

Abschlussbericht

Untersuchung der Weiterverwendung von Traktionsbatterien als stationärer Energiespeicher

gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)



von

Stefan Bracke, Lea Günther, Volker Klein, Georg Loef, André Pohl, Haimanot Okube, Tsvetanka Alyova, Dennis Winterbur, Ralf Winterbur, Georg Röwer, Bianca Wegener, Katja Klicker, Monique Glockmann, Roland Goertz

Wuppertal, Dezember 2023

Zuwendungsempfänger Bergische Universität Wuppertal Lehrstuhl für Zuverlässigkeitstechnik und Risikoanalytik (Konsortialführung) Lehrstuhl für Chemische Sicherheit und Abwehrenden Brandschutz Gaußstraße 20 42119 Wuppertal BE-Power GmbH – Battery Hellmann Process Manage Röwer Sicherheits- und Gebäu and Energy Modules ment GmbH & Co. KG

Im Felde 2

49076 Osnabrück

Albert-Einstein-Straße 2

49076 Osnabrück

Ruhberg 8

35463 Fernwald

Inhaltsverzeichnis

At	obildu	ungsvei	zeichnis	П
Ta	belle	nverze	ichnis	IV
Ał	okürz	ungsve	rzeichnis	v
Ζι	Isam	menfas	sung	1
1	Einl	eitung		2
2	Hau	ıptteil		6
	2.1	Besch	affung von geeigneten Batterien	6
	2.2	Logist	ikmodell	7
	2.3	Prüfko	pnzept	13
	2.4	Homo	genisierung der Datenstruktur	24
	2.5	Sicher	heitstechnische Analysen	25
		2.5.1	Bestimmung und Bewertung von Schadensszenarien	25
		2.5.2	Sicherheitstechnische Untersuchung des Batteriesystems	27
	2.6	Zuver	lässigkeitstechnisches Modell	35
		2.6.1	Charakterisierung der Anwendungen	37
		2.6.2	Zustandsbestimmung	38
		2.6.3	Ableiten eines Zuverlässigkeitskonzeptes	39
	2.7	Entwi	cklung und Aufbau eines Prototyps	41
	2.8	Wisse	nskommunikation	45
3	Fazi	it		46
Lit	terat	urverze	ichnis	48
A	Anh	ang		54
в	Anh	ang		56

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prozessablauf des Projektes	6
2.2	Flussdiagramm zur Beförderung von gebrauchten eCar-Lithiumbatterie-	
	systemen / Modulen / Zellen	9
2.3	Impedanz eines Akkumulators nach Frequenzbereich	14
2.4	Lastprofil für den HPPC-Test	15
2.5	Prozessdiagramm zur Kategorisierung von Batteriemodulen	15
2.6	Traktionsbatterie und Modul	16
2.7	Kapazitätstest des Batteriemoduls 8 der Traktionsbatterie aus Fahr-	
	zeug 2	17
2.8	EIS-Messung von Batteriemodul 8 aus der Traktionsbatterie von Fahr-	
	zeug 2	19
2.9	EIS-Messung der Module	19
2.10	HPPC-Test	20
2.11	Korrelation zwischen den unterschiedlichen Messverfahren $\ . \ . \ .$	22
2.12	Korrelation zwischen den Ergebnissen der unterschiedlichen Messver-	
	fahren nach der Alterung	23
2.13	Gefahrenmatrix und Szenarien 1 und 2	26
2.14	Gefahrenmatrix und Szenarien 3 und 4	27
2.15	Druckbehälter	28
2.16	Schwarze Rückstände nach thermischem Durchgehen von Lithium-	
	Ionen-Zellen	33
2.17	SHS-GC-MS Analyse einer wässrigen Suspension der Rückstände von	
	LMO-Zellen	33
2.18	GC-MS Analyse (Flüssiginjektion) des Ventinggases eingeleitet in Di-	
	chlormethan (Versuchsnummer 19) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	34
2.19	Gemittelte Konzentrationsanteile von $\mathrm{CH}_4,\mathrm{CO},\mathrm{CO}_2$ und $\mathrm{C}_3\mathrm{H}_8$ bei	
	Ablassen des Ventinggases aus dem Druckbehälter sowie bei anschlie-	
	ßendem Spülvorgang mit Druckluft (Versuchsnummer 17)	35
2.20	Schematischer Kapazitätsverlauf	36
2.21	Ladezustand in Abhängigkeit der Zeit	37
2.22	Spannungen in Abhängigkeit der Zeit für 35 Entladezyklen des Tesla	
	Datensatzes	38
2.23	Zuverlässigkeitskonzept	39
2.24	Vorhersageergebnisse des Modells für die Batteriezelle RW4	40
2.25	Schematische Abbildung der Lebensdauerprognose	41
2.26	Entlade- / Ladezyklus des Demonstrators	43

2.27	Hauptaufgaben eines BMS	43
2.28	Prototyp	44
A.1	Druckverlauf beim thermischen Durchgehen von Lithium-Ionen-Zellen	54
A.2	Temperaturverlauf beim thermischen Durchgehen von Lithium-Ionen-	
	Zellen	55

Tabellenverzeichnis

2.1	Innenwiderstand [m Ω] der Einzelzellen aus den Batteriemodulen 1, 3,	
	8 2 s nach der Stromänderung.	21
2.2	Ergebnisse der Alterungsversuche des Batteriemoduls 1 bzw. der zu-	
	gehörigen Batterieeinzelzellen aus Fahrzeug 1	22
2.3	Bewertungsmatrix zur Auswahl einer Testmethode	24
2.4	Übersicht über die Kenndaten der eingesetzten Lithium-Ionen-Zellen.	29
A.1	Temperaturprogramme für SHS-GC-MS Messungen.	54
B.1	Relevante Merkmale zur quantifizierten Differenzierung der beiden	
	Anwendungsszenarien.	56

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AVV	Abfallverzeichnis-Verordnung
BEV	Elektrostraßenfahrzeuge (engl. Battery Electric Vehicle)
BMS	Batteriemanagementsystem
CUV	festgelegte Spannungsgrenze für die Tiefentladung einer Zelle
	(engl. Cell Under Voltage)
DC	Gleichstrom (engl.: Direct current)
DOD	Entladetiefe (engl.: Depth of Discharge)
EI	Elektronenionisation
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EOL	Lebensende (engl. End of Life)
GC	Gaschromatographie
HPPC	Hybride Pulse Power Characterization
HS	Dampfraumanalyse (engl.: Headspace)
IC	Ionenchromatographie
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LMO	Lithiummanganoxid $(LiMnO_2)$
MAE	Mittlere Absolute Abweichung (engl.: Mean Absolute Error)
ML	Maschinelles Lernen
MS	Massensepktrometrie
MSE	Mittlere Quadratische Abweichung (engl.: Mean Squared Error)
NDIR	Nicht-dispersive Infrarotspektroskopie
NMR	Kernspinresonazspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PV	Photovoltaik
RESS	Wiederaufladbare Energiespeichersysteme (engl.: rechargeable
	energy storage system)
RW	Reinstwasser
SOC	Ladezustand (engl. State of Charge)
SOH	Gesundheitszustand (engl. State of Health)
TR	Thermisches Durchgehen (engl.: thermal runaway)

Zusammenfassung

Die Weiterverwendung von Traktionsbatterien als Heimspeicher in einem privaten Haushalt in Kombination mit einer Photovoltaik-Anlage bietet die Möglichkeit erneuerbare Energie in einer ressourcenschonenden Weise zu speichern. Eine Weiterverwendung von Batterien, die ursprünglich für einen anderen Zweck ausgelegt waren und bereits gealtert sind, führt zu einigen sicherheits- und zuverlässigkeitstechnischen Fragestellungen. Diese wurden im Rahmen des Forschungsprojektes Untersuchung der Weiterverwendung von Traktionsbatterien als stationärer Energiespeicher (Az: 33874/01), das von der DBU gefördert wurde, untersucht. Die Projektlaufzeit betrug drei Jahre sowie neun Monate kostenneutrale Verlängerung da das Projekt zu Beginn maßgeblich durch die Coronapandemie verzögert wurde. Das Projektkonsortium bestand aus fünf Partnern - drei KMUs und zwei Lehrstühle. Darüber hinaus wurde das Konsortium durch den assoziierten Partner Hoppecke unterstützt.

Innerhalb des Projektes wurde gezeigt, wie eine sichere und zuverlässige Weiterverwendung von Traktionsbatterien als Heimspeicher in privaten Haushalten realisiert werden kann. Dies bietet eine ressourcenschonende Möglichkeit zur zusätzlichen Nutzung von regenerativen Energien mit der außerdem Prozessenergie durch die Reduktion von neu produzierten Batterien eingespart wird. Im Rahmen des Projektes wurde der gesamte Prozess von der Beschaffung bis zum sicheren und zuverlässigen Einsatz als Heimspeicher betrachtet. Dazu wurde ein Logistikkonzept, durch dessen Einhaltung ein sicherer Transport der Batterien ermöglicht wird, entwickelt. Darüber hinaus wurde ein ökonomisch und ökologisch orientiertes Bewertungsverfahren konstruiert. Für die Strukturierung der aufgekommenen und zukünftig entstehenden Daten wurde eine Datenbank angelegt, in der Parameter und Kenngrößen erfasst sind, die für eine Beurteilung von großer Relevanz sind. Ein Schwerpunkt des Projektes bildeten sicherheitstechnische Untersuchungen bei denen Schadensszenarien analysiert und mögliche Gefährdungen, die bei einem thermischen Durchgehen entstehen können, in Brandversuchen erprobt wurden. Weiterhin wurde ein Konzept zur frühzeitigen Zuverlässigkeitsbewertung entwickelt und prototypisch modelliert. Abschließend wurde ein Demonstrator mit einem geeigneten Sicherheitskonzept aufgebaut und beim Projektpartner Röwer in Betrieb genommen. Dieser läuft dort sicher und zuverlässig bereits seit ca. 1,5 Jahren.

In weiteren Forschungsarbeiten sollten weitere Batterietypen genutzt werden, um die entwickelten Verfahren zu verifizieren. Weiterhin wurde der Aufbau eines zweiten Prototyps vorbereitet, der jedoch nicht mehr innerhalb der Projektlaufzeit in Betrieb genommen werden konnte. Eine explizite Analyse des Second-Lifes in der realen Nutzungsphase bietet die Möglichkeit zur Schließung weiterer Forschungslücken.

1 Einleitung

Der Klimawandel stellt eine Gefährdung dar, deren Eintrittswahrscheinlichkeit versucht wird durch geeignete Maßnahmen zu minimieren. Dazu gibt zum Beispiel der Klimaschutzplan 2050 Ziele der Bundesregierung vor, die bis zum Jahr 2050 erreicht werden sollen [Bun16]. Bis 2050 strebt die EU an die Treibhausgasemission um 80~%bis 95 % im Vergleich zu 1990 zu senken. Für die Realisierung werden alle Sektoren mit einbezogen so auch der Mobilitätssektor. Unter anderem wird eine Veränderung des Antriebsstranges bei Fahrzeugen hin zur Elektromobilität angestrebt. Die Marktanteile von Elektro- und Hybridfahrzeugen sind in den letzten Jahren gestiegen und werden prognostiziert weiter zu steigen [KBA23a, KBA23b]. Die in den Fahrzeugen verbaute Traktionsbatterie altert. Das Lebensende (EOL) im Fahrzeug wird bei einer Restkapazität von ca. 70 %-80 % erwartet. Zwar können die Batterien beim Erreichen des EOL die Anforderung im Fahrzeug nicht mehr sicher und zuverlässig erfüllen, jedoch können die Batterien, einzelne Module oder Zellen dieser für Anwendungen mit geringeren Anforderungen geeignet sein. Die Menge an ausgemusterten Traktionsbatterien korreliert zeitversetzt mit der Anzahl an Elektrofahrzeugen und somit ist ein entsprechender Anstieg an solchen Batterien zu erwarten. Durch eine Weiterverwendung dieser kann ein maßgeblicher Beitrag zur Umweltentlastung geleistet werden. Zum einen wird zur Ressourcenschonung beigetragen, da die Nutzungsdauer der verbauten Materialien wie zum Beispiel Lithium, Aluminium und Kupfer verlängert wird, wodurch der Bedarf für die Produktion neuer Batterien gesenkt wird. Darüber hinaus wird Prozessenergie für die Herstellung neuer Batterien durch die Weiterverwendung eingespart. Bei der Weiterverwendung gibt es einige Herausforderungen. Im Fahrzeug ist die Batterie in eine spezifische Sicherheitsarchitektur integriert, die unter anderem ein Batteriemanagementsystem (BMS) und ein Thermomanagement umfasst [Kor13]. Sobald die Batterie dem Fahrzeug entnommen wird und gegebenenfalls in einzelne Module und Zellen zerlegt wird, entsteht eine völlig neue Situation. Damit eine sichere Weiterverwendung möglich ist, muss eine entsprechende Sicherheitsarchitektur für den spezifischen Anwendungsfall geschaffen werden. Weiterhin ist die Alterung der Batterie und Zellen abhängig von der spezifischen Nutzung, sodass nach dem EOL im Fahrzeug zu beurteilen ist, welche Teile der Batterie für welche spezifische Anwendung weiterverwendet werden können [BMN⁺19].

Eine mögliche Second-Life Anwendung ist die Verwendung als stationärer Heimspeicher. Die Implementierung eines stationären Speichers ermöglicht eine Zwischenspeicherung von erneuerbarer Energie, die im privaten Haushalt zum Beispiel durch eine Photovoltaik (PV)-Anlage generiert wird. Auf diese Weise kann die erneuerbare Energie, die nicht unmittelbar benötigt wird, außerhalb der Erzeugungszeiten genutzt werden und so der Bedarf an fossiler Energie reduziert werden. Neben der daraus resultierenden Umweltentlastung ist die Nutzung eines Heimspeichers in Verbindung mit einer PV-Anlage auch aus ökonomischer Perspektive in Bezug auf die sinkende Einspeisevergütung und steigenden Netzstrompreisen von besonderer Relevanz [CLP⁺, BMW22].

Die technische Machbarkeit der Weiterverwendung einer Batterie wurde bereits in einigen Projekten analysiert und gezeigt. Zum Beispiel wurde in Leipzig eine Second-Life Speicherfarm, in der bis zu 700 BMW i3 Batterien Platz haben aufgebaut [BMW17]. Außerdem gibt es erste Speicherlösungen, die auch mit einer Second-Life Batterie ausgestattet werden können, wie zum Beispiel der xStorage Compact von Eaton [Eat22]. Darüber hinaus wurden einige wissenschaftliche Studien aus verschiedenen Perspektiven zur Second-Life Nutzung durchgeführt. Beispiele dafür sind das EOL-IS Projekt, das SASLAB Projekt oder eine Studie des Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Im EOL-IS Projekt, das vom BMBF gefördert wurden Konzepte und eine Software für die Weiterverwendung einer Traktionsbatterie entwickelt beispielsweise zur Evaluation verschiedener Second-Life Szenarien. Außerdem wurde ein Batteriepass der eEOL-Pass entwickelt, in dem relevante Informationen gespeichert werden sollen, damit eine Beurteilung der Batterie hinsichtlich Zustand und Recyclingstrategie qualifiziert möglich ist [BBWM19]. Im Rahmen des SASLAB Projektes wurde die technische Machbarkeit durch Alterungstests unter Laborbedingungen basierend auf neuen und bereits gealterten Batterien evaluiert und gezeigt. Darüber hinaus wurde die soziale und ökologische Sichtweise untersucht und festgestellt, dass der Einbezug der ökonomischen Perspektive von großer Relevanz ist [BCD+18]. In der Studie des KIT wurden Störungen bei fünf Stromspeichern mit Lithium-Ionen Batterien deutscher Lieferanten simuliert mit dem Ergebnis, dass erhebliche Sicherheitsmängel detektiert wurden [MF14].

Die Sicherheit und Zuverlässigkeit von Batteriezellen ist ein aktuelles Forschungsfeld auch im Hinblick auf die Second-Life Nutzung. Das Zusammenspiel aus Weiterverwendung, Zuverlässigkeit und Sicherheit zur effektiven Ressourcenschonung und des Umweltschutzes unter Einbezug von Auswirkungen im Schadensfall wurde bis zu Beginn des nachfolgend vorgestellten Projektes nicht betrachtet. Nur der zuverlässige und sichere Betrieb auch bei Eintritt eines Defektes einer Batterie im Second-Life kann den angestrebten Beitrag zum Umweltschutz leisten. Deshalb ist es von großem Interesse dieses Zusammenspiel zu erforschen und realisierbare Lösungen zu finden.

In dem nachfolgend vorgestellten Forschungsprojekt mit dem Titel Untersuchung der Weiterverwendung von Traktionsbatterien als stationärer Energiespeicher wurde die konkrete Second-Life Anwendung von Traktionsbatterien als Heimspeicher untersucht und dabei ein besonderer Fokus auf die Zuverlässigkeit und die Sicherheit im Schadensfalls gelegt mit dem Ziel umweltschädliche Auswirkungen wie beispielsweise toxische Ausgasungen im Falle eines Batterieschadens zu vermeiden. Dabei wurden die nachfolgenden drei Kernziele verfolgt.

- Entwicklung eines Sicherheitskonzepts bzw. einer Sicherheitsarchitektur zur Sicherstellung des Umweltschutzes im Schadensfalls
- Entwicklung eines Zuverlässigkeitsmodells zur Sicherstellung des zuverlässigen Betriebs im Second-Life und damit verbunden die Einsparung von Ressourcen und Prozessenergie für die Herstellung neuer Batteriesysteme
- Entwicklung einer KMU-Lösung für stationäre Second-Life Energiespeicher in privaten Haushalten und der Aufbau einer repräsentativen Kleinanlage, um zukünftig die Möglichkeit des Aufbaus eines Heimspeichers durch KMUs zu ermöglichen

Das Erreichen der Zielstellungen wurde durch Aufgaben die in neun Hauptarbeitspakete gegliedert wurden konkretisiert. Im ersten Arbeitspaket wurde eine erste Analyse durchgeführt und ein Logistikmodell entwickelt. Die Rückführung der Batterien nach ihrer Verwendung im Fahrzeug erfordert nicht nur eine Sicherheitsbetrachtung bezüglich Aufstellort, sondern auch hinsichtlich Transport für die es kein allgemein gültiges Vorgehen gab, sodass ein Logistikmodell unter Berücksichtigung gültiger Vorschriften konzeptioniert wurde. Weiterhin wurden Batterien beschafft, Marktstudien, Wareneingangsprüfungen und die Demontage der Batterien durchgeführt, sowie erste Erkenntnisse für das Sicherheitskonzept und das Zuverlässigkeitsmodell abgeleitet. Innerhalb des zweiten Arbeitspaketes war ein allgemein gültiges repräsentatives Prüfkonzept für die ausgebauten Batterien zu entwickeln. Dazu sollten die Daten aus dem BMS ausgelesen sowie Batterietests zur Ermittlung des Batteriezustandes auf Zell-, Modul- und Systemebene durchgeführt werden. Batterietestdaten, -informationen und ausgelesene Felddaten sollten im Rahmen des Arbeitspaketes drei strukturiert werden. Dazu wurde die Datenstruktur homogenisiert und eine geeignete Schnittstelle entwickelt. Basierend auf den Ergebnissen der Batterietests und den Auswertungen der Felddaten wurden geeignete Zellen für einen Heimspeicher ausgewählt. Die Entwicklung eines Sicherheitskonzeptes und Durchführung von sicherheitstechnischen Untersuchungen waren im Arbeitspaket vier vorgesehen. Dazu wurden zunächst zu erwartende Schadensszenarien und Betriebsbedingungen im stationären Betrieb einer Batterie als Heimspeicher definiert und bewertet. Es wurden Gefährdungen und deren Eintrittsfaktoren analysiert. Weiterhin wurden die

Auswirkungen insbesondere das thermische Durchgehen betrachtet und Interventionsmöglichkeiten im Hinblick auf vorbeugende und abwehrende Maßnahmen untersucht. Im Rahmen der Sicherheitstechnischen Untersuchungen sollten außerdem die toxischen Emissionen analysiert werden. Auf Basis der Ergebnisse wurden Erkenntnisse für die Entwicklung eines einheitlichen Vorgehens für die Feuerwehr bei Schadensereignissen mit Heimspeichern gewonnen und außerdem ein Sicherheitskonzept für die Nutzung des Heimspeichers entwickelt. Eine Abbildung der Schadensszenarien im Labormaßstab sollte die Validierung des Konzeptes ermöglichen. Für die Entwicklung des Zuverlässigkeitskonzeptes (Arbeitspaket 5) sollten Felddaten und Batterietestdaten analysiert werden. Dazu sollte insbesondere die Degradation der Batterie im Betrieb und die Restlebensdauer dieser prognostiziert und anschließend auf Basis von geeigneten Daten validiert werden. Die Aufgaben in Arbeitspaket sechs zielten auf die Entwicklung einer KMU-Lösung für stationäre Second-Life Energiespeicher in Privathaushalten unter Beachtung eines recyclingfreundlichen Designs ab. Dabei wurde ein BMS für den Anwendungsfall entwickelt, mit dem ein sicherer Betrieb des Second-Life Heimspeichers sowie eine Datenaufzeichnung möglich ist. Aus geeigneten Batterien, Modulen oder Zellen sollte zusammen mit dem BMS ein Speichersystem aufgebaut werden, das für den sicheren Heimspeicherbetrieb und für den geplanten prototypischen Aufbau ausgelegt ist. Dabei sollte der ökologische Nutzen durch ein recyclingfreundliches Design maximiert werden. Im Rahmen des Arbeitspakets sieben war der Aufbau, die Inbetriebnahme und der Testbetriebs des Prototyps in Form einer repräsentativen Kleinanlage geplant. Daran schloss die Validierungsphase (Arbeitspaket 8) an, die gleichzeitig den Abschluss der inhaltlichen Arbeiten darstellt. Innerhalb des neunten Arbeitspaktes wurden die Projektorganisation inklusive der (Zwischen-)berichte sowie der Wissenstransfer in Form von Teilnahmen an Konferenzen und Veröffentlichungen verankert.

2 Hauptteil

Nachfolgend wird die Projektdurchführung sowie die dabei verwendeten Methoden beschrieben und die erzielten Ergebnisse präsentiert. Dabei wird insbesondere auf die definierten Kernziele eingegangen. Für eine übersichtliche und strukturierte Darstellung ist dieses Kapitel in acht Abschnitte gegliedert. Die Abschnitte eins bis sieben umfassen die in Abbildung 2.1 definierten Prozessschritte des Projektablaufs. Im letzten Abschnitt werden wird die Wissenskommunikation innerhalb des Projektes aufgezeigt.



Abbildung 2.1: Prozessablauf des Projektes.

2.1 Beschaffung von geeigneten Batterien

Die Beschaffung geeigneter Traktionsbatterien für die Untersuchungen, sowie die mangelnde Bereitschaft hinsichtlich des Informationsaustauschs mit Industriepartnern aus dem Bereich Automotive haben sich als die größten Herausforderungen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens erwiesen. Die mangelnde Kooperatrionsbereitschaft könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Hersteller aus dem Bereich Automotive den Einsatz Ihrer Akkumulatoren aus dem First-Life Einsatz zwischenzeitlich als eigenes Geschäftsmodell für die Zukunft sehen und damit die sensiblen Informationen nicht offen für Dritte zugänglich machen und sich sehr bedeckt halten hinsichtlich des Einblicks in Zusammenhänge von verwendeter Software. Dies führte zu einer deutlichen Verzögerung in der zeitlichen Abwicklung des Projektes.

Durch die Beschaffungsproblematik war eine zunächst angedachte Verwendung von gealterten Akkumulatoren verschiedener Provenienz nicht realisierbar. Über die Firma Accurec Recycling GmbH, mit Stammsitz in Krefeld, welche sich mit dem Recycling von Akkumulatoren und Batterien verschiedenster Technologien befasst und die als Projektbeirat an dem Projekt partizipierte, war es möglich einige Rückläufer aus dem Bereich Automotive, die dort dem Recycling zugeführt wurden für die Zwecke dieses Forschungsvorhabens zu beschaffen. Es handelte sich dabei sowohl um Batteriemodule der Volkwagen AG (VW), Audi und Bentley als auch um Batteriemodule der BMW AG. Es stellte sich jedoch heraus, dass es sich hierbei nicht um im Fahrzeug gealterte Batteriemodule handelte, sondern um Module, welche nach der Fertigung einer der Qualitätskontrollen scheinbar nicht entsprochen haben. Grundsätzlich wären solche Systeme ebenfalls interessant für den Einsatz im Second-Life, allerdings ist im vorliegenden Forschungsprojekt die Zielsetzung nicht auf solche Traktionsbatterien ausgelegt gewesen. Außerdem können solche kompletten Traktionsbatteriesysteme sinnvoller als komplette Speichereinheiten in stationären Großspeichern eingesetzt werden, als als Heimspeicher.

Nach weiteren erfolglosen Versuchen der Beschaffung wurde dann entschieden frei auf dem Markt verfügbare Elektrostraßenfahrzeuge (BEV) anzukaufen. Die Wahl fiel dabei auf zwei Fahrzeuge des Typs Peugeot iOn mit gleichem Alter aber deutlich unterschiedlicher Laufleistung.

- Fahrzeug 1: Peugeot iOn von 2011 mit 81.000 km Laufleistung;
- Fahrzeug 2: Peugeot iOn von 2011 mit 18.000 km Laufleistung.

Nach Beschaffung dieser Fahrzeuge war interessant in Erfahrung zu bringen, dass sich die Peugeot-Fachwerkstätten nicht dazu bereit erklärten, die Batterien aus den Fahrzeugen auszubauen, da solche Batterien wohl aufgrund von konzerninternen Vorgaben nicht an den freien Markt gehen dürfen, sondern zentral zurückgeführt werden müssen. Die Anfrage bei freien Werkstätten waren ebenso wenig erfolgreich, da man sich dort noch nicht in der Lage sieht, mit den Hochspannungen der HV-Fahrzeugtraktionsbatterien und den Sicherheitsrisiken bei Lithium-Ionen-Batterien umzugehen. Sicher ist dies ein recht interessantes Nebenaspekt dieses Projektes hinsichtlich der Weiterverwendung von gebrauchten Fahrzeugbatterien. Um möglichst viele Batteriesysteme möglichst rasch in den zirkulären Umlauf der ökologisch nachhaltigen Weiterverwendung zu bringen, muss noch einiges an Aufklärungs- und Handhabungsinformationen dem freien Markt zugetragen werden. Für den Ausbau der Batterien im Rahmen des Forschungsprojektes konnte eine Privatperson für den Ausbau gewonnen werden, welche sich seit längerem mit der Umrüstung klassischer SMART-Fahrzeugmodelle auf elektrischen Antrieb befasst.

2.2 Logistikmodell

Lithium-Ionen-Batterien stellen bei unsachgemäßer Behandlung oder Beschädigung eine erhöhte Brandgefahr dar und sind deshalb als Gefahrgut eingestuft. Für den Transport gilt somit eine Vielzahl an Vorschriften für die Gefahrgut-Beförderung. Lithium-Ionen-Batterien fallen unter den Anwendungsbereich des Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route (ADR) - übersetzt Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße - das in der Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn, Binnenschifffahrt (GGVSEB) verankert ist. Für den Bereich Schiene ist das RID, für die Binnenschifffahrt das ADN und für den Seeverkehr ist zusätzlich der IMDG Code sowie die GGVSSee und für den Bereich Luftfracht - ICAO (DGR), anzuwenden. Insbesondere defekte Batterien stellen ein großes Sicherheitsrisiko dar. Entsprechend sind bei ihrer Beförderung, Lagerung und Entsorgung erhöhte Sicherheitsmaßnahmen umzusetzen. Nach dem geltenden Gefahrgutrecht müssen Lithiumbatterien dem Kriterium gemäß des UN-Handbuchs Prüfungen und Kriterien Abschnitt 38.3.5 ADR 2021 entsprechen. Werden defekte und sicherheitskritische lithiumhaltige Batterien transportiert, ist dies nur unter der Berücksichtigung der zusätzlichen Anforderungen an Verpackungen, die von der zuständigen Behörde in Deutschland (BAM) [Bun22] festgelegten werden, erlaubt. Auf dem Weg zur Weiterverwendung haben die beteiligten Personen verschiedene gesetzliche Anforderungen nach ADR-Vorschriften und dem Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) zu erfüllen. Anforderungen werden jedoch nicht nur an die Personen gestellt, sondern auch an die Verpackungen oder an das Transportfahrzeug.

Die Prozesse und Abläufe beim Transport von Lithium-Ionen-Batteriesystemen, Modulen oder Zellen nach ADR 2021 wurden in einem Flussdiagramm abgebildet, das in Abbildung 2.2 dargestellt ist. In dem dazugehörigen Prozessdokument wurden die Vorgehensweisen detailliert beschrieben. Beim Versand und Transport von Lithium-Ionen-Batterien ist zunächst zu ermitteln, ob die Batterie eine Nennenergie von weniger oder mehr als 100 Wh hat und mehr oder weniger als 12 kg wiegt. Lithium-Ionen-Batterien, die im batteriebetriebenen Fahrzeug verbaut werden, haben in der Regel eine Nennenergie von mehr als 100 Wh (z.B. Audi e-tron 55 quattro bis zu 95 KWh) und müssen unter den entsprechenden Versandanforderungen und Verpackungsvorschriften transportiert werden. Vom Eingang der Elektrofahrzeugbatterie in einer Werkstatt bis zu ihrem Ausbau und Untersuchung auf Sicherheitskriterien verläuft der Prozess für alle Batterien gleich (Vgl. Abbildung 2.2 1.1 bis 1.5). Für die weitere Verarbeitung ist die Beurteilung und Prüfung auf Beschädigungen oder Mängel entscheidend. Wird festgestellt, dass eine Zelle oder Batterie beschädigt oder defekt ist, ist eine Beurteilung oder Bewertung auf der Grundlage von Sicherheitskriterien vorzunehmen. Diese ist vom Zell- und Batteriehersteller oder von einem technischen Sachverständigen mit Kenntnissen über die Sicherheitseigenschaften der



Abbildung 2.2: Flussdiagramm zur Beförderung von gebrauchten eCar-Lithiumbatteriesystemen / Modulen / Zellen. (eCar = Elektro- und Hybridfahrzeuge)

Zelle bzw. Batterie durchzuführen. Eine Beurteilung kann unter anderem folgende Kriterien nach [Uni20], ADR 2021: 3.3 Sondervorschriften SV 376 umfassen:

- akute Gefahr wie Gas, Brand oder Austreten des Elektrolyts;
- Nutzung oder Fehlnutzung der Zelle oder der Batterie;
- Anzeichen von physikalischen Schäden wie Verfärbung und / oder Verformung des Zell- oder Batteriegehäuses;
- äußerer und innerer Schutz gegen Kurzschluss wie Spannungs- oder Isolationsmaßnahmen;
- Zustand der Sicherheitsmerkmale der Zelle oder der Batterie;
- Beschädigung der inneren Sicherheitskomponenten wie das Batteriemanagementsystem.

Ist eine Batterie nicht beschädigt oder defekt, wird sie anhand der Daten aus dem BMS auf die Wahrscheinlichkeit einer funktionsfähigen Weiterverwendung hin analysiert. Ist eine Batterie nicht beschädigt oder defekt, dennoch für eine funktionale Weiterverwendung nicht geeignet, wird die Batterie dem Recycling bzw. der stofflichen Verwertung zugeführt. Diese Batterien müssen dann gemäß den gesetzlichen Bestimmungen behandelt und einem spezialisierten Recyclingfachbetrieb zum Recycling übergeben werden (Vgl. Abbildung 2.2 2.b.1 bis 2.b.6). Ist die Batterie beschädigt oder defekt, nach Einschätzung des Sachverständigen jedoch nicht als sicherheitskritisch eingestuft, ist die Batterie für das Recycling bestimmt. Für den Transport und Behandlung durch spezialisierte Recyclingfachbetriebe gelten gesonderte gesetzliche Anforderungen (Vgl. Abbildung 2.2 2.c.1 bis 2.c.6). Ist die Batterie beschädigt oder defekt und nach Einschätzung des Sachverständigen als sicherheitskritisch eingestuft, wird diese für eine schnelle Zerlegung und Recycling vorgesehen. Diese Batterien müssen den Anforderungen an die Sonderverpackung und die Beförderungsdokumente gemäß dem Verfahren Abbildung 2.2 2.d.2 bis 2.d.7 entsprechen und zur dringenden Zerlegung zu einer spezialisierten Recyclinganlage befördert werden. Als beschädigte oder defekte Batterien gelten nach [Uni20], ADR 2021: 3.3 Sondervorschriften SV 376:

- Zellen oder Batterien, die aus Sicherheitsgründen als defekt identifiziert wurden;
- auslaufende oder entgaste Zellen oder Batterien;
- Zellen oder Batterien, die vor der Beförderung nicht diagnostiziert werden können;

• Zellen oder Batterien, die eine äußerliche oder mechanische Beschädigungen erlitten haben.

Beim Transport von Lithium-Ionen-Batterien, die zur Weiterverwendung geeignet sind und nach dem Verfahren in Abbildung 2.2 2.a.1 weiterverarbeitet werden, sind die Verpackungsvorschriften P903 und LP903 zu beachten. Diese Verpackungsweisungen gelten für die UN-Nummern 3090, 3091, 3480 und 3481.¹ Für den Transport wird das Beförderungspapier gemäß der entsprechen ADR 2021 Vorschrift erstellt und der Ladung beigefügt. Die Batterie und das Fahrzeug werden für den Transport gekennzeichnet. Die Ausrüstung des Fahrzeugs wird kontrolliert.

Lithiumbatterien müssen in einer Innenverpackung verpackt werden. Dabei muss die Innenverpackung in der Außenverpackung so verpackt sein, dass sie unter normalen Beförderungsbedingungen nicht zerbricht oder durchstoßen wird.² Die für die Lithiumzellen- und Batterien anzuwendende Verpackungsanweisung sind mit dem Buchstaben *P* gekennzeichnet. Dabei bezeichnet das *P* Verpackungen, ausgenommen Großpackmittel (IBC) und Großverpackungen.³ Da Elektrofahrzeugbatterien in der Regel eine höhere Bruttomasse als 12 kg haben, müssen diese in widerstandsfähige Außenverpackungen in Schutzumschließung z.B. in vollständig geschlossenen Verschlägen oder in Lattenverschlägen aus Holz oder auf Paletten oder andere Handhabungseinrichtungen verpackt werden. Dabei müssen die Zellen oder Batterien gegen unbeabsichtigte Bewegungen gesichert werden und die Pole dürfen nicht mit dem Gewicht anderer darüber liegender Elemente belastet werden. Zusätzlich müssen die Zellen oder Batterien gegen Kurzschlüsse gesichert werden.

Lithium-Ionen-Batterien, bei denen die Möglichkeit des Freiwerdens von Elektrolyt besteht oder bei denen die Druckentlastungseinrichtung angesprungen ist, sind immer einzeln in Innenverpackung zusammen mit inertem, nicht-leitfähigem und schwerentflammbarem Saugmaterial in der Art zu verpacken, dass die Lithium-Ionen-Batterien allseitig davon umgeben sind. Die Menge an Saugmaterial muss ausreichen, um die 1,5-fache Menge des möglichen freiwerdenden Elektrolyts aufzunehmen. Wenn die Innenverpackung nicht flüssigkeitsdicht ist, muss eine entsprechende Innenauskleidung in der Außenverpackung gewählt werden. Die Innenverpackung bzw. –auskleidung muss gegen ggf. freiwerdende Stoffe beständig sein. In einer Außenverpackung darf nur eine Batterie befördert werden. Andere Güter außer den in dieser Festlegung beschriebenen dürfen nicht in den Außenverpackungen zusammen mit den Lithium-Ionen-Batterien befördert werden. Die Lithiumbatterie darf während der Beförderung die Temperatur von 60 °C nicht übersteigen.

¹[Uni20], ADR 2021: 3 Stoffverzeichnis UN-Numerisches Stoffverzeichnis (Tabelle A)

 $^{^2}$ [Uni20], ADR 2021: 4.1.1.5 Innenverpackungen

 $^{^{3}[\}text{Uni20}],$ ADR 2021: 4.1.3 Allgemeine Vorschriften für Verpackung

Der Fahrer muss über eine entsprechende Fahrerlaubnis für das zur Beförderung eingesetzte Fahrzeug und eine gültige Bescheinigung nach 8.2.1 ADR verfügen. Der Fahrer muss in Bezug auf die Beförderung von beschädigten Lithium-Ionen-Zellen und Lithium-Ionen-Batterien unterwiesen worden sein. Des Weiteren hat der Fahrer zu prüfen, ob das Gefahrgut gemäß ADR zur Beförderung zugelassen ist, sich zu vergewissern, dass alle im ADR vorgeschriebenen Informationen zu den zu beförderten Gütern zur Verfügung gestellt worden sind, die benötigten Beförderungspapiere korrekt sind, sich das Fahrzeug in einem ordnungsgemäßen Zustand befindet, die Ladung korrekt verpackt und verladen worden ist, das Fahrzeug nicht überladen worden ist und dass die Kennzeichnung des Fahrzeugs korrekt ist. Nachdem die Batterien verladen worden sind und sichergestellt ist, dass es während der Fahrt unter normalen Beförderungsbedingungen zu keinen Unfällen kommen kann, darf der Transporteur die Ladung zum Empfänger, dem Entsorgungsfachbetrieb, transportieren.

Batterien, die nicht zur Weiterverwendung geeignet sind, müssen zur Entsorgung / Recycling als "Abfall" zu einem Recyclingfachbetrieb transportiert werden. Werden gefahrguthaltige Abfälle befördert, so ist der offiziellen Benennung für die Beförderung der Begriff "ABFALL" voranzustellen.⁴ Am Ende ihrer Lebensdauer sind Lithium-Ionen-Batterien Abfälle, die gefährliche Eigenschaften nach EU-Abfallrahmen Richtlinie 2018/851/EG aufweisen. Abfälle im Sinne des Gesetzes sind alle Stoffe oder Gegenstände, derer sich ihr Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss. Abfälle zur Verwertung sind Abfälle, die verwertet werden. Abfälle, die nicht verwertet werden, sind Abfälle zur Beseitigung.⁵ In den Abläufen 2.b.1, 2.c.1 und 2.d.2 des Flussdiagramms in Abbildung 2.2 werden die Batterien betrachtet für die eine weitere Verwendung nicht geeignet ist und daher als Abfall eingestuft und deklariert werden. Deshalb ist es erforderlich, die AVV-Nummer auf dem Beförderungspapier einzutragen. Nach der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV) gibt es für Lithium-Altbatterien jedoch keinen eigenen Abfallschlüssel, der diese Gefährdung symbolisiert wie z.B. für Altbatterien. Außerdem gibt es keine eindeutige AVV-Nummer, die Lithium-Ionen-Batterien aus Elektro- und Hybridfahrzeugen kategorisiert. Es wurde nur von der IHK Bodensee / LAGA (Abfallschlüssel für Lithium-Batterien - IHK Hochrhein-Bodensee) empfohlen, die AVV-Nummer 160121* beim Sammeln, Befördern und Entsorgen von Lithium-Ionen-Batterie aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen zu verwenden. So ist der offiziellen Benennung für die Beförderung der Ausdruck "ABFALL" voranzustellen, beispielsweise "UN 3480 Abfall

 $^{^4 [\}rm Uni20], \, ADR 2021: 5.4.1.1.3$ Sondervorschriften für Abfälle

⁵[Bun12], KrWG §1. 3 Begriffsbestimmungen

LITHIUM-IONEN-BATTERIEN, 9, (E)". Versandstücke, Transporte und Fahrzeuge müssen gekennzeichnet werden, damit Einsatz- und Sicherheitskräfte bei einem Unfall die entsprechenden Vorkehrungen treffen können.

2.3 Prüfkonzept

Um Batteriesysteme am Ende ihrer Lebensdauer im Fahrzeug weiterverwenden zu können und deren zukünftige Leistungsfähigkeit und Sicherheit zu gewährleisten, ist ein Testverfahren inklusive Kategorisierung notwendig. Ein Verfahren zur Beurteilung von gebrauchten Batteriesystemen, das eine zuverlässige Kategorisierung von Traktionsbatterien bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit, Sicherheit und ihrer weiteren Einsatzfähigkeit (State of Health (SOH)), mit geringem Aufwand, ermöglicht, wurde innerhalb des Projektes entwickelt. Das Testverfahren und damit die Kategorisierung soll der Entscheidungsfindung dienen, ob eine Batterie für eine Second-Life Anwendung grundsätzlich geeignet erscheint oder ob dieser direkt dem Recyclingkreislauf zugeführt werden sollte. Als generell geeignete Messverfahren zur Beurteilung wurden drei unterschiedliche Bewertungsverfahren herangezogen:

- 1. Kapazitätsmessung
- 2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- 3. Hybride Pulse Power Characterization (HPPC)

Bei der Kapazitätsmessung wird ermittelt, welche noch abrufbare Kapazität eine gebrauchte Batterie aufweist, und diese ins Verhältnis zur ursprünglichen Kapazität gesetzt. Mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand (Impedanz) einer gebrauchten Batterie bestimmt. Durch Aufzeichnung der Impedanzen über verschiedene, der Batterie aufgeprägten Wechselspannungen, ergibt sich ein Impedanzpektrum, das Rückschlüsse auf die physikalischen und elektrochemischen Alterungseffekte sowie auf den Alterungszustand der Batteriezellen und / oder Batteriemodule, untereinander vergleichend, erlaubt. Auch im Vergleich zu den Impedanzwerten neuer Zellen bzw. Modulen. Dies ist an Abbildung 2.3 veranschaulicht. Der Schnittpunkt der Kurve mit der x-Achse (ii) entspricht dem rein ohmschen Innenwiderstand der Batterie. Die Frequenz dieses Schnittpunkts liegt in kHz-Größenordnung und kann je nach Zelldesign und verwendeten Elektrodenmaterialien stark variieren. Bei der Bewertung der Batterie mit dem Hybrid Pulse Power Characterization Verfahren wird ein Lastprofil, bei vorgegebenen Ladezuständen SOC (State of Charge = Ladezustand), durchlaufen. Währenddessen wird die Spannung an der Batterie gemessen. Aus dem Verhältnis aus Spannungsänderung und Stromänderung kann ein Innenwiderstand berech-



Abbildung 2.3: Impedanz eines Akkumulators nach Frequenzbereich; EIS-Test, angelehnt an [KJ12].

net werden. Aus diesem können Rückschlüsse auf Kapazität und Leistungsfähigkeit der Batterie gezogen werden. Das angewandte Messverfahren orientiert sich an der Norm *ISO 12405-4* [Int18], in welcher Lastprofile, Messzeitpunkte von Strom und Spannung sowie die Formeln zur Berechnung vorgegeben werden. Das Lastprofil des HPPC-Tests ist in Abbildung 2.4 visualisiert.

Die beiden aus den Fahrzeugen vorliegenden Traktionsbatteriesysteme wurden bis auf Modulebene zerlegt, teilweise bis auf Zellebene. Als Bewertungsrichtlinie wurde ein Prozessdiagramm zur Kategorisierung von Batteriesystemen eingesetzt, das in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Das Prozessdiagramm beginnt mit der Beschaffung der ausgebauten Batterien vom Händler und beschreibt wie Batteriesysteme aus Traktionsbatterien geprüft werden können. Das beschriebene Vorgehen kann auch auf einzelne Akkumulatoren und Moduleinheiten angewendet werden.



Abbildung 2.4: Lastprofil für den HPPC-Test mit einem relativen maximalen Entladestrom nach Norm ISO 12405-4 [Int18].



Abbildung 2.5: Prozessdiagramm zur Kategorisierung von Batteriemodulen, angelehnt an [BBWM19].



Abbildung 2.6: Oben: Ausgebaute Traktionsbatterie ohne Abdeckung. Unten: Modul aus acht in Reihe geschalteten LEV50 Zellen.

Die in den Traktionsbatteriesystemen (Vgl. Abbildung 2.6) der beiden beschafften BEV verwendeten Zellen des Typs LEV50 des Herstellers Yuasa sind in zwölf seriellverschalteten einzelnen Moduleinheiten verbaut. Zehn der Moudule bestehen aus jeweils acht seriellverschalteten Zellen und zwei aus jeweils vier Zellen (Modul 6 & 12). Für die Testzwecke wurden die jeweils 4 Zellen zu einem Batteriemodul mit 8 Zellen seriell verschaltet. Diese spezifischen Moduleinheiten haben den Vorteil, dass die darin befindlichen Einzelzellen über Schraubverbindungen miteinander verbunden sind. Das macht eine einfache und effiziente Demontage und Remontage möglich. Es bedarf kaum zerstörenden und aufwändigen Vereinzellungsverfahren wie z.B. bei laserverschweißten Batteriezellen notwendig sind. Dies kommt dem Ziel der umweltrelevanten Weiterverwendung unter ökonomischen Aspekten sehr entgegen. Letztlich wird es so sein, dass Akkumulatoren für einen Second-Life Einsatz nur dann die öffentliche Akzeptanz erhalten werden, wenn diese einen deutlichen Kostenvorteil gegenüber den First-Life Ursprungskosten bieten werden. Dabei werden Montagekosten voraussichtlich einen signifikanten Einfluss haben. Zur Bewertung der Einsatzfähigkeit der Batteriezellen aus den First-Life Batterien in einer Second-Life Anwendung wurden die Batteriemodule den Traktionsbatterien entnommen und entsprechend mit den genannten Prüfverfahren getestet. Die Prüfungen wurden zunächst mit Modulen der Traktionsbatterien aus Fahrzeug 1 und anschließend mit den Modulen der Traktionsbatterie aus Fahrzeug 2 durchgeführt. Sobald eine Einzelzelle innerhalb eines Moduls die CUV-Grenze (CUV = Cell Under Voltage = festgelegte Spannungsgrenze für die Tiefentladung einer Zelle) unterschritt, wurde der Test durch das den Test überwachende BMS beendet. Die noch enthaltene Kapazität der anderen sieben im Modul befindlichen Batterieeinzelzellen wurde durch Interpolation berechnet. Beispielhaft zeigt Abbildung 2.7 den Spannungsverlauf versus Zeit der Entladung von Batteriemodul 8 der Traktionsbatterie aus Fahrzeug 2. Die Einzelzelle Cell_S0_05 erreichte als erste der acht Einzelzellen die CUV-Spannungsgrenze,



Abbildung 2.7: Kapazitätstest des Batteriemoduls 8 der Traktionsbatterie aus Fahrzeug 2.

wodurch ein CUV Error ausgelöst wurde und die weitere Entladung aus sicherheitstechnischen Gründen durch das BMS unterbunden wurde.

Kapazitätsmessungen Die Kapazitäten von acht Batteriemodulen aus der Traktionsbatterie von Fahrzeug 1 mit 81.000 km Laufleistung liegen zwischen 30,8 Ah und 34,8 Ah (durchschnittlich 33,49 Ah). Weiterhin wurden von drei Modulen (1, (3, 8) die Kapazitäten der enthaltenen (3x8=24) Einzelzellen durch Interpolation berechnet. Die Bandbreite der Kapazitäten beläuft sich auf 31,0 Ah bis 37,8 Ah. Die Kapazitäten von acht Batteriemodule aus der Traktionsbatterie von Fahrzeug 2 mit 18.000 km Laufleistung liegen zwischen 36,0 Ah und 37,2 Ah (durchschnittlich 36,05 Ah). Es wurden wieder drei Module (1, 3, 8) geprüft. Die Kapazitäten der enthaltenen (3x8=24) Einzelzellen wurden durch Interpolation berechnet. Die Bandbreite der Kapazitäten beläuft sich hier auf 36,7 Ah bis 38,3 Ah. Es zeigt sich eine zu erwartende Korrelation zwischen Alterung durch Laufleistung und der verbliebenen, nutzbaren Kapazität der Batterieeinzelzellen bzw. der Batteriemodule. Auch innerhalb der beiden Traktionsbatterien selbst driften die Schwankungsbreiten der Messdaten mit steigender Alterung wie zu erwarten auseinander. Um die Ergebnisse direkt vergleichbar zu machen im Hinblick auf äußere Einflüsse durch die Anordnung der Module, wurden aus den beiden Traktionsbatterien dieselben 3 Batteriemodule (1, 3, 8) der Prüfung unterzogen.

EIS-Messungen Abbildung 2.8 zeigt beispielhaft die mittels EIS aufgenommenen Messwerte der Batterieeinzelzellen aus Batteriemodul 8 aus Fahrzeug 2. Der Frequenzbereich und die Anzahl der Messungen pro Dekade wurden im Programm festgelegt. Als Frequenzbereich wurde 0,1 Hz bis 1.000 Hz gewählt und die Anzahl der Messungen pro Dekade wurde auf sechs eingestellt. Die Anzahl pro Dekade gibt an, wie fein die Impedanz in einem bestimmten Frequenzbereich abgetastet wird. Diese Messung wurde an jedem Batteriemodul und jeder Batterieeinzelzelle mit diesen Einstellungen durchgeführt. In Abbildung 2.9 sind die EIS-Messungen der Module der beiden Fahrzeuge dargestellt. Der Messpunkt mit der jeweils höchsten Induktivität wurde bei einer Frequenz von 1 kHz gemessen. Bei 0,1 Hz ist der reelle Widerstand am höchsten. Die Kurven weisen keine großen Differenzen auf. Die maximale Abweichung beträgt bei 1 kHz 0,5 Ω , was bei einem ohmschen Widerstand von 10 Ω einer Differenz von 5 % entspricht. Es zeigt sich auch hier eine zu erwartende Korrelation zwischen Alterung durch Laufleistung und der verbliebenen, nutzbaren Kapazität in den Einzelzellen bzw. den Batteriemodulen. Auch innerhalb der beiden Traktionsbatterien selbst driften die Schwankungsbreiten der Messdaten mit steigender Alterung wie zu erwarten auseinander.



Abbildung 2.8: EIS-Messung von Batteriemodul 8 aus der Traktionsbatterie von Fahrzeug 2.



Abbildung 2.9: EIS-Messung der Module links aus Fahrzeug 1 und rechts aus Fahrzeug 2.

HPPC-Messungen Auch mit dem HPPC-Test wurden wieder die drei Module (1, 3, 8) aus beiden Fahrzeugen vermessen. Um eine höhere Abtastrate der Messwerte zu erhalten, wurden der Strom und die Spannungen der Akkumulatoren mit 10 Hz auf die SD-Karte des BMS gespeichert. Der Peugeot iOn ist ein rein batteriebetriebenes Elektroauto. Deshalb wurden, wie in der Norm empfohlen, die Akkumulatoren als Energie-Akkumulatoren eingestuft. Für Energie-Akkumulatoren ist das Lastprofil



Abbildung 2.10: HPPC-Test; Links: Programmablaufplan. Rechts: HPPC-Test des Moduls 3 aus Fahrzeug 1 bei einem maximalen Strom von 90 A.

aus Kapitel 7.3.2.2 der Norm zu verwenden [Int18]. Abbildung 2.4 zeigt das Lastprofil, mit dem die Batteriemodule bei den verschiedenen SOC Zuständen belastet werden sollen. Die angewandte Ausführung des Lastprofils, mit einem gewählten maximalen Strom von 90 A (I_2) , orientierte sich an der Norm ISO12405-4 [Int18] und ist im Programmablauf in Abbildung 2.10 (links) beschrieben. Im Vergleich zur ISO-Norm wurden die Pausen verkürzt, um den Test an einem Arbeitstag ausführen zu können. Dies dient der Berücksichtigung ökonomischer Aspekte hinsichtlich einer späteren Anwendbarkeit. Die Messwerte wurden mit der Software BE-Power Service-Tool (Abtastrate 1 Hz) und der auf dem BE-Power eigenen BMS Albatros verbauten SD-Karte (Abtastrate 10 Hz) aufgezeichnet. Zudem wurden die HPPC-Pulse mit einem Logic Analyzer aufgezeichnet (Abtastrate 250 Hz). Abbildung 2.10 (rechts) zeigt beispielhaft die Aufzeichnung von Batteriemodul 3 aus Fahrzeug 1. Die HPPC-Pulse die als Grundlage für die Berechnung dienen, sind in der rechten Hälfte der Grafik zu sehen (Bereich des sich schnell ändernden Stroms; als schwarze Kurve erkennbar). Die Berechnungen wurden bei einem SOC von 70 % durchgeführt. Die auf der SD-Karte aufgezeichneten Messdaten wurden für die Berechnung der Innenwiderstandswerte verwendet. In Tabelle 2.1 sind die berechneten Innenwiderstände $(R_{i2s,dch})$ der Einzelzellen der Batteriemodule 1, 3 und 8 aufgeführt. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung 1. Dabei ist U_0 die Spannung des Akkumulators zum Zeitpunkt direkt vor der Stromänderung. U_2 ist die Spannung 2 s nach der Stromänderung. Der Strom I wurde mit 90 A angenommen. Die Werte wurden vom BMS

gemessen und auf der SD-Karte mit 10 Hz gespeichert. Auch bei diesen Messreihen korrelieren die Resultate wieder mit denen aus den Messreihen Kapazitätsmessung und EIS.

$$R_{i2s,dch} = \frac{U_0 - U_2}{I_2} \tag{1}$$

Tabelle 2.1: Innenwiderstand $[m\Omega]$ der Einzelzellen aus den Batteriemodulen 1, 3, 8 2 s nach der Stromänderung.

	Fahrzeug 1				Fahrzeug 2											
	00	01	02	03	04	05	06	07	00	01	02	03	04	05	06	07
Modul 1	1,611	1,333	$1,\!467$	1,422	1,311	$1,\!344$	$1,\!278$	1,700	1,256	1,222	1,111	$1,\!156$	$1,\!122$	$1,\!156$	$1,\!178$	$1,\!278$
Modul 3	1,489	$1,\!344$	$1,\!322$	1,367	1,533	$1,\!300$	1,533	$1,\!478$	1,144	$1,\!078$	$1,\!044$	$1,\!044$	1,033	$1,\!089$	$1,\!133$	$1,\!222$
Modul 8	1,500	1,333	$1,\!367$	$1,\!367$	$1,\!356$	$1,\!378$	$1,\!444$	$1,\!522$	1,278	$1,\!178$	$1,\!089$	$1,\!144$	$1,\!078$	$1,\!222$	$1,\!122$	$1,\!322$

Alterungsversuche Um abschätzen zu können wie sich eine weitere Alterung auf die Batteriemodule und Batterieeinzelzellen auswirkt, wurden Batteriemodule und damit die in den Modulen enthaltenen Einzelzellen einer künstlichen Alterung unterzogen. Ziel war es den SOH der Batteriemodule respektive der Batterieeinzelzellen zu verringern, um Tests mit SOH-Werten < 50 % durchführen zu können und Rückschlüsse auf die weitere Einsatzfähigkeit zu ziehen. Es soll ermittelt werden, ob die aus Fahrzeugen stammenden Traktionsbatterien mit solch verringerten SOH-Werten noch eine Leistungsfähigkeit besitzen, die einen Einsatz in einer Second-Life Anwendung unter ökonomischen und zeitlichen Aspekten sinnvoll erscheinen lassen, oder ob die Traktionsbatterien mit den genannten Laufleistungen dem Recycling zugeführt werden sollen. Hierzu wurde ein Batteriemodul für einige Zeit bei 55 °C im Wärmeschrank einer beschleunigten Alterung in Annäherung an die Arrhenius-Gleichung unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Zudem wurden Batterieeinzelzellen einer Performancedegradation durch Tiefentladung unterzogen. Hierzu wurden Batterieeinzelzellen für einige Zeit im Zustand einer kritische Tiefentladung belassen. Die Testergebnisse der Tiefentladung werden nicht weiter ausgeführt und betrachtet, da diese keine logischen Schlüsse zulassen.

Korrelation zwischen den unterschiedlichen Messverfahren und Interpretation hinsichtlich der Anwendbarkeit bei der Auswahl eines effizienten und ökonomischen Prüfverfahrens In Abbildung 2.11 ist der Zusammenhang zwischen den Ergebnissen die mit den unterschiedlichen Messverfahren ermittelt wurden dargestellt. Der Pearson-Korrelationskoeffizient zwischen der Kapazität und dem Ohmschen Widerstand, der mittels EIS ermittelt wurde, beträgt -0,8 (Vgl. Abbildung 2.11 links). Die mittlere absolute Differenz der 48 Batteriezellen (Module 1, 3, 8 à acht Zellen aus zwei Fahrzeugen) beträgt 0,66 Ah. Der Pearson-Korrelationskoeffizient zwischen

0		~		
	Akkumulator	Kapazität [Ah]	EIS $[m\Omega]$	HPPC $[m\Omega]$
	00	35,0	1,329	1,84
	01	35,0	1,314	1,70
	02	34,8	1,384	1,72
Engebnisse von den Lagenung bei	03	34,9	1,366	$1,\!66$
Ergebnisse vor der Lagerung bei	04	37,3	1,157	1,42
55 °C	05	34,9	1,376	1,70
	06	35,8	1,261	1,62
	07	35,9	1,190	1,70
	00	20,9	$1,\!677$	2,86
	01	$21,\!6$	$1,\!687$	2,78
	02	20,9	1,722	2,86
Freebnisse nach der Lagerung	03	21,2	1,714	2,82
boi 55 °C	04	25,9	1,423	2,26
ber 55 °C	05	21,2	1,716	2,84
	06	22,0	1,625	$2,\!60$
	07	21,8	1,572	$2,\!68$

Tabelle 2.2: Ergebnisse der Alterungsversuche des Batteriemoduls 1 bzw. der zugehörigen Batterieeinzelzellen aus Fahrzeug 1.

Innenwiderstand, der mittels HPPC-Test bestimmt wurde, beträgt -0,83 (Vgl. Abbildung 2.11 rechts). Die mittlere absolute Differenz der 48 Batteriezellen beträgt 0,69 Ah.



Abbildung 2.11: Korrelation zwischen den Ergebnissen der unterschiedlichen Messverfahren. Links: Korrelation zwischen EIS-Werten und Kapazität. Rechts: Korrelation zwischen HPPC-Werten und Kapazität.

In Abbildung 2.12 ist der Zusammenhang zwischen den Ergebnissen die mit den unterschiedlichen Messverfahren ermittelt wurden unter Einbezug der Messergebnisse nach der künstlichen Alterung dargestellt. Der Pearson-Korrelationskoeffizient zwischen zwischen der gemessenen Kapazität und dem Innenwiderstand beträgt -0,99. Die mittlere absolute Differenz der acht Batteriezellen (Modul 5 à acht Zellen aus Fahrzeug 1) beträgt 1,79 Ah für die mit der EIS erzielten ohmschen Widerstandswerte und 0,73 Ah für die HPPC-Werte.

Die Ergebnisse zeigen eine starke Korrelation zwischen den Messwerten und dem SOH. Die aus den beiden BEV stammenden und getesteten Batterieeinzelzellen hatten einen SOH von 60-80 %. Mit einer durchschnittlichen Abweichung zwischen gemessener und berechneter Kapazität von weniger als 0,7 Ah bzw. 2 % bei beiden Testmethoden scheint eine Kategorisierung bezüglich SOH möglich. Zu Beginn der Durchführung der Tests wurde bereits von einer Korrelation ausgegangen. Die Er-



Abbildung 2.12: Korrelation zwischen den Ergebnissen der unterschiedlichen Messverfahren nach der Alterung. Links: Korrelation zwischen EIS-Werten und Kapazität. Rechts: Korrelation zwischen HPPC-Werten und Kapazität.

wartung wurde übertroffen, da eine größere Abweichung vermutet wurde. Mit den Ergebnissen könnten zum Beispiel folgende Bewertungskriterien bestimmt werden. Angenommen, der SOH zur Weiterverwendung der Batterieeinzelzellen wird von einem Batteriehersteller auf 70 % festgelegt. Dann lassen die Ergebnisse vermuten, dass alle Zellen mit einem EIS-Wert kleiner 1,15 m Ω wiederverwendet werden können. Bei dem HPPC-Wert wäre diese Grenze bei 1,3 m Ω . Ziel der Alterung der Batterieeinzelzellen bei 55 °C war es, den SOH zu verringern, um Tests an Batteriemodulen und Batterieeinzelzellen mit SOH-Werten kleiner 50 % durchführen zu können. Die Ergebnisse des Alterungsversuchs zeigen, dass mit jedem der drei Testmethoden die Alterung detektiert werden kann. Die Daten zeigen, dass im größerem SOH Bereich (ca. 40-70 % SOH) der Batterieeinzelzellen eine starke Korrelation besteht. Bei den durchgeführten Analysen schnitt der HPPC mit einem Pearson-Koeffizient von -0,99 besonders gut ab. Das weist darauf hin, dass auch ein Berechnungsmodell für Akkumulatoren mit einem SOH zwischen 40 % und 100 % möglich ist. Das Forschungsvorhaben hat erste Erkenntnisse in diesem Bereich geliefert.

Die Beurteilungsergebnisse wurden in einer Bewertungsmatrix in Tabelle 2.3 zusammengefügt. Hierbei wurden verschiedene Gewichtungsfaktoren hinsichtlich ihrer Relevanz während der Versuchsreihen bewertet. Die Bewertung erfolgte nach dem klassischen Schulnotenprinzip, in welchem der Bewertungsfaktor n Werte zwischen eins (sehr gut) und sechs (sehr schlecht) annehmen kann. Nach dieser Bewertung belegt der EIS-Test Rang 1. Die Batterieeinzelzellen wurden als Resultat nach den Ergebnissen des EIS-Test selektiert.

		Testmethode					
	Gewichtungs-]	EIS	HPPC		Kapazität	
	faktor						
Parameter	g	n	n*g	n	n^*g	n	n^*g
geringer Zeitaufwand	35	1	35	5	175	3	105
geringer Energieaufwand	5	1	5	5	25	4	20
kostengünstiges Testequipment	5	2	10	4	20	3	15
präzise Ergebnisse SOH	35	3	105	3	105	1	35
präzise Aussage Leistungsfähigkeit	10	4	40	1	10	5	50
präzise Aussage Sicherheit	15	4	60	4	60	4	60
Summe	105	255		395		285	
Rang			1		3		2

Tabelle 2.3: Bewertungsmatrix zur Auswahl einer Testmethode.

2.4 Homogenisierung der Datenstruktur

Zur Homogenisierung der Datenstruktur wurde eine Datenbank aufgebaut, in der die Daten verschiedener Modelle von Elektrofahrzeugen gesammelt und selektiv für die vorgesehene Analyse gespeichert wurden. Die Datenbank dient in erster Linie dazu, die gesammelten Daten der verschiedenen Fahrzeuge in einer einheitlichen Struktur zu bündeln und bietet darüber hinaus die Möglichkeit, weitere Betriebsdaten bei Bedarf zu ergänzen.

Die Datenbeschaffung für die geplante Datenbank über gebrauchte Batterien, die ihr erstes Leben in einem Fahrzeug verbracht haben (vom Beginn bis zum Ende der Lebensdauer), war eine große Herausforderung und war weder bei den Fahrzeugherstellern noch bei den Eigentümern oder Werkstätten möglich. Derzeit ist der Austausch solcher Daten zwischen Herstellern, Vertreibern und Endverbrauchern in Deutschland nicht gesetzlich geregelt, und die Transparenz und Verfügbarkeit umfassender Datensätze ist eine große Herausforderung für die wissenschaftliche Forschung. Aufgrund der mangelnden Datenverfügbarkeit für dieses Projekt stellten die Projektpartner ihre eigenen Fahrzeuge zur Verfügung, um die notwendigen Daten auszulesen. Dabei gibt es einige Herausforderungen die in Guenther et al. (2021)[GSP⁺21] erläutert sind. Innerhalb des Projektes wurde unter anderen ein Elektro Smart mit einem Daten-Logger von einem externen Dienstleister ausgestattet. Dabei kam es zu einem Fehler, wodurch die Funktion des Ladezyklenzählers der Hochvoltbatterie aktiviert wurde. Der Zähler lief in kürzester Zeit auf null und die Schütze konnten nicht mehr zugeschaltet werden. Die Hochvoltbatterie musste ausgetauscht werden und Aufzeichnungen der Batteriedaten des Elektro-Smarts waren nicht mehr möglich. Darüber hinaus wurden für das Projekt zwei gebrauchte Peugeot-Fahrzeuge angeschafft, um deren Batteriepacks zu zerlegen, die erforderlichen Tests durchzuführen und auf der Grundlage der Testergebnisse geeignete Batteriezellen für die Sekundärnutzung auszuwählen.

Die Daten der Elektrofahrzeuge wurden in einer einfachen Datenstruktur in Form einer Excel-Tabelle in einer Datenbank gespeichert. Der Grund für die Wahl der Datenbank mit einer einfachen Datenstruktur ist, dass sie eine Schnittstelle für die Zusammenführung und Harmonisierung der Daten bietet. Die Daten wurden von drei verschiedenen Fahrzeugtypen in drei verschiedenen Ansätzen, in unterschiedlichen Formaten und mit individuellen Erhebungsverfahren gesammelt. So wurden die Daten eines Audi e-tron 2019 Sportback während des regulären Servicebesuchs in einer Werkstatt ausgelesen, die eines Teslas während des regulären Betriebs im Fahrzeug und die Daten der zwei gebrauchten Peugeot iOn Fahrzeuge wurden während eines Lade- und Entladetestverfahrens nach dem Ausbau der Batteriepacks aus den Fahrzeugen aufgezeichnet. Aufgrund der Verschiedenheit und des ungleichen Umfangs der gesammelten Daten der einzelnen Fahrzeuge war es eine große Herausforderung, diese in eine einheitliche Datenstruktur zu integrieren, um diese miteinander vergleichen und auswerten zu können. Beim Auslesen und Aufzeichnen der Daten wurden die wichtigsten für die Alterungsanalyse hilfreichen In-Cycle-Messungen wie Ladeund Entladeströme, Zellspannung, Temperaturschwankungen, SOC, DOD (Depth of Discharge), Impedanz, verbleibende Reichweite und Betriebszeit aufgezeichnet und in der Datenbank gespeichert.

2.5 Sicherheitstechnische Analysen

Nachfolgend werden zu betrachtende Schadensszenarien und die Ergebnisse sicherheitstechnischer Untersuchung des Batteriesystems vorgestellt.

2.5.1 Bestimmung und Bewertung von Schadensszenarien

In Anlehnung an den Leitfaden Vorbeugender und Abwehrender Brandschutz bei Lithium-Ionen Großspeichersystemen des Bundesverband Energiespeichersysteme e.V. [Bun21] werden für die Gefahrenabschätzung des prototypischen Heimspeichers vier verschiedene Schadensszenarien angenommen und jeweilige Schutzziele festgelegt. Des Weiteren erfolgt eine Bewertung der Gefahren anhand einer auf die Schadenzszenarien abgestimmten Gefahrenmatrix, wie sie in größerem Maße von der Feuerwehr zur Einsatzplanung genutzt wird [LS76].

Bei den ersten beiden Szenarien wird ein Brand innerhalb des Lithium-Ionen Heimspeichersystems (Brand und / oder thermisches Durchgehen auf Zellebene) bzw. der Sekundärelektronik (Leistungselektronik, Klimagerät oder ähnliches) angenommen. Die potentiellen Gefahren, die sich daraus ergeben, sind in der Gefahrenmatrix in Abbildung 2.13 dargestellt. Aufgrund dessen ergeben sich verschiedene Schutzziele. Ein Schutzziel des ersten Szenarios umfasst die Unterbindung der Ausbreitung



Abbildung 2.13: Gefahrenmatrix (links) für Szenario 1 (oben rechts) und Szenario 2 (unten rechts).

des thermischen Durchgehens der einen Zelle auf benachbarte Zellen im Modul. Hierdurch wird ein Thermal Runaway des gesamten Systems und somit ggf. eine Brandentwicklung verhindert [Bun21]. Aus diesem Grund muss das Batteriesystem die Anforderungen nach IEC 62619 (Ausbreitungsprüfung (Batteriesystem)) [Deu20] erfüllen, sodass ein Gehäusebruch oder die Entstehung eines äußeren Brandes aus dem Batteriesystem nicht auftreten kann. Zur Erfüllung dieses Schutzzieles können konstruktive Maßnahmen, wie bspw. Löschsysteme, oder spezielle Brandschutz-Einhausungen eingesetzt werden [Bun21]. Ein weiteres Schutzziel ist die Unterbindung der Wärmeentwicklung innerhalb einer Zelle bei einem ersten Fehler. Dies kann durch entsprechende Messungen (Strom, Spannung, Temperatur) umgesetzt werden. Das Batteriesystem soll hierfür den Anforderungen nach ISO 6469-1 sowie UN-R 100 entsprechen. Zur Erfüllung muss eine hinreichende elektrische Isolierung zur Vermeidung von Kurzschlüssen sowie eine Ventilation zur Abfuhr gefährlicher Gase (bspw. H₂) sichergestellt werden [Int09, Wir]. Schutzziel des zweiten Szenarios ist es, die Auswirkungen von Entstehungsbränden in der Nähe der Sekundärelektronik zu reduzieren und damit sicherzustellen, dass eine Brandausbreitung auf den Aufstellungsort des Heimspeichers verhindert wird.

Bei den letzten beiden Szenarien wird davon ausgegangen, dass der Heimspeicher eine Brandeinwirkung erfährt, welche innerhalb bzw. außerhalb des Aufstellungsortes stattfindet. Dabei ist nicht zu unterscheiden, ob die Lithium-Ionen-Batterie selbst, oder aber die Leistungselektronik zu brennen beginnt [Bun21]. Die potentiel-



Abbildung 2.14: Gefahrenmatrix (links) für Szenario 3 (oben rechts) und Szenario 4 (unten rechts).

len Gefahren, die sich daraus ergeben, sind in der Gefahrenmatrix in Abbildung 2.14 dargestellt. Aufgrund dessen ergeben sich wiederum verschiedene Schutzziele. Das Schutzziel für das dritte Szenario besteht darin, die Auswirkungen von Entstehungsbränden in der Nähe der Batteriesystems so weit zu reduzieren, dass die Brandausbreitung auf die Zellen verhindert wird. Im Fall des vierten Szenarios ist das Schutzziel die Verhinderung der Brandausbreitung auf den Batteriespeicher. Dies kann durch eine bauliche Trennung mit ausreichendem Feuerwiderstand, durch eine räumliche Trennung oder geeignete Löschanlagen erreicht werden.

2.5.2 Sicherheitstechnische Untersuchung des Batteriesystems

Mit dem Ziel, die beim thermischen Durchgehen von Lithium-Ionen-Zellen emittierten Ventinggase hinsichtlich ihrer Toxizität zu untersuchen, um daraus das Gefährdungspotenzial für Anwohner und Einsatzkräfte abzuschätzen, wurde eine Versuchsapparatur konzipiert, die im Folgenden vorgestellt wird.

Versuchsaufbau In Anlehnung an die Arbeiten von Golubkov et al. [GFW⁺14] wurde ein Versuchsstand entwickelt, dessen Kernelement ein Druckbehälter aus Kohlenstoffstahl (bis 40 bar Druck, 1,6 t Gewicht, 170 L Innenvolumen, Abbildung 2.15) darstellt, in dem Lithium-Ionen-Zellen aus Traktionsbatterien entweder durch elektrische (Überladung) oder thermische (Erwärmung) Beanspruchung zum thermischen Durchgehen gebracht werden können. Die dabei emittierten Gase sollen

zunächst gesammelt und das jeweils entstandene Gasvolumen anhand des mit Hilfe eines Drucksensors gemessenen Überdrucks bestimmt werden. Darüber hinaus ist der Druckbehälter mit insgesamt fünf druckfesten Bolzen- bzw. Kabeldurchführungen ausgestattet, um das Einbringen von Starkstrom zum Überladen (zwei Bolzendurchführungen mit M10 Gewinde) sowie von Mess- und Heiztechnik (vier Thermoelemente zur Temperaturmessung bzw. zwei Heizelemente, drei Durchführungen à fünf Bolzen mit M3 Gewinde) zu gewährleisten. Der Druckbehälter verfügt über zwei Faltenbalgschieber, die sowohl das kontrollierte Abführen des gesammelten Ventinggases in nachgeschaltete Auffangvorrichtungen als auch das Spülen mit synthetischer Luft ermöglichen. Aufgrund der starken Temperaturentwicklung beim thermischen Durchgehen ist der Druckbehälter zusätzlich mit einem Innenrohr aus Edelstahl als Hitzeschutz ausgestattet. Im Inneren des Behälters dient ein Auflageblech aus Edelstahl, das um eine Schienenkonstruktion zum Fixieren der Lithium-Ionen-Zellen sowie zur Befestigung der Heizelemente erweitert wurde, als Versuchsort.

Verwendete Chemikalien Natriumhydrogencarbonat (Roth, $\geq 99,5$ %, p.a.), Natriumcarbonat (Merck, wasserfrei, p.a.) sowie die Lösungsmittel Dichlormethan (VWR, HPLC-grade) und Aceton (technisch) sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Für wässrige Lösungen wurde ausschließlich Reinstwasser (RW) mit einer Leitfähigkeit von 0,055 µS/cm (R = 18,2 MΩcm) verwendet.

Verwendete Lithium-Ionen-Zellen Es wurden ausschließlich prismatische Lithium-Ionen-Zellen aus Traktionsbatterien von Elektrofahrzeugen verwendet, die auch im prototypischen Heimspeicher verbaut wurden. Die folgende Tabelle 2.4 gibt einen Überblick über die relevanten Daten der verwendeten Zellen.



Abbildung 2.15: Druckbehälter. Links: Schematische dreidimensionale Zeichnung des Druckbehälters aus Kohlenstoffstahl. Rechts: Druckbehälter bei Anlieferung.

Esharen et all an et all an	7.111	7.11.1	Example [W/h]	IZ	C
Tabelle 2.4: U	Jbersicht über	die Kenndate	n der eingeset	zten Lithium-	Ionen-Zellen.

Fahrzeughersteller	Zellhersteller	Zellchemie	Energie [Wh]	Kapazität [Ah]	Spannung [V]
Peugeot iOn	Yuasa	LMO	125,7	33,5	3,75
-					

Verwendete Geräte Für die Analysen wurden verschiedene Gerätschaften verwendet. Diese werden im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert.

Ionenchromatographie Ionenchromatographische (IC) Analysen wässriger Proben wurden an einem Dionex ICS-2000 System mit Leitfähigkeitsdetektor (DS6, $35 \,^{\circ}$ C) von Thermo Fisher Scientific durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem Injektionsvolumen von 25 µL bei einer Säulentemperatur von 30 °C mit einer IONPac AS23 Anionentrennsäule, einem AERS 500 Suppressor (SRS, 25 mA, 4 mm) und einem wässrigen Natriumhydrogencarbonat/ Natriumcarbonat-Puffer (0,8 mmol/L NaHCO₃, 4,5 mmol/L Na₂CO₃) als Eluent (1 mL/min). Alle benötigten Lösungen wurden in RW (ASTM Typ 1) angesetzt, für dessen Herstellung das Berrytec Reinstwassersystem Mini UP Plus verwendet wurde.

Gaschromatographie-Massenspektrometrie Die GC-MS Messungen wurden an der GC-2010 Plus mit Quadrupol-Massenspektrometer (Elektronenionisation, kurz: EI) von Shimadzu durchgeführt. Die Flüssiginjektionen erfolgten bei einer Injektionstemperatur von 300 °C, einem Injektionsvolumen von 1 µL und einem Split von 1:10 (Helium als Trägergas) bei einem Gesamtfluss von 19,5 mL/min und einem Säulenfluss von 1,23 mL/min. Das verwendete Temperaturprogramm startete bei 40 °C, die für fünf Minuten konstant gehalten wurden, und endete mit einer Heizrate von 30 °C/min bei 300 °C, die für eine Minute gehalten wurden. Die massenspektrometrische Qualifizierung erfolgte mit einer Ionenquellentemperatur von 200 °C, einer Interfacetemperatur von 310 °C und einer Event Time von 0,20 s in einem Bereich von m/z = 20,00 bis 400,00. Statische Headspace-GC-MS (SHS-GC-MS) Messungen wurden bei einer Injektionstemperatur von 270 °C; einem Injektionsvolumen von 500 µL und einem Split von 1:100 (Helium als Trägergas) durchgeführt. Die Äquilibrierung erfolgte bei 80 °C für 20 min. Der Gesamtfluss betrug hierbei 130.2 mL/min (Ventinggas-Pufferlösung) bzw. 18.6 mL/min (wässrige Suspension des Rückstands) und der Säulenfluss jeweils 1,24 mL/min. Die in Anhang A Tabelle A.1 aufgeführten Temperaturprogramme wurden für die semiquantitative Analyse nach der 100 %-Methode verwendet. Die massenspektrometrische Qualifizierung erfolgte mit einer Ionenquellentemperatur von 250 °C, einer Interfacetemperatur von 300 °C und einer Event Time von 0,30 s in einem Bereich von m/z = 40,00 bis 300,00.

Mehrgasmessgerät Für Rauchgasanalysen wurde das Mehrgasmessgerät / Abgasanalysator MGAprime der Firma MRU eingesetzt. Damit waren bis zu sieben NDIR-Gasmessungen (CO / CO₂ / C₃H₄ / CH₄ / NO / NO₂ / N₂O) sowie eine O₂-Messung über einen paramagnetischen Sensor möglich.

Druck-, Temperatur-, Spannungs- und Strommessung Zur Druckmessung wurde ein Messumwandler der Firma Setra Model 225 verwendet (Excit: 24 VDC, Output: 4 – 20 mA) verwendet, der in einen Stutzen auf der Oberseite des Druckbehälters eingeschraubt wurde. Die Messdaten wurden mit dem Onset® 4-channel analog Loggers der Firma HOBO aufgezeichnet und verarbeitet. Die Messung der Temperaturen im Inneren des Druckbehälters erfolgte mit vier Thermoelementen vom Typ K, die über druckfeste Kabeldurchführungen mit einem dataTaker Data Logger DT85 verbunden waren. Die Messung von Spannungen und Stromflüssen wurden mit einem PeakTech® 3430 USB Digitalmultimeter durchgeführt.

Überladung / Stromversorgung Zum Überladen der Lithium-Ionen-Zellen wurde ein Labornetzgerät EA-PSI 9080-120 2U der Firma EA Elektro-Automatik (0 – 80 V, 0 – 120 A, 0 – 3000 W) verwendet. Die Verbindung des Gerätes mit den druckfesten Bolzendurchführungen am Druckbehälter erfolgte mittels 32 mm² Kupferleitungen und Ringkabelschuhen der Marke RS Pro. Im Inneren des Druckbehälters wurden die druckfesten Bolzendurchführungen ebenfalls über Ringkabelschuhe mit Kupferleitungen ($\emptyset = 32 \text{ mm}^2$) versehen und mithilfe von vollständig isolierten Ladezangen (max. 600 A/30 V/DC) mit Messingkontakten der Firma TRU COM-PONENTS mit den Zellen verbunden.

Versuchsdurchführung - Thermisches Durchgehen durch Überladung Der als Gasauslass dienende Faltenbalgschieber auf der Unterseite des Druckbehälters wurde über einen PTFE-Schlauch (Druchmesser 6 mm) mit zwei in Reihe geschalteten PTFE-Gaswaschflaschen mit jeweils 500 mL wässriger Carbonatpuffer-Lösung (20 mM NaHCO₃ / Na₂CO₃) verbunden. Die Starkstromkabel wurden an den Polen der Lithium-Ionen-Zelle im Inneren des Druckbehälters befestigt. Zwei Thermoelemente wurden mit temperaturbeständigem Aluminiumklebeband auf die Vorderund Rückseite des Zellgehäuses angebracht. Die Zellen wurden anschließend auf das Auflageblech gesetzt und mit der Schienenkonstruktion fixiert. Das Auflageblech wurde dann vollständig in den Druckbehälter geschoben. Die Tür des Druckbehälters wurde mit 20 Schrauben und einem Anzugsdrehmoment von 935 Nm verschlossen. Zur Überprüfung der Druckfestigkeit wurde der Druckbehälter mit ca. 3 bar Luft befüllt und bei geschlossenen Gasventilen für ca. 30 min belassen. Danach wur-

de der Druck am Datenlogger des Sensors auf Konstanz überprüft. Anschließend wurden die Starkstromkabel außerhalb des Druckbehälters mit dem Labornetzgerät verbunden und ein Strom von 122,41 A bei variabler Spannung angelegt. Nach insgesamt ca. 30 min Versuchsdauer traten Knallgeräusche im Inneren des Behälters auf, gefolgt von einem teils enormen Druckanstieg von bis zu 2 bar sowie einem Temperatursprung auf etwa 500 °C. Nach einigen Sekunden pendelte sich der Überdruck auf ca. 800 – 900 mbar ein und die Temperatur fiel kontinuierlich ab. Nach Einstellung einer konstanten Temperatur (ca. 30 - 40 °C) wurde das Auslassventil geöffnet und das entstandene Gas in die nachgeschalteten Gaswaschflaschen geleitet. Aufgrund des hohen Widerstandes, den die in den Waschflaschen integrierten Fritten verursachten, waren nur sehr geringe Gasflüsse möglich, sodass das Entleeren des Druckbehälters mehrere Stunden bis Tage in Anspruch nahm. Sobald im Behälterinneren Atmosphärendruck erreicht war, wurde das Auslassventil geschlossen und vor dem Hintergrund einer Spülung über das Einlassventil mit Hilfe eines Druckluftkompressors Luft in das Behälterinnere gepumpt, welche anschließend ebenfalls über das Auslassventil durch die Gaswaschflaschen geleitet wurde. Dieser Spülvorgang, bei dem der Druckbehälter mit 2-4 bar Druckluft gefüllt wurde, wurde mindestens dreimal durchgeführt. Die wässrigen Lösungen wurden mittels IC sowie HS-GC-MS analysiert. In einem Versuchsdurchlauf wurde eine dritte Waschflasche (250 mL) angeschlossen, die mit Dichlormethan befüllte war, um die Analyse von organischen Verbindungen mittels GC-MS zu ermöglichen. In einem weiteren Versuchsdurchlauf wurde das bei dem thermischen Durchgehen freigesetzte Ventinggas ohne Waschflaschen direkt in die Sonde eines Mehrgasmessgerätes (MGAprime, NDIR) geleitet, um die Bestimmung einfacher Brandqase zu ermöglichen.

Darüber hinaus wurden die festen Rückstände analysiert, die einerseits als fein verteiltes schwarzes Pulver und andererseits als kleine Stücke von Kupfer- bzw. Aluminiumfolie im Inneren des Druckbehälters vorlagen. Es wurden 5 g des festen Rückstandes für 10 Stunden mit 200 mL RW extrahiert und mittels IC analysiert. Des Weiteren wurden 2,5 g des festen Rückstandes mit 100 mL RW suspendiert, nach einer Minute abfiltriert und ebenfalls mittels IC analysiert. Wässrige Suspensionen des Rückstandes wurden weiterhin mittels HS-GC-MS und NMR-Spektroskopie untersucht.

Ergebnisse der Versuche zum thermischen Durchgehen durch Überladung Die Druckverläufe während des Thermal Runaway der untersuchten LMO-Zellen können dem Anhang A Abbildung A.1 entnommen werden. In dem Moment des thermischen Durchgehens trifft eine Druckwelle den Sensor, wodurch ein kurzfristiger Anstieg auf 1,4 bis 1,7 bar zu beobachten ist. Dieser hohe Druck nimmt innerhalb von Sekun-

den wieder ab, da sich das von der Zelle emittierte Ventinggas im Behälterinneren verteilt. Weitere aufgenommene Druckspitzen ergeben sich durch das Spülen der Apparatur mit Druckluft, welches nicht für die Berechnung des Gasvolumens relevant ist. Stattdessen diente dies der vollständigen Überführung des Ventinggases in nachgeschaltete Auffangvorrichtungen. Die Bestimmung der HF-Konzentration wurde zunächst anhand zwei unterschiedlicher Methoden durchgeführt. Zunächst wurde versucht, sämtliche Fluorverbindungen in zwei Kühlfallen zu sammeln, um sie anschließend durch Auftauen in eine Pufferlösung zu überführen und ionenchromatographisch zu analysieren. Erste Versuche nach dieser Variante zeigten jedoch, dass auf diese Weise keine reproduzierbaren HF-Konzentrationen bestimmt werden konnten. Offenbar passierten auch Fluorverbindungen die Auffangvorrichtung, obgleich dessen Temperatur unterhalb des Siedepunktes von Fluorwasserstoff bzw. des Schmelzpunktes von Phosphorylfluorid lag. Daher wurde weiterführend die Variante gewählt, in der sämtliches Ventinggas sowie Spülgas durch zwei mit Pufferlösung befüllte Gaswaschflaschen geleitet wurde. Dies hatte den Vorteil, dass Verluste durch die Kühlfallen ausgeschlossen werden konnten.

Auch ein Versuch, durch Erwärmen des Druckbehälters auf ca. 50 °C sowie der Transferleitung zum Ablassen des Gases in die Waschflaschen auf ca. 70 °C eine vollständige Überführung des gasförmigen Fluorwasserstoffs in die Pufferlösung zu erzielen, ergab keine signifikant höheren Fluorwasserstoffgehalte. Aus diesem Grund wurden die schwarzen Rückstände (Vgl. Abbildung 2.16), die nach dem TR in großen Mengen im Druckbehälter zurückblieben, näher analysiert. Zunächst wurden 5 g des Rückstandes für 10 Stunden mit 200 mL RW extrahiert und anschließend mittels IC untersucht. Dabei wurde eine Fluoridkonzentration des Extraktes von 445,38 ± 41,82 mg/L ermittelt, was umgerechnet auf 5 g Ruß eine Masse von $89,08 \pm 8,36$ mg Fluorid ergibt. Dies entspricht einem Anteil wasserlöslicher Fluoride von $1,78 \pm 0,36$ %.

Zur weiteren Untersuchung der Rückstände auf (fluor-)organische Verbindungen wurde eine wässrige Suspension mittels statischer SHS-GC-MS analysiert. Das dabei erhaltene Chromatogramm für die Rückstände der LMO-Zellen ist in Abbildung 2.17 dargestellt und weist keinerlei fluororganische Verbindungen auf. Stattdessen ist das Lösungsmittel des Elektrolyten Ethylmethylcarbonat (3,6 min) in größeren Mengen nachweisbar. Darüber hinaus sind typische Brandzersetzungsprodukte wie Toluol (5,2 min), Styrol (7,6 min), 2-Ethyl-Hexan-1-ol (8,9 min) und Naphthalin (10,0 min) zu beobachten. Bei größeren Retentionszeiten konnten des Weiteren noch langkettige Alkene (1-Tridecen 11,2 min, 1-Pentadecen 12,0 min und 1-Heptadecen 13,0 min und 14,2 min) zugeordnet werden.



Abbildung 2.16: Schwarze Rückstände nach thermischem Durchgehen von Lithium-Ionen-Zellen.

Außerdem wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem sämtliches Ventinggas wie bei den vorherigen Versuchen zunächst zwei Waschflaschen mit wässriger Pufferlösung durchlief, dann aber in eine zusätzliche dritte Waschflasche geleitet wurde, die mit dem organischen Lösungsmittel Dichlormethan befüllt war. Dies hatte das Ziel, wasserunlösliche organische Verbindungen bestimmen zu können. Das dabei via Flüssiginjektion erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Neben den Verbindungen Ethylmethylcarbonat (4,10 min) und Toluol (5,67 min), welche bereits in der wässrigen Suspension der Zell-Rückstände enthalten waren, finden sich hier



Abbildung 2.17: SHS-GC-MS Analyse einer wässrigen Suspension der Rückstände von LMO-Zellen.



Abbildung 2.18: GC-MS Analyse (Flüssiginjektion) des Ventinggases eingeleitet in Dichlormethan (Versuchsnummer 19).

Dimethylcarbonat (2,78 min) und Benzol (3,31 min). Des Weiteren verursachen vor allem azyklische Kohlenwasserstoffe intensitätsstarke Peaks im Chromatogramm. Diese Verbindungen können grundlegend auf typische Brandzersetzungsprodukte zurückgeführt werden [VDS17]. Das Fehlen von fluorhaltigen Verbindungen lässt den Schluss zu, dass der emittierte Fluorwasserstoff bei dieser Versuchsdurchführung in überwiegenden Teilen als Fluorid- oder Fluorphosphatsalze im Rückstand verbleibt und nicht zu fluororganischen Verbindungen weiter reagiert.

Wie bereits erwähnt, erfolgte eine Versuchsdurchführung, indem an den Auslass des Druckbehälters die Sonde eines Mehrgasmessgeräts (MGAprime) positioniert wurde, das während des Ablassens des Ventinggases aus dem Druckbehälter sowie beim anschließenden Spülen mit Druckluft kontinuierlich einfache Brandgase analysierte. Hier zeigte sich, dass die jeweiligen Anteile der untersuchten Verbindungen während eines Spülvorganges nicht konstant waren, sondern in Abhängigkeit des zeitlichen Abstands zum thermischen Durchgehen stark variierten. Um einen Überblick über die prozentuale Zusammensetzung des abgelassenen Venting- bzw.



Abbildung 2.19: Gemittelte Konzentrationsanteile von CH_4 , CO, CO_2 und C_3H_8 bei Ablassen des Ventinggases aus dem Druckbehälter sowie bei anschließendem Spülvorgang mit Druckluft (Versuchsnummer 17).

Spülgases zu erhalten, wurden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten für die jeweiligen Zeiträume gemittelt und in einem Kreisdiagramm aufgetragen (Vgl. Abbildung 2.19).

Bei dem Versuch mit der Versuchsnummer 17 wurden insgesamt 824 mbar Ventinggas (5,65 mol) freigesetzt, und der Druckbehälter wurde anschließend vier Mal mit 3,5 bar Druckluft gespült. Hier sind verschiedene Trends zu beobachten. Grundsätzlich ist die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid sehr gering (4 %) und nimmt mit jeden Spülvorgang ab, was vermutlich auf die zugeführte Druckluft und damit auf Sauerstoff zurückzuführen ist, wodurch das noch vorhandene CO zu CO₂ oxidiert wird. So nimmt der Anteil des Kohlenstoffmonoxids mit jedem Spülgang ab, bis es im vierten Durchgang gar nicht mehr nachweisbar ist. Mit Ausnahme der zweiten Spülung nimmt auch die Menge von CO₂ im Spülgas ab, was eine generelle Abnahme von Kohlenstoffoxiden anzeigt. Der Anteil des Propans liegt stets zwischen 0 und 2 % und scheint somit konstant niedrig zu sein. Der Anteil des Methans steigt tendenziell an (Ausnahme Spülung 2), was auf eine Weiterreaktion des Anodenmaterials selbst nach mehreren Stunden hindeutet.

2.6 Zuverlässigkeitstechnisches Modell

Die zuverlässige Zustandsbestimmung und -prognose des Batteriezustandes während der Nutzungsphase ist ein aktuelles Forschungsthema [BGV⁺16, VSN⁺23]. Die individuelle Nutzung der Batterie hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Degradation der Batterie [BD19]. Bei der zuverlässigkeitstechnischen Betrachtung der Batteriedaten wurde deshalb das Ziel verfolgt, eine Möglichkeit zu schaffen auf Basis von Batterienutzungsdaten des First-Lifes eine Abschätzung über die Nutzungsdauer in der Second-Life Anwendung zu geben. Eine Prognose bereits vor dem Ausbau der Batterie könnte zur Zeit- und Kostenreduktion bei der Vorbereitung für ein Second-Life beitragen. Dadurch könnte zusätzlich zu den bereits beschriebenen Vorteilen eines zuverlässigen Second-Lifes (Vgl. Kapitel 1) die Umwelt durch die Reduktion von Prozessenergie weiter entlastet werden. Auf Basis umfassender Literaturrecherchen wurde die Annahme getroffen, dass die Degradation der Batterie über den Kapazitätsverlauf, wie in Abbildung 2.20 dargestellt, schematisch abbildbar ist.

Zur Umsetzung des Vorhabens wurden zunächst unterschiedliche Datensätze gesammelt und zusammengetragen. Dazu gehören die fahrzeugspezifischen Datensätze (Vgl. Kapitel 2.4), ein Datensatz einer weiteren Traktionsanwendung innerhalb einer Lokomotive, ein Nutzungsdatensatz eines Heimspeichers mit PV-Anlage in seiner First-Life Anwendung, sowie freiverfügbare Datensätze. Bei den freiverfügbaren Datensätzen wurde nach Batteriealterungsdatensätzen gesucht, von denen einige in dos Reis et al. (2021) [dSYL21] und Hasib et al. (2021) [HIC+21] dokumentiert und beschrieben sind, sowie nach Nutzungsdaten aus den beiden Anwendungen. Bei den Analysen der Daten wurden zunächst zwei elementare Ziele verfolgt - die Charakterisierung der vorliegenden Nutzungsszenarien und die Zustandsbestimmung. Zur Analyse wurden hauptsächlich Maschinelles Lernen (ML) und statistische Methoden genutzt. ML kann genutzt werden um unbekannte Events auf Basis eines vorab erstellten Modells zu prognostizieren und ist somit für ein datenbasiertes Prognoseverfahren geeignet. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Konzept für die Zuverlässigkeitsbestimmung und -prognose am Ende des First-Lifes für eine charakterisierte Second-Life Nutzung abgeleitet.



Zeit / Anzahl äquivalenter Vollzyklen

Abbildung 2.20: Schematischer Kapazitätsverlauf in Anlehnung an [FRSH, WCL⁺23].

2.6.1 Charakterisierung der Anwendungen

Als First-Life Anwendung wird die Batterie im Fahrzeug betrachtet und im Second-Life als Heimspeicher. Zur Charakterisierung dieser beiden Nutzungen wurden primär der Datensatz aus dem Tesla Fahrzeug und der Nutzungsdatensatz eines Heimspeichers mit PV-Anlage in seiner First-Life Anwendung betrachtet. Der Tesla Datensatz wurde in einem Tesla Model X 100D von 2018 über einen Zeitraum von 598 Tagen aufgezeichnet. Dabei liegen mehr als 100 Aufnahmezeitpunkte vor, zu denen bis zu 289 verschiedene Parameter mit individueller Messfrequenz aufgezeichnet wurden. Diese Daten enthalten Informationen aus dem BMS, über den Antrieb und zusätzliche Verbraucher. Die Kapazität oder der SOH ist nicht in den Daten enthalten, allerdings liegt eine Schätzung der maximal verbleibenden Energiemenge als Parameter vor. Der Heimspeicher Datensatz wurde im privaten Haushalt aufgezeichnet. Dieser Haushalt ist mit einer PV-Anlage ausgestattet. Der integrierte Heimspeicher hat eine maximale Energiemenge von 19,5 kWh. Neben den haushaltsüblichen Verbrauchern verfügt das Haus über eine Wärmepumpe, die Leistungsspitzen erzeugen kann und eine Wallbox. Dieser Datensatz wurde innerhalb der Projektlaufzeit nahezu kontinuierlich über einen Zeitraum von ca. 2,5 Jahren mit einer Messfrequenz von 1,5 s aufgezeichnet. Dabei wurden zehn Signale des gesamten System erfasst. Batteriebezogene Signale sind die Leistung und der Ladezustand. In Abbildung 2.21 sind der Ladezustand über die Zeit für beide Anwendungsfälle an jeweils einem Vergleichsbeispiel, die repräsentativ für die vorliegenden Daten sind, dargestellt. Das Fahrzeug wird in den ca. sechs Stunden zweimal geladen und dreimal entladen, wobei der maximale SOC bei ca. 80 % und der minimale bei ca. 20 %liegt. In der Heimspeicheranwendung wird ein SOC von bis zu 100 % erreicht. In der Regel kann innerhalb von 24 Stunden ein langer Lade- und ein Entladevorgang detektiert werden. Bezüglich der Lade- und Entladetiefe konnte bei der Heimspeichernutzung ein saisonaler Trend detektiert werden. Um die Nutzungsunterschiede zu quantifizieren wurden Merkmale aus den Leistungssignalen beider Datensätze



Abbildung 2.21: Ladezustand in Abhängigkeit der Zeit. Links: Auszug aus einer Aufzeichnung aus dem Tesla Fahrzeug über ca. sechs Stunden. Rechts: Ein Auszug von 24 Stunden aus dem Heimspeicher Datensatz.

extrahiert. Dazu wurden die Lade- und Entladezyklen von einander getrennt und mittels der python Bibliothek *tsfresh* [CBNKL23] auf Basis von 64 verschiedenen Algorithmen 770 verschiedene Merkmale aus den einzelnen Zyklen entnommen. In einer umfangreichen Analyse, die bereits in Guenther et al. (2022) [GFB22] veröffentlicht wurde, wurden 40 Merkmale identifiziert, die die Nutzung maßgeblich charakterisieren (Vgl. Anhang B Tabelle B.1). Dazu wurden ML Methoden des überwachten und unüberwachten Lernens verwendet. Die 40 Merkmalen sollen für die Prognose der Degradation innerhalb der verschiedenen Anwendungen genutzt werden.

2.6.2 Zustandsbestimmung

Die Zustandsbestimmung soll innerhalb des Zuverlässigkeitsmodells genutzt werden, um den aktuellen Zustand der Batterie zum Zeitpunkt des geplanten Ausbaus auf Basis von wenigen Nutzungsdaten zu prognostizieren. Auf Basis umfassender Literaturrecherchen wurde ein Vorgehen entwickelt bei dem Lade- und Entladezyklen für die Analysen getrennt werden. Analysen und Prognosen zur aktuellen Zustandsbestimmung wurden auf Basis des Tesla Datensatzes und dem freiverfügbaren Datensatz der NASA [Nat23] (Datensatz 5 und Datensatz 11) durchgeführt. Diese beiden Datensätze beinhalten Messaufzeichnungen von Alterungstests von Batteriezellen, die mit definierten Profilen und unter spezifischen Umgebungsbedingungen gealtert wurden. Neben den Spannungen, Stromstärken und der Temperatur, ist die Kapazität in den Daten enthalten oder kann daraus berechnet werden, sodass der SOH im Testbetrieb bestimmt und als Zielwert genutzt werden kann. Da die Zyklen in der realen Nutzung deutlich verschieden sind, wie in Abbildung 2.22 am Beispiel des Spannungsverlaufs über die Zeit dargestellt, wird eine Möglichkeit benötigt um Vergleichbarkeit zu schaffen. In Liu et al. (2020) [LZWY20] wurden Zyklenintervalle vergleichen. Daran orientiert wurde ein Vorgehen entwickelt, bei dem die Entladezyklen basierend auf ihrem geglätteten Spannungssignal (Vgl. Abbildung 2.22 rechts)



Abbildung 2.22: Spannungen in Abhängigkeit der Zeit für 35 Entladezyklen des Tesla Datensatzes. Links: Aufgezeichnete Daten. Rechts: Mit einem gleitenden Mittelwert geglättet Daten.

in Abschnitte untergliedert werden. Aus den betrachteten Zyklen bzw. Zyklusintervallen wurden Kennwerte extrahiert und genutzt um mittels ML auf die Kapazität bei den Testdaten und den Aufnahmezeitpunkt bei den Felddaten zu prognostizieren. Dazu wurden Suppport Vector Regressoren und Random Forest Algorithmen genutzt. Für ein allgemeines Model, dass für verschiedene Fahrzeug- und Batterietypen genutzt werden kann, sind weitere Daten notwendig und gegebenenfalls weitere Merkmale zu nutzen. Mit dem Tesla Datensatz und Spannungsintervallen mit einem Umfang von jeweils 0,1 V wurde der Aufnahmezeitpunkt jedoch bereits bis auf 8,74 $\pm 0,41$ Tage genau prognostiziert, sodass das Vorgehen vielversprechend ist und mit weiteren Daten weiterentwickelt und validiert werden sollte.

2.6.3 Ableiten eines Zuverlässigkeitskonzeptes

Auf Basis der Analysen zur anwendungsspezifischen Nutzung und Prognose des derzeitigen Zustandes, wurde ein Konzept entwickelt, das das Kernergebnis dieses Teils des Forschungsprojektes darstellt. Dieses umfasst neun Schritte, die in Abbildung 2.23 dargestellt sind. Mit dem Konzept sollen gewonnene Erkenntnisse und verschiedene Methoden miteinander verknüpft werden. Für die Modellierung werden Trainingsdaten benötigt. Im ersten Schritt sind geeignete Testdaten auszuwählen, die Kapazitätsreferenzwerte enthalten und die beiden betrachteten Nutzungsszenarien repräsentieren. Weiterhin sind in diesem Schritt Vorverarbeitungen der Daten, wie zum Beispiel die Bereinigung von Ausreißern und Skalierungen der Daten durchzuführen. In einer ersten Modellierung wurde der NASA Datensatz gewählt, jedoch ist darauf hinzuweisen, dass es zukünftig sinnvoll ist weitere Datensätze mit einzubeziehen. Mittels Regression sollen verschiedene Formfunktionen dem Verlauf des SOH angepasst werden. Dabei sollen diese Funktionen den in Abbildung 2.20 dargestellten Verlauf abbilden können. Ausgewählt werden soll die Funktion, mit der die Daten bestmöglich abgebildet werden können. Dies wird auf Basis der Kennwerte



Abbildung 2.23: Zuverlässigkeitskonzept.

Mittlere Quadratische Abweichung (engl. Mean Squared Error (MSE)), Mittlere Absolute Abweichung (engl. Mean Absolute Error (MAE)) und dem R²-Score ermittelt. Darüber hinaus wird die Komplexität der Funktion berücksichtigt und eine minimale Anzahl an Parametern angestrebt. Für die NASA Daten wurden drei Modelle verglichen und ein kubisches Modell gewählt (Vgl. Gleichung 2).

$$f(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d$$
 (2)

Im darauffolgenden Schritt soll die Umsetzung eines Nutzungsmodells vorbereitet werden. Dazu zählen die Datenaugmentierung des Leistungssignals zur Vergrößerung des Trainingsdatensatzes und die anschließende Extraktion von anwendungscharaterisierenden Merkmale (Vgl. Anhang B Tabelle B.1). Diese sollen für die Erstellung des Nutzungsmodells verwendet werden. Für die angewandte Modellierung des Konzeptes wurden Samples mit einer großen Anzahl an Messpunkten zufällig in verschiedene Datensätze aufgeteilt und Rauschen in die Daten eingebracht. Bei dem Nutzungsmodell soll mittels ML ein Zusammenhang zwischen den Merkmalen und den Formparametern hergestellt werden. An dieser Stelle soll das Modell genutzt werden um auf Basis der Nutzungsdaten des First-Life den derzeitigen Kapazitätsverlauf abzubilden. Für den NASA Datensatz wurde dazu ein Neuronales Netz parametriert und damit ein MSE von bis zu 0,1232 und ein MAE von 0,2166 erzielt. Das Ergebnis für Batterie RW4 aus dem NASA Datensatz 11 ist in Abbildung 2.24 dargestellt. Trotz der Abweichungen zwischen Prognose- und Zielwerten des Modells kann der Verlauf des SOH auf Basis der Merkmale vorhergesagt werden. Anschließend soll das Zustandsmodell vorbereitet und wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben trainiert werden. Dabei sollen auch bei den Testdaten Spannungsintervalle genutzt und auf den Kapazitätswert prognostiziert werden. Danach wird das Nutzungsmodell erneut verwendet, diesmal um auf Basis von dem geplanten Second-



Abbildung 2.24: Vorhersageergebnisse des Modells für die Batteriezelle RW4. Der gefittete Kapazitätsverlauf ist in Blau und der vorhergesagte in Grün dargestellt.



Zeit / Anzahl äquivalenter Vollzyklen

Abbildung 2.25: Schematische Abbildung der Lebensdauerprognose.

Life Szenario, den Verlauf der Kapazität zu prognostizieren. Anschließend werden die Ergebnissen aus beiden Degradationsprognosen an der Stelle des aktuellen Zustandes kombiniert. Dazu kann die Nutzung über verschiedene Samples abgebildet und so ein Intervall bestimmt werden, in dem die Degradation zu erwarten ist. Dieses Zielmodell ist schematisch in Abbildung 2.25 dargestellt. Dieser Schritt war auf Basis des NASA Datensatzes und der nur begrenzten Nutzungsunterschiede bei gleichem Batterietyp bisher noch nicht sinnvoll realisierbar. Anschließend gilt es auf Basis des prognostizierten Degradationsverlaufs den EOL im Second-Life zu bestimmen. In dieser Studie wird dieser vor dem Eintreten der beschleunigten Alterung definiert, sodass dieser über die Steigung der Funktion bestimmt werden kann. Basierend auf den Prognoseergebnissen lässt sich schließlich der RUL und die zu erwartende Zuverlässigkeit abbilden.

Die Modellierung des Konzeptes hat gezeigt, dass das entwickelte Zuverlässigkeitskonzept eine frühzeitige Abschätzung zur Einsetzbarkeit einer Batterie im Second-Life ermöglicht. Damit daraus ein universell nutzbares Modell entsteht sollten jedoch weitere Batterietestdaten verwendet werden. Darüber hinaus kann es sinnvoll sein die Nutzungsszenarien durch Umgebungsbedingungen wie zum Beispiel die Temperatur weiter zu konkretisieren.

2.7 Entwicklung und Aufbau eines Prototyps

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde ein Demonstrator entwickelt und aufgebaut. Dieser befindet sich beim Verbundpartner *Röwer Sicherheits- und Gebäudetechnik GmbH* im Einsatz. Dazu wurden rechtliche Anforderungen an ein recyclingfreundliches Design ermittelt, geeignete Zellen ausgewählt, ein BMS und ein Sicherheitskonzept entwickelt und schließlich der Prototyp aufgebaut und in Betrieb genommen.

Rechtsgrundlage für das nationale Batteriegesetz war bisher die EU-Batterierichtlinie 2006/66/EG, die am 18.02.2024 durch eine neue Batterieverordnung außer Kraft ge-

setzt wird. Das deutsche Batteriegesetz, das auf der Grundlage der EU-Batterierichtlinie umgesetzt wurde, regelt nur die Anforderungen an das Recycling oder die Entsorgung von Batterien am Ende ihrer Lebensdauer, nicht aber die Anforderungen an die recyclinggerechte Gestaltung von Batterien. Die EU-Batterieverordnung 2023/1542 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Juli 2023 schreibt vor, dass die Hersteller bei der Entwicklung, dem Design und der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien eine Reihe von Anforderungen einhalten müssen, die wichtige Voraussetzungen für das umweltgerechte Recycling von Lithium-Ionen-Batterien sind. Zu den wichtigsten Anforderungen an die recyclinggerechte Gestaltung von Lithium-Ionen-Batterien mit einer Energiekapazität von mehr als 2 kWh gehören die Erstellung einer CO₂-Fußabdruckerklärung über den gesamten Lebenszyklus der Batterie, die verpflichtende Kennzeichnung des CO₂-Fußabdrucks, die Einhaltung von CO₂-Intensitäts- und CO₂-Höchstwerten und der Mindestgehalt an Recyclingmaterial in neuen Batterien für Industrie- und Elektrofahrzeugbatterien. Darüber hinaus legt die Batterieverordnung fest, dass die Hersteller für den Austausch von Batteriedaten mit dem Stakeholder einen Batteriepass erstellen müssen, der alle relevanten Informationen zur Ermittlung der wesentlichen Daten über den Alterungszustand und die voraussichtliche Lebensdauer von Industrie- und Elektrofahrzeugbatterien enthält.

Der Demonstrator wurde aus den Batterieeinzelzellen mit den im EIS-Test ermittelten, kleinsten ohmschen Widerständen bei 1 kHz aufgebaut. Zur Überprüfung der Performance wurde der Demonstrator mit 25 A entladen und geladen. Die aufgezeichneten Daten des Zyklus sind in Abbildung 2.26 dargestellt. Die Kapazität wurde mit 37,1 Ah berechnet und die Spannungen der Batterieeinzelzellen hatten bei Entladeende eine maximale Differenz von 400 mV. Dies entspricht einer Kapazitätsdifferenz von ca. 0,6 Ah oder 1,6 % der ermittelten Kapazität.

Ein BMS wird zur Überwachung der sicherheitsspezifischen Parameter der Second-Life Batterie benötigt und herangezogen. Ein solches BMS gewährleistet den sicheren Betriebszustand der Second-Life Batterie und verhindert das Auftreten sicherheitsrelevanter Vorkommnisse. Zudem ist über ein BMS eine Datenkommunikation zwischen Partnern eines Systemverbundes (Batterie - Anwendung - Lader) möglich. Letzteres war in diesem Forschungsvorhaben allerdings nicht vorgesehen. Die Hauptaufgaben eines BMS sind in Abbildung 2.27 veranschaulicht. Es wurde auf ein bei der BE-Power GmbH eigenständig entwickeltes BMS, namentlich "Albatros" zurückgegriffen. Das BMS aus der First-Life Anwendung konnte keine Verwendung finden, da dieses auf das fahrzeugspezifische Batteriesystem abgestimmt ist und die Modifikationen, welche für den stationärspezifischen Batterieeinsatz notwendig wären, aufgrund des fehlenden Zugriffs auf die Softwarearchitektur des BMS nicht in Be-



Abbildung 2.26: Entlade- / Ladezyklus des Demonstrators.



Abbildung 2.27: Hauptaufgaben eines BMS in Anlehnung an [REOBC13].



Abbildung 2.28: Prototyp.

tracht gezogen werden konnte. In Abbildung 2.28 ist der Prototyp dargestellt. Links ist eine technische Zeichnung abgebildet und rechts jeweils ein Foto im geschlossenen und geöffneten Zustand.

Weiterhin wurde für das Einsatzszenario als Heimspeicher ein Schutzsystem entwickelt. Dabei spielte die Verwendung und Beschaffung eines sicheren Speichergehäuses inklusive einer Rauch- und thermischen Überwachung eine wichtige Rolle. Außerdem sollte der Einbau einer Löschanlage möglich sein. Bei der Entwicklung von Heimspeichern ist von unterschiedlichen Installationsorten auszugehen. Dazu zählen zum Beispiel eine Installation im Gebäude oder freistehend im Gelände. Der Installationsort hat Einfluss auf die bauliche Beschaffenheit und das notwendige Sicherheitssystem. Weiterhin sind die Baugröße und das Gewicht des Speichersystems relevant. Für das Schutzsystem standen verschiedene Einhausungen mit unterschiedlichen Charakteristiken zur Auswahl wie z. B. welche der Feuerwiderstandsklassen F 30 oder F 90. Für das Gehäuse fiel die Wahl auf einen Schrank der Firma Denios, Typ asecos Lithium-Ionen-Akku-Lagerschrank, für unbeschädigte Batterien mit einer Feuerwiderstandsfähigkeit von 90 Minuten, selbstständig schließenden Türen und flüssigkeitsdichter Bodenwanne. Zusätzlich wurde der Schrank mit den nachfolgenden Stör- und Alarmmeldern ausgestattet.

- Wärmemeldung
- Rauchmeldung
- Netzausfallmeldung
- Störmeldung

Diese Meldungen werden an die VDS-zugelassene Notrufzentrale über eine Mobilnetzverbindung und redundant über eine IP-Verbindung weitergeleitet. Auf diese Weise soll ein sicherer Protoypenbetrieb realisiert werden. Der Heimspeicher wurde mittels eines geeigneten Wechselrichters an die Hauseigene Photovoltaik-Anlage angeschlossen und das BMS mit Stromsensor ausgestattet. Für die Weiterverwendung der gespeicherten Energie wurde eine Ladestation für E-Bikes installiert. Ursprünglich war der Anschluss der Ladestation für Elektro-Autos vorgesehen. Jedoch reichte die Kapazität der kleinen Photovoltaikanlage dafür nicht aus. Durch den projektunabhängigen Kauf leistungsfähigerer Photovoltaikmodule ist die Möglichkeit gegeben worden, einen zweiten Prototypen aufzubauen, der mit einer größeren Photovoltaikanlage gekoppelt wird. Im Akku-Lagerschrank ist der Platz für den zweiten Prototypen vorhanden. Die Installation der Anlagenteile konnte innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr vollständig abgeschlossen werden. Jedoch sind die Anschlüsse weitestgehend vorbereitet, so dass der zweite Prototyp kurzfristig in Betrieb gehen kann und der zweite Prototyp vergleichend für weitere Forschungsarbeiten im Bereich Second-Life genutzt werden kann. Darüber hinaus ist bei der zweiten Anlage ein Anschluss der Ladevorrichtung für Elektro-Automobile möglich. Alternativ kann die gespeicherte Energie auch im Gebäude selbst genutzt werden.

2.8 Wissenskommunikation

Während der Projektlaufzeit wurden Zwischenergebnisse publiziert. In Anlehnung an das Projekt wurden die nachfolgenden drei Konferenzbeiträge verfasst, veröffentlicht und bei der jeweiligen Konferenz in Form eines Vortrags präsentiert.

- ESREL Konferenz 2020: Concept for a Second-Life use of Traction Batteries in Private Households: The Impact of an Adapted Environmental Setting on the Product Reliability [BG20]
- ESREL Konferenz 2021: Reliability Engineering of Electric Vehicle Powertrains: Data Collection and Analysis Based on Products in the Usage Phase [GSP+21]
- ESREL Konferenz 2022: Usage Data Analysis of Lithium-Ion Batteries as a Base for the Prediction of the Product Reliability in a Specific Second-Life Application [GFB22]

Darüber hinaus wird derzeit ein internationaler Journalbeitrag der Kooperationspartner finalisiert und zeitnah eingereicht. In dieser Veröffentlichung werden die Kernergebnisse dieses Forschungsprojekt präsentiert. Weiterhin sind ein populärwissenschaftlicher Beitrag bei einem deutschsprachigen Journal sowie eine Pressemitteilung zum Projektende geplant.

3 Fazit

In dem Forschungsvorhaben Untersuchung der Weiterverwendung von Traktionsbatterien als stationärer Energiespeicher wurde die Sicheheit und Zuverlässigkeit von Traktionsbatterien in einer Second-Life Anwendung untersucht. Dabei sollte die Frage geklärt werden, wie Batteriemodule oder Batteriezellen, welche aus gealterten First-Life Traktionsbatterien stammen, für eine Second-Life Anwendung sicher und zuverlässig weiterverwendet werden können. Das Projekt fing mit der Beschaffung der Batterien an und endete mit dem Aufbau eines Prototyps beim Projektpartner Röwer.

Die Beschaffung beinhaltete einige Herausforderungen, sodass schließlich zwei Fahrzeuge aus dem Feld beschafft wurden. In einem Logistikkonzept wurde das Vorgehen für einen sicheren Transport von gebrauchten Batterien unter der Berücksichtigung rechtlicher Rahmenbedingungen strukturiert. Weiterhin wurden die Lithium-Ionen Batteriemodule und Batterieeinzelzellen aus den zwei BEV stammenden, ca. 10 Jahre gealterten Traktionsbatterien mit verschiedenen Testverfahren untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass für einen Erstbefund eines spezifischen Traktionsbatteriesystems, dieses bis auf die Ebene der Batterieeinzelzellen betrachtet werden muss, um spätere Rückschlüsse auf die Verwendung von Batteriemodulen aus diesen Traktionsbatterien ziehen zu können. Inwieweit eine generell wirtschaftliche Weiterverwendung der Batteriemodule oder Batterieeinzelzellen möglich ist, ist weiterführend zu klären. In jedem Fall gilt es aber anzumerken, dass unter ökonomischen Aspekten die Bewertung einer Traktionsbatterie auf der Ebene der Batteriemodule erfolgen muss. Es zeigte sich, dass die Ergebnisse der Testverfahren zur Prüfung der Batterien untereinander eine starke Korrelation (Pearson-Koeffizient <-0.8) aufweisen wodurch es möglich wird, Beurteilungskriterien für weniger aufwändigere Testverfahren zu definieren. Weiterhin zeigt sich eine starke Veränderung der Messwerte (Kapazitätstest -35 %, EIS und HPPC ca. +50 %) durch Lagerung bei erhöhter Temperatur (beschleunigte Alterung). Daraus kann auf eine zuverlässige Detektion von Akkumulatoren mit geringem SOH geschlossen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Kategorisierung der Akkumulatoren mit verschiedenen Tests möglich ist, wobei hier der EIS-Test, unter Betrachtung verschiedener, festgelegter Parameter, am besten bewertet wurde. Der EIS-Test kann daraus resultierend als das unter wirtschaftlichen und ressourcenschonenden Aspekten geeignetste Testverfahren angesehen werden. Weiterhin wurde eine Datenbank aufgebaut in der Batteriedaten aus verschiedenen Fahrzeugen gesammelt werden können. Auf diese Weise können zukünftig die Analysen der Batteriesysteme vereinfacht werden. Allerdings galt es auch bei der Datenbeschaffung einige Herausforderungen zu überwinden, die bei zukünftigen Untersuchungen zu berücksichtigen sind. Innerhalb sicherheitstechnischer Analysen wurden verschiedene Schadensszenarien betrachtet. Außerdem wurde die Gefährdung durch Toxizität für Anwohnenende und Einsatzkräfte im Schadensfall untersucht. Dazu wurde eigens eine Versuchsapperatur konzipiert und die auftretenden Ventiggase im Falle eines thermischen Durchgehens analysiert. Darüber hinaus wurde ein Zuverlässigkeitskonzept entwickelt und mit einer prototypischen Datenmenge modelliert. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Konzept geeignet erscheint, jedoch eine erweiterte Datenmenge für ein generalisiertes Modell benötigt wird. Basierend auf den Ergebnissen wurde ein Sicherheitskonzept für den Einsatz abgeleitet und ein Demonstrator aufgebaut, welcher seit ca. 1,5 Jahren zuverlässig, mit ausreichender Leistungsfähigkeit, in einer Second-Life Anwendung im Bereich Heimspeicher genutzt wird. Damit ist eindeutig belegt, dass eine Second-Life Anwendung im Bereich Re-Purposing zu einer ressourcenschonenden und damit nachhaltigeren Nutzung von First-Life Batteriesystem aus dem Bereich der Traktionsbatterien dienen kann.

Anschließende Forschung könnte dazu dienen Batteriesysteme anderer Bauform und Chemie mit denselben Testverfahren zu überprüfen, um zu klären, ob die gewonnenen Resultate darauf übertragbar sind. Weiterhin könnten Langzeittests am Demonstrator durchgeführt werden, um weitere Erkenntnisse über die fortschreitende Degradation und die zu erwartende Langzeitstabilität zu gewinnen.

Literaturverzeichnis

- [BBWM19] BECKER, J. (Hrsg.), BEVERUNGEN, D. (Hrsg.), WINTER, M. (Hrsg.) und MENNE, S. (Hrsg.): Umwidmung und Weiterverwendung von Traktionsbatterien. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-21021-2. http: //dx.doi.org/10.1007/978-3-658-21021-2. - ISBN 978-3-658-21020-5
- [BCD⁺18] BOBBA, S., CUSENZA, M. A., DI PERSIO, F., EYNARD, U., MATHIEUX,
 F., MESSAGIE, M., PFRANG, A., PODIAS, A. und TECCHIO, P.: EUR, Scientific and technical research series. Bd. 29321: Sustainability Assessment of Second Life Application of Automotive Batteries (SAS-LAB): JRC exploratory research (2016-2017) : final technical report, August 2018. Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2018. – ISBN 978–92–79–92835–2
- [BD19] BAURE, G. und DUBARRY, M.: Synthetic vs. Real Driving Cycles: A Comparison of Electric Vehicle Battery Degradation. In: Batteries 5 (2019), Nr. 2, S. 42. http://dx.doi.org/10.3390/batteries5020042. - DOI 10.3390/batteries5020042
- [BG20] BRACKE, S. und GUENTHER, L. H.: Concept for a Second Life use of Traction Batteries in Private Households: The Impact of an Adapted Environmental Setting on the Product Reliability. In: BARALDI, P. (Hrsg.), DI MAIO, F. (Hrsg.) und ZIO, E. (Hrsg.): Proceedings of the 30th European Safety and Reliability Conference and 15th Probabilistic Safety Assessment and Management Conference. Singapore : Research Publishing Services, 2020. – ISBN 978–981–14–8593–0, S. 4178–4185
- [BGV⁺16] BERECIBAR, M., GANDIAGA, I., VILLARREAL, I., OMAR, N., VAN MIERLO, J. und VAN DEN BOSSCHE, P.: Critical review of state of health estimation methods of Li-ion batteries for real applications. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016), S. 572-587. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.042. - DOI 10.1016/j.rser.2015.11.042. - ISSN 13640321
- [BMN⁺19] BEVERUNGEN, D., MENNE, S., NOWAK, S., OBEIDI, S., PLENTER, F. und HINDERSMANN, C.: Einführung in die Umwidmung und Weiterverwendung von Traktionsbatterien. Version: 2019. http://dx.doi.

org/10.1007/978-3-658-21021-2_1. In: BECKER, J. (Hrsg.), BE-VERUNGEN, D. (Hrsg.), WINTER, M. (Hrsg.) und MENNE, S. (Hrsg.): Umwidmung und Weiterverwendung von Traktionsbatterien. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019. – DOI 10.1007/978-3-658-21021-2_1. – ISBN 978-3-658-21020-5, S. 1-20

- [BMW17] BMW Group demonstriert Führungsrolle im Bereich Elektromobilität. https://www.press.bmwgroup.com/deutschland/article/ detail/T0275547DE/bmw-group-demonstriert-fuehrungsrolleim-bereich-elektromobilitaet?language=de. Version: 26.10.2017
- [BMW22] BMWK, BMWK (Hrsg.), BUNDESNETZAGENTUR (Hrsg.) und NETZTRANSPARENZ.DE (Hrsg.): Durchschnittlichen EEG-Vergütung von Photovoltaikanlagen in Deutschland in den Jahren 2000 bis 2022: (in Euro-Cent pro Kilowattstunde). https://de.statista.com/ statistik/daten/studie/173265/umfrage/durchschnittlicheeeg-verguetung-von-photovoltaikanlagen-seit-2009/. Version: 03.2022
- [Bun12] BUNDESTAG: Waste Management Act: KrWG. 24.02.2012
- [Bun16] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ, BAU UND REAKTORSICHERHEIT: Klimaschutzplan 2050: Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung. 11. 2016 https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Industrie/ klimaschutzplan-2050.pdf?__blob=publicationFile&v=4
- [Bun21] BUNDESVERBAND Energiespeichersysteme E.V.: Vor-Lithium-Ionenund Abwehrender Brandschutz beibeugender Großspeichersystemen: Hinweise und Informationen für Planer, Bauherren, Einsatzkräfte, Versicherungen *ge-nehmigende* undStellen. https://www.bves.de/wp-content/uploads/2021/10/ Brandschutz_Lithium_Ionen_Grossspeichersysteme_BVES.pdf. Version: 2021
- [Bun22] BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG: FACHBEREICH 3.1 - Sicherheit von Gefahrgutverpackungen und Batterien. https://www.bam.de/Navigation/DE/Ueberdie-BAM/Organisation/Organigramm/Praesident/Abteilung-3/ fachbereich-31/fachbereich31.html. Version: 2022

- [CBNKL23] CHRIST, M., BRAUN, N., NEUFFER, J. und KEMPA-LIEHR, A. W.: tsfresh. https://tsfresh.readthedocs.io. Version: 2016-2023
- [CLP⁺] CREADY, E., LIPPERT, J., PIHL, J., WEINSTOCK, I. und SYMONS, P.: Technical and Economic Feasibility of Applying Used EV Batteries in Stationary Applications
- [Deu20] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN) / VERBAND DER ELEKTROTECHNIK ELEKTRONIK INFORMATIONSTECHNIK: DIN EN 62619:2020-05, VDE 0510-39 Akkumulatoren und Batterien mit alkalischen oder anderen nicht säurehaltigen Elektrolyten. 2020
- [dSYL21] DOS REIS, G., STRANGE, C., YADAV, M. und LI, S.: Lithium-ion battery data and where to find it. In: *Energy and AI* 5 (2021), S. 100081. http://dx.doi.org/10.1016/j.egyai.2021.100081. - DOI 10.1016/j.egyai.2021.100081. - ISSN 26665468
- [Eat22] EATON INDUSTRIES MANUFACTURING GMBH, EATON INDUS-TRIES MANUFACTURING GMBH (Hrsg.): Eaton xStorage Compact: Technisches Datenblatt. https://www.eaton.com/content/dam/ eaton/products/energy-storage/xstorage-compact/de-de/ eaton-xstorage-compact-technical-datasheet-de-de.pdf. Version: 09.2022
- [FRSH] FISCHHABER, S., REGETT, A., SCHUSTER, S. F. und HESSE, H., BEGLEIT- UND WIRKUNGSFORSCHUNG SCHAUFENSTER ELEKTRO-MOBILITÄT (Hrsg.): Studie: Second-Life-Konzepte für Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrzeugen: Analyse von Nachnutzungsanwendungen, ökonomischen und ökologischen Potenzialen: Ergebnispapier Nr. 18
- [GFB22] GUENTHER, L. H., FIUR, P. und BRACKE, S.: Usage Data Analysis of Lithium-Ion Batteries as a Base for the Prediction of the Product Reliability in a Specific Second Life Application. In: LEVA, M. C. (Hrsg.), PATELLI, E. (Hrsg.), PODOFILLINI, L. (Hrsg.) und WILSON, S. (Hrsg.): Book of Extended Abstracts for the 32nd European Safety and Reliability Conference. Singapore : Research Publishing Services, 2022. ISBN 978–981–18–5183–4, S. 1212–1219
- [GFW⁺14] GOLUBKOV, A. W., FUCHS, D., WAGNER, J., WILTSCHE, H., STANGL, C., FAULER, G., VOITIC, G., THALER, A. und HACKER, V.: Thermalrunaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide

and olivin-type cathodes. In: *RSC advances* 4 (2014), Nr. 7, S. 3633-3642. http://dx.doi.org/10.1039/C3RA45748F. - DOI 10.1039/C3RA45748F

- [GSP+21] GUENTHER, L. H., SCHOLZ, T., PAUTZKE, F., FECHTNER, H., SCHMU-ELLING, B., SCHELTE, N., SEVERENGIZ, S., HINZ, M. und BRACKE, S.: Reliability Engineering of Electric Vehicle Powertrains: Data Collection and Analysis Based on Products in the Usage Phase. In: CAS-TANIER, B. (Hrsg.), CEPIN, M. (Hrsg.), BIGAUD, D. (Hrsg.) und BE-RENGUER, C. (Hrsg.): Proceedings of the 31st European Safety and Reliability Conference (ESREL 2021). Singapore : Research Publishing Services, 19.09.2021 - 23.09.2021. – ISBN 978–981–18–2016–8, S. 2573– 2580
- [HIC⁺21] HASIB, S. A., ISLAM, S., CHAKRABORTTY, R. K., RYAN, M. J., SA-HA, D. K., AHAMED, M. H., MOYEEN, S. I., DAS, S. K., ALI, M. F., ISLAM, M. R., TASNEEM, Z. und BADAL, F. R.: A Comprehensive Review of Available Battery Datasets, RUL Prediction Approaches, and Advanced Battery Management. In: *IEEE Access* 9 (2021), S. 86166– 86193. http://dx.doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3089032. – DOI 10.1109/ACCESS.2021.3089032
- [Int09] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: ISO 6469-1:2009 Electrically propelled road vehicles - Safety specifications- Part 1: On-board rechargeable energy storage system (RESS). 2009
- [Int18] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: ISO 12405-4:2018-07 Elektrisch angetriebene Straßenfahrzeuge – Prüfspezifikationen für Lithium-Ionen Batte-riepakete und-systeme – Teil 4: Leistungsprüfungen. 07.2018
- [KBA23a] KBA: Anzahl der Hybridautos in Deutschland von 2006 bis 2023. https://de.statista.com/statistik/daten/studie/ 265993/umfrage/anzahl-der-hybridautos-in-deutschland/. Version: 03.2023
- [KBA23b] KBA: Anzahl der Elektroautos in Deutschland von 2006 bis Juli 2023. https://de.statista.com/statistik/daten/studie/ 265995/umfrage/anzahl-der-elektroautos-in-deutschland/. Version: 08.2023

- [KJ12] KEIL, P. und JOSSEN, A.: Aufbau und Parametrierung von Batteriemodellen. In: 19. DESIGN&ELEKTRONIK-Entwicklerforum Batterien & Ladekonzepte, 2012
- [Kor13] KORTHAUER, R. (Hrsg.): Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013. http://dx.doi.org/ 10.1007/978-3-642-30653-2. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2. - ISBN 978-3-642-30652-5
- [LS76] LICK, R. F. und SCHLÄFER, H.: Unfallrettung: Medizin und Technik. 2. Nachdr. Stuttgart, New York : Schattauer, 1976. – ISBN 9783794503261
- [LZWY20] LIU, Z., ZHAO, J., WANG, H. und YANG, C.: A New Lithium-Ion Battery SOH Estimation Method Based on an Indirect Enhanced Health Indicator and Support Vector Regression in PHMs. In: *Energies* 13 (2020), Nr. 4, S. 830. http://dx.doi.org/10.3390/en13040830. – DOI 10.3390/en13040830
- [MF14] MÖRER-FUNK, A.: KIT-Forscher schlagen Alarm KfWgeförderte Stromspeicher gehen in Flammen auf. https://www. ingenieur.de/technik/fachbereiche/energie/kfw-gefoerdertestromspeicher-gehen-in-flammen/. Version: 23.05.2014
- [Nat23] NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATI-ON: Prognostics Center of Excellence Data Set Repository. https://www.nasa.gov/content/prognostics-center-ofexcellence-data-set-repository. Version: 03.04.2023
- [REOBC13] RAHIMI-EICHI, H., OJHA, U., BARONTI, F. und CHOW, M.-Y.: Battery Management System: An Overview of Its Application in the Smart Grid and Electric Vehicles. In: *IEEE Industrial Electronics Magazine* 7 (2013), Nr. 2, S. 4–16. http://dx.doi.org/10.1109/MIE.2013. 2250351. – DOI 10.1109/MIE.2013.2250351. – ISSN 1932–4529
- [Uni20] UNIDES, N.: ADR applicable as from 1 January 2021: European Agreement Concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road. New York and Geneva : United Nations, 2020. – ISBN 978–92– 1–139179–4

- [VDS17] VDS SCHADENVERHÜTUNG GMBH: Vermeidung von Schäden durch Rauch und Brandfolgeprodukte - Gefahren, Risiken, Schutzmaßnahmen. VdS 3400:2017-07 (01). 2017
- [VSN⁺23] VASTA, E., SCIMONE, T., NOBILE, G., EBERHARDT, O., DUGO, D., BENEDETTI, M. M., LANUZZA, L., SCARCELLA, G., PATANÈ, L., ARE-NA, P. und CACCIATO, M.: Models for Battery Health Assessment: A Comparative Evaluation. In: *Energies* 16 (2023), Nr. 2, S. 632. http: //dx.doi.org/10.3390/en16020632. – DOI 10.3390/en16020632
- [WCL⁺23] WANG, Y., CHANG, X., LI, Z., MEI, Y., ZHANG, Y., LIU, L., WANG, K., GU, H. und LI, L.: Preventing Sudden Death of High-Energy Lithium-Ion Batteries at Elevated Temperature Through Interfacial Ion-Flux Rectification. In: Advanced Functional Materials 33 (2023), Nr. 4. http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202208329. DOI 10.1002/adfm.202208329. ISSN 1616-301X
- [Wir] WIRTSCHAFTSKOMMISSION DER VEREINTEN NATIONEN FÜR EURO-PA: Regelung Nr. 100 der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa (UNECE) — Einheitliche Bedingungen für die Genehmigung der Fahrzeuge hinsichtlich der besonderen Anforderungen an den Elektroantrieb [2015/505]

A Anhang

	Rate [°C/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
	-	35	2
	2	45	0
Ventinggas-Pufferlösung	30	75	0
	5	135	0
	30	270	1
	-	35	2
Wässr. Suspension vom	2	55	0
Rückstand	10	95	0
	20	270	1

Tabelle A.1: Temperaturprogramme für SHS-GC-MS Messungen.



Abbildung A.1: Druckverlauf beim thermischen Durchgehen von Lithium-Ionen-Zellen (LMO, 187,5 Wh) in einem Druckbehälter beispielhaft für drei Versuchsdurchläufe. Links: Akku 14 – ohne Abbildung der anschließenden Spülungen des Druckbehälters mit Druckluft (Messschwankungen nach öffnen des Gasventils). Mitte: Akku 15 – mit Abbildung einer vollständigen sowie einer beginnenden anschließenden Spülung mit Druckluft. Rechts: Akku 16 – ohne Abbildung der anschließenden Spülungen mit Druckluft.



Abbildung A.2: Temperaturverlauf beim thermischen Durchgehen von Lithium-Ionen-Zellen (LMO, 187,5 Wh) in einem Druckbehälter beispielhaft für drei Versuchsdurchläufe..

B Anhang

Tabelle B.1:	Relevante Merkmale zur	quantifizierten	Differenzierung	der beiden A	An-
	wendungsszenarien.				

Bezeichnung	Quantität
Partielle Autokorrelation mit Lag von zwei bis neun	8
Summe der Quadrate des ersten bis sechsten Intervalls mit jeweils 10 Werten im Verhältnis zur	6
Summe der Quadrate der gesamten Zeitreihe	
Permutationsentropie mit einer Dimension zwischen drei und sieben; beginnend bei jedem	5
Datenpunkt der Zeitreihe mit $\tau=1$	
Varianz des Standardfehlers des aggregierten linearen Trends über eine Stücklänge von 5, 10 und 50	3
Koeffizienten eins und zwei einer unbedingten maximalen Likelihood für einen autoregressiven	2
Prozess mit einer maximalen Lag von 10	
P-Wert und die Teststatistik des augmentiert Dickey-Fuller-Tests mit der angewendeten	2
AIC-Methode für die automatische Berechnung der Lag	
Varianz des absoluten Werts der aufeinanderfolgenden Änderungen in den Intervall-Quantilen von	2
$\alpha = 0, 6$ bis $\alpha = 1, 0$ und $\alpha = 0, 0$ bis $\alpha = 1, 0$	
Varianz des Wertes von aufeinanderfolgenden Änderungen in den Intervall-Quantilen von $\alpha = 0, 6$	2
bis $\alpha = 1, 0$ und $\alpha = 0, 0$ bis $\alpha = 1, 0$	
Höchster absoluter Wert	1
80 % - Quantil	1
Variationskoeffizient	1
Maximum des Standardfehlers des aggregierten linearen Trends über eine Stücklänge von 50	1
Mittelwert des absoluten Werts der aufeinanderfolgenden Änderungen in einem Intervall-Quantil	1
von $\alpha = 0, 6$ bis $\alpha = 0, 8$	
Komplexität der Zeitreihe aus der normalisierten Zeitreihe	1
Maximum des Matrixprofils mit einer Korrelationsschwelle von 0,98	1
Prozentsatz der wiederkehrenden Datenpunkte im Vergleich zu allen Datenpunkten	1
Prozentsatz der wiederkehrenden Werte im Vergleich zur Anzahl der unterschiedlichen Werte	1
Verhältnis der Anzahl der eindeutigen Werte im Vergleich zur Zeitreihenlänge	1