslöste. Aufgrund des Versuchsaufbaus sind daher keine Aussagen bezüglich des Explosionsdrucks bzw. der Volumenänderung möglich.

Abbildung 31 zeigt den zeitlichen Verlauf des Druckes bis zum Ansprechen des Überdruckventils bei 20,9 Vol.-% Sauerstoff

Durch das Ausströmen des Elektrolyten und die anschließende heftige Reaktion mit Verpuffung stieg der Druck im Versuchsraum deutlich an. Da beide Ereignisse bei den Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie meist kurz aufeinander erfolgten, sieht man im Druckverlauf nur einen zusammenhängenden Peak zwischen 5:45 min:s und 6:00 min:s. Dennoch erkennt man erst einen Anstieg auf ca. 30 mbar und wenige Sekunden später tritt ein maximaler Überdruck des Versuchs von 66 mbar auf.

Der anschließende Unterdruck entstand durch die Abkühlung der im Versuchsraum enthaltenen Gase.

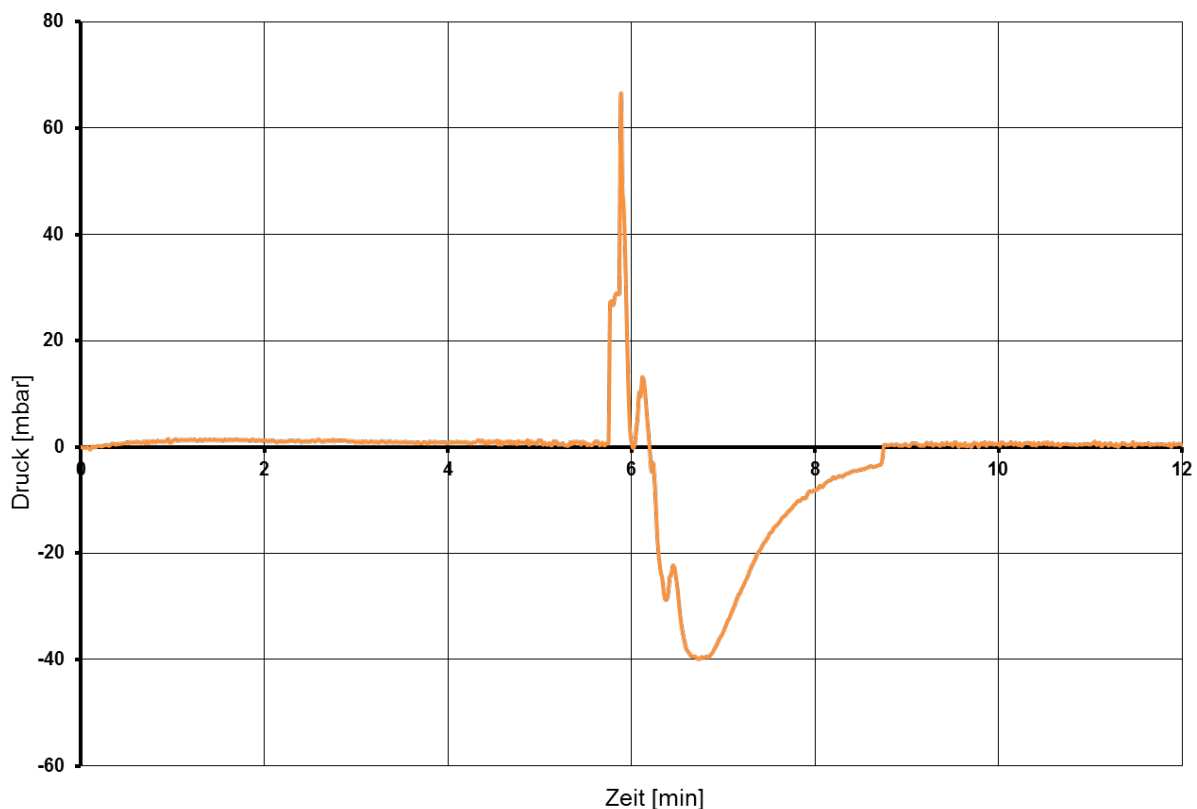


Abbildung 31: Druckverlauf bei einem Versuch mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650 bei 20,9 Vol.-% Sauerstoff

Wie *Abbildung 32* zeigt, sind die gemessenen Maximaldrücke tendenziell unabhängig von der Sauerstoffkonzentration.

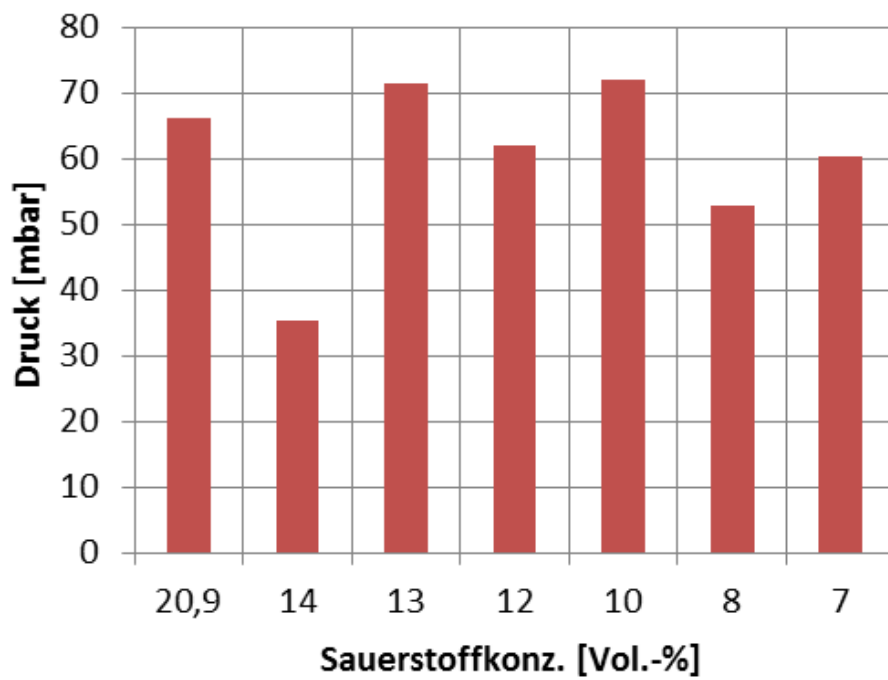


Abbildung 32: Maximaldrücke in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei den Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterie, Typ: ICR-18650

B Versuche mit Lithium-Metall-Batterien - Argon

Eine Zusammenstellung von ausgewählten Versuchsergebnissen zum zeitlichen Verlauf des Versagens der Lithium-Metall-Batterien vom Typ: CR-123A bei verschiedenen Sauerstoffkonzentration und dem Inertgas Argon zeigt Tabelle 3-13.

Tabelle 3-13: Zusammenstellung der Ereignisse beim Versagen einer Lithium-Ionen-Batterie (Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345) in normaler und reduzierter Sauerstoffatmosphäre - Argon

O ₂ [Vol.-%]	Öffnen der Zelle Dauer der Flammerscheinung		Heftige Reaktion mit Abblasen u. ggf. Verpuffung		Verrauchung des Versuchsraumes	
	Beginn [min:s]	Tendenz	Beginn [min:s]	Tendenz	Beginn [min:s]	Nullsicht [min:s]
20,9	5:00	Keine Tendenz zur Dauer der Flammerscheinung erkennbar	5:20 bis 7:00	Ähnlich bei allen Versuchen	5:30	7:10
14	5:25		8:20		8:20	9:00
13	5:25		7:40		7:40	7:50
12	5:55		8:40		8:40	8:50
10	6:20		10:00		10:00	10:15
8	5:20		8:00		8:00	8:20

Die Dauer bis zum Öffnen der Zelle betrug zwischen 5:00 min:s und 6:20 min:s.

Abbildung 33 zeigt die Dauer der Flammerscheinungen beim Öffnen der Zelle der Lithium-Metall-Batterie (Typ: CR17345) bei der Sauerstoffreduktion mit Argon.

Hierbei wurden ebenfalls zusätzlich 9 Vergleichsversuche mit normaler Luftatmosphäre bei 20,9 Vol.-% O₂ durchgeführt. Die blauen Linien im Diagramm stellen die minimale und maximale Dauer der Flammerscheinung dieser Vergleichsversuche dar. Die Dauer der Flammerscheinung dieser Vergleichsversuche lag zwischen 0:18 min:s und 2:53 min:s.

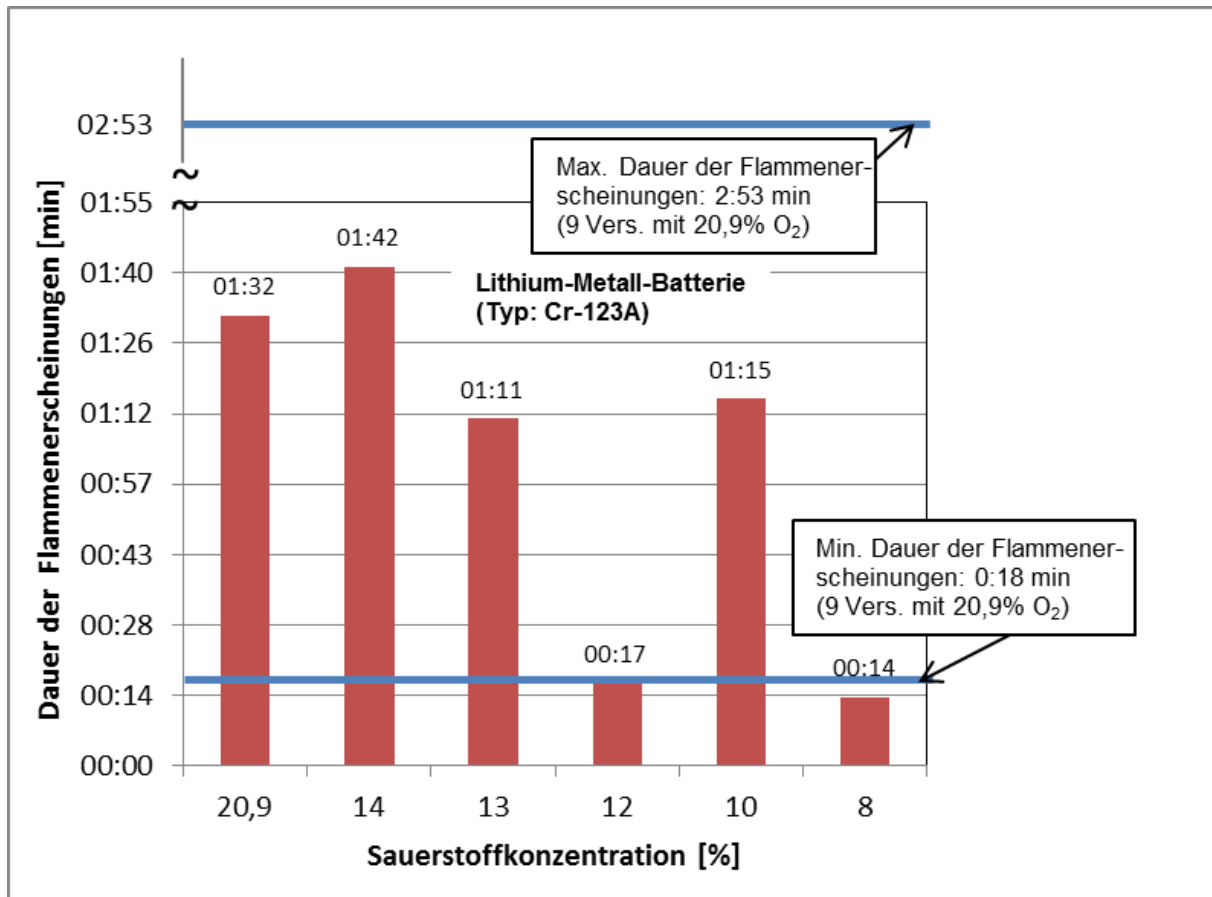


Abbildung 33: Dauer der Flammerscheinung - Versuche mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen - Argon

Es lässt sich erkennen, dass die Dauer der Flammerscheinungen der Versuche unter sauerstoffreduzierter Atmosphäre, mit Ausnahme von 8 Vol.-% Sauerstoff, innerhalb der Streuung der Versuche mit normaler Luftatmosphäre lag.

Eine Abnahme der Dauer der Flammerscheinung mit zunehmender Sauerstoffreduktion war bei diesen Versuchen mit Lithium-Metall-Batterien und Argon nicht erkennbar.

Das explosionsartige Abblasen und Funkensprühen war bei allen Versuchen ähnlich und unabhängig von der Sauerstoffkonzentration und trat zwischen 5:30 min:s und 10:00 min:s auf. Die Funken sprühten bis zur Decke des Versuchsraums, ca. 30 cm über der Batterie.

Insgesamt war die Dauer der Flammenerscheinungen bei den durchgeführten Versuchen mit Sekundärbatterien kürzer als mit Primärbatterien. Bei Primärbatterien ergab sich nach dem Flammenbrand des Elektrolyten zusätzlich der Metallbrand des metallischen Lithiums.

Auch hier hängt es von der einzelnen Batterie ab, wie stark die Flammen, die explosionsartige Verpuffung bzw. das gesamte thermische Durchgehen stattfindet, was Schwankungen unterworfen ist.

Ebenfalls ist, wie bereits erwähnt, die Position der Thermoelemente ausschlaggebend. Diese wurden vor dem Versuch positioniert und konnten im Verlauf des Versuchs nicht ausgerichtet werden. Je nachdem wo die Flammen auftraten, wurden dadurch ggf. nicht die Temperaturen im Bereich der z.B. austretenden Stichflamme erfasst.

Bei den gemessenen Maximaltemperaturen der Versuche war tendenziell eine geringe Abnahme in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration erkennbar (siehe Tabelle 3-14).

Diese Maximaltemperaturen sind aber davon abhängig wie stark das Durchgehen der Batterie auftritt. Dieses kann von Batterie zu Batterie unterschiedlich sein.

Bei dem Versuch mit 12 Vol.-% Sauerstoff lag das Thermoelement T4 direkt in einer Blase von austretendem geschmolzenem Lithium. Bei der Verpuffung kam es zu einem Metallbrand und folglich sehr hohen Temperaturen. Der gemessene Wert von 1.340°C lag noch deutlich unter der herrschenden Temperatur, da Thermoelemente

prinzipiell eine zu niedrige Temperatur anzeigen, wenn sie durch Gas erhitzt werden. Bei Metallbränden treten üblicherweise Temperaturen von über 2000°C auf. Nach der Verpuffung glühte das Thermoelement.

Tabelle 3-14: Gemessene Maximaltemperaturen bei den Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 - Argon

Sauerstoffkonzentration [Vol.-%]	Gemessene Maximaltemperaturen im Umfeld der Batterie [°C]
20,9	863
14	798
13	710
12	1.340
10	507
8	786

In normaler Luftatmosphäre (20,9 Vol.-% Sauerstoff) entzündete sich der Wellpappkarton über der thermisch durchgehenden Batterie und verbrannte vollständig.

Ab der untersuchten reduzierten Sauerstoffkonzentration von 14 Vol.-% wurde der Karton nicht entzündet. In *Abbildung 34* sind der Zustand der Wellpappkartons bei dem die Sauerstoffkonzentrationen 20,9 Vol.-%, 12 Vol.-% und 8 Vol.-% dargestellt.

Beim Versuch mit 12 Vol.-% Sauerstoff wurde der Karton durch die heftige Reaktion leicht angebrannt brannte jedoch nicht weiter.

Bei den weiteren Versuchen unter sauerstoffreduzierter Atmosphäre wurde der Karton ebenfalls nicht entzündet.

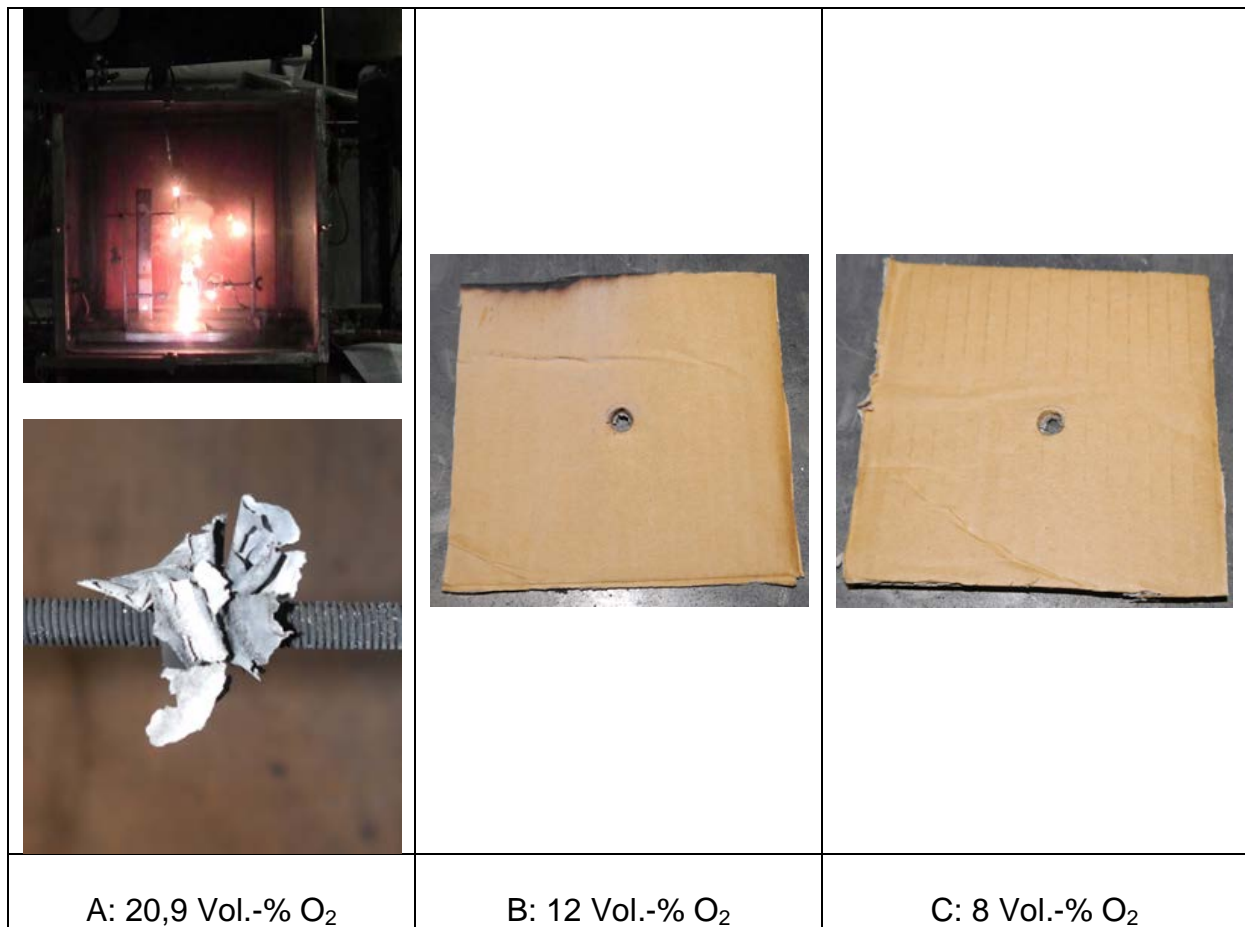


Abbildung 34: Schäden am über der Batterie aufgehängten Wellpappkartonstück bei Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen - Argon

Die Sauerstoffreduktion hatte keinen Einfluss auf die Brandrauchentwicklung im Versuchsraum (siehe *Abbildung 35*).

Der Zeitpunkt der heftigen Reaktion mit ggf. Verpuffung war stets der Beginn der Verrauchung oder der Zeitraum kurz danach.

Nach dem Versagen der Batterie ergab sich unabhängig vom Sauerstoffgehalt immer eine ähnlich starke vollständige Verrauchung.

Anschließend dauerte es meist nur ca. 20 Sekunden bis eine Nullsicht im Versuchsraum auftrat. Da diese Auswertung rein visuell erfolgte, konnte keine quantitative Aussage über die Menge des entstandenen Brandrauches getroffen werden.

Es vergingen 5:30 min:s bis 10:00 min:s bis zum Beginn der Verrauchung bzw. 7:10 min:s bis 10:15 min:s bis zur vollständigen Verrauchung und Nullsicht im Versuchsraum.

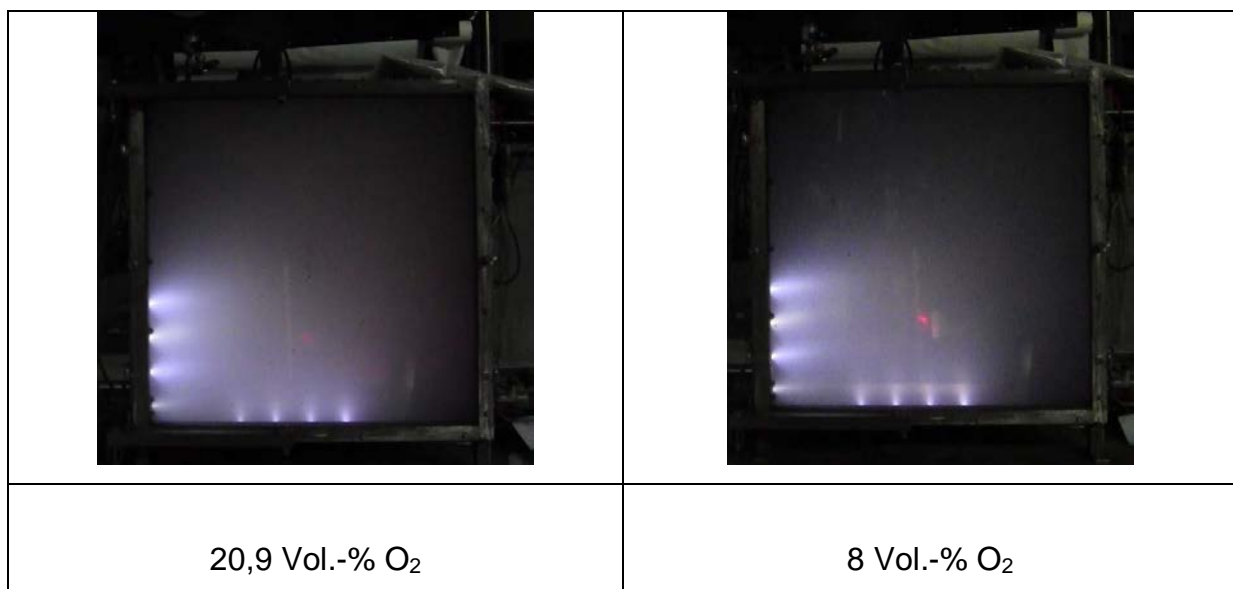


Abbildung 35: Maximale Verrauchung im Versuchsraum bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen (Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345) - Argon

Der Druck im Versuchsraum war, wie bereits erwähnt, immer nach dem Versagen der Batterie angestiegen, bis das Überdruckventil auslöste.

Der Druck im Versuchsraum stieg, durch das Ausströmen des Elektrolyten, während des Öffnens der Zelle jeweils deutlich an. Ebenso gibt es ein weiteres Druck-Maximum bei der heftigen Reaktion mit Metallbrand und Verpuffung (siehe Beispiel 8 Vol.-% Sauerstoff in *Abbildung 36*).

Bei einem Überdruck von 50 mbar öffnete das kleinere Überdruckventil. Der Druckaufnehmer zeichnete nur im Sekundentakt auf, wodurch schnelle Druckänderungen nur beschränkt messbar waren. Somit können keine konkreten Aussagen über den Explosionsüberdruck gemacht werden. Kurzzeitig herrschte durch die Verpuffung somit vermutlich ein deutlich höherer Druck.

Der anschließende Unterdruck entsteht durch die Abkühlung der im Versuchsraum enthaltenen Gase.

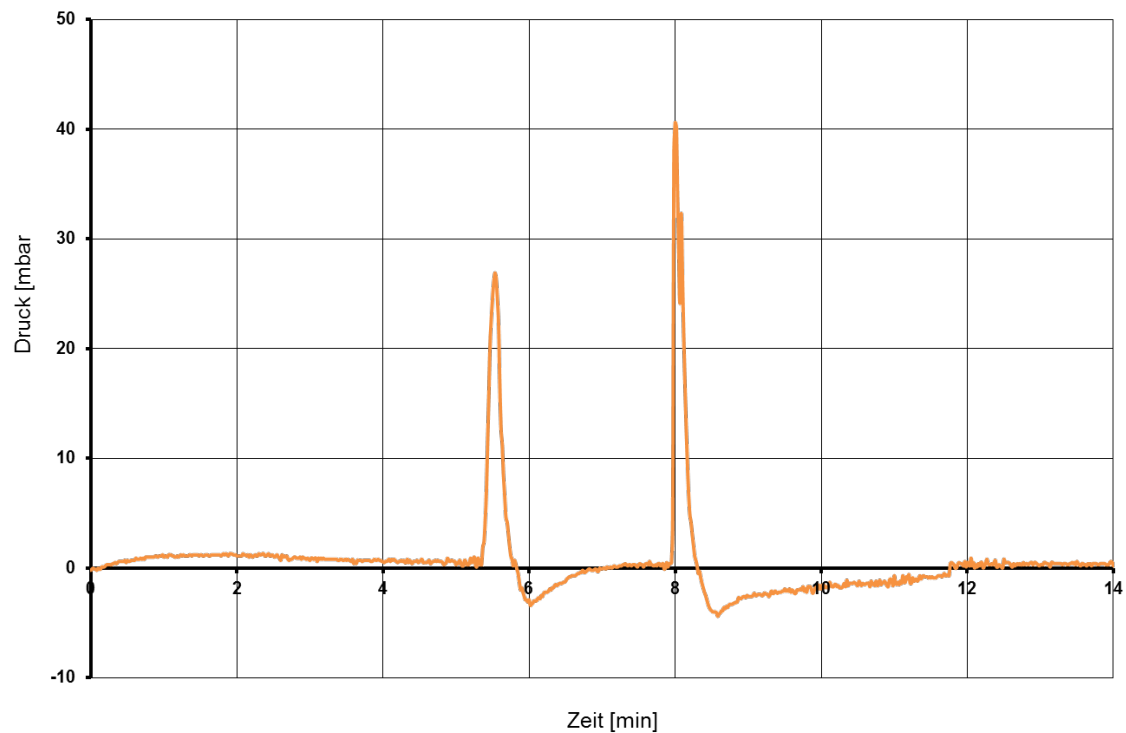


Abbildung 36: Druckverlauf bei einem Versuch mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345 bei 8 Vol.-% Sauerstoff – Argon

Beim Versuch mit 20,9 Vol.-% Sauerstoff öffnete sogar die Druckentlastung welcher für 500 mbar Überdruck ausgelegt ist.

Wie *Abbildung 37* zeigt, sind tendenziell die gemessenen Maximaldrücke unabhängig von der Sauerstoffkonzentration.

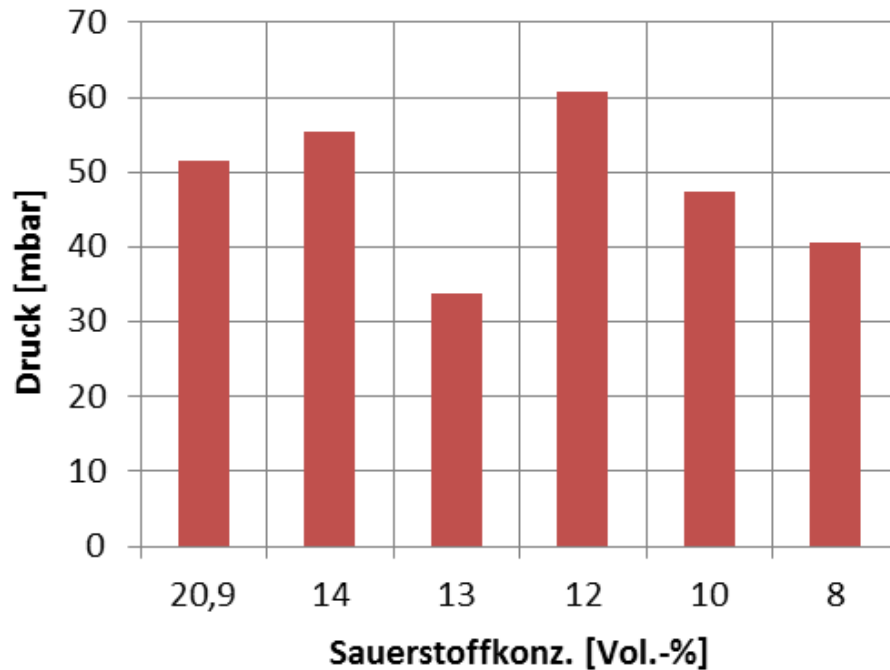


Abbildung 37: Maximaldrücke in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei den Versuchen mit Lithium-Metall-Batterie, Typ: CR17345

C Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit Sauerstoffreduktion mittels Argon bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien

Die Dauer der Flammerscheinungen nahm bei den Lithium-Ionen-Batterien bei der Sauerstoffreduktion mit Argon ähnlich wie mit Stickstoff mit zunehmender Sauerstoffreduktion ab.

Eine Abnahme der Dauer der Flammerscheinung mit zunehmender Sauerstoffreduktion war dagegen bei den Versuchen mit Lithium-Metall-Batterien und Argon nicht erkennbar.

Insgesamt war die Dauer der Flammenerscheinungen bei den durchgeführten Versuchen mit Sekundärbatterien kürzer als mit Primärbatterien.

Bei Primärbatterien ergab sich nach dem Flammenbrand des Elektrolyten zusätzlich der Metallbrand des metallischen Lithiums.

Die Funken sprühten bei den Versuchen sowohl mit Stickstoff als auch mit Argon bis zur Decke des Versuchsraums, ca. 30cm über der Batterie.

Das explosionsartige Abblasen und Funkensprühen war bei allen Versuchen ähnlich stark und unabhängig von der Sauerstoffkonzentration.

Bei den hier durchgeführten Versuchen mit Einzelzellen konnte kein wesentlicher Unterschied beim Einsatz von Argon statt Stickstoff bei den Lithium-Metall-Batterien im Hinblick auf die mögliche exotherme Reaktion von Stickstoff mit dem metallischen Lithium festgestellt werden.

Aufgrund der möglichen exothermen Reaktion von Lithium-Metall-Batterien mit Stickstoff wäre es allerdings ggf. sinnvoll, in Versuchen im Realmaßstab mit einer größeren Menge an Primärbatterien wie z.B. in einem Lager die Sauerstoffreduktion mit Argon anstatt mit Stickstoff näher zu untersuchen.

4. Zusammenfassung

Nach den UN Transportvorschriften für gefährliche Güter werden seit dem 1.1.2009 alle Lithium-Ionen-Zellen/-Batterien (Sekundärbatterien) und Lithium-Metall-Batterien (Primärbatterien) als Gefahrgut der Klasse 9 (Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände) eingestuft.

Bei der Brandbekämpfung von lithiumhaltigen-Batterien (Lithium-Ionen- und Lithium-Metall-Batterien) z.B. durch die Feuerwehr bzw. der Auslösung von Löschanlagen ist es wichtig, schnell, gezielt und mit dem richtigen Löschmittel zu agieren, bevor eine größere Menge von Zellen bzw. Modulen vom Brand betroffen sind.

Ohne schnelle Brandbekämpfung oder sonstige brandschutztechnische Maßnahmen wie Brandabschnittsbildung, Separierung und anlagentechnische Brandschutzmaßnahmen ist in der Praxis daher mit einer größeren Brandausbreitung und einer Kontamination eines größeren Bereiches oder Lagerabschnittes mit korrosiven und toxischen Stoffen zu rechnen.

Dies bedeutet z.B. für ein Lager, dass aufgrund der Kontamination unter Umständen viele Batterien oder Verpackungseinheiten neu verpackt, gereinigt oder entsorgt werden müssen.

Von ganz entscheidender Bedeutung ist die schnelle und sichere Branddetektion in Räumen und Lagerbereichen.

Wie nichtveröffentlichte Versuche an der FFB gezeigt haben kann sich die spezielle Problematik bei der Detektion von versagenden lithiumhaltigen Batterien ergeben, dass vor dem eigentlichen Brandstadium brennbare Elektrolyt- und Lösemitteldämpfe freigesetzt werden, die schwerer als Luft sind und bei der anschließenden Brandent-

stehung heißer aufsteigender Brandrauch entsteht. Es ist daher sinnvoll sowohl im Deckenbereich als auch am Bodenbereich eine Brand- bzw. Rauchdetektion unter Berücksichtigung der Ventilationsbedingungen im Raum vorzusehen.

In den hier vorliegenden Untersuchungen wurde eine gegenüber dem Teil 1 der Untersuchungen [Kunkelmann, J. /2015/] erweiterte Recherche zur Wirksamkeit von Brandbekämpfungsmaßnahmen beim Einsatz von verschiedenen Löschmitteln und Löschmethoden (Wasser, Löschgase, Sand, etc.) bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien durchgeführt.

Die Batterien setzen im Brandfall eine relativ hohe thermische Energie u.a. aufgrund der organischen Elektrolytbestandteile frei und enthalten gebundenen Sauerstoff in der positiven Elektrode (Kathode). In den meisten Fällen wird bei Lithium-Ionen-Batterien für die negative Elektrode (Anode) eine Lithium-Interkalationsverbindung mit einem hohen ebenfalls brennbaren Graphitanteil verwendet.

Bei der Auswertung der in- und ausländischen Literatur hat sich gezeigt, dass das Löschen mit Metallbrandpulver, Sand, oder Löschgasen nur bedingt geeignet ist um diese Brände zu bekämpfen.

Die Löschmittel sind zum Teil nur schwer auf brennende Teile wie Lagergut, verdeckte Batterien in Fahrzeugen etc. aufzubringen.

In Untersuchungen bezüglich des Brandschutzes und der Brandbekämpfung bei lithiumhalten Batterien (Lithium-Ionen-Batterien, Lithium Metall-Batterien) hat sich gezeigt, dass vor allem der Einsatz des Löschmittels Wasser in größeren Mengen aufgrund dessen Kühlwirkung einen entscheidenden Einfluss hat darauf hat, die Auswirkungen eines „Thermal Runaway“ abzumildern und das Durchgehen weiterer Zellen und Module zu verhindern.

Wie die Literaturuntersuchungen weiterhin gezeigt haben, ist im Brandfall der Einsatz von Wasser zur Brandbekämpfung durch die Feuerwehreinsatzkräfte unter Beachtung bestimmter Randbedingungen, z.B. Mindestabstände beim Löschen gemäß DIN VDE 0132 und evtl. Bildung von Wasserstoff bzw. Knallgas aufgrund einer möglichen Elektrolyse des Wassers geeignet.

Hierbei muss berücksichtigt werden, dass eine direkte Kühlung eingebauter Batterien z.B. in einem Fahrzeug in der Regel nur schwer oder kaum möglich ist. Dies führt ggf. zu einer Erhöhung des Wasserbedarfs. Der Einsatz geeigneter Additive wie Schaummittel oder Gelbildner kann hier helfen, den Wasserbedarf zu reduzieren und den Löscherfolg zu beschleunigen.

Für Feuerwehreinsatz- und Rettungskräfte sind weiterhin die personenschutz- und umweltrelevanten Erfordernisse von großer Bedeutung:

Hierbei ist die persönliche Schutzausrüstung entsprechend einer Gefährdungsbeurteilung bzgl. Brand, chemischer und elektrischer Gefährdung auszuwählen.

Bei der Brandbekämpfung ist darauf zu achten, wohin das kontaminierte Löschmittel fließt. Bei Bränden werden verbrannte oder unverbrannte Stoffe und Pyrolyseprodukte freigesetzt, die mit dem Löschwasser weggespült werden und das Erdreich bzw. Oberflächen- oder Grundwasser kontaminieren.

Beim Feuerwehreinsatz sollte der Abfluss des Löschwassers insbesondere bei einem Brand einer größeren Menge von lithiumhaltigen Batterien kontrolliert werden um ggf. notwendige Schutzmaßnahmen in Abhängigkeit der möglichen toxischen Batteriebestandteile und des ggf. mit Zusätzen versehenen Löschmittels zu ergreifen, um dieses aufzufangen und einer Entsorgung zuzuführen.

Eine anlagentechnische Maßnahme zur Brandbekämpfung in Lagern mit Lithium-Ionen-Batterien ist der Einsatz von Sprinkleranlagen.

In dieser Arbeit werden die hierzu bisher von verschiedenen Institutionen durchgeführten Untersuchungen aufgeführt.

Diese Untersuchungen zeigen u.a., dass Sprinklerschutz für Lager mit in Wellpappkartons verpackten Lithium-Ionen-Batterien geeignet ist.

Der Brand muss hierbei so frühzeitig bekämpft werden, bevor dieser von der Verpackung auf eine größere Menge von Batterien übergreift und es zu einer größeren Anzahl von thermisch durchgehenden Batterien sowie Freisetzung von größeren Elektrolytmengen kommt.

Lithium-Ionen-Batterien, die in Geräten eingebaut sind (z. B. Elektrowerkzeuge, Laptops) haben nicht das gleiche Gefährdungspotential wie Batterien ohne Gerätegehäuse, da durch das Gehäuse das thermische Durchgehen der Batterien verzögert wird.

Eine wesentliche Aussage der Untersuchungen ist, dass ohne Versuche mit richtigen Lithium-Ionen-Batterien der wirksame Schutz durch eine Sprinkleranlage nicht bewertet werden kann.

Für den Einsatz von Niederdruck- oder Hochdruck-Wassernebellöschanlagen bei lithiumhaltigen Batterien liegen nach gegenwärtigem Kenntnisstand bisher noch keine allgemein und öffentlich zugänglichen Untersuchungsergebnisse und Literaturstellen vor.

Eine weitere anlagentechnische Maßnahme zur Brandverhütung ist die Reduktion des Sauerstoffgehaltes in den zu schützenden Bereichen. Im Unterschied zu Gaslöschanlagen ist bei Sauerstoffreduzierungsanlagen bereits bei Brandeintritt der Raum bis zu einem gewissen Grad in der Regel mit Stickstoff inertisiert.

Der Vorteil von solchen Anlagen besteht darin, dass diese Bereiche bei einer Sauerstoffkonzentration $\geq 13,0$ Vol.-% bei entsprechender arbeitsmedizinischer Eignung

und Unterweisung ohne Hilfsmittel betreten werden können. Im Bedarfsfall kann bei Brandmeldung die Sauerstoffkonzentration nach Alarmierung und Evakuierung weiter abgesenkt werden.

Die Wirksamkeit solcher Sauerstoffreduzierungsanlagen auf die Entwicklung eines Flammenbrandes in einem Lager wurde bereits für viele Stoffe untersucht und bestätigt.

Eine offene Fragestellung ist die Effektivität solcher Anlagen bei der Lagerung von Lithium-Ionen- Batterien und Lithium-Metall-Batterien.

Zur Untersuchung dieser Problematik wurde an der Forschungsstelle für Brandschutztechnik ein weitgehend gasdichter Versuchsraum mit den Abmessungen 600 mm x 600 mm x 600 mm (Volumen: 216 l) zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung bei der thermischen Beanspruchung von einzelnen Lithium-Ionen-Batterien/-Zellen (Typ: ICR-18650) und Lithium-Metall-Batterien (Typ: CR17345 (CR-123A)) sowohl in normaler Luftatmosphäre als auch in reduzierter Sauerstoffatmosphäre errichtet.

Aufgrund der möglichen exothermen Reaktion zwischen Stickstoff und dem in Lithium-Metall-Batterien vorhandenen metallischem Lithium wurden weitere Versuche zusätzlich mit dem Edelgas Argon zur Sauerstoffreduktion durchgeführt.

Abweichend von den Richtlinien für Sauerstoffreduzierungsanlagen [VdS 3527 /2015/] wurde als Energiequelle zur thermischen Belastung der einzelnen lithiumhaltigen Batterien bis zum Versagen statt eines vorgemischten Acetylen-Sauerstoff-Brenners ein elektrisch betriebener keramischer Infrarot-Flächenstrahler in geringem Abstand von der Batterie positioniert, um ein reproduzierbares einfach zu realisierendes thermisches Durchgehen vergleichbar dem Versagen bei einem elektrischen Fehler z.B. Überladen, Kurzschluss oder einer thermischen Belastung von außen ohne direkte Flammeneinwirkung zu simulieren.

Entsprechend den Angaben in den VdS-Richtlinien für Brandvermeidungsanlagen - Sauerstoffreduzierungsanlagen [VdS 3527 /2015/] liegt die Entzündungsgrenze

- für brennbare Flüssigkeiten ca. zwischen 11 und 15 Vol.-% O₂
- für Kunststoffe bei ca. 15 Vol.-% O₂
- für Papier und Wellpappe zwischen ca. 14 und 15 Vol.-% O₂

Bei realen Gaslöschanlagen kommt man bei der Flutung in lebensbedrohliche Sauerstoff-Konzentrationen. Deshalb wurden zusätzlich die Löschwirkung niedriger Sauerstoffkonzentrationen kleiner 13 Vol.-% O₂ untersucht.

Die Versuche wurden mit beiden Batterietypen in Anlehnung an diese Angaben bei

- Referenzmessung bei 20,9 Vol.-% Sauerstoff (Luftatmosphäre, trocken)
- 8, 10, 12, 14 Vol.-% O₂, Sauerstoffreduktion mit Stickstoff
- 7, 8, 10, 12, 13, 14 Vol.-% O₂, Sauerstoffreduktion mit Argon

durchgeführt.

Bei den Untersuchungen wurden bei ausgewählten Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium Metall-Batterien Brandrauchanalysen mit Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) durchgeführt. Hierbei wurde u.a. die Konzentration von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff messtechnisch erfasst.

U.a. ergaben sich bei den hier durchgeführten Untersuchungen mit den einzelnen Lithium-Ionen-Batterien im kleinen Versuchsraum folgende Ergebnisse:

- Die Konzentrationen der als Elektrolyt verwendeten organischen Lösungsmittel wie z.B. Ethylmethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Diethylcarbonat waren bei Sauerstoffreduktion deutlich höher. Das bestätigt, dass die Verbrennung

der Elektrolytdämpfe durch die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes eingeschränkt wird.

- Die Konzentration der toxischen, teilweise krebserregenden, wassergefährdenden und stark wassergefährdenden Stoffe wie Styrol, Formaldehyd, Naphthalin und Acenaphthen nahmen bei reduziertem Sauerstoffgehalt ebenfalls zu.
- Die Konzentration von Benzol (kanzerogen, stark wassergefährdend) lag mit und ohne reduzierter Sauerstoffatmosphäre ungefähr auf gleichem Niveau. Eine akute Gefährdung wird bei einem IDLH-Wert (Immediately Dangerous to Life or Health) von bei 500 ppm gesehen [Gestis/2017/]. Dieser Wert wurde bei der einzelnen Batterie im Versuchsraum mit max. 170 ppm nicht erreicht.
- Die Konzentration des hochentzündlichen Stoffes Methylformiat nahm mit reduziertem Sauerstoffgehalt beträchtlich zu.
- Die Konzentration von Fluorwasserstoff (HF) nahm bei reduziertem Sauerstoffgehalt deutlich ab. Der IDLH-Wert von 25 mg/m³ (30 ppm) [Gestis/2017/] wurde bei normaler Luftatmosphäre mit 51,1 ppm deutlich überschritten, bei reduziertem Sauerstoffgehalt dagegen deutlich unterschritten.
- Die Konzentration von Chlorwasserstoff (HCl) nahm mit reduziertem Sauerstoffgehalt zu (max. 220 ppm). Der IDLH-Wert von 50 ppm [Gestis/2017/] wurde um Faktor 4,5 überschritten.
- Die Freisetzung einer größeren Menge von Chlorwasserstoff als auch von Fluorwasserstoff bei den verwendeten Lithium-Ionen-Batterien ist bzgl. der Toxizität und des chemische Angriffes bzw. der möglichen Korrosion durch Einwirkung auf Bauteile wie z.B. bei Elektronik- und Elektroinstallationen insbesondere beim Versagen einer größeren Stückzahl z.B. in einem Lager tendenziell kritischer zu bewerten als bei der verwendeten Lithium-Metall-Batterie.

Bei diesen Messergebnissen sei anzumerken, dass die Konzentrationen dieser Stoffe für bestimmte einzelne Batterien in einem kleinen Versuchsraum ermittelt wurden. Diese zeigen gewisse Tendenzen aufgrund des Einflusses der Sauerstoffreduktion auf. Hier wären Versuche im Realmaßstab mit Batterien unterschiedlicher Typen,

Hersteller, Zusammensetzungen und Mengen erforderlich um allgemeingültige Aussagen machen zu können.

Wie die Versuche weiterhin gezeigt haben, flogen beim Versagen bzw. Bersten der zylindrischen Zellen Bruchstücke im kleinen Versuchsraum bis an die Wandung des Versuchsraumes.

Wie nichtveröffentlichte Versuche in der Brandversuchshalle der FFB mit Rundzellen (Zylindrische Zelle) vom Typ: ICR-18650 sowie mit Zellen in der Größe von Monozellen (D-Zellen, ICR- 32600) gezeigt haben, flogen die Bruchstücke im „weitgehend nicht begrenzten“ Raum der Versuchshalle zum Teil mehrere Meter weit wenn diese nicht in einem brandbeständigen Gehäuse untergebracht waren.

Dies kommt besonders dann zum Tragen, wenn die Zellen z.B. in einem Gehäuse beispielsweise aus Kunststoff verbaut sind, falls dieses bei Brandeinwirkung zerstört wird.

Hierbei sei angemerkt, dass größere Einheiten in Modulen oder verbaute Zellen einen weitaus größeren Energieinhalt haben und bzgl. der Entzündung benachbarter Brandlast differenziert zu betrachten sind.

Dies bedeutet, dass beim Personenschutz nicht nur die thermische Gefährdung beim Thermal Runaway sondern auch ggf. die Splitterwirkung zu berücksichtigen ist.

Die durchgeführten Versuche mit sauerstoffreduzierter Atmosphäre haben insgesamt gezeigt, dass die Sauerstoffreduktion mit Stickstoff oder Argon sowohl bei Lithium-Metall-Batterien als auch bei Lithium-Ionen-Batterien einen Einfluss auf die Brandentwicklung hat.

Das Thermische Durchgehen (Thermal Runaway) der Batterien konnte durch die Sauerstoffreduzierung nicht gestoppt werden.

Unabhängig vom Sauerstoffgehalt traten eine starke Verrauchung des Versuchsraums beim Abblasen der Gase und Dämpfe aus der Batterie und eine heftige Reaktion mit Verpuffung auf.

Die Verrauchung im kleinen Versuchsraum war auch mit Sauerstoffreduktion in den meisten Fällen so groß, dass eine Nullsicht im Versuchsraum auftrat.

Die Dauer der Flammenerscheinung beim Öffnen der Zellen nahm vor der eigentlichen heftigen Reaktion sowohl bei den Lithium-Ionen-Batterien als auch bei den Lithium-Metall-Batterien bei der Sauerstoffreduktion mit Stickstoff tendenziell ab.

Beim Einsatz von Argon trat dieser Effekt nur bei den Lithium-Ionen-Batterien auf, nicht aber bei den Lithium-Metall-Batterien.

Insgesamt war die Dauer der Flammenerscheinungen bei den durchgeführten Versuchen mit Sekundärbatterien kürzer als mit Primärbatterien. Bei Primärbatterien ergab sich nach dem Flammenbrand des Elektrolyten zusätzlich der Metallbrand des metallischen Lithiums.

Die heftige Reaktion mit explosionsartigen Abblasen und Funkensprühen war bei allen Versuchen ähnlich stark und unabhängig von der Sauerstoffkonzentration.

Bei den hier durchgeführten Versuchen mit Einzelzellen konnte kein wesentlicher Unterschied beim Einsatz von Argon statt Stickstoff bei den Lithium-Metall-Batterien im Hinblick auf die exotherme Reaktion von Stickstoff mit dem metallischen Lithium festgestellt werden.

Aufgrund der möglichen exotherme Reaktion von Lithium-Metall-Batterien mit Stickstoff wäre es allerdings ggf. sinnvoll, in Versuchen im Realmaßstab mit einer größeren Menge an Primärbatterien wie z.B. in einem Lager den Einsatz von Argon statt Stickstoff näher zu untersuchen.

Um eine mögliche Brandausbreitung auf benachbartes Brandgut zu untersuchen, wurde senkrecht über der Batterie ein Kartonstück (einlagige Wellpappe) als Sekundärbrandlast aufgehängt.

In normaler Luftatmosphäre entzündete sich der Wellpappkarton über den thermisch durchgehenden Batterien.

Ab der untersuchten reduzierten Sauerstoffkonzentration von 14 Vol.-% wurde sowohl bei der Inertisierung mit Stickstoff als auch mit Argon der aufgehängte Wellpappkarton nicht entzündet.

Es ist somit mit großer Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass durch die Methode der Sauerstoffreduktion die Entzündung benachbarter Brandlast und auch das thermische Durchgehen benachbarter Batteriezellen und –module verhindert oder zumindest beträchtlich verringert wird und somit auch der Verrauchung und Kontamination der geschützten Bereiche mit toxischen und korrosiven Stoffen entgegengewirkt wird.

Insbesondere die Tatsache, dass bereits während des Ereignisses der Raum bereits zu einem gewissen Grad inertisiert ist und nicht erst nach Eintreten des Ereignisses der Raum evakuiert und dann mit Inertgas geflutet wird ergibt einen sicherheitsrelevanten zeitlichen Vorteil.

Im Gegensatz zu Wasserlöschanlagen ist allerdings bei Gaslöschanlagen bzw. Sauerstoffreduzierungsanlagen eine Raumdichtigkeit erforderlich.

Bei Sauerstoffreduzierungs- und Gaslöschanlagen mit Inertgasen werden Brandfolgeschäden durch das Löschmittel vermieden.

Somit stellt die Methode der Sauerstoffreduktion nach erster Einschätzung eine geeignete anlagentechnische Maßnahme zur Verhinderung der Brandausbreitung über einen Flammenbrand und zum Schutz von Lagern mit lithiumhaltigen Batterien dar.

Aufgrund der durchgeführten Versuche mit ausschließlich einzelnen Zellen können allerdings gegenwärtig keine Aussagen

- zum gleichzeitigen Durchgehen mehrere Zellen
- zur dichtgepackten Lagerung bzw. größeren Abständen zwischen den Batterien (z.B. Zellproduktion, Formierlager, Lagerung fertiger Zellen und Module im Regal- oder Blocklager, Kommissionierbereich)

gemacht werden.

Bei der Lagerung von Batterien in größeren Mengen und ggf. hoher Leistung, oder von vielen kleinen Batterien in vielen Verpackungseinheiten, ist bisher kein allgemeines Schutzkonzept in der Literatur öffentlich zugänglich, deshalb müssen im Einzelfall ganzheitliche Brandschutzkonzepte erstellt werden die z.B. Maßnahmen wie Separierung und Mengenbegrenzung bei der Lagerung durch Brandabschnittsbildung mit feuerbeständigen Bauteilen, Lagerung in feuerbeständigen Schränken (gegebenfalls Feuerwiderstand von innen und außen) oder der Einsatz von Löschanlagen oder Sauerstoffreduzierungsanlagen beleuchten.

Weitere Untersuchungen mit lithiumhaltigen Batterien unter sauerstoffreduzierter Atmosphäre im Realmaßstab wären sinnvoll, um eine zuverlässigere Aussage über die Wirksamkeit von Sauerstoffreduktionsanlagen in Lagern mit lithiumhaltigen Batterien zu erhalten.

5. Literaturverzeichnis

/1/	Kunkelmann, J.: /2015/	<p>Untersuchung des Brandverhaltens von Lithium-Ionen- und Lithium-Metall-Batterien in verschiedenen Anwendungen und Ableitung einsatztaktischer Empfehlungen.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aufbau, Eigenschaften und Einsatzgebiete • Sicherheitstechnische u. toxikologische Betrachtungen • Gefahrgutrechtliche Bestimmungen - Transport • Lagerung • Sammlung und Recycling • Branddetektion und Brandbekämpfung • Versuche an der FFB <p>Forschungsbericht Nr. 175 der ständigen Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung, Karlsruhe, Forschungsstelle für Brandschutztechnik (2015),</p>
/2/	Blumenstock, J.: /2015/	<p>Lagerung von Lithium-Metall-Batterien und Lithium-Ionen-Batterien – Untersuchung bei sauerstoffreduzierter Atmosphäre.</p> <p>Vertiefungsarbeit, KIT - Institut für Physikalische Chemie, Abteilung für Molekulare Physikalische Chemie KIT - Forschungsstelle für Brandschutztechnik Karlsruhe, 2015, unveröffentlicht</p>
/3/	Kuntz, C.: /2016/	<p>Lagerung von Lithium-Metall-Batterien und Lithium-Ionen-Batterien – Untersuchung bei sauerstoffreduzierter Atmosphäre.</p> <p>Bachelorarbeit, KIT – Engler-Bunte Institut, Bereich Verbrennungstechnik, KIT - Forschungsstelle für Brandschutztechnik Karlsruhe, 2016, unveröffentlicht</p>
/4/	Kunkelmann, J.: /2010/	<p>Brandschutz in Genlaboren - Einsatz von Wassernebel- und Gaslöschanlagen</p> <p><u>Teil 1:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Brand- und Rauchausbreitung in Gebäuden - Allgemeine Gefährdungsdarstellung • Biologische Gefährdung - Besonderheiten in Gebäuden mit mikrobiologischen und gentechnischen Bereichen

		<ul style="list-style-type: none"> • Eigenschaften von ortsfesten Löschanlagen (Sprinkler, Wasserdampf, Inertgas, Sauerstoffreduktion, Halonersatzstoffe) • Beurteilungskriterien für den Einsatz von ortsfesten Löschanlagen in mikrobiologischen und gentechnischen Bereichen <p>Forschungsbericht Nr. 149 der ständigen Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung, Karlsruhe, Forschungsstelle für Brandschutztechnik (2010), http://www.ffb.uni-karlsruhe.de/392.</p> <p>sowie Präsentation: Brandschutz in mikrobiologischen und gentechnischen Bereichen - Einsatz von Wasser- und Gaslöschanlagen</p> <p>http://www.ffb.kit.edu/download/KIT_FFB_Kunkelmann_-_Genlabore_-_Einsatz_von_Wasser-_und_Gasloeschanlagen-26.pdf</p>
/5/	Bussenius, S.: /1996/	Wissenschaftliche Grundlagen des Brand- und Explosionsschutzes, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, Berlin, Köln, 1996
/6/	Keune, H., Augustin, M.: /1972/	Chimica – ein Wissensspeicher Band I, Anorganische Chemie, Organische Chemie VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1972
/7/	Abegg, R., Auerbach, Fr.: /1908/	Handbuch der Anorganischen Chemie Verlag von S. Hirzel, Leipzig, 1908
/8/	Hofmann K.A.: /1919/	Lehrbuch der Anorganischen Chemie Verlag Friedrich. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1919
/9/	Alfa Aesar /2015/	Lithium Nitride Sicherheitsdatenblatt Karlsruhe 2015 https://www.alfa.com/de/catalog/035479/
/10/	Jossen, A., Weydanz, W.: /2006/	Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen. Inge Reichardt Verlag, Untermeitingen, 2006

/11/	Korthauer, R., et al.: /2013/	Handbuch Lithium-Ionen Batterien Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2013
/12/	Groiß, R., Jossen, A.: /2010/	Sicherheitsaspekte beim Testen von Lithium-Ionen Batterien Entwicklerforum Batterien und Ladekonzept, München 2010 http://www.basytec.de/Literatur/2010_Sicherheit_Testen.pdf
/13/	LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H.: /2011/	Einsatzhinweise für Elektrofahrzeuge. Landesfeuerweherschule Baden-Württemberg, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), Bruchsal, Ulm 2011 http://lfs-bw.de/Fachthemen/Einsatztaktik-fuehrung/Sonstiges/Documents/LithiumIonenAkkus.pdf
/14/	LFS-BW, DEKRA, WBZU	Einsatzhinweise für Unfälle mit alternativ angetriebenen Kraftfahrzeugen. Landesfeuerweherschule Baden-Württemberg, Bruchsal, DEKRA Unfallforschung, Weiterbildungszentrum Ulm (WBZU), https://www.lfs-bw.de/Fachthemen/Einsatztaktik-fuehrung/th/Seiten/hinweisealternativkfz.aspx
/15/	VdS 2095 /2010/	VdS-Richtlinien für automatische Brandmeldeanlagen Planung und Einbau VdS 2095: 2010-05 (07) VdS Schadenverhütung GmbH, Verlag, Köln 2010 https://shop.vds.de/de/kategorie/brandschutz/
/16/	VdS 3103 /2012/	Lithium-Batterien VdS 3103: 2012-06 (01) VdS Schadenverhütung GmbH, Verlag, Köln 2012 https://shop.vds.de/de/kategorie/brandschutz/
/17/	VdS 3103 /2016/	Lithium-Batterien VdS 3103 : 2016-05 (02) VdS Schadenverhütung GmbH, Verlag, Köln 2016 https://shop.vds.de/de/kategorie/brandschutz/

/18/	VdS 2380 /2016/	Feuerlöschanlagen mit nicht verflüssigten Inertgasen Planung und Einbau VdS 2380: 2016-06 (05) VdS Schadenverhütung GmbH, Verlag, Köln 2016 https://shop.vds.de/de/kategorie/brandschutz/
/19/	VdS 3527 /2015/	VdS-Richtlinien für Brandvermeidungsanlagen, Sauerstoffreduzierungsanlagen, Planung und Einbau VdS 3527: 2015-05 (02) VdS Schadenverhütung GmbH, Verlag, Köln 2015 https://shop.vds.de/de/kategorie/brandschutz/
/20/	VdS 3518 /2006/	Sicherheit und Gesundheitsschutz beim Einsatz von Feuerlöschanlagen mit Löschgasen VdS 3518 : 2006-07 (01) VdS Schadenverhütung GmbH, Verlag, Köln 2006 https://shop.vds.de/de/kategorie/brandschutz/
/21/	Kratzmeir, S., Lier, M. van: /2015/	Untersuchung von Sprinklerkonzepten zum Schutz von Lagersituationen mit Lithium-Ionen Batterien Forschungsbericht, Version: 1.3 VdS Schadenverhütung GmbH, Brandschutz Produktmanagement, GDV – Gesamtverband der deutschen Versicherungswirtschaft e.V. Köln, Berlin, 2015 http://www.gdv.de/wp-content/uploads/2016/08/VdS_Forschungsbericht_Sprinklerkonzepte-f%C3%BCr-Lager-Li-Ionen-Batterien.pdf
/22/	DGUV 205-006 /2013/	Arbeiten in sauerstoffreduzierter Atmosphäre. DGUV Information 205-006 (bisher: BGI/GUV-I 5162) Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV) Berlin, 2013 http://www.dguv.de/de/praevention/vorschriften_regeln/index.jsp
/23/	AGBF, DFV /2014/	Gefährdungsbeurteilung Brand von Fahrzeugen mit Elektroantrieb, Arbeitskreises Vorbeugender Brand- und Gefahrenschutz der Arbeitsgemeinschaft der Leiter der Berufsfeuerwehren in der Bundesrepublik Deutschland (AGBF Bund) und des DFV(2014-3) , Sitzungsergebnis Oktober 2014, http://www.agbf.de/pdf/2014-3_Gefaehrungsbeurteilung_Brand_Elektrofahrzeuge.pdf

/24/	Görtz, R., Marx, T.: /2014/	Gefahren durch Lithium-Ionen-Batterien, FeuerTRUTZ Magazin, 5.2014, S.32 - 35
/25/	Webster, H.: /2004/	Flammability Assessment of Bulk-Packed, Nonrechargeable Lithium Primary Batteries in Transport Category Aircraft, Federal Aviation Administration, William J. Hughes Technical Center Airport and Aircraft Safety Research and Development Division Fire Safety Branch, Atlantic City International Airport, Department of Transportation, Washington, 2004 http://www.icao.int/safety/DangerousGoods/Working%20Group%20of%20the%20Whole/IP.011Lithium%20Battery%20Fire%20Report.pdf
/26/	Webster, H.: /2006/	Flammability Assessment of Bulk-Packed, Rechargeable Lithium-Ion Cells in Transport Category Aircraft Federal Aviation Administration, William J. Hughes Technical Center Airport and Aircraft Safety Research and Development Division Fire Safety Branch, Atlantic City International Airport, Department of Transportation, Washington, 2006 https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/06-38.pdf
/27/	Lambotte, S.: /2012/	Neue Brandgefahr im Betrieb: Lithiumbatterien und –akkumulatoren Technische Sicherheit Bd. 2, Nr. 9, 2012, S. 10 – 13
/28/	Mikolajczak, C. et al.: /2011/	Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment, Springer Verlag, New York, Heidelberg, Dordrecht, London, 2011
/29/	VwVwS: /1999, 2005/	Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe - VwVwS), Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit sowie Umweltbundesamt, Berlin, 1999
/30/	GESTIS /2017/	GESTIS-Stoffdatenbank - Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp , Sankt Augustin, 2017

/31/	UN – Model Regulations /2015/	Recommendations on the Transport of Dangerous Goods - Model Regulations, Volume I, II Nineteenth revised edition, United Nations New York, Geneva. 2015, https://www.unece.org/trans/danger/publi/unrec/rev19/19files_e.html
/32/	Ridder, K., Holz- häuser, J. /2017/	ADR 2017, ecomed Sicherheit, Landsberg am Lech, 2017
/33/	BAM – TES /2017/	Fachportal TES Technische Sicherheit - Gefahrgutum- schließungen, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Fachbereich 3.1 – Gefahrgutverpackungen, Berlin 2017 http://www.tes.bam.de/de/regelwerke/gefahrgutvorschriften/
/34/	BAM-Prüfungen und Kriterien /2015/	Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter. Handbuch über Prüfungen und Kriterien, Fünfte überarbeitete Ausgabe, ST/SG/AC. 10/11/Rev.5, Vereinigte Nationen, New York und Genf, 2009, Deutsche Übersetzung, 2015, Überarbeitete und durch Amendment 1 und 2 sowie durch das Corrigendum 2012 ergänzte und korrigierte Fassung. BAM Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung, Berlin 2015 http://www.tes.bam.de/de/regelwerke/klassifizierung/handbuch_befoerderung_gefaherlicher_gueter.pdf
/35/	VDA /2017/	Unfallhilfe & Bergen bei Fahrzeugen mit Hochvolt- Systemen, Verband der Automobilindustrie e. V. (VDA), Berlin, 2017 https://www.vda.de/de/themen/sicherheit-und-standards/retten-und-bergen/unfallhilfe-und-bergen-bei-fahrzeugen-mit-hochvolt-systemen.html
/36/	Securius, P., Kähler, N. /2013/]	Studie zum Brandschutz bei der Beförderung von Fahrzeugen mit Elektroaggregaten oder mit Elektroan- trieb auf RoRo- und RoPax-Schiffen Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwick- lung BMVBS, Germanischer Lloyd SE, Bericht Nr. 2013.003, Version 2013-12-05, http://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/VerkehrUn

		dMobilitaet/Wasser/brandschutz-oro-schiffen.pdf?__blob=publicationFile
/37/	Keune, H., Augustin, M.: /1972/	Chimica – ein Wissensspeicher Band I, Anorganische Chemie, Organische Chemie VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1972
/38/	Kunkelmann, J.: /2010/	Brandschutz in Genlaboren - Einsatz von Wassernebel- und Gaslöschanlagen Teil 1: <ul style="list-style-type: none"> • Brand- und Rauchausbreitung in Gebäuden - Allgemeine Gefährdungsdarstellung • Biologische Gefährdung - Besonderheiten in Gebäuden mit mikrobiologischen und gentechnischen Bereichen • Eigenschaften von ortsfesten Löschanlagen (Sprinkler, Wassernebel, Inertgas, Sauerstoffreduktion, Halonersatzstoffe) • Beurteilungskriterien für den Einsatz von ortsfesten Löschanlagen in mikrobiologischen und gentechnischen Bereichen Forschungsbericht Nr. 149 der ständigen Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung, Karlsruhe, Forschungsstelle für Brandschutztechnik (2010), http://www.ffb.uni-karlsruhe.de/392 . sowie Präsentation: Brandschutz in mikrobiologischen und gentechnischen Bereichen - Einsatz von Wasser- und Gaslöschanlagen http://www.ffb.kit.edu/download/KIT_FFB_Kunkelmann_-_Genlabore_-_Einsatz_von_Wasser-_und_Gasloeschanlagen-26.pdf
/39/	Bussenius, S.: /1996/	Wissenschaftliche Grundlagen des Brand- und Explosionsschutzes, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, Berlin, Köln, 1996
/40/	Saupe, A. et al.: /2015/	Realbrandversuche zum sicheren Transport von Lithium-Ionen-Modulen vfdB 1/2015, S. 14 – 21

/41/	DIN VDE 0132 /2015/	DIN VDE 0132 Brandbekämpfung und technische Hilfeleistung im Bereich elektrischer Anlagen, VDE bzw. Beuth Verlag GmbH, Berlin 2015
/42/	DGUV 205-022 /2012/	Rettungs- und Löscharbeiten an PKW mit alternativer Antriebstechnik, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), DGUV Information 205-022, 2012
/43/	AUVA /2014/	Sicher Umgang mit Lithium-Batterien. Sicherheitsinformationen der Allgemeinen Unfallversicherungsanstalt, M 480 Sicherheit kompakt, Allgemeine Unfallversicherungsanstalt (AUVA), Wien, 2014
/44/	Ditch, B., de Vries, J.: /2013/	Flammability Characterization of Lithium-ion Batteries in Bulk Storage, FM Global, Boston-Providence Turnpike, Norwood, 2013, www.fmglobal.com/assets/pdf/P13037.pdf
/45/	Ditch, B.: /2016/	Development of Protection Recommendations for Lithium Battery Bulk Storage: Sprinklered Fire Test, PROJECT ID 0003053291, FM Global, Boston-Providence Turnpike Norwood October 2016
/46/	Long, R. T., Blum, A.: /2016/	Lithium Ion Batteries Hazard and Use Assessment - Phase III Bowie, Maryland USA, November 2016 http://www.nfpa.org/~media/files/news-and-research/resources/research-foundation/research-foundation-reports/hazardous-materials/rflithiumionbatteriesphaseiii.pdf?la=en
/47/	Egelhaaf, M. et al. /2013/	Löschversuche an Lithium-Ionen-Traktionsbatterien, Brandschutz – Deutsche Feuerwehrzeitung, 2/13, S. 104 - 111 siehe auch: http://www.dekra.de/de/pressemitteilung?p_p_lifecycle=0&p_p_id=ArticleDisplay_WAR_ArticleDisplay&ArticleDisplay_WAR_ArticleDisplay_articleID=24844066

/48/	Kunkelmann, J.: /2014/	Bewertung der Löschmittel Wasser und Wasser mit Zusätzen für den Feuerwehreinsatz, bei besonderer Berücksichtigung von Bränden in ausgebauten Dachgeschossen. Forschungsbericht Nr. 169 der ständigen Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Forschungsstelle für Brandschutztechnik (2014) http://www.ffb.uni-karlsruhe.de/392.php
/49/	Rodewald, G., Rempe, A.: /2005/	Feuerlöschmittel 7. Auflage, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart 2005
/50/	de Vries, H.: /2008/	Brandbekämpfung mit Wasser und Schaum, 3. Auflage, ecomed Sicherheit, Landsberg, 2008
/51/	Tesla /2016/	Model S Notfall-Handbuch, Palo Alto, 2016 https://www.tesla.com/de_DE/firstresponders
/52/	Johnson, D., Wines, L.: /2016/	Mobility scooter fires: Sprinklers can save lives International Fire Protection, September 2016, S. 55 – 56
/53/	Jander, G., Blasius, E.: /1995/	Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel, 14. Auflage, Stuttgart, 1995
/54/	Elstein /2017/	Keramische Infrarot-Flächenstrahler HTS/4 Elstein-Werk M. Steinmetz GmbH & Co. KG, Northeim, 2017 http://www.elstein.com/de/elstein-produkte/flaechenstrahler/hts-serie/beschreibung/
/55/	Gasmel /2011/	Ansyco analytische Systeme und Komponenten GmbH, Gasmel-Dx-4000 tragbar Multikomponenten FTIR Gas-Analysator, 2011.
/56/	Calcmel /2011/	Gasmel Technologies Oy, Calcmel Analysis Software (STD and PRO), Vers.1.6, Helsinki, 2011

/57/	FwDV500 /2012/	Einheiten im ABC-Einsatz, Feuerwehrdienstvorschrift 500 (FwDV 500), Ausschusses, Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung (AFKzV), 2012 http://www.bbk.bund.de/DE/Service/Fachinformationsstelle/RechtundVorschriften/VorschriftenundRichtlinien/VolltextFwDv/FwDV-volltext_einstieg.html
/58/	Bauer, S.: /2017/	AkkuWelt Vogel Business Media GmbH & Co. KG, Würzburg, 2017
/59/	Morcos, a., Vollweiler, J.: /2017?/	Increased Use of Lithium-ion Batteries - Description of Hazards and Related Protection Schemes Proposed by FM Global for the Storage of Lithium-ion Batteries FM Global, 2017 https://www.fmglobal.com/~/_media/Files/FMGlobal/Whitepapers/White-Paper-Increased-Use-of-LIBs.pdf?la=en

6. Anhang

Tabelle 6-1: Risikoklassifikation der Hypoxieexposition und Sicherheitsmaßnahmen
[DGUV 205-006 /2013/].

Risiko- klasse	Sauerstoffkonzentration c in Vol.-% O ₂	Sicherheitsmaßnahmen
Klasse 0	$20,9 > c \geq 17,0$	<ul style="list-style-type: none"> • Unterweisung der Mitarbeiter
Klasse 1	$17,0 > c \geq 15,0$	<ul style="list-style-type: none"> • Arbeitsmedizinische Untersuchung gemäß G 28 "Arbeiten in sauerstoffreduzierter Atmosphäre" • Unterweisung der Mitarbeiter • Nach 4 Stunden Aufenthalt ist eine Pause von 30 Minuten außerhalb der sauerstoffreduzierten Bereiche notwendig
Klasse 2	$15,0 > c \geq 13,0$	<ul style="list-style-type: none"> • Arbeitsmedizinische Untersuchung gemäß G 28 "Arbeiten in sauerstoffreduzierter Atmosphäre" • Unterweisung der Mitarbeiter • nach 2 Stunden Aufenthalt ist eine Pause von mindestens 30 Minuten außerhalb der sauerstoffreduzierten Bereiche notwendig
Klasse 3	$c < 13,0$	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht im Regelungsbereich dieser Information • Betreten ohne spezifische Zusatzmaßnahmen nicht zulässig

Tabelle 6-2: VdS-Richtlinien für Brandvermeidungsanlagen - Sauerstoffreduzierungsanlagen – Aussagen aus [VdS 3527 /2015/].

- Diese Richtlinien gelten nicht für:
 - Inertisierungsanlagen (z. B. Explosionsschutz oder Inertisierung im Bedarfsfall),
 - Explosionsunterdrückungsanlagen,
 - Feuerlöschanlagen,
 - Anlagen, bei denen prozessbedingt, aber nicht aus Gründen des Brand- oder Explosionsschutzes, eine Absenkung des Sauerstoffgehaltes realisiert wird (z. B. zur Bearbeitung von Stahl unter Schutzgas zur Vermeidung von Oxydschichtbildung),
 - Inertisierungen, die im Zuge von Reparaturarbeiten an Anlagen oder Apparaturen (z.B. Schweißen) zur Vermeidung von Brand- und Explosionsgefahren zwingend notwendig sind.
 - Sauerstoffreduzierungsanlagen mit Wasserdampf oder Rauchgasen.
- Die Richtlinien gelten für Sauerstoffreduzierungsanlagen mit Stickstoff
 - Als Stickstoffversorgung kommen in Frage:
 - Stickstofferzeugungsanlage bzw. Luftzerlegungsanlage
 - Bauseitige Stickstoffversorgung
- Sauerstoffreduzierungsanlagen haben nicht die Aufgabe, Brände zu löschen.
- Sauerstoffreduzierungsanlagen dienen dem vorbeugenden Brandschutz.
- Die Planung, der Einbau und die Prüfung der Anlage müssen auf einer genauen Kenntnis des Schutzbereichs, seiner Nutzung und der notwendigen Maßnahmen zum Personenschutz basieren.
- Es ist wichtig, die Brandschutzvorkehrungen des Risikos als Ganzes zu betrachten. Eine Sauerstoffreduzierungsanlage kann nur als Teil eines Brandschutzkonzeptes in Kombination mit anderen Brandschutzmaßnahmen gelten.
- Die Richtlinien gelten für Sauerstoffreduzierungsanlagen mit Stickstoff zur kontinuierlichen Sauerstoffreduzierung von Gebäuden, Gebäudeteilen, Räumen oder umschlossenen Einrichtungen bis zu einer Sauerstoffkonzentration von > 13 Vol.-%.

- Wird die Sauerstoffkonzentration von 13 Vol.-% unterschritten, ist die Planung im Vorfeld mit VdS abzustimmen.
 - Zur Absenkung der Sauerstoffkonzentration im Ereignisfall ist ein spezielles Schutzkonzept mit VdS abzustimmen.
- Durch geeignete Mess- und Regeleinrichtungen wird immer so viel Stickstoff in den Schutzbereich eingegeben, dass die Auslegungskonzentration bezüglich des Sauerstoffgehaltes nicht überschritten wird.
 - Entzündungsgrenze:

Maximale Sauerstoffkonzentration in einem Gemisch eines brennbaren Stoffes mit Luft und Stickstoff, in dem eine Entzündung nicht auftritt, bestimmt unter festgelegten Versuchsbedingungen.
 - Sicherheitsabstand:

Abstand zwischen experimentell ermittelten Sauerstoffkonzentrationen und den für die Auslegung der Sauerstoffreduzierungsanlage zugrunde zulegenden Sauerstoffkonzentrationen.

Der Sicherheitsabstand für Sauerstoffreduzierungsanlagen ist auf 1,0 Vol.-% Sauerstoff festgelegt.
 - Auslegungskonzentration:

Entzündungsgrenze abzüglich des Sicherheitsabstandes.
- Es müssen geeignete Schutzmaßnahmen getroffen werden, um gefährdete Bereiche zu alarmieren, zu räumen und Personen an dem Betreten der geschützten Bereiche zu hindern. Sicherheitsaspekte wie die Schulung von Personal, Verwendung von Warnschildern und von Alarmierungseinrichtungen müssen berücksichtigt werden.
- Durch technische und organisatorische Maßnahmen muss verhindert werden, dass unbefugte Personen Schutzbereiche mit permanent reduziertem Sauerstoffgehalt betreten können.
- Die Sauerstoffreduzierungsanlage muss mit mindestens einer Alarmierungseinrichtung pro Schutzbereich ausgerüstet sein.
 - Werden Stör- und Alarmschwellen erreicht, müssen Meldungen an eine

- ständig besetzte Stelle erfolgen und gegebenenfalls die laut Notfallkonzept einzuleitenden automatischen Schutzfunktionen bzw. organisatorischen Maßnahmen eingeleitet werden.
- Für die Energieversorgung der elektrischen Steuereinrichtungen sind zwei Energiequellen erforderlich. Eine Energiequelle muss ein elektrisches Netz sein, das ohne Unterbrechung betrieben wird. Die andere Energiequelle muss eine Batterie sein, die bei Netzausfall automatisch und unterbrechungslos die Energieversorgung übernimmt.
 - Sind mehrere Materialien im Schutzbereich vorhanden, so ist die niedrigste Auslegungskonzentration in die Berechnung einzusetzen.
 - Schutzbereiche von Sauerstoffreduzierungsanlagen sind mit Brandmeldeanlagen gemäß den Richtlinien VdS 2095 "VdS Richtlinien für automatische Brandmeldeanlagen - Planung und Einbau [VdS 2095 /2010/]" auszurüsten.
-
- Gebäude, Räume und umschlossene Einrichtungen die durch Sauerstoffreduzierungsanlagen geschützt sind, müssen so beschaffen sein, dass die notwendige Sauerstoffkonzentration erreicht und kontinuierlich aufrechterhalten werden kann.
 - Daher werden Anforderungen an die Dichtheit der Umfassungsbauteile gestellt.
 - Betriebliche Öffnungen in der Umfassung, die bei der Berechnung des Stickstoffvolumens berücksichtigt sind, müssen zur Aufrechterhaltung des Schutzziels nach Nutzung unverzüglich wieder geschlossen werden.
 - Im Falle nichtverschließbarer Öffnungen ist nachzuweisen, dass die Sauerstoffkonzentration dadurch nicht beeinflusst wird bzw. dass die Sauerstoffreduzierungsanlage dies kompensieren kann.
 - Beim Ausströmen des Stickstoffes dürfen in den Schutzbereichen keine Überdrücke entstehen die eine Beschädigung der Raumumfassung verursachen könnten.
 - Die speziellen Anforderungen an Bauteile, Systeme und Installation von Anlagen in explosionsgefährdeten Bereichen sind den einschlägigen Re-

gelwerken zu entnehmen.

- Rauch- und Wärmeabzugsanlagen sind nicht empfohlen.
- Rauch- und Wärmeabzugsanlagen (natürliche und maschinelle) in Räumen mit Sauerstoffreduzierungsanlagen dürfen nicht automatisch öffnen bzw. in Betrieb gesetzt werden. Sie dürfen nur manuell angesteuert werden. Die manuelle Ansteuereinrichtung darf im Brandfall nur von befugten Personen bedient werden und muss vor der Betätigung durch unbefugte Personen geschützt werden.

- Sind mehrere Materialien im Schutzbereich vorhanden, so ist die niedrigste Auslegungskonzentration in die Berechnung einzusetzen.
- Auslegungskonzentrationen für Risiken, die in Anhang B der Richtlinie nicht aufgeführt sind müssen von einer anerkannten Stelle unter Verwendung der in der Richtlinie Anhang E beschriebenen Raumbrand-Methode oder anderer anerkannter Prüfmethoden, die vergleichbare Ergebnisse liefern, ermittelt werden.
- Wenn Sauerstoffreduzierungsanlagen zum Schutz anderer als der unter Anhang B der Richtlinie aufgeführten Risiken eingesetzt werden, so dürfen sie nicht mit der Beteiligung folgender Stoffe eingesetzt werden:
 - Chemikalien, die Sauerstoff abgeben können, z. B. Zellulosenitrat
 - Oxidationsmittel enthaltende Gemische, z. B. Natriumchlorat,
 - Chemikalien, die sich selbst thermisch zersetzen können, z. B. organische Peroxide,
 - reaktionsfreudige Metalle, z. B. Natrium, Kalium.
- Für Sonderanwendungen ist Rücksprache mit der Technischen Prüfstelle von VdS zu halten.
- Prüfverfahren zur Bestimmung der Löschkonzentrationen mittels Raumbrandversuch bei Feststoffen und Flüssigkeiten (siehe Anhang E der Richtlinie)
- Zündquelle: Acetylen-Sauerstoff-Brenner
 - Sofern bei den einzelnen Messaufbauten nichts anderes beschrieben wird.

Sauerstoff – Entzündungsgrenzen und Auslegungskonzentrationen für brennbare Flüssigkeiten (nach Anhang B, bei Verwendung von Stickstoff)		
Brandstoff	Entzündungsgrenze Vol.-% O ₂ (Medientemperatur:30°C)	Auslegungskonzentration Vol.-% O ₂
Aceton	13,0	12,0
Buthylglykol	14,0	13,0
Diacetonalkohol	15,9	14,9
Ethanol	12,8	11,8
Ethylacetat	13,0	12,0
Isobutanol	14,8	13,8
Isopropanol	14,0	13,0
Methanol	11,0	10,0
Methoxlpropanol	13,0	12,0
Methytethylketon	13,0	12,0
n-Heptan	13,0	12,0
Toluol	14,0	13,0
Xylol	14,7	13,7

Sauerstoff - Entzündungsgrenzen und Auslegungskonzentrationen für Kunststoffe als Verpackungsmaterial und Bestandteil von Produkten (z. B. Gehäuse) (nach Anhang B, bei Verwendung von Stickstoff)		
Brandstoff	Entzündungsgrenze Vol.-% O ₂	Auslegungskonzentration Vol.-% O ₂
PE-HD (Gehäuse, Baustoff)	16,0	15,0
PP (Gehäuse, Baustoff)	16,0	15,0
PMMA	15,9	14,9
ABS	16,0	15,0
PVC (Kabel)	16,9	15,9
Aus PE-HD, PP, PMMA, ABS und PVC folgt EDV Risiko	15,9	14,9
PE-LD (Verpackungsfolie)	15,9	14,9

Sauerstoff - Entzündungsgrenzen und Auslegungskonzentrationen für Zellulose in Form von Verpackungsmaterial und Bestandteil von Produkten (z. B. Bücher, Akten) (nach Anhang B, bei Verwendung von Stickstoff)		
Brandstoff	Entzündungsgrenze Vol.-% O ₂	Auslegungskonzentration Vol.-% O ₂
Fichtenholz (Palettenholz, unbehandelt)	17,0	16,0
Wellpappe (Verpackungs- kartonage, braun, unbehan- delt, unbedruckt)	15,0	14,0
Karton palettiert (Verpackungskartonage, braun, unbehandelt, unbe- druckt)	15,0	14,0
Papier (Schreibpapier, 80 g/m ² , weiß, unbehandelt)	14,1	13,1

H i n w e i s

Die bisher veröffentlichten Forschungsberichte können auf den Homepages der

**Forschungsstelle für Brandschutztechnik
am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)**

<http://www.ffb.kit.edu>

und des

Instituts der Feuerwehr Sachsen-Anhalt in Heyrothsberge

<http://www.idf.sachsen-anhalt.de/ueber-uns/>

eingesehen werden.