

WHITEPAPER

VEILIG OPSLAAN
EN LADEN VAN:

LITHIUM- ACCU'S

asecos[®]



INHOUD

1. **Waarom lithiumbatterijen?**
2. **Gevaren en risico's**
3. **Oorzaken brand**
4. **Wat is een lithium-ion cel?**
5. **Opbouw lithium-ion cel**
6. **Wet -en regelgeving**
7. **Risicoanalyse**
8. **Richtlijnen voor de opslag**
9. **Richtlijnen voor het gebruik**
10. **Veilig opslaan en laden van lithiumaccu's**
11. **Samenvatting**



Het gebruik van lithiumbatterijen is de afgelopen jaren enorm toegenomen. De komende jaren zet die groei door, in 2024 zal de wereldmarkt van lithiumbatterijen verdubbeld zijn. Onze maatschappij en ook het bedrijfsleven komt daardoor steeds meer in aanraking met deze energiedragers.

Organisaties die gebruikmaken van lithiumaccu's en zich bezighouden met de opslag, het laden en het testen hiervan dienen zich het volgende af te vragen met betrekking tot hun lithiumenergieopslag.

- Wat zijn de risico's?
- Aan welke eisen moeten wij voldoen?
- Hoe staat onze verzekeraar hier tegenover?
- Hoe groot is de kans op het risico van brand bij het opslaan en/of laden van lithium-ion accu's?
- Hoe vaak wordt men blootgesteld aan dit risico?
- Hoeveel werknemers lopen er gevaar?
- Wat zijn de mogelijke gevolgen van dit risico?
- Welke risico's kunnen schade veroorzaken aan uw medewerkers, of het productieproces?
- Hoe kunnen wij ons oriënteren met betrekking tot een goed beveiligingsconcept?

In deze whitepaper leest u over de risico's van lithiumaccu's, waardoor deze risico's ontstaan en hoe u kan zorgdragen voor een veilige werkomgeving.



1. WAAROM LITHIUMBATTERIJEN?

Op lithium gebaseerde energieopslageenheden zijn zeer krachtig en compact. Daarom worden ze in steeds meer toepassingen gebruikt, bijvoorbeeld voor mobiele, elektronisch bediende apparaten, gereedschappen, voertuigen, etc.

Vandaag de dag is de lithium-ion batterijen de meest veelbelovende en snelst groeiende batterij op de markt. De sleutel tot dit succes is de superieure specifieke energie met een hoge celspanning van 3.6 Volt. Verbeteringen in de actieve materialen en elektrolyten hebben het potentieel om de energiedichtheid verder te verhogen.

Li-ion is een onderhoudsarme batterij, een voordeel dat de meeste andere batterijen niet kunnen claimen. De Li-ion batterij heeft geen geheugen en hoeft niet te worden gebruikt (opzettelijke volledige ontlading) om deze

in goede conditie te houden. Zelfontlading is minder dan de helft dan die van op nikkel gebaseerde systemen. De nominale celspanning van 3,6 V kan vele apparaten, zoals mobiele telefoons, tablets en digitale camera's rechtstreeks voeden.

Naast vele voordelen brengt deze technologie ook veiligheidsrisico's met zich mee, bijvoorbeeld vanwege onjuiste behandeling, opslag, laden maar ook door gebreken. Lithium-ion batterijen in het bijzonder vormen een verhoogd risico op brand.

VOORDELEN EN BEPERKINGEN VAN LITHIUM-ION BATTERIJEN

VOORDELEN	BEPERKINGEN
Hoge specifieke energie en hoge belasting mogelijkheden met Power Cells	Vereist een beveiligingscircuit om te voorkomen dat een thermal runaway ontstaat
Lange cyclus en verlengde houdbaarheid; onderhoudsvrij	Degradeert bij hoge temperatuur en wanneer opgeslagen bij een hoge spanning
Hoge capaciteit, lage interne weerstand, goede efficiency	Geen snelle lading mogelijk bij vriestemperaturen (<0 °C)
Eenvoudig laad algoritme en redelijk korte laadtijden	Transportregels vereist bij verzending in grotere hoeveelheden
Lage zelfontlading (minder dan de helft van die van NiCd en NiMH)	



2. GEVAREN EN RISICO'S

Om het gevarenpotentieel van lithiumenergieopslag te beoordelen is kennis hierover nuttig en belangrijk. Lithiumaccu's kunnen een aanzienlijk veiligheidsrisico vormen en tot ontbranding komen, bijvoorbeeld tijdens de productie, het vervoer, het laden, het opslaan, vanwege een onjuiste behandeling en bij een beschadiging. Maar ook kunnen fabrieksgebreken of onzuiverheden niet altijd van meet af aan worden uitgesloten.

HET PROBLEEM: wanneer er iets gebeurt, zijn de gevolgen vaak verwoestend. Het gevaar ontstaat uit de lithium-energieopslageenheid zelf. Wanneer materialen met hoge energiedichtheden en zeer brandgevaarlijk elektrolyten samenkomen, is dit in de ware zin van het woord een brandbaar mengsel. Als het gaat om het oververhitten van cellen, dreigt een zogenaamde "thermal runaway" (het thermisch op hol slaan van accu's).

Deze thermal runaway is een exotherme reactie die ertoe kan leiden dat het ingebedde lithium ontbrandt en een metaal brand initieert. De hoge warmte-energie leidt aanvankelijk tot verdamping van de elektrolyt vloeistof, wat extra warmte en brandbare gassen creëert. Als de ontstekingstemperatuur van een gas wordt overschreden, ontsteekt het en wordt het reactieve lithium op zijn beurt in brand gestoken. De thermische doorloop van slechts één cel is voldoende om de aangrenzende cellen van het batterijpakket zo ver te verwarmen dat een ketting-reactie ontstaat. Eenmaal in gang gezet, zijn er maar een paar minuten nodig tot het explosief verbranden van de batterij.

Helaas is het uitbreken van een brand niet het enige risico van lithiumaccu's. Bij een reactie is er ook het gevaar dat gevaarlijke stoffen zoals zoutzuur of fluorwaterstofzuur uit het inwendige van de cel vrijkomen. Deze kunnen in de vorm van giftige dampen schade aan mens en dier toebrengen door contact met de huid of door inademing.

Conventionele blussystemen kunnen beter niet gebruikt worden om te blussen. Zeker niet die blusstoffen waar water in voorkomt, omdat lithium in combinatie met water een zeer explosief gas produceert. Tevens kan bij gebruik van water gevaarlijke stoffen, bodem- en oppervlaktewater zwaar verontreinigen, met milieuschade als gevolg. Over het algemeen neemt het potentiële gevaar van lithiumaccu's toe naarmate de accu's meer energie kunnen opslaan en hoe groter de opgeslagen hoeveelheid accu's is.

De veiligheid van lithiumbatterijen heeft de laatste jaren veel media-aandacht en juridische aandacht getrokken. Elk apparaat voor energieopslag draagt een zeker risico met zich mee. In de jaren 1800 explodeerden stoommachines waarbij mensen gewond raakten en in de vroege jaren 1900 was het gebruik van licht ontvlambare benzine in auto's een hot topic. Gerenommeerde producenten van lithiumbatterijen zijn verplicht aan veiligheidseisen te voldoen. Er zijn ook producenten die het wat minder nauw nemen met de veiligheidseisen.

Lithium-ion is veilig, maar met miljoenen consumenten die batterijen gebruiken, zullen storingen onvermijdelijk zijn. In 2006 leidde een storing van één op 200.000 tot het terugroepen van bijna zes miljoen lithium-ion-packs. De maker van de lithium-ion cellen in kwestie, heeft er op gewezen dat microscopische metaaldeeltjes in zeldzame gevallen in contact kunnen komen met andere delen van de lithiumcel, wat leidt tot kortsluiting in de cel.

Fabrikanten van batterijen streven ernaar de aanwezigheid van metaaldeeltjes te minimaliseren. De halfgeleiderindustrie heeft hiervoor miljarden dollars geïnvesteerd in geavanceerde schone productie ruimtes. Ondanks deze hoge reinheid treden deeltjesdefecten nog steeds op. Cleanrooms verminderen het aantal deeltjes, maar elimineren ze niet volledig.



POTENTIËLE REACTIES VAN LITHIUM-ION BATTERIJEN BIJ WARMTE

BATTERIJ TEMPERATUUR	60 °C	Max. toegestane temperatuur
	70-80 °C	Kathode reacties / elektrolyt begint te verdampen
	130-150 °C	Elektrolytontleding / separator smelt / interne kortsluiting
	180 °C	Afbraak van kathodische materialen / reactie oplosmiddelen en LiPF ₆
	240-250 °C	Exotherme reactie (proces waarbij energie vrijkomt) / reactie oplosmiddelen, elektrolyt en anode
	260-350 °C	Thermal runaway temperatuurstijging meer dan 600 °C

Als voldoende microscopische metalen deeltjes op één plek samenkomen, begint er een aanzienlijke stroom tussen de elektroden van de cel te stromen, waardoor deze plek warmer en zwakker wordt. Door de warmteopbouw beschadigt de isolatielaag in de cel, wat een elektrische kortsluiting kan veroorzaken. Hierbij kan de temperatuur snel boven de 500 °C stijgen, waarna de cel in brand vliegt of explodeert. Dit wordt een thermal runaway genoemd.

Ongelijke separatoren kunnen tot celfouten leiden. Ook een slechte geleidbaarheid als gevolg van droge gebieden in de separatoren kan leiden tot plaatselijke warmteopwekking, met alle problemen van dien. Warmte is altijd een vijand van de lithium-ion accu. De meeste grote Li-ion-cel fabrikanten röntgen elke afzonderlijke cel als onderdeel van hun geautomatiseerde kwaliteitscontrole. Dit is de reden waarom lithium-ion batterijen tegenwoordig steeds veiliger worden, maar dergelijke zorgvuldige productiepraktijken worden in de regel alleen uitgevoerd door de grote erkende merken.

Lithium-ion accu's met een hoge kwaliteit zijn veilig indien gebruikt zoals bedoeld. In producten die niet-gecertificeerde

batterijen gebruiken, is echter bij een groot aantal gevallen brand uitgebroken. Het hoverboard is hier recent een voorbeeld van.

Onjuist gebruik van lithium-ion accu's, bijvoorbeeld door, overmatige trillingen, te hoge temperaturen, laden onder het vriespunt en geheel ontlading kan leiden tot calamiteiten. Lithium-ion accu's mogen niet volledig worden ontladen en moeten gedurende langere tijd worden opgeslagen met een resterende lading van minimaal 2V per cel. Alternatieven stromen in de cel (by-passes) kunnen leiden tot verhoogde zelfontlading of een gedeeltelijke elektrische kortsluiting. Als de cellen worden opgeladen, kunnen deze onstabiel worden, oververhitting veroorzaken of andere afwijkingen vertonen.

Vermijd het opladen van lithium-ion accu's in de zon. Warmte in combinatie met een volledige lading veroorzaakt stress. Bewaar ze op een koele plaats met een gedeeltelijke lading. Het overschrijden van de aanbevolen laadstroom door ultrasnel laden, schaadt lithium-ion accu's. Voor het beste resultaat laadt u op tussen 10 °C en 30 °C. Verlaag de laadstroom als het koud is.

OPLADEN EN ONTLADEN VAN LITHIUM-ION ACCU'S

Type accu	Oplaad temperatuur	Ontlaad temperatuur	Laadadvies
Lithium-ion	0 °C tot 45 °C	-20 °C tot 60 °C	Niet laden onder het vriespunt. Goede laad- en ontladprestaties bij hogere temperaturen maar kortere levensduur.

3. OORZAKEN BRAND BIJ LITHIUMACCU'S

- Het barsten van cellen door opwarming en het ontvlammen van het vloeibare elektrolyt is naast explosiegevaar het grootste risico voor het ontstaan van brand.
- Bepaalde onderdelen van de productie van lithiumbatterijen zijn brandbeveiligingstechnisch bijzonder kwetsbaar. Zoals de formatering en het verouderingsproces, dit vanwege de hoge energiedichtheid.
- Het thermisch op hol slaan van accu's (thermal runaway) welke wordt veroorzaakt door bijvoorbeeld interne kortsluiting, geldt als een bijzonder gevaar. Tijdens de thermal runaway kan de hoge hitte van de defecte cel in een batterijpakket zich uitbreiden naar de volgende cellen, waardoor deze ook thermisch onstabiel worden. Hierbij treedt een kettingreactie op waarbij elke cel uiteenvalt. Een accupakket kan dus binnen enkele seconden of meerdere uren door brand of explosie worden vernietigd.
- Hoog brandrisico door de grote hoeveelheid energie welke is opgeslagen in de cellen.
- Ongecontroleerde of (te) snelle afgifte van de opgeslagen chemische energie, door een technische defect of een verkeerde behandeling, veroorzaakt het afgeven van thermische energie wat een kortsluiting kan veroorzaken of het uitstoten van elektrolyten. Het kan een brand of zelfs een explosie veroorzaken.
- Mechanische beschadiging, elektrische storingen of verwarming kunnen ook leiden tot lekkage van elektrolyten en zo een brand of explosie veroorzaken.
- Kleine ruimten met hoge opslagdichtheid verhogen de kans op branduitbreiding en kunnen leiden tot een kettingreactie.
- Verbrandingsresten kunnen heftig reageren en zeer giftig zijn. Afhankelijk van het elektrolyt is zelfs de vorming van zeer gevaarlijk zuur mogelijk.
- Omdat lithium in combinatie met water een zeer explosief gas produceert, kunnen conventionele blussystemen niet gebruikt worden om te blussen. Zeker niet in die blusstoffen waar water in voorkomt.
- In het kort komt het erop neer dat het brandgevaar van binnenuit de lithium-ion cellen (batterijen) komt en deze de naastgelegen cellen kan infecteren waardoor er een kettingreactie kan ontstaan.

4. WAT IS EEN LITHIUM-ION CEL?

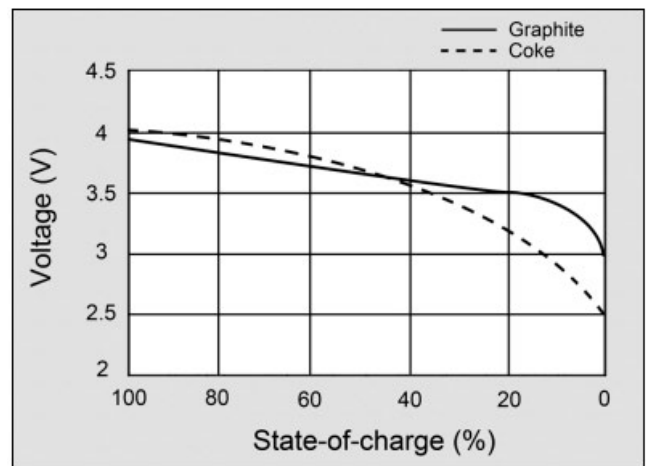
Een lithium-ion cel bestaat uit een kathode (positieve elektrode), een anode (negatieve elektrode) en een elektrolyt als geleider. De anode van een ontladende batterij is negatief en de kathode is positief. De kathode bestaat uit metaaloxide en de anode bestaat uit poreus koolstof.

Lithium-ion batterijen zijn er in veel verschillende soorten, maar ze hebben allemaal één ding gemeen: het "lithium-ion". Hoewel ze op het eerste gezicht opvallend vergelijkbaar zijn, variëren deze batterijen qua prestaties, de keuze van de gebruikte actieve materialen geeft ze hun unieke persoonlijkheden.

De meeste lithium-ion producenten gebruiken voor de anode, grafiet om een vlakke ontlaadcurve te krijgen. Grafiet is een vorm van koolstof met langdurige cyclusstabiliteit. Een toekomstig materiaal dat belooft de prestaties van lithium-ion te verbeteren, is grafeen.

De meeste lithium-ion batterijen bestaan uit een metaaloxide positieve elektrode (kathode) die is gecoat op een aluminium stroomcollector, een negatieve elektrode (anode) gemaakt van koolstof / grafiet gecoat op een koperen stroomcollector, een separator (afscheider) en een elektrolyt gemaakt van lithiumzout in een organisch oplosmiddel.

Het gebruik van nano-gestructureerd lithiumtitanaat als anode-additief vertoont een veelbelovende levensduur, goede belastbaarheid, uitstekende prestaties bij lage temperaturen en superieure veiligheid, maar de specifieke energie is laag en de kosten nog zeer hoog.



Vlakke spanningsgrafiek in het bruikbare ontlaadbereik

LITHIUMCELLEN KUNNEN WORDEN GEBRUIKT ALS

- *Cel*: Een enkele primaire of secundaire batterij
- *Een batterijpakket*: Bestaat uit een samenstel van cellen die in serie of parallel onderling elektrisch worden verbonden en bijeengebracht worden in een module met een eigen energiemanagementsysteem



Meerdere lithiumcellen onderling elektrisch verbonden

PRIMAIRE OF SECUNDAIRE LITHIUMCELLEN

Er wordt onderscheid gemaakt tussen primaire (niet oplaadbare) en secundaire (oplaadbare) cellen.

Primaire lithiumcellen	Secundaire lithiumcellen
<u>EIGENSCHAPPEN</u> <ul style="list-style-type: none"> • Niet oplaadbaar • Zeer lage zelfontlading (< 1% per jaar bij 20 °C) • Uitstekende temperatuurspecificaties (-60 +150 °C) • Gevaarlijk bij misbruik, opladen, diepontladen • Bevat elektrolyet, geen zware metalen • Lithium Thionyl Chloride – Lithium Mangan Dioxide <u>TOEPASSING:</u> <ul style="list-style-type: none"> • Batterijen vanaf knoopcel tot AAA • Alarmsensoren, track & trace GPS modules • Backup batterijen 	<u>EIGENSCHAPPEN</u> <ul style="list-style-type: none"> • Oplaadbaar • Lage zelfontlading • Grote energiedichtheid • Beperkte temperatuur specificaties (-20 +60 °C / 0 +40 °C) • Gevaarlijk bij misbruik, beveiligingselektronica vereist PCM (Protection Circuit Module) of BMS (Battery Management System) voor overstroom en kortsluitbeveiliging • Verschil in hoge capaciteit en hoge stroom types • Lithium-ion – Lithium-polymeer – Lithium IJzerfosfaat <u>TOEPASSING:</u> <ul style="list-style-type: none"> • Draagbare apparatuur, tuingereedschap, boormachine • Laptop, multimedia, mobiele telefoon • Elektrische apparaten, speelgoed • E-bikes, e-scooters, voertuigen

SECUNDAIRE LITHIUMCELLEN

Er zijn verschillende klassen van lithiumbatterijen, deze omvatten: batterijen met een laag, gemiddeld en een hoog vermogen.

Lithium-ion	Li Po	LFP
Vloeibare elektrolyt Behuizing is een metalen cilinder Laden Constant Current (CC) tot: 4,1 V Constant Voltage (CV) tot: 4,2 V CC = ca. 95% van de lading CV = ca. 5% van de lading	Gel Behuizing is een zakje Laden Constant Current (CC) tot: 4,1 V Constant Voltage (CV) tot: 4,2 V CC = ca. 95% van de lading CV = ca. 5% van de lading	Gel Behuizing is een cilinder, box of zakje Laden Constant Current (CC) tot: 3,6 V Constant Voltage (CV) tot: 3,65 V CC = ca. 95% van de lading CV = ca. 5% van de lading
NB: CV kost ca. 50% van de oplaadtijd		

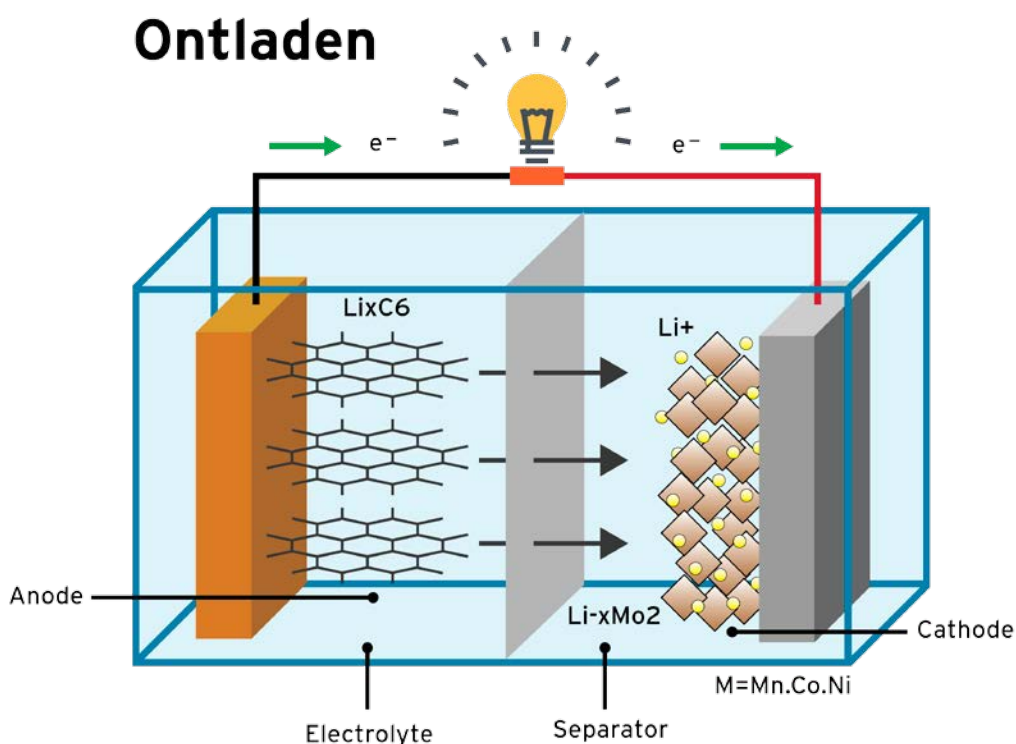
PROCES LITHIUM-ION CEL

Tijdens de ontlading stromen de ionen van de anode naar de kathode door de elektrolyt en de separator (afscheider). Bij het laden keert de richting om en de ionen stromen van de kathode naar de anode.

Wanneer de cel wordt geladen en ontladen, schakelen ionen heen en weer tussen kathode (positieve elektrode) en anode (negatieve elektrode). De stroom loopt van buiten naar binnen via de anode. De stroom verlaat de lithium-ion accu via de kathode.

Bij ontlading ondergaat de anode oxidatie en verliest het lithium in de anode een elektron. Deze gaat over in een ion dat zich in de richting van de kathode beweegt, waarbij de kathode een reductie of een toename van elektronen ontvangt. Opladen keert de beweging om.

De eigenschappen van het materiaal waaruit de anode en kathode zijn opgebouwd bepalen de mate waarin ze elektronen kunnen accepteren of doneren. Dit heet het elektrodepotentiaal. Het verschil tussen anode en kathodepotentiaal bepaalt het voltage van de cel.



Electron en lithium-ion verplaatsen zich omgekeerd bij het laden

Proces lithium-ion cel



5. OPBOUW LITHIUM-ION CEL

LITHIUM-ION CELLEN ZIJN OPGEBOUWD UIT VIER COMPONENTEN

1. de anode (pool waar de elektronen uitgaan)
2. de kathode (pool waar de elektronen ingaan)
3. het elektrolyt (chemische verbindingen)
4. de separator (het scheidingsmembraan)

KATHODE

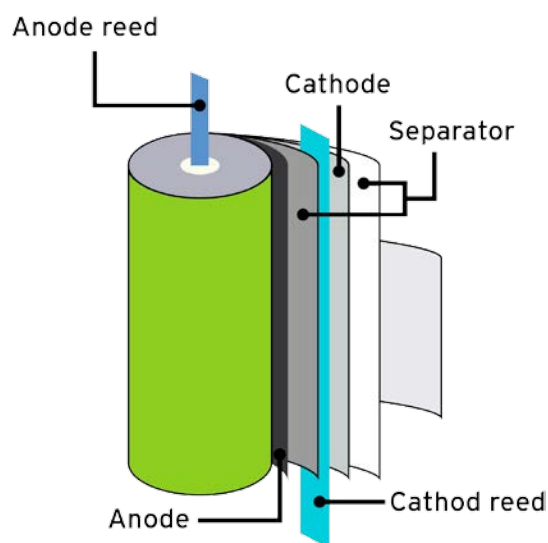
Kathodematerialen maken gebruik van lithium overgangsmetaal-oxiden. Hierin zijn lithium en de metalen de positieve ionen en het oxide het negatieve ion. De vijf materialen voor kathodes zijn:

- lithiumcobaltoxide
- lithiumnikkeloxide
- lithiummangaanoxide
- lithiumijzerfosfaat
- ternaire verbindingen die bestaan uit kobalt, nikkel en mangaan

Deze kathodematerialen worden in poedervorm vermengd met harsen en oplosmiddelen en gecoat met een aluminiumfolie tot een kathode. Kathodematerialen bepalen eigenschappen zoals de opslagcapaciteit en de elektrische output.

ANODE

Het actieve anodemateriaal bevat koolstof in de vorm van grafiet. Dit is aangebracht op koperfolie. Er zijn drie typen anodematerialen: (kunstmatig en natuurlijk) grafiet, (harde en zachte) koolstof en legeringen. De grafietgebaseerde materialen zitten al dicht bij hun theoretische limiet voor laadcapaciteit. Het zijn dan ook vooral de legeringen die de weg openen naar een hogere laadcapaciteit.



Principe lithium-ion cel

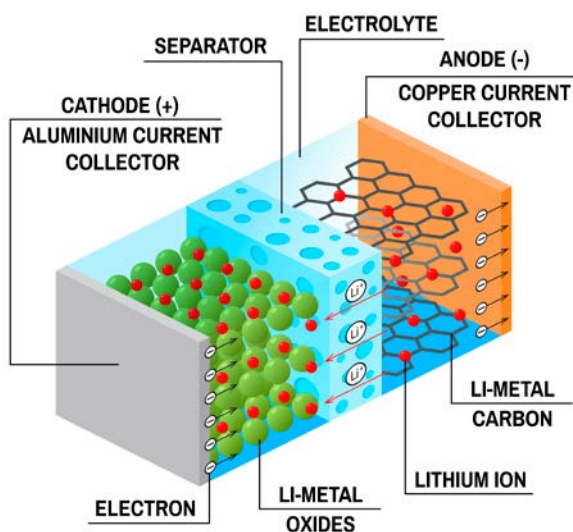
ELECTROLYT

Het electrolyt is een mengsel van lithiumzouten, organische oplosmiddelen en additieven. Lithiumboraat-tetrafluoride en lithiumfosfaathexafluoride zijn de meest gangbare zouten.

Als oplosmiddelen worden propyleencarbonaat, ethyleencarbonaat, dimethylcarbonaat en diethylcarbonaat toegepast, dit zijn licht ontvlambare stoffen met een laag vlampunt van 16 tot 23 °C. Dit wil zeggen dat deze oplosmiddelen al bij kamertemperatuur gaan branden, als er een vonkje (hitte door kortsluiting) bij komt. Hierdoor ontstaat een drukopbouw in de lithium-ion batterijen door damp en gas, waardoor de batterij kan exploderen. Bij goedgekeurde lithium-ion batterijen voorkomt een ingebouwd overdrukventiel een mogelijke explosie.

Het electrolyt dient als transportmedium voor de lithium-ionen. Tijdens het laadproces verlaten lithiumionen de kathode en verplaatsen zich via het electrolyt naar de anode. Daarbij passeren ze de separator. Tijdens het ontladen keren de ionen terug naar de kathode. Het ionentransport maakt de elektrische stroom mogelijk.

Het gebruik van niet-waterige oplosmiddelen maakt het mogelijk om het voltage van een batterijcel omhoog te brengen naar 4,2 Volt, dichtbij de theoretische limiet van 6 Volt. Nikkel-metaalhydride accu's maken gebruik van waterige electrolyten. Daardoor kan het voltage niet boven de 1,5 Volt stijgen, omdat dan elektrolyse van water plaatsvindt. In de praktijk ligt het voltage van lithium-ion cellen op ongeveer 3,75 Volt.



SEPARATOR

Separatoren vormen een barrière tussen de anode (negatief) en de kathode (positief), terwijl de uitwisseling van lithium-ionen van de ene naar de andere kant mogelijk is.

De bouwstenen van een lithiumcel zijn de kathode en anode en deze twee elektroden worden geïsoleerd door een separator. De separator is een membraam, bevochtigd met electrolyt en vormt een katalysator die de beweging van ionen van kathode naar anode bij lading en in omgekeerde toestand bij ontlading activeert. Ionen zijn atomen die elektronen hebben verloren of gewonnen en elektrisch geladen zijn geworden.

Hoewel ionen vrij tussen de elektroden passeren, is de separator een isolator zonder elektrische geleiding. De kleine hoeveelheid stroom die door de separator kan gaan, is zelfontlading en deze is in verschillende mate aanwezig in alle batterijen. Zelfontlading verlaagt uiteindelijk de lading van een batterij tijdens langdurige opslag.

In de handel verkrijgbare lithium-ion cellen gebruiken polyolefine als separator. Dit materiaal heeft uitstekende mechanische eigenschappen, goede chemische stabiliteit en is goedkoop. Een polyolefine is een klasse van polymeren die wordt geproduceerd uit olefine door polymerisatie van olefine-ethen. Ethyleen komt uit een petrochemische bron; polyolefine is gemaakt van polyethyleen, polypropyleen of laminaten van beide materialen.

De lithium-ion separator moet doorlatend zijn en de poriëgrootte varieert van 30 tot 100 nm (één miljoenste van een millimeter of ongeveer 10 atomen dik). De aanbevolen porositeit is 30-50 procent. Deze houdt voldoende vloeibare electrolyt vast en maakt het mogelijk dat de poriën sluiten als de cel oververhit raakt. De tendens is dat de separatoren steeds dunner worden. Ultradunne separatoren zorgen echter wel voor veiligheidsproblemen.

De separator dient tevens als een beveiliging. Bij overmatige hitte (130 °C) treedt een shut-down op, waarbij de poriën van de separator door een smeltproces worden gesloten. Dit stopt het transport van ionen, waardoor de cel effectief wordt afgesloten. Zonder deze voorziening zou de warmte in de defecte cel tot een thermal runaway kunnen leiden. Deze interne veiligheidszekering helpt ook te voldoen aan de strenge VN-transporttesten voor lithiumbatterijen.

De meeste batterijen voor mobiele telefoons en tablets hebben een enkele polyethyl separator. Grotere industriële lithiumaccu's hebben meestal een separator die bestaat uit drie lagen, (polypropyleen - polyethyleen - polypropyleen). Hierbij wordt de polyethyleen in het midden ingeklemd door buitenste polypropyleen lagen. Terwijl de binnenste PE-laag wordt afgesloten bij 130 °C door de poriën te sluiten, blijven de buitenste PP-lagen vast en smelten ze niet voor dat de 155 °C wordt bereikt. Het combineren van verschillende separator materialen met verschillende smelteigenschappen draagt bij aan de veiligheid.

Zo worden bijvoorbeeld tegenwoordig separatoren ook voorzien van een keramische coating. Deze keramische deeltjes smelten niet en bieden hierdoor een groter veilig-

heidsniveau. De keramische coating werkt in combinatie met de PE- en PP-lagen en wordt naast de positieve kant geplaatst om elektrisch contact te voorkomen. Keramische coating wordt ook gebruikt voor lithiumkobaltoxide (LCO-)cellen.

LITHIUM-POLYMEER ACCU

Afhankelijk van het systeem kan de opbouw en de gebruikte materialen van een lithiumaccu variëren. Zo is in de lithium-polymeer accu het elektrolyt opgenomen in het moleculaire raamwerk van een polymeerfolie. Daardoor kan worden afgezien van de afzonderlijke separator.

Lithium-polymeer accu's kunnen echter alleen lage ontladstromen leveren. Het voordeel is echter dat door de toepassing van het polymeerfolie een plat ontwerp kan worden gemaakt, zoals dat in mobiele telefoons en laptops wordt gebruikt.

De lithium-polymeer accu is een energieopslag-apparaat waarin het elektrolyt is vervangen door een ionen geleidend gas. Dit maakt het mogelijk om door het gebruik van lithiummetaal een extreem hoge energiedichtheid te creëren. Deze techniek is momenteel een belangrijk onderdeel van onderzoek naar lithiumenergieopslag.





6. WET- EN REGELGEVING

Wet en regelgeving worden steeds strikter omtrent lithium-ion accu's.

Daar waar voor het vervoer van lithium-ion batterijen (al dan niet vervat in apparatuur) is onderworpen aan de voorschriften van het ADR en moeten worden geclassificeerd als klasse 9, bestaan voor de opslag van lithium-ion accu's (nog) geen specifieke en uniforme eisen.

Lithium-ion batterijen zijn niet in de richtlijn PGS 15 (opslag van gevaarlijke stoffen) opgenomen.

In PGS 15 zijn de uitgangspunten geïntegreerd die vanuit de Wabo, de Arbeidsomstandighedenwet- en regelgeving en aanvullend op het Bouwbesluit aan de opslag van verpakte gevaarlijke stoffen worden verbonden.

Voor de opslag van lithium-ion accu's staan er echter wijzigingen op stapel. De verwachting is dat in het eerste kwartaal van 2019 gestart zal worden met de opzet van

een speciale richtlijn voor het opslaan en laden van dit type accu's. Waarschijnlijk wordt dit de PGS 37.

Ondanks dat er op dit ogenblik (nog) geen specifieke en uniforme eisen vanuit de wetgeving worden gesteld aan de opslag van lithiumaccu's zijn de meeste organisaties volgens de Arbowet verplicht om een risico-inventarisatie & -evaluatie (RI&E) te houden.

Het doel van deze RI&E is om de risico's binnen de organisatie te inventariseren en deze risico's in te delen naar risicosoorten. Wij adviseren echter lithiumaccu's als een gevaarlijke stof te zien en deze ook zo te behandelen.

Probeer de risico's aan te pakken bij de oorzaak in plaats van het gevolg. Ga één voor één de risico's af en geef precies aan hoe ze voorkomen of verminderd kunnen worden. Met welke maatregel? Wat is daarvoor nodig? Wie gaat ermee aan de slag en wanneer? Wat zijn de kosten?

7. RISICOANALYSE

Tijdens een risicobeoordeling moet naast de veiligheid rondom de opslag, ook de aanwezigheid van persoonlijke beschermingsmiddelen, geschikte blusmaterialen en te nemen noodmaatregelen worden meegenomen.

Zo kan een controlerende instantie (zoals de Inspectie Leefomgeving en Transport of de Inspectie Sociale Zaken en Werkgelegenheid) zien dat alles gedaan is om aan de veiligheid voor de omgeving en medewerkers te waarborgen.

- Het thermisch op hol slaan van lithiumaccu's (thermal runaway) welke wordt veroorzaakt door bijvoorbeeld interne kortsluiting, geldt als een bijzonder gevaar bij het laden en/of ontladen van de cellen.
- Hoog brandrisico door de grote hoeveelheden energie welke opgeslagen is in de cellen.
- Ongecontroleerde of snelle afgifte van de opgeslagen chemisch energie, door een technisch defect of een verkeerde behandeling, veroorzaakt het afgeven van thermische energie wat een kortsluiting kan veroorzaken. Het kan een brand of zelfs een ontploffing veroorzaken.
- Mechanische beschadiging, elektrische storingen of te hoge temperaturen kunnen ook leiden tot lekkage van het elektrolyt en zo tot een brand of een explosie leiden.
- Kleine ruimten met een hoge opslagdichtheid verhogen de kans op branduitbreiding en kunnen leiden tot een kettingreactie.
- Verbrandingsresten kunnen heftig reageren en zeer giftig zijn - afhankelijk van het elektrolyt is zelfs de vorming van zeer gevaarlijk zuur mogelijk.
- Omdat lithium-ion accu's in combinatie met water een zeer explosief gas produceert, kunnen conventionele blussystemen in dit verband vaak niet worden gebruikt.

DOELSTELLING

- Voorkomen van branddoorslag / -overslag naar aangrenzende ruimten.
- Aanwezigheid van de noodzakelijke procedure en voorzorgsmaatregelen die moeten worden genomen voor het geval er brand ontstaat.
- Bescherming van producten, systemen en arbeidsprocessen.
- Het vermijden van ernstige schade door brand, roet of bluswater.
- Bij normale bedrijfstoestand, geen inbreuk op de werkzaamheden van personen.
- Bepalen dat door een vroegtijdige branddetectie brand voorkomen kan worden.



8. RICHTLIJNEN VOOR DE OPSLAG VAN LITHIUM-ION BATTERIJEN

AANBEVELINGEN VDS SCHADEVERZEKERING

In Duitsland wordt voor de opslag van lithiumaccu's de aanbeveling van de VdS Schadeverzekering aangehouden. VdS is een van 's werelds meest gerenommeerde instellingen voor bedrijfsbeveiliging met een focus op brandbeveiliging, beveiliging en preventie van natuurlijke risico's.

De VdS hanteert drie verschillende prestatieklassen voor lithiumaccu's, onderverdeeld in lithiumbatterijen met:

- een laag vermogen;
- een gemiddeld vermogen;
- een groot vermogen.

Afhankelijk van de prestatieklasse zijn specifieke veiligheidsregels voor opslag door de VdS vastgelegd. Voor een overzicht, zie de tabel op de volgende pagina. Maar ook individuele operationele en structurele omstandigheden, processen en organisatorische randvoorwaarden moeten worden overwogen in een risicobeoordeling. Een individuele case-analyse is daarom altijd nuttig en absoluut noodzakelijk. Het is raadzaam om vroegtijdig samen te werken met brandweerkorpsen, vastgoedverzekeraars en goedkeuringsinstanties om een beschermingsconcept voor uw individuele opslagsituatie te ontwikkelen.

VEILIGHEIDSREGELS PER PRESTATIEKLASSE VOLGENS VDS 3103 (2016)

VdS is een van 's werelds meest gerenommeerde instellingen voor bedrijfsbeveiliging met een focus op brandbeveiliging, beveiliging en preventie van natuurlijke risico's.

Laag vermogen Computer, multimedia, kleine elektrische apparaten	Gemiddeld vermogen E-bikes, e-scooters, grote elektrische apparaten	Groot vermogen Automotive, grote elektrische apparaten
Lithium-metal battery *) ≤ 2 g Li per energieopslag	Lithium-metal battery *) > 2 g Li per energieopslag en ≤ 12 kg bruto per energieopslag	Lithium-metal battery *) > 2 g Li per energieopslag en > 12 kg bruto per energieopslag
Lithium-ion battery ≤ 100 Wh per energieopslag	Lithium-ion battery > 100 Wh per energieopslag en ≤ 12 kg bruto per energieopslag	Lithium-ion battery > 100 Wh per energieopslag en > 12 kg bruto per energieopslag
Vereisten		
≤ 7 m ³ of ≤ 6 Euro-pallets	≤ 60 m ² en ≤ 3 m opslaghoogte	
Algemeen: <ul style="list-style-type: none"> Naleving specificaties van de fabrikant en veiligheidsinformatiebladen. Bescherming tegen kortsluiting van de accupolen, bijv. door gebruik van polaire doppen). Voorkomen van interne kortsluiting (bescherming tegen mechanische schade). Niet direct of permanent blootstellen aan hoge temperaturen of warmtebronnen. Houd bij opslag in gebieden die niet worden beschermd door automatische blussystemen een structurele of fysieke afstand van minstens 2,5 m van andere brandbare materialen. Verwijder beschadigde of defecte batterijen uit opslag- en productiegebieden en bewaar ze tijdelijk op een veilige afstand of in een gebied gescheiden door brandbeveiliging tot ze worden afgevoerd. 	Aanvullende eisen: <ul style="list-style-type: none"> Brandvrije of ruimtelijk gescheiden (tenminste 5 m). Gemengde opslag met andere producten in een stelling of andere voorziening is niet toegestaan. Geschikt brandmeldsysteem met aansluiting op een permanent bewaakt controlesysteem. Automatisch blussysteem geschikt volgens productinformatiebladen. 	Aanvullende eisen: <ul style="list-style-type: none"> Voor krachtige batterijen is er volgens de huidige staat nog steeds geen betrouwbare kennis van adequate beschermingsmaatregelen. Beschermingsmaatregelen moeten daarom in overeenstemming met de vastgoedverzekeraar per individuele situatie worden vastgelegd. Mogelijke maatregelen: <ul style="list-style-type: none"> Scheiding van overige emballage en beperken van hoeveelheden. Bewaren in brandwerende gecompartmenteerde opslagruimten / voorzieningen of door ruimtelijke scheiding van minimaal 5 m. Automatisch blussysteem geschikt volgens productinformatiebladen.

*) Het lithiumgehalte in de Lithium-metal batterij bepaalt de energieopslagcapaciteit (looptijd) gemeten in wattuur (Wh). Om het lithiumgehalte te berekenen, vermenigvuldigt u de nominale capaciteit (Ah) keer 0.3. Een 1Ah-cel heeft bijvoorbeeld 0,3 gram lithium. Een Lithium-metal batterij van 14,4 V en 5 Ah heeft 72 Wh. (Lithiumgehalte: 5 Ah x 0,3 g = 1,5 g x 4 cellen in serie = 6 g).

9. RICHTLIJNEN VOOR HET GEBRUIK VAN LITHIUM-ION BATTERIJEN

- Niet opladen bij afwezigheid of 's nachts.
- Bij het opslaan ervan, tot maximaal 50% van de capaciteit opladen.
- Niet opladen bij vorst of bij hoge temperaturen.
- Gebruik alleen lithium-ion cellen met een speciaal beschermingscircuit en een goedgekeurde (originele) oplader die bij het apparaat geleverd wordt.
- Leg een lithium-ion accu niet in het directe zonlicht.
- Haal de stekker uit het stopcontact als de lithium-ion accu vol is.
- Laad een lithium-ion accu op in de buurt van een rookmelder en houd toezicht tijdens het laden.
- Koop alleen lithium-ion accu's en opladers van gerenommeerde fabrikanten.
- Volg de gebruiksaanwijzing van de fabrikant op.
- Voorkom overladen, vallen en doordringen.
- Wanneer een lithium-ion accu is gevallen, controleer deze dan op beschadigingen.
- Beschadigde lithium-ion accu's niet langer gebruiken.
- Laat apparaten afkoelen na langdurig of intensief gebruik.

WAT TE DOEN WANNEER EEN LITHIUM-ION ACCU OVERVERHIT RAAKT?

Een defecte lithium-ion accu begint te sissen, te zwellen en elektrolyt te lekken. Het elektrolyt bestaat uit lithium-zout in een organisch oplosmiddel (lithium hexafluorophosphate) en is licht ontvlambaar. Verbrandende elektrolyt kan brandbaar materiaal in de onmiddellijke nabijheid ontsteken.

Als een lithium-ion accu oververhit raakt, lekt, rookt, bol gaat staan of brandt moet de accu onmiddellijk uit de buurt van ontvlambare materialen worden gehouden. Denk hierbij altijd aan uw eigen veiligheid en die van de omgeving, gassen zijn (zeer) giftig. Verwijder indien mogelijk de lithium-ion accu en plaats deze buiten om uit te branden. Het ontkoppelen van de lithium-ion accu van de oplader stopt de calamiteit niet. Kleine lithium-ion accu's kunnen worden ondergedompeld in water of zand. Water koelt ook het aangrenzende gebied af en voorkomt dat het vuur zich verspreidt.

LET OP!

Lithiummetaal bevat veel lithium dat reageert met water en dat maakt de brand erger. Wanneer lithium-ion accu's met water in aanraking komen ontstaat waterstofgas, dit is een zeer licht ontvlambaar en explosief gas. Asecos LI-ION brandveiligheidsopslagkasten zijn daarom voorzien van een speciale droge aerosol die zeer snel en effectief een lithium-ion brand in de kast blust. Deze brandveiligheidsopslagkasten zijn 90 minuten brandwerend en voorkomen dat de vlammen zich verspreiden naar naburig brandbaar materiaal.

Dampen (gassen) die vrijkomen door het verdampen van het elektrolyt (brandende lithium-ion cel) zijn giftig en bestaan voornamelijk uit koolstofdioxide (CO₂), fluorwaterstof (HF), fosforylfluoride (POF₃) en diverse organische oplosmiddelen. Fluorwaterstof is zeer giftig (dodelijk) bij inademen, inslikken en bij contact met de huid. Het veroorzaakt ernstige brandwonden en oogletsel. Fosforylfluoride is een sterk oxiderend gas en zeer toxisch bij inademen en corrosief voor huid en ogen. Het kan exploderen bij contact met water.



10. VEILIG OPSLAAN EN LADEN VAN LITHIUMACCU'S

Bij de opslag van gevaarlijke stoffen zijn zowel arbo- als milieuaspecten belangrijk. Er mogen geen gezondheids-schadelijke dampen in de opslagvoorziening aanwezig zijn of gevormd kunnen worden en er mogen geen stoffen vrijkomen in het milieu, bij brand of door lekkages.



















CLP (CLASSIFICATION, LABELLING AND PACKAGING)

CLP behelst de Europese Verordening met betrekking de indeling, etikettering en verpakking van stoffen en mengsels. Deze verordening draagt zorg voor de implementatie van de internationale afspraken over het geharmoniseerde systeem (**GHS**) voor de wereldwijde etikettering van chemische stoffen en mengsels op basis van hun gevaar-eigenschappen. Daarnaast is een aantal bestaande verplichtingen uit de stoffen- en preparatenrichtlijnen overgenomen in deze verordening.











INDELING EN AANDUIDING VOLGENS EU-GHS

Gevaarlijke stoffen of mengsels moeten volgens EU-GHS ingedeeld worden in één of meer gevarencategorieën van één of meer gevarenklassen. Op basis van de indeling schrijft het EU-GHS voor welk pictogram, signaalwoord en bijhorende gevaarsaanduidingen (H-zinnen) en voorzorgsmaatregelen (P-zinnen) op het etiket moeten worden vermeld.

GEVARENKLASSEN LITHIUM-ION MATERIALEN

Materiaal	GHS Classificatie	Materiaal	GHS Classificatie
Ethyleencarbonaat	 	Benzeen	  
Dimethylcarbonaat		Styreen	  
Ethyl methyl carbonaat	 	Waterstoffluoride / fluorwaterstof	 
Lithiumhexafluorofosfaat	  	Chloorwaterstofgas / waterstofchloride	 

VERKLARING PICTOGRAMMEN

GHS pictogram		ADR pictogram	ADR klasse	Gevaren
	GHS02	 	3	Ontvlambare gaspen, aërosolen, vloeistoffen en vaste stoffen.
	GHS05		8	Ernstig oogletsel / oogirritatie. Huidcorrosie en huidirritatie. Bijtend voor metalen.
	GHS06		6	Acute toxiciteit.
	GHS07	Geen classificatie	geen	Acute toxiciteit. Huidirritatie. Oogirritatie. Huidsensibilisatie.
	GHS08	Geen classificatie	geen	Mutageniteit in geslachtscellen. Kankerverwekkend. Voortplantingstoxiciteit. Sensibilisatie van de luchtwegen of van de huid. Specifieke doelorgaantoxiciteit bij eenmalige en herhaalde blootstelling. Aspiratiegevaar.
	Vervoer van lithium-ion batterijen			Het vervoer van lithium-ion batterijen al dan niet vervat in apparatuur, is onderworpen aan de voorschriften van het ADR en moeten worden geclassificeerd als: Klasse 9 / Classificatiecode M4.

BRANDVEILIGE OPSLAG

De opslag van lithiumaccu's (batterijen) vormt voor veel bedrijven een dilemma. Bedrijven zijn wettelijk verplicht om gevaren tijdens het gebruik te beoordelen en deze met geschikte beschermende maatregelen tegen te gaan.

Tot nu toe zijn er echter geen wettelijke voorschriften voor de opslag van lithiumaccu's. Het is dus aan de bedrijven zelf om passende maatregelen te bepalen en te implementeren.

Dit kan niet alleen problematisch zijn met betrekking tot aansprakelijkheidsrisico's, bedrijfsdekking is ook afhankelijk van een geschikt beveiligingsconcept.

Mede door het grote aantal verschillende batterijtypen is het momenteel echter niet mogelijk om algemeen geldige uitspraken te doen over geschikte beschermende maatregelen en concepten. Verzekeraars houden het in de regel op adviezen gericht op schadepreventie.

Over het algemeen wordt aanbevolen lithiumaccu's als een gevaarlijke stof te beschouwen en zo ook te behandelen. Voer een risicobeadoordeling uit, ontleen hier passende maatregelen aan, stel specifieke veiligheidsinstructies op en informeer en train medewerkers op het gebied van werken en omgaan met lithiumaccu's.



LI-ION brandveiligheidsopslagcontainer, 90 minuten brandwerend



LI-ION brandveiligheidsopslagkast, 90 minuten brandwerend

LI-ION BLUSSYSTEEM

In Asecos LI-ION brandveiligheidsopslagkasten en LI-ION brandveiligheidsopslagcontainers, wordt gebruik gemaakt van een Dry Aerosol brandblussysteem. Het vaste blusmiddel wordt geactiveerd door een thermische reactie (veiligheidsklasse 2) of een elektrische reactie, op basis van rookdetectie (veiligheidsklasse 3). Eenmaal geactiveerd wordt het vaste blusmiddel getransformeerd in een snel expanderende droge aerosol, waarbij de droge aerosol zich aan de vrije radicalen van de verbranding bindt. Het brandblussysteem bestrijdt en blust vuur niet door gebruik te maken van de methoden van verstikking (wegnemen van zuurstof) of koeling, maar door de verbrandingsreactie op moleculaire basis te stoppen (door het binden van vrije radicalen) zonder het zuurstofgehalte aan te tasten.

Via de uitstroomopening van de brandblusser wordt een eventuele brand in het opslagsysteem binnen enkele seconden geblust. Het Dry Aerosol blusmiddel is geschikt voor de onderdrukking van brandklassen A, B, C, E, F en daarnaast L (lithium-ion), met uitzondering van kernbranden als bedoeld in brandklasse A.

Het Dry Aerosol blusmiddel bevat geen pyrotechnische eigenschappen of nitrocellulose (corrosieve) stoffen die schadelijk zijn voor mens, dier en milieu.

Certificaten

- Kiwa productcertificering K21774/18UK
- Kiwa procescertificering K77477/05
- CE- Markering



DRIE VEILIGHEIDSKLASSEN

Veiligheidsklasse 1

Standaard 90 minuten brandwerende LI-ION brandveiligheidsopslagkast of LI-ION brandveiligheidsopslagcontainer

Bescherming van buiten naar binnen

- Bij brand buiten het opslagsysteem worden de Lithium-ion-accu's gedurende 90 minuten beschermd tegen oververhitting van buiten naar binnen. Dit voorkomt dat de opgeslagen Lithium-ion-accu's spontaan gaan ontbranden, instabiel worden of ontploffen.

Bescherming van binnen naar buiten

- Bij brand in het opslagsysteem wordt de omgeving, (buiten het opslagsysteem) gedurende tenminste 60 minuten beschermd tegen oververhitting en uitbreiding van brand.

Veiligheidsklasse 2

Als veiligheidsklasse 1, echter met automatisch LI-ION Dry Aerosol brandblussysteem, activatie met behulp van bulb activator, 72°C

Veiligheidsklasse 3

Als veiligheidsklasse 1, echter met automatisch LI-ION Dry Aerosol brandblussysteem, activatie met behulp van optische rookdetector.

Inclusief: LI-ION Fire Protection Controller met potentiaalvrij contact, alarm signaallamp.

11. SAMENVATTING

Neem geen risico als het gaat om de opslag van lithiumaccu's! Beoordeel welke rampscenario's met welke waarschijnlijkheid kunnen voorkomen en wat de gevolgen hiervan zouden zijn. Er is geen standaardoplossing. Integendeel, uw individuele vereisten moeten exact worden geëvalueerd en het beveiligingsconcept moet daarop worden aangepast. Het is belangrijk om deskundige partijen (vastgoedverzekeraars, brandweer, vergunning van verlenende instanties en leveranciers) in een vroeg stadium bij de concepten van structurele beschermingsmaatregelen te betrekken.

Asecos kan u - als fabrikant van brandveilige opslagsystemen met meer dan 25 jaar ervaring en expertise op het gebied van opslag en omgang met gevaarlijke stoffen - hierbij van dienst zijn.

Graag informeren wij u over ons uitgebreide assortiment voor het opslaan en laden van lithiumaccu's. Bewezen betrouwbaarheid in de praktijk, afgestemd op klantspecifieke oplossingen.

Bel ons voor advies of vraag onze brochure opslag lithium-ion accu's aan.

Asecos BV <i>Veiligheid en milieubescherming</i>	Asecos GmbH <i>Sicherheit und Umweltschutz</i>	Asecos Sarl <i>Sécurité et protection de l'environnement</i>	Asecos S.L. <i>Seguridad y Protección del Medio Ambiente</i>	Asecos Ltd. <i>Safety and Environmental Protection</i>
Leimuiden	Gründau	Metz	Barcelona (España)	Trent, Staffordshire
Tel +31 172 50 64 76	Tel +49 60 51 -92 20-0	Tel +33 387 78 62 80	Tel +34 902 300 385	Tel +44 (0)7880 435 436