



Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

Masterarbeit

Früherkennung von Lithium-Ionen-Batterie
Bränden



Michael Horst Bauer, BSc

Januar 2023

MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN
Department für Umwelt- und Energieverfahrenstechnik
Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

Früherkennung von Lithium-Ionen-Batterie Bränden

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom Ingenieur / Master of Science
an der Montanuniversität Leoben

vorgelegt von Michael Horst Bauer, BSc

Leoben, Januar 2023

Betreuer

Dipl.-Ing. Michael Hohenberger

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch



EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 02.01.2023



Unterschrift Verfasser/in
Michael Horst Bauer

Danksagung

Vielen Dank an Michael Hohenberger und Harald Raupenstrauch, für die hervorragende Betreuung. Ich konnte mich immer darauf verlassen, schnellstmöglich alles Notwendige für die Arbeit zu erhalten. Waren es Ratschläge, Bestellungen, Unterstützung bei bürokratischen oder organisatorischen Hürden. Neben der professionellen Zusammenarbeit freut es mich aber auch, auf einer freundschaftlichen Ebene mit meinen Betreuern verbunden zu sein. Ein Lob dafür, wie ich ins Institut integriert wurde und auch dafür, dass Diskussionen auf Augenhöhe stattgefunden haben. Die hierarchische Schüler-Lehrer Ordnung, welche leider noch zu oft auf der Universität hochgehalten wird, ist hier letztlich vollends aufgebrochen. So kann man wissenschaftlich arbeiten und sich entfalten. Vielen Dank für diese Erfahrung. Macht weiter so.

Zudem schätze ich mich sehr glücklich, dass ich die Chance hatte, Teil des Teams am TPT zu sein. Die freundschaftliche Atmosphäre und die „gemeinsam-an-einem-Strang-ziehen“-Mentalität werden in Erinnerung bleiben und will ich auch in die Arbeitswelt mitnehmen. In diesem Sinne auch ein Dank an das gesamte Team, insbesondere aber an Wolfgang Rühl, Karin Moscher und Daniel Forthuber. Ohne euch würde ich noch immer in der Werkstatt herumirren, Formulare nicht fristgerecht einreichen oder mich mit 3D-Druck quälen.

Ein weiteres, riesengroßes Dankeschön an Andreas Schmid, Helmut Weiß, Florian Floh und Janina Fitzko vom Institut für Elektrotechnik. Vor allem aber an dich, lieber Andi, richtet sich hier der größte Dank. Nirgendwo lagen Verzweiflung und Euphorie näher beieinander als im Löt-kammerl. Für den überwiegenden Großteil der Euphorie hat es deine Hilfe benötigt.

Noch ein Dank an Mark Read und Simon Moll, ohne die meine Programme in einer unendlichen, nicht abzubrechenden While-Schleife gefangen wären.

Außerdem ein unendliches Dankeschön an alle Freunde, die mich auf dem Weg durch mein Studium begleitet haben. Ein Weg durch und über buchstäbliche und metaphorische Berge und Täler, durch Skripten, Hörsäle, Sonnenuntergänge und Sonnenaufgänge. Und Wohnungen. So viele Wohnungen. Ich bin in der fast schon unbegreiflichen Lage, so viele grandiose Menschen um mich zu haben, die an dieser Stelle genannt werden müssten, das einfach der Platz nicht ausreicht. Daher stellvertretend zwei, die mit mir besonders steinige Passagen gemeistert haben. Lieber Paolo, lieber Hansi, Danke.

Und zu guter Letzt, der größte Dank an meine Familie. An meine Eltern und Schwestern, an meine Anker. Mama, Papa, vielen Dank, dass Ihr immer an mich geglaubt habt. Vielen Dank, dass Ihr mich immer unterstützt habt. Vielen Dank, dass ihr mir eine wunderschöne Studienzeit geschenkt habt. Ich wünschte, ich könnte das irgendwie zurückgeben, aber es liegt wohl in der Natur der Sache, dass das nicht geht. Zumindest diese Arbeit gehört euch, genauso wie mir.

Kurzfassung

Diese Masterarbeit befasst sich mit der Frühdetektion des thermischen Durchganges von Lithium-Ionen-Batterien. Zur Früherkennung werden Gase detektiert, welche schon vor dem thermischen Durchgang aus der Batterie ausgasen. Um dies zu ermöglichen, werden vier Gas-sensoren installiert, welche Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, allgemeine Kohlenwasserstoffe, und Wasserstoff detektieren. Die Arbeit befasst sich mit dem Bau eines Versuchsstandes und auch der Programmierung einer Software zur Datenaufzeichnung. Die Software dient außerdem dazu, Benutzer vor einem möglichen thermischen Durchgehen zu warnen. Für die Versuche werden Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid Batterien herangezogen und verschiedene Ladezustände untersucht. Die Gasdetektion findet in unterschiedlichen, vertikalen Abständen zu den Batterien statt.

Abstract

This master thesis focuses on the early detection of the thermal runaway of lithium-ion batteries. For the early detection, gases are detected which outgas from the battery already before the thermal runaway. To make this possible, four gas sensors are installed, which detect carbon monoxide, carbon dioxide, general hydrocarbons, and hydrogen. The work deals with the construction of a test facility as well as the programming of software for data logging. The software is also used to warn users of possible a thermal runaway. Nickel-manganese-cobalt-oxide batteries are used for the experiments and different states of charge are investigated. The gas detection takes place at different vertical distances from the batteries.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Batterieaufbau	3
2.1.1. Allgemeiner Aufbau und Sicherheitsvorrichtungen	3
2.1.2. Kathode	5
2.1.3. Anode	6
2.1.4. Elektrolyt	7
2.1.5. Separator	8
2.2. Ladezustand	9
2.3. Thermisches Durchgehen	10
2.4. Gaszusammensetzung	12
2.5. Messung der Gase	13
2.5.1. Amperometrische (elektrochemische) Gasmessung	13
2.5.2. Katalytische Gasmessung	14
2.5.3. Nichtdispersive Infrarot (NDIR) Gasmessung	14
3. Vorversuche	16
3.1. Versuche zur mechanischen, elektrischen und thermischen Belastung	16
3.1.1. Mechanische Belastung	17
3.1.2. Elektrische Belastung	18
3.1.3. Thermische Belastung	20
3.2. Auswahl der Batterien und deren Ladezustand	23
3.3. Vorversuche zur Gasbestimmung	24
4. Hard- und Software	29
4.1. Hardware	29
4.1.1. CO-Sensor	30
4.1.2. CO ₂ -Sensor	32
4.1.3. C _x H _y -Sensor	33
4.1.4. H ₂ -Sensor	35
4.1.5. Gesamtübersicht	36
4.2. Software	39
4.2.1. „LabVIEW“	39
4.2.2. Das Programm	40
4.2.2.1. Das Frontpanel	40
4.2.2.2. Das Blockdiagramm	41

4.2.3. „Arduino IDE”	45
5. Messungen zur Früherkennung	48
5.1. Versuchsaufbau und Durchführung	48
5.2. Ergebnisse	51
5.2.1. Masse, Ladezustand, Temperatur und Zeiten	51
5.2.2. Kohlenmonoxid	54
5.2.3. Kohlendioxid	55
5.2.4. Allgemeine Kohlenwasserstoffe	55
5.2.5. Wasserstoff	56
5.2.6. Diskussion und Interpretation	57
5.2.6.1. Reaktivität der getesteten Batterien	58
5.2.6.2. Auswertung zu Kohlenmonoxid	59
5.2.6.3. Auswertung zu Kohlendioxid	61
5.2.6.4. Auswertung zu den allgemeinen Kohlewasserstoffen	62
5.2.6.5. Auswertung zu Wasserstoff	63
5.2.6.6. Gesamtbetrachtung und Fehlerdiskussion	65
6. Ausblick	68
Literaturverzeichnis	69
Abbildungsverzeichnis	73
Tabellenverzeichnis	75
A. Datenblatt CO-Sensor	I
B. Datenblatt CO₂-Sensor	VII
C. Datenblatt C_xH_y-Sensor	XIV
D. Datenblatt H₂-Sensor	XVIII

Nomenklatur

c	Konzentration
CID	Current Interruption Device
LCO	Lithium-Kobalt-Oxid Batterie
LED	Lichtemittierende Diode
LFP	Lithium-Eisenphosphat Batterie
LMO	Lithium-Metall-Oxid Batterie
NCA	Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid Batterie
NDIR	Nichtdispersiver Infrarot
NMC	Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid Batterie
PC	Personal Computer
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PTC	Positive Temperature Coefficient
R	Widerstand
RXD	Receive Pin
SOC	State Of Charge
TXD	Transmit Pin
UART	Universal Asynchronous Receiver Transmitter

1. Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien übernehmen eine immer größere Rolle in der Energieversorgung. So wird sich die Produktion von Lithium-Ionen-Batterien, laut einer Prognose von Fan et al. [1], von 2019 auf 2025 mehr als verdoppeln, was in Abbildung 1.1 gezeigt wird. Damit geht zwangsläufig einher, dass mehr Batterien entsorgt werden müssen. Problematisch wird das insbesondere, da nicht alle Batterien fachgerecht entsorgt werden. So sind 2016 in Österreich 28,7 t Lithium-Batterien im Restmüll entsorgt worden. [1, 2]

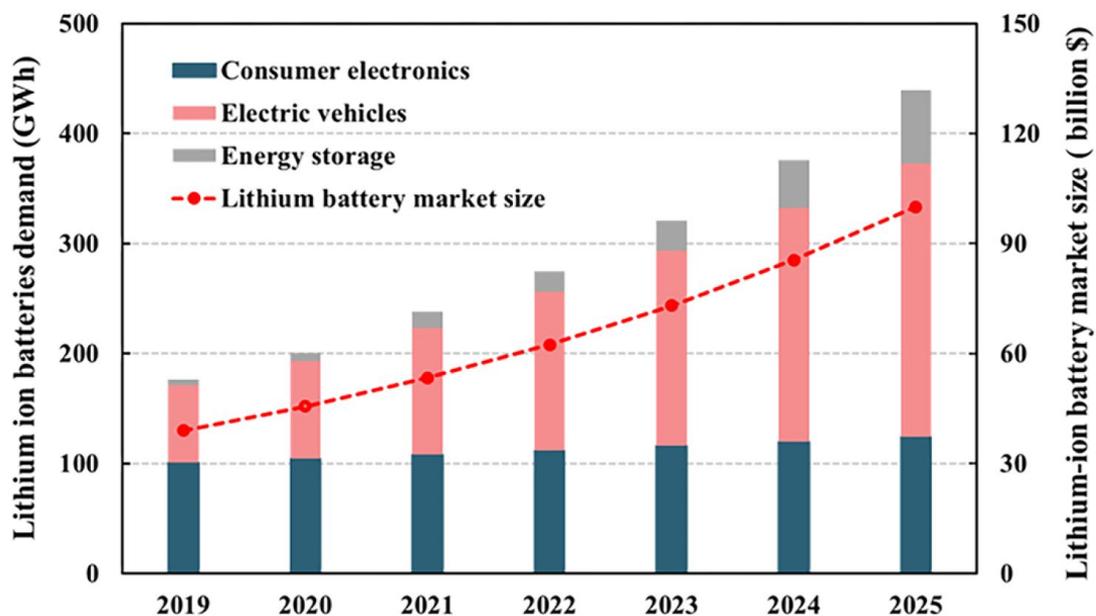


Abbildung 1.1.: Prognose der Produktion von Lithium-Ionen-Batterien bis 2025 [1]

In für Batterien vorgesehenen Abfallströmen werden diese der Art entsprechend behandelt. So werden Lithium-Ionen-Batterien beispielsweise nach dem „Umicore Batterie Recycling Process“ über Schmelzprozesse, Granulierung, Laugung und hydrometallurgischer Verarbeitung sorgfältig rezykliert um Seltenerdmetalle, Kupfer, Nickel und Kobalt zurückzugewinnen. [3]

Lithium-Ionen-Batterien bestehen durch hohe elektrische Energiedichten von bis zu 260 Wh/kg [4]. Diese hohen Energiedichten, die chemische Zusammensetzung der Kathode und auch der Aufbau einer Batterie können bei Missbrauch dazu führen, dass diese thermisch durchgeht. Das thermische Durchgehen beschreibt eine unkontrollierte Wärmefreisetzung infolge eines internen oder externen Kurzschlusses oder einer thermischen Zersetzung. Durch die chemischen Reaktionen in der Batterie wird Wärme freigesetzt, diese Wärme beschleunigt die chemische Reaktion. Ursachen dafür können Tiefenentladung, Überladung, externer Kurzschluss, mechanische oder thermische Belastung sein. Begünstigt wird dieser Effekt auch unter anderem

dadurch, dass der Elektrolyt von Lithium-Ionen-Batterien einen niedrigen Flammpunkt besitzt und damit brennbar ist. Andere kommerziell verfügbare Sekundärbatterien greifen, in Anbetracht derer Entflammbarkeit, auf sicherere Elektrolyte zurück. Um zwei wichtige Pendanten zu nennen, wird Schwefelsäure in Bleibatterien und Kalilauge in Nickel-Metall-Hydrid-Batterien oder Nickel-Cadmium-Batterien verwendet. Beide sind nicht brennbar. [5]

Im Restmüll stellen Lithium-Ionen-Batterien daher ein erhebliches Schadenspotential dar. Übliche Verfahrensschritte zur Entsorgung von Restmüll, können dafür sorgen, dass Batterien beschädigt werden. Wenn dieser Missbrauch dazu führt, dass eine Batterie unkontrolliert Wärme freigibt, bildet diese eine Zündquelle, um mit dem Sauerstoff aus der Luft als Oxidationsmittel und dem umliegenden Restmüll als Brennstoff, einen Brand zu verursachen. Als Grund für ein thermisches Durchgehen in Restmüllschüttungen gelten überwiegend thermische und mechanische Belastungen [2]. Es gilt aber auch festzuhalten, dass diese Gefahr nicht einzig auf Müllanlagen beschränkt ist. Praktisch in allen Anwendungsbereichen, in denen Lithium-Ionen-Batterien verwendet werden, gehen von einem thermischen Durchgehen Risiken aus, beispielsweise bei Elektrofahrzeugen, Mobiltelefonen und Laptops. Die Besonderheit liegt allerdings darin, dass in Abfall-Lagerstätten der Restmüll als Brennstoff, rund um die Batterie als Zündquelle, quasi unerschöpflich erscheint.

Grundsätzlich ist jeder unkontrollierte Brand in einer Restmüll-Verwertungsstelle eine Gefahr für die Arbeiter vor Ort, die Umwelt und die Anlage selbst. Eine Studie aus dem Jahr 2013, durchgeführt in Schweden, zeigte, dass ein unkontrollierter Restmüllbrand das Potential hat mehr Schadstoffe in die Umwelt zu tragen als sämtliche Müllverbrennungsanlagen in Schweden pro Jahr zusammen emittieren [6]. Daraus ergibt sich eine enorme Motivation solche Brände gar nicht erst entstehen zu lassen und mögliche Quellen unschädlich zu machen.

Die Früherkennung des thermischen Durchgehens von Lithium-Ionen-Batterien kann für solche Brandszenarien eine wichtige Rolle spielen, geht man davon aus, dass die Anzahl an falsch entsorgten Batterien zumindest gleich bleibt. Es soll ermöglicht werden, durch die Detektion von Gasen, welche aus der Batterie nach thermischem Missbrauch austreten, das thermische Durchgehen in seiner Entstehung zu erkennen und dieses zu stoppen. Im Zuge dessen soll ein vollautomatisches System erstellt werden, welches verschiedene ausgewählte Gase detektiert, die Signale in einer Software verarbeitet und dem Nutzer des Systems eine Warnung ausgibt, sobald gewisse Grenzwerte überschritten werden. Hierzu ist der Bau einer Versuchsanlage und das Programmieren einer digitalen Anwendung erforderlich. Dabei werden die Versuche noch ohne Restmüllschüttung um die Batterie durchgeführt. Ziel ist es über die Spezies der anwesenden Gase und deren Änderungsrate eine automatische Kühlung des Systems hervorzurufen.

Üblicherweise werden Müllverwertungsanlagen auf diese Art von Gefahr überwacht. Es kommen beispielsweise Wärmebildkameras zum Einsatz, welche heiße Teile im Abfallstrom erkennen sollen, wodurch eine gezielte Löschung stattfinden kann. Problematisch sind hierbei jedoch in Schüttungen versteckte Hitzeherde, da durch diese Methode nur die Oberfläche zuverlässig überwacht werden kann. Daraus stammt die Idee einer Gasdetektion, da Gase aus Schüttungen austreten können. Je nach Spezies der Gase sollen so verschiedene Brandszenarien detektiert werden. Somit ist es wichtig, das Augenmerk auf jene Gase zu legen, welche typisch für das thermische Durchgehen von Lithium-Ionen-Batterien sind.

2. Theoretische Grundlagen

Die erfolgreiche Durchführung der Gasmessung ist abhängig von einer Vielzahl an Einflüssen. Im Folgenden sollen diese Parameter erörtert werden und auf Basis von daraus erlangten Erkenntnissen, eine fundierte Entscheidungsfindung dargelegt werden, welche die Art der Ausführung von Versuchen unterstützt. In diesem Kontext umfassen die theoretischen Grundlagen das thermische Durchgehen einer Lithium-Ionen-Batterie, den Batterieaufbau und den Ladezustand der Batterien, welche Gaszusammensetzung während dem thermischen Durchgehen zu erwarten ist, und welche Gase gemessen werden sollten.

2.1. Batterieaufbau

Zur Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien stehen eine immense Auswahl an Zusammensetzungen verschiedenster Elemente zur Verfügung. Die Elemente werden so gewählt, dass sie dem jeweiligen Einsatzgebiet einer Batterie entsprechen. Die wichtigsten Merkmale dabei sind die Sicherheit, die Lebensdauer, die Energiedichte, Lade- und Entladefluss und ökonomische Gesichtspunkte. Aufgrund dieser vielen Einflüsse und Aufbaumöglichkeiten wird im Folgenden auf jene Systeme eingegangen, welche kommerziell stark verbreitet sind. Es werden die Kathode, die Anode, der Elektrolyt und der Separator einer Batterie betrachtet und die gewonnenen Erkenntnisse dazu genutzt, einen Batterietyp für kommende Versuche auszuwählen.

2.1.1. Allgemeiner Aufbau und Sicherheitsvorrichtungen

Lithium-Ionen-Batterien werden in verschiedenen Geometrien angeboten, wie zum Beispiel als Knopfzelle, in Blöcken oder zylindrisch. Einer der kommerziell erfolgreichsten Typen ist die zylindrische Ausführung mit der Bezeichnung 18650, welche nun genauer beschrieben werden soll. 18650 steht für die Maße der Batterie. Dieser Typ hat einen Durchmesser von 18 mm und eine Höhe von 65 mm. Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau mit allen Komponenten. An der Außenseite besonders wichtig sind das Zellgehäuse und die beiden Pole. Man erkennt, dass nahezu der gesamte Mantel den negativen Pol darstellt. Einzig eine Erhöhung am oberen Teil der Abbildung, welche nicht mit dem Mantel verbunden ist, bildet den positiven Pol, welcher im Folgenden auch Kopf genannt wird. Innerhalb der Batterie ist zu sehen, dass die positive Elektrode (Kathode), die negative Elektrode (Anode) und der Separator in sehr dünnen Schichten aufgerollt sind. In den folgenden Unterkapiteln wird noch näher auf diese Komponenten eingegangen.

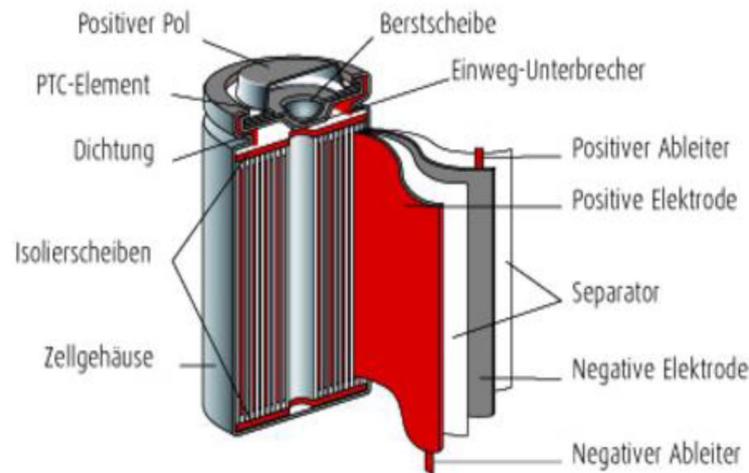


Abbildung 2.1.: Allgemeiner Aufbau einer zylindrischen Lithium-Ionen-Batterie [7]

Ein wichtiger Faktor sind die beiden Sicherheitsvorrichtungen, der PTC (Positive Temperature Coefficient) und der CID (Current Interruption Device), bestehend aus dem Einweg-Unterbrecher und der Berstscheibe. Sie dienen dazu die Batterie in extremen Bedingungen vor einem thermischen Durchgehen zu schützen.

PTC beschreibt eine Eigenschaft, welche Materialien besitzen können. Es beschreibt, dass sich ein Medium bei Erwärmung ausdehnt, somit hat es einen positiven Temperaturkoeffizienten. Daher ist die geläufig allein stehende Abkürzung etwas irreführend, da eigentlich eine Schicht angesprochen wird, welche diese Eigenschaft aufweist, und nicht nur die Eigenschaft selbst. Diese Schicht wird zwischen dem Stromabnehmer und den gewickelten Elektroden und Separator platziert. Bei Erhöhung der Zelltemperatur im Inneren dehnt sich der PTC aus, dies führt dazu, dass die Leiterbahnen unterbrochen werden und somit keine elektrochemische Reaktion mehr stattfinden kann. Diese Methode, um den Stromfluss zu unterbrechen, erweist sich als außerordentlich effektiv, sofern der Grund für einen Temperaturanstieg ein innerer Fehler der Batterie ist. [8]

Das CID ist eine, vom Kopf der Batterie aus betrachtete, konvex gebogene Scheibe, in der Abbildung 2.1 Einweg-Unterbrecher genannt. Die Aufgabe der CIDs ist es eine Explosion der Batterie zu verhindern. Steigt der Innendruck einer Batterie, zum Beispiel aufgrund eines externen Kurzschlusses oder eines Überladens über 6,5 bar, knickt die Scheibe um und ist somit vom Kopf aus betrachtet konkav. Durch diese Bewegung erfolgen zwei Effekte. Einerseits wird eine darüber liegende Berstscheibe gebrochen. Dies ermöglicht es gebildeten Gasen aus der Batterie auszutreten und damit den Innendruck zu senken. Andererseits wird dadurch der Stromkreis unterbrochen und es kann kein Strom mehr aus der Batterie fließen. [9]

Beide Sicherheitsvorrichtungen befinden sich am Kopf, welche gleichzeitig den Pluspol, also die Kathode der Batterie darstellt.

2.1.2. Kathode

Der wichtigste Kathodentyp für die Betrachtungen in dieser Arbeit sind Oxide mit schichtartigem Aufbau. Diese haben prinzipiell die Form $LiMO_2$, wobei M für Nickel und/oder Kobalt und/oder Mangan steht. Aus diesen Elementen wird entweder eine Randphase, eine binäre oder eine ternäre Struktur ausgebildet. Ein Beispiel für eine der bekanntesten ternären Strukturen ist $Li_{(1-x)}(Ni_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33})O_2$ (NMC oder NCM). Ein Grund für diesen Verbund ist, dass dadurch negative Eigenschaften von einzelnen Elementen kompensiert werden können. Das erste weit verbreitete, kommerziell hergestellte Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien aus den 1990ern war Lithiumkobaltoxid ($Li_{(1-x)}CoO_2$, LCO). Insbesondere die hohe Energiedichte dieser Randphase führte dazu, dass sich dieser Batterietyp in sehr vielen Anwendungen durchsetzte, jedoch sind Stabilität, Sicherheit und hohe Kosten für Kobalt Kritikpunkte. Aus diesem Grund entstanden die heute üblicheren Mischkristallbildungen, in denen Nickel den Großteil der ternären Struktur übernimmt, sodass Kobalt mit seinen positiven Eigenschaften die negativen Eigenschaften von Nickel kontert. Abbildung 2.2 zeigt die Rücklaufmenge an Lithium-Ionen-Batterien zum Recycling in der EU. Man erkennt, dass LCO-Batterien immer stärker durch die NMC Variante im Abfallstrom verdrängt werden. [10]

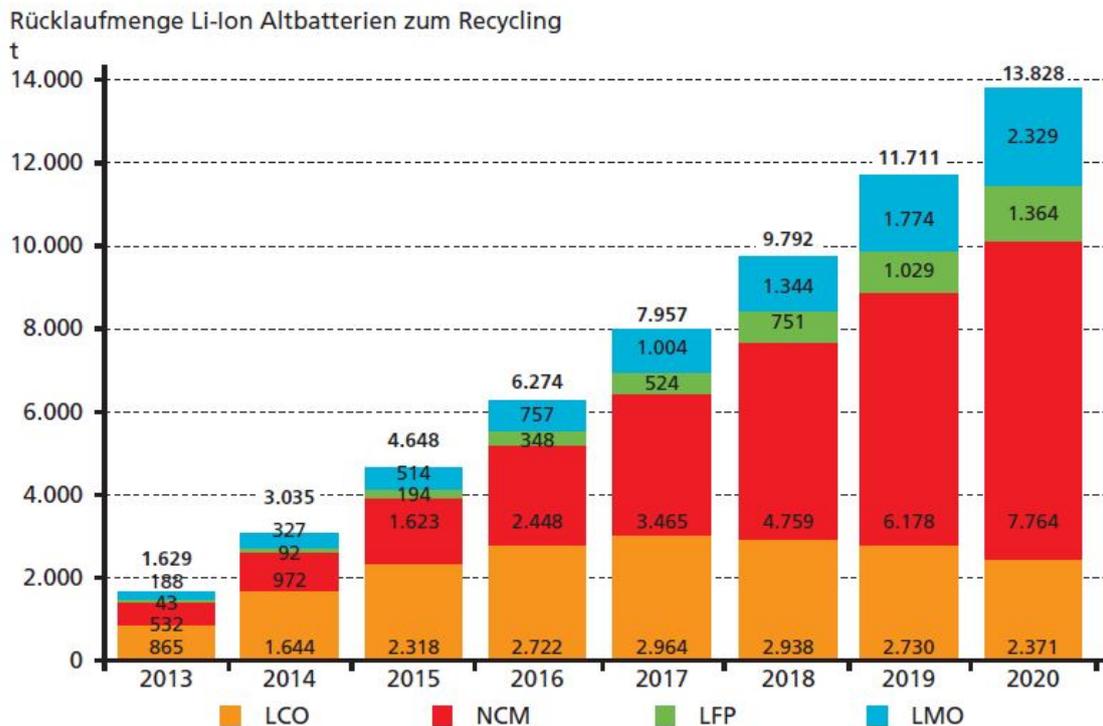


Abbildung 2.2.: Abfallprognose von Lithium-Ionen-Batterien nach Kathodenmaterial in der EU [11]

Die Funktionsweise aller schichtartig aufgebauten Oxide ist die Gleiche. Die Verbindung bildet eine $\alpha - NaFeO_2$ -Typ aus, eine spezielle Kristallstruktur. In diese Struktur können Lithium-Ionen interkaliert, also reversibel, ohne dass sich die Molekülstruktur des Oxids ändert, eingelagert werden. Im mit Lithium-Ionen beladenen Zustand, tragen die Metalle die Ladungen Ni^{2+} , Co^{3+} und Mn^{4+} . In NMCs kann etwa 66 % des in die Struktur eingebrachten Lithiums

deinterkaliert werden, daraus ergibt sich eine auf das Gewicht spezifische Kapazität von circa 160 mAh g^{-1} . Wie weiter oben angesprochen, sollen die verwendeten Elemente ihre negativen Eigenschaften kompensieren. Im Beispiel der NMC bewirkt Kobalt, dass es zu weniger Lithium-Nickel-Fehlorderungen (Nickel anstatt Lithium interkaliert) kommt und trägt somit zur besseren elektrischen Leitfähigkeit bei. Mangan wirkt sich in dieser Verbindung durch seinen stark positiven Oxidationszustand kontraproduktiv auf die Leitfähigkeit aus, stabilisiert jedoch die Struktur und verbessert damit die Zyklenstabilität. [10]

Neben den Vorteilen, wie der Hohen Energiedichte und guter Zyklenstabilität, zeigen NMC-Batterien Schwächen bezüglich hoher irreversibler Kapazität und verhältnismäßig niedriger Entladespannung. Außerdem zeigt dieser Kathodentyp beim Laden eine Entwicklung von Sauerstoff, diese kann jedoch mit dem Einbau von Aluminium gelöst werden, sogenannte NCA-Batterien. Nach heutigem Stand sind NCA die Leistungsstärksten Batterien, mit Energiedichten bis zu 260 Wh/kg . Zum Vergleich, besitzen NMC die zweithöchste Energiedichte mit 220 Wh/kg . [4, 10]

2.1.3. Anode

Verglichen mit der Vielzahl an Kathodenmaterialien, ist die Auswahl für die Anode bescheidener. Zu Beginn der Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien verwendete man metallische Lithium-Folien als Anodenmaterial. Diese wurden aber aufgrund unzureichender Sicherheit und Zyklenstabilität durch Kohlenstoff ersetzt. Graphit stellt heute die überwiegende Mehrheit der Anoden dar, denn die Interkalation von Lithium ist fast verlustfrei reversibel. Zudem ermöglicht Graphit ein schnelles Eindringen der Lithium-Ionen in die Anode. Dadurch tritt keine Lithium-Plattierung, also ein molekularer Stau der Lithium-Ionen an der Oberfläche der Anode, auf. [12]

Bestandteil von Forschungen sind Metalle und Legierung als Anodenmaterial, ausgewählte Materialien haben eine deutlich höhere Speicherkapazität für Lithium gezeigt. Die bis heute größtmögliche bekannte spezifische Kapazität für die Einlagerung von Lithium hat Silizium, mit 4212 mAh/g . Zum Vergleich besitzt Graphit ein Maximum von 372 mAh/g . Dieses immense Potential ist jedoch noch nicht kommerziell nutzbar, denn bei der Ladung und Entladung dieser Zellen, erfolgt eine große Volumenänderung. Bedingt dadurch wird die kristalline Struktur der Anode zerstört. Darum werden in der folgenden Erläuterung Lithium-Folien und Metalle beziehungsweise Legierungen nicht angeführt. [12]

Eine wichtige, wenn auch unerwünschte, elektrochemische Reaktion an der Anode ist die Bildung einer sogenannten Festelektrolyt-Übergangsphase. Die Struktur von Graphit ändert sich bei der Beladung und Entladung. Bei der Ladung wandelt sich diese von einer hexagonalen oder rhomboedrischen zu einer Stapelfolge (und vice versa). Die Lithium-Ionen sind dann in der Mitte von C_6 -Ringen zwischen zwei Graphenschichten platziert. Dadurch erkennt man, dass die Kapazität abhängig von den vorhandenen Schichten ist. Die elektrochemische Reaktion zwischen Kathode, Elektrolyt und Anodenoberfläche führt jedoch dazu, dass sich beim ersten Ladezyklus eine Passivierungsschicht an der Anodenoberfläche bildet. Diese Schicht bildet die Festelektrolyt-Übergangsphase und nimmt starken Einfluss auf die Sicherheit, Leistung, Zyklenstabilität und Lebensdauer einer Zelle. Der Einfluss auf die Sicherheit wird in weiterer

Folge noch erörtert, da die Übergangsphase bei der Verbrennung einen wichtigen Teil zur Gasproduktion beiträgt. Nachdem die Passivierungsschicht im ersten Ladezyklus entstanden ist, erkennt man verhältnismäßig große Verluste in der spezifischen Kapazität einer Zelle. Ab dem zweiten Zyklus ist der Verlustanteil bei nahezu Null, was in Abbildung 2.3 gezeigt wird. Ebenso wird in Abbildung 2.3 die chemische Zusammensetzung der Festelektrolyt-Übergangsphase schematisch dargestellt. [12]

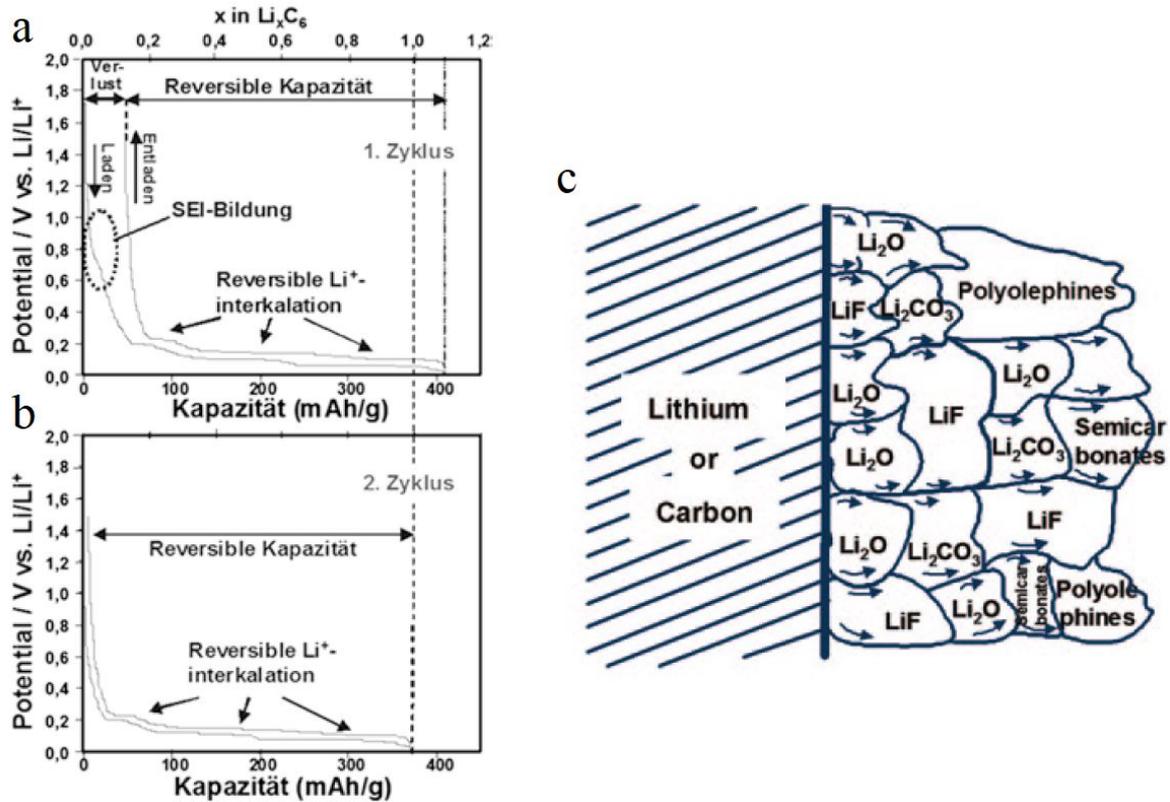


Abbildung 2.3.: (a) Lade-/Entladekurve für den ersten Zyklus, (b) Lade-/Entladekurve für den zweiten Zyklus, (c) schematische Darstellung der Festelektrolyt-Übergangsphase [12]

Die Entstehung einer Festelektrolyt-Übergangsphase ist bei Graphit als Anodenmaterial nicht zu verhindern. Daher wird versucht über die richtige Chemie in der Batterie die Eigenschaften der Übergangsphase derart zu beeinflussen, dass diese eine möglichst geringe Einwirkung auf die oben genannten Parameter hat. Die weitreichendste Wirkung auf die Dicke und chemische Zusammensetzung hat dabei der Elektrolyt. [12]

2.1.4. Elektrolyt

Der Elektrolyt ermöglicht den Ionentransport zwischen Anode und Kathode. Der Aufbau erfolgt aus drei grundlegenden Bestandteilen, das sind organische aprotische Lösungsmittel oder auch Polymere, Leitsalze und Additive. Jeder Elektrolyt für Lithium-Ionen-Batterien besteht aus einer Kombination dieser Substanzen, die genaue Zusammensetzung bestimmt die elektrochemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften. Die wichtigsten Gesichtspunkte, an denen die Zusammensetzung festgelegt wird, sind Ökonomie, Ökologie, Sicherheit und Funk-

tionen, wie zum Beispiel Leitfähigkeit, Zyklenstabilität und Kompatibilität mit den Elektroden. [13]

Lösungsmittel dienen dazu Lithium-Salze und damit eine entsprechende Lösung von Ionen zu gewährleisten. Es wird der Anspruch gestellt, einen weitestgehend uneingeschränkten Ionentransport zu ermöglichen. Daher sollte das Lösungsmittel eine niedrige Viskosität mit sich bringen. Außerdem muss es inert gegen sämtliche andere Zellkomponenten sein und einen niedrigen Schmelzpunkt, jedoch hohen Siedepunkt aufweisen. In Frage kommen dafür Ether und Ester, wobei zum heutigen Stand Ester, allen voran organische Diester der Carbonsäure (Carbonate), die Lösungsmittel der Wahl sind. Wichtig ist hier im Zusammenhang mit dem thermischen Durchgehen der Siedepunkt. Dieser liegt für Carbonate im Bereich zwischen 90 und 250 °C. [13]

Wie das Lösungsmittel, spielt auch das Leitsalz eine bedeutende Rolle beim Ionentransport. Es sollte eine hohe Löslichkeit im Lösungsmittel aufweisen, elektrochemisch und chemisch stabil, sowie kompatibel mit anderen Zellkomponenten, insbesondere mit dem Separator sein. Diese Anforderungen führen oft zu im gelösten Fall hoch komplex aufgebauten Anionen. Durchgesetzt haben sich hier einige wenige Strukturen, wovon Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) die bei weitem wichtigste ist. In kommerziellen Anwendungen wird nahezu ausschließlich LiPF_6 verwendet, da viele positive Eigenschaften stark ausgeprägt sind und dadurch negative leicht in Kauf genommen werden können. So besitzt LiPF_6 eine hohe Leitfähigkeit, ist elektrochemisch sehr stabil und kompatibel mit anderen Zellkomponenten. Außerdem unterdrückt es, im Gegensatz zu den meisten anderen Leitsalzen, besonders effektiv die Aluminiumkorrosion am Stromableiter der Kathode. Die Nachteile von LiPF_6 sind von bedeutender Wichtigkeit für die Versuche zum thermischen Durchgehen. Zum einen ist es thermisch instabil und zersetzt sich im Elektrolyten bei etwa 70 °C, zum anderen besteht eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Wasser. Schon kleine Mengen, wie zum Beispiel durch Luftfeuchtigkeit, lösen bei Kontakt eine Hydrolyse aus. Dadurch entsteht Fluorwasserstoffsäure, eine hochgiftige Substanz, welche stark ätzend auf Haut, Schleimhaut und Bindehaut wirkt. Besonders wegen jener Hydrolyse-Empfindlichkeit wird verstärkt an neuen Leitsalzen gearbeitet. Alternativen wie zum Beispiel das sehr leitfähige und elektrochemisch stabile Lithiumbis(trifluormethyl)sulfonylimid oder Lithiumbis(fluorsulfonyl)imid sind sowohl hydrolysestabil als auch thermisch stabil, jedoch bieten sie keinen Schutz gegen die Aluminiumkorrosion und sind in der Herstellung teuer. So haben sich andere Leitsalze noch nicht kommerziell durchsetzen können. [13]

2.1.5. Separator

Der Separator bildet eine Barriere zwischen Anode und Kathode. Diese soll einen Kurzschluss der Batterie verhindern, jedoch muss der Separator auch einen möglichst ungehinderten Ionentransport gewährleisten. Dafür müssen einige Kriterien erfüllt werden, dazu zählen passende Eigenschaften zur Dicke, Porosität, Porengröße, Luftdurchlässigkeit, Dimensionsstabilität, Zugfestigkeit, chemische Stabilität, Elektrolytaufnahme und Durchstoßfestigkeit. Da die Anforderungen an den Separator sichtlich hoch sind, haben sich entsprechend wenig Materialien zur Herstellung durchgesetzt. Kommerziell sind das Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), beziehungsweise ein Mehrschichtaufbau aus beiden Materialien. PP und PE gehören zu den

Polyolefinen und besitzen daher ähnliche Eigenschaften den Anforderungen entsprechend. Im Bezug zum thermischen Durchgehen nachteilig sind jedoch die niedrigen Schmelz- und Zersetzungstemperaturen von 155-170 °C für PP und 105-138 °C für PE, sowie 330-410 °C für PP und 340-440 °C für PE. Insbesondere der Schmelzpunkt stellt dabei einen sicherheitstechnisch relevanten Faktor dar. Ist die Integrität des Separators nicht gegeben, kann es zu einem inneren Kurzschluss kommen, welcher bis hin zur Explosion der Batterie führen kann. [14, 15]

2.2. Ladezustand

Der Ladezustand einer Lithium-Ionen-Batterie ist einer der wichtigsten Faktoren, im Bezug zur Heftigkeit und Eintrittswahrscheinlichkeit eines thermischen Durchgehens. Dabei gilt, je höher der Ladezustand, desto stärker ist die exotherme Reaktion bei schwerem Missbrauch einer Zelle und desto höher ist auch die Wahrscheinlichkeit eines thermischen Durchgehens, auch bei wenig invasiven Missbräuchen. Eine Studie aus dem Jahr 2020 testete 980 entsorgte Lithium-Ionen-Batterien auf deren Ladezustand. Wie Abbildung 2.4 aus dieser Studie zeigt, stellt erwartungsgemäß der Anteil der Batterien mit Ladezuständen gegen 0 % die überwiegende Mehrheit dar. 23,6 % wiesen einen Ladezustand von 25 % oder höher auf, 12,1 % sogar von 50 % oder mehr. Man geht im Falle einer Beschädigung mit annähernder Sicherheit davon aus, dass eine Batterie mit einem Ladezustand von 50 %, thermisch durchgeht. Unterhalb von 50 % nimmt die Wahrscheinlichkeit dementsprechend ab und ab 25 % kann man davon ausgehen, dass eine reine mechanische Belastung nicht mehr zu einem thermischen Durchgehen führen wird. [16]

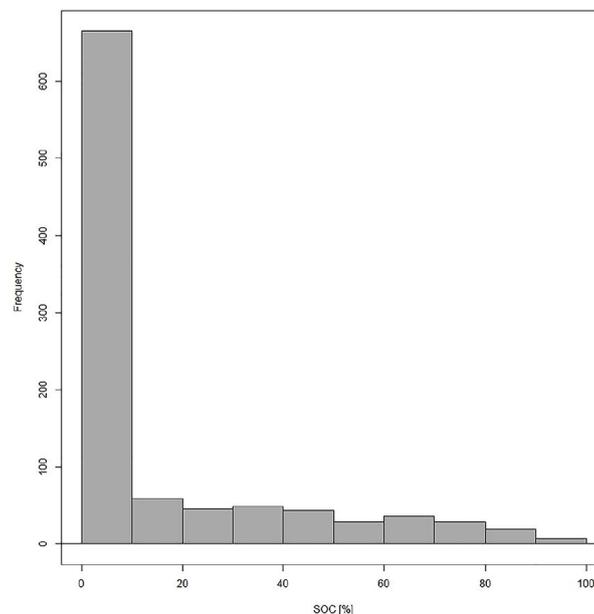


Abbildung 2.4.: Anteil der Ladezustände von Lithium-Ionen-Batterien in den untersuchten Restmüllschüttungen [16]

Der Ladezustand korreliert stark mit der aktuellen Zellspannung, was in Abbildung 2.5 gezeigt wird. Daher werden in weitere Folge Spannungsmessungen herangezogen um den Ladezustand

für die nötigen Experimente in dieser Arbeit zu bestimmen. Unterhalb einer Zellspannung von 3 V befindet sich der Ladezustand bei oder annähernd bei 0 %. Ab etwa 3,2 V beginnt dann der Ladezustand rapide anzusteigen. Abbildung 2.5 dient dazu die Ladezustände anhand der gemessenen Spannungen zu approximieren.

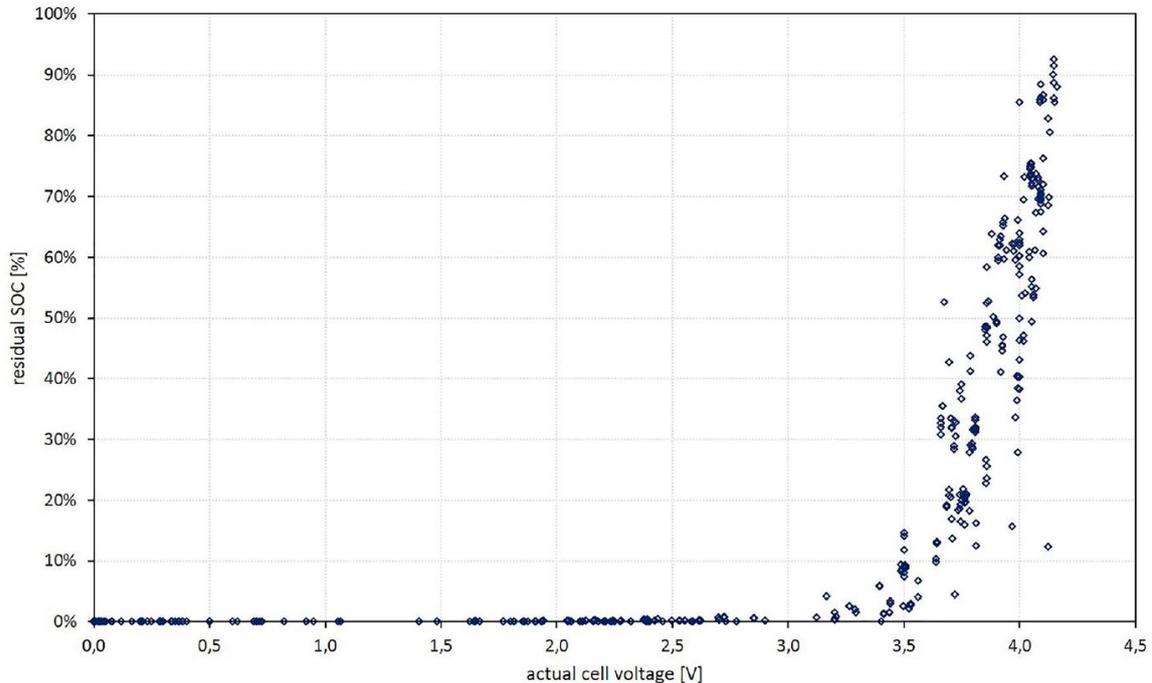


Abbildung 2.5.: Ladezustand im Verhältnis zur Zellspannung [16]

Auch die Anteile der entstehenden Gase beim thermischen Durchgehen ändern sich mit dem Ladezustand. Daraus folgt, dass der Ionentransport Einfluss auf die Reaktion nehmen muss, auch wenn das Lithium keine eigentliche Bindung in den Elektroden eingeht, sondern interkaliert vorliegt.

2.3. Thermisches Durchgehen

Thermisches Durchgehen wird über drei Parameter charakterisiert, den Anstiegen der Wärmeproduktionsrate, Temperatur und Druck. Initialisiert wird das thermische Durchgehen dadurch, dass eine Reaktion mehr Wärme produziert, als an die Umgebung abgegeben werden kann. Die entstehende Wärme sorgt für eine Steigerung der Temperatur, wodurch die Reaktion beschleunigt wird. Somit ergibt sich ein selbst beschleunigender Prozess. [17]

Durch die hohe Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien sind diese bei einem Missbrauch jeglicher Art anfällig, heftige Reaktionen, bis hin zum thermischen Durchgehen, zu zeigen. Bei Lithium-Ionen-Batterien kann der Prozess des thermischen Durchgehens in 3 Phasen unterteilt werden, einer Aufwärmphase, dem unkontrollierten Temperaturanstieg und einer Abkühlphase. Zum besseren Verständnis ist es hilfreich, die Aufwärmphase noch einmal zu untergliedern. Sie folgt wiederum einem dreiteiligen Prozess. Im ersten Schritt, bei etwa 90 °C, beginnen anodische Reaktionen, woraufhin sich bei 120 °C die Festelektrolyt-Grenzschicht beginnt zu

zersetzen. Im zweiten Schritt starten exotherme Reaktionen bei über 140 °C an der Kathode. Im dritten Schritt, bei Temperaturen über 180 °C, beginnen Zersetzungsreaktionen der Kathode, woraufhin diese oxidiert. [5]

Von diesem letzten Prozess in der ersten Phase folgt der Übergang zur rapiden Wärmefreisetzung. Dabei können einzelne Zellen Temperaturen von bis zu 1100 °C erreichen, mehrere Zellen in einem Verbund auch deutlich mehr, nämlich bis zu 1500 °C [18, 19]. Abbildung 2.6 zeigt den Temperaturverlauf einer NMC Batterie mit einem SOC von 0 bis 10 %, bei der ein thermisches Durchgehen durch einen Wärmeeintrag von außen erzwungen worden ist. Die Temperatur wird auf der Batterieoberfläche gemessen. Die erste Phase dauert etwa 700 s, woraufhin Phase 2 mit einer Temperaturspitze von circa 550 °C eintritt. Mit der zweiten Phase wurde die äußere Wärmezufuhr abgeschaltet, daraus resultierte eine steile Abkühlkurve in Phase 3. Es gilt noch zu erwähnen, dass die Temperaturbereiche, wann die verschiedenen Prozesse und Phasen eintreten, variieren, ebenso wie die Spezies der freiwerdenden Gase und maximal auftretenden Temperaturen.

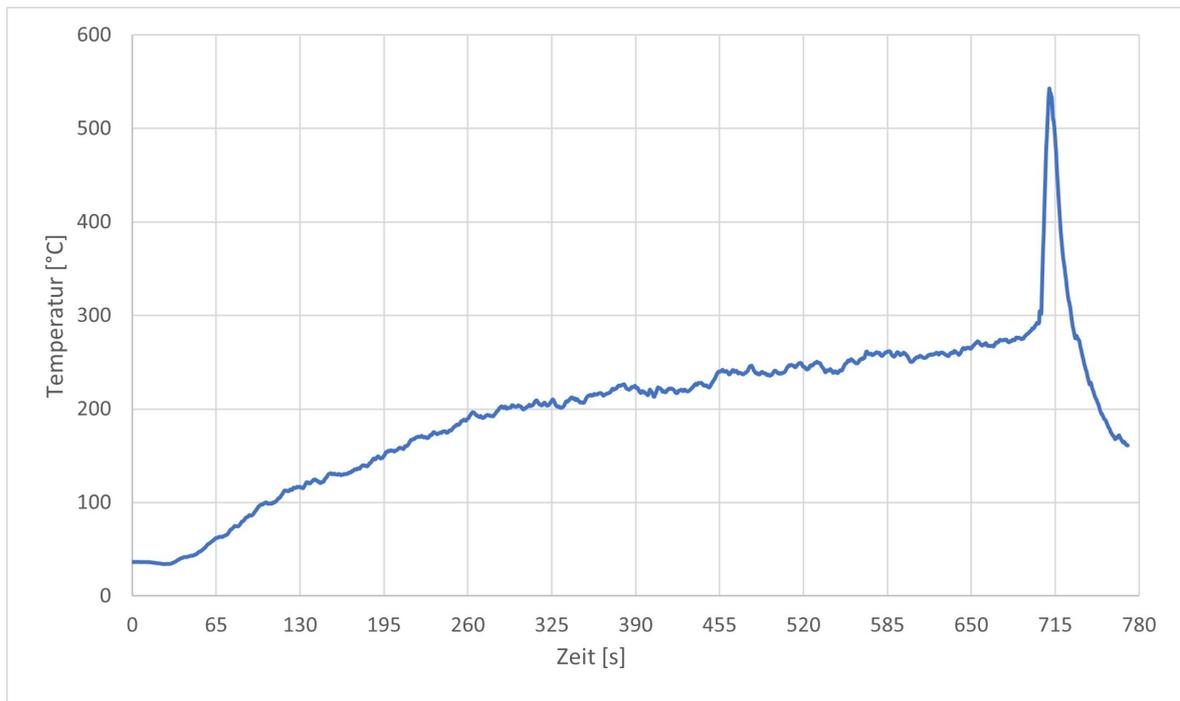


Abbildung 2.6.: Temperatur einer NMC Batterie beim thermischen Durchgehen über die Zeit

Wie genau sich das thermische Durchgehen einer Batterie entwickelt ist stark vom Kathodenmaterial und vom Ladezustand der Batterie abhängig. Die Chemie der Kathode bestimmt dabei entscheidend die Wärmefreisetzungsrates mit. Je nach verbauten Elementen unterscheiden sich die Zersetzungsenthalpien, wobei allgemein gesagt werden kann, dass hohe Nickel Anteile zu heftigeren Reaktionen führen. Hohe Kobalt Anteile in der Kathode, wie in LCO-Batterien, weisen dafür niedrigere Temperaturen beim Start des thermischen Durchgehens auf. Somit sind diese beiden Faktoren mitbestimmend bei Sicherheitsbetrachtungen, nämlich, ab welcher Temperatur thermisches Durchgehen eintritt und welche Temperaturen dabei erreicht werden. [20]

Allgemein ist auch zu sagen, dass sich Kathoden in höheren Ladezuständen, also mit mehr interkaliertem Lithium, vollständiger zersetzen als deren deinterkalierten Pendant. Perea et al. [21] hat dazu 2018 Tests durchgeführt, um die chemische Stabilität der Kathoden mit verschiedenen Ladezuständen zu untersuchen. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Kathoden mit höherem Ladezustand chemisch instabiler sind. Das bedeutet, dass diese deutlich früher thermisch durchgehen und auch höhere Temperaturen dabei erreichen. Es wird ebenso das Zusammenspiel von Kathodenmaterial und Ladezustand thematisiert und gezeigt, dass, bei gleicher maximaler Kapazität, voll geladene LFP-Batterien niedrigere Temperaturspitzen erreichen als halb geladene NCA-Batterien. [21]

2.4. Gaszusammensetzung

Lisbona et al. [5] schlüsselt die Entstehung der Gase beim thermischen Durchgehen nach deren Entstehungsort (Anode, Kathode, Elektrolyt) und Material auf. Dabei sind die folgenden Aussagen für LCO, NMC, NCA und LFP Batterien gültig.

Es wurde festgestellt, dass CO_2 und CO an der Kathode entstehen, wobei auch ein kleiner Anteil an Methan erzeugt wird. Dies bestätigt, dass CO_2 auch durch Oxidation des Elektrolyten an der Kathode und nicht nur durch die Reaktion in der kohlenstoffhaltigen Anode erzeugt wird. Hauptbestandteil des entstehenden Gases an der Anode ist H_2 , darüber hinaus wird außerdem CH_4 , C_2H_4 und C_2H_6 produziert. Der Elektrolyt hat aufgrund seiner hochreaktiven Komponenten Lithium und Fluor eine große Bandbreite an Zersetzungsprodukten, welche zum Teil auch hochgiftig sein können. So werden CO_2 , C_2H_4 , Fluorethan, Diethylether, Alkylfluorphosphate und Fluorphosphorsäuren aufgelistet. Vierter und letzter Bestandteil einer Lithium-Ionen-Batterie bildet der Separator, welcher Alkane, Alkene, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäurederivate und aromatische Kohlenwasserstoffe zur Gassproduktion beiträgt. [5, 15]

Welche Gase genau entstehen, beziehungsweise auch detektierbar sind, ist nicht zuverlässig vorhersagbar. Bestes Beispiel zur Verdeutlichung dieser Unsicherheit sind dabei die brennbaren Kohlenwasserstoffe. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese während eines Versuches entflammen, wodurch sich die Kohlenwasserstoffe (oder zumindest ein Teil davon) wieder zersetzen. Beschrieben wird diese Unsicherheit von Cai et al. [22], welcher die Anwesenheit von Gasen nach der Wahrscheinlichkeit des Auftretens in den verschiedenen Phasen eines thermischen Durchganges auflistet. So ist zum Beispiel CO_2 immer Teil der Gaszusammensetzung, sowohl beim ersten Ausgasen, als auch beim thermischen Durchgehen selbst. Ähnlich verhalten sich die Kohlenwasserstoffe, welche (ohne Entzündung) sehr zuverlässig nach dem ersten Ausgasen gemessen werden können. Die Anwesenheit von CO und H_2 wird als etwas weniger wahrscheinlich in der Gaszusammensetzung beschrieben. Hier spielt jedoch auch der Ladezustand eine große Rolle, denn Versuche haben gezeigt, dass CO und H_2 zusammen über 50 % der Gaszusammensetzung in NMC-Batterien ausmachen können, wenn der Ladezustand 100 % beträgt. Generell gilt, dass der Anteil von CO_2 in der Gaskomposition stark zunimmt, wenn der Ladezustand abnimmt. Maximale Werte von bis zu 97 % CO_2 können hierbei erreicht werden. [22]

2.5. Messung der Gase

Die Messung der Gase erweist sich als durchaus komplex, da viele Einflussfaktoren zu berücksichtigen sind. So sind das der Entstehungszeitpunkt der Gase, die Menge an entstehendem Gas und dessen Zusammensetzung, Kreuzsensibilitäten und Ansprechzeit der Sensoren, der Einfluss schädigender Chemikalien auf die Sensoren und ökonomische Gesichtspunkte. Es gilt also nur ausgewählte Gase mit möglichst robusten und schnell reagierenden Sensoren zu messen. Dies muss in Einklang gebracht werden mit dem Kostenfaktor und der Verfügbarkeit am Markt.

Cai et al. [22] führte Untersuchungen durch, um Sensoren zur Messung der Gase während des thermischen Durchgehens einer Lithium-Ionen-Batterie zu bestimmen. Dabei wurden Batterien mit unterschiedlichen Ladezuständen betrachtet, welche thermisch, mechanisch oder elektrisch belastet wurden um ein thermisches Durchgehen zu erzwingen. Wie in den Kapiteln 2.1. und 2.4. erörtert, entstehen bei der Überbelastung einer Lithium-Ionen-Batterie eine Vielzahl von Gasen. Wenngleich jedes Gas eine gewisse Relevanz für unterschiedliche Betrachtungsweisen darstellt, so gilt es einige auszuklammern. Als Beispiel dient Fluorwasserstoff, ein extrem starkes Gift, das aus Sicht der Arbeitsplatzsicherheit definitiv nicht unberücksichtigt bleiben darf. Jedoch sind die anfallenden Mengen derart gering, dass es für die Messungen im Zusammenhang dieser Arbeit keine Rolle spielt. Es erwiesen sich vier Gase als besonders vielversprechend zur Detektion eines Batteriefehlers, das sind CO, CO₂, C_xH_y (wie zum Beispiel Alkane, Alkene und Alkine) und H₂. Zusätzlich wird jedoch beschrieben, dass die allgemeinen Kohlenwasserstoffe in Sauerstoffatmosphäre zu CO₂ und H₂O (also zu den Verbrennungsprodukten von Kohlenwasserstoffen) reagieren könnten, wodurch die Zuverlässigkeit der Detektierbarkeit nicht genau von Cai et al. [22] definiert wird. Was stark für die Detektion dieser Komponenten spricht ist, dass all diese Gase schon früh, also beim ersten Ausgasen der Batterie, entstehen. [22]

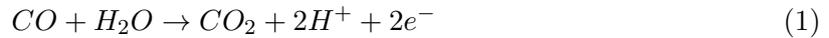
In den kommenden Unterkapitel sollen drei für diese Arbeit wichtigen Konzepte der Gasmessung besprochen werden.

2.5.1. Amperometrische (elektrochemische) Gasmessung

Bei der amperometrischen Gasmessung macht man sich das Prinzip zu nutzen, dass bestimmte chemische Reaktionen freie Elektronen erzeugen. Ein Gas wird angesaugt oder diffundiert durch eine Membran zum Sensor. Dort wird es elektrochemisch umgewandelt. Dabei ist wichtig, dass die Reaktion möglichst schnell nach der Diffundierung stattfinden kann, damit die wahre Konzentration wiedergegeben werden kann. Somit ist ein Kriterium zur Auswahl des Sensormaterials die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion.

Das Messsignal ist damit ein von der Messzelle erzeugter Stromfluss, welcher durch eine elektrochemische Reaktion zwischen dem zu messenden Gases und einem ausgewählten Stoff im Sensor entsteht. Die Messsignale sind linear proportional zur Konzentration der zu messenden Gase. Der Stromkreis besteht aus einer Arbeitselektrode, der Membran, der Gegenelektrode und dem äußeren Stromkreis. Als Beispiel dient die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit

Wasser an einer Arbeitselektrode in Gleichung (1) und die anschließende Reaktion an der Gegenelektrode zur Schließung des Stromkreises in Gleichung (2). [23]



Je mehr CO auf den Sensor trifft, desto mehr freie Elektronen e^- entstehen, wodurch das Messsignal stärker wird. Das bedeutet auch, dass diese Reaktion ein natürliches Ende hat, nämlich dann, wenn die Umsetzung von CO langsamer abläuft als Moleküle in den Sensor diffundieren. Daraus erklärt sich eine maximal zu messende Konzentration, welche als Eigenschaft im Datenblatt für Sensoren zu entnehmen ist.

2.5.2. Katalytische Gasmessung

Ein Katalysator ist ein Medium, welches die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion herabsetzt. Dadurch soll die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden, beziehungsweise auf niedrigen Energieniveaus (niedrigeren Temperaturen, Drücken und/oder Konzentrationen) überhaupt eine Reaktion möglich gemacht werden. Wichtig ist, dass der Katalysator dabei nicht verbraucht wird und somit das chemische Gleichgewicht unbeeinflusst bleibt. Man unterscheidet zwei Arten von Katalysatoren, homogene und heterogene. Homogene sind im Reaktionsmedium gelöst, liegen daher in der selben Phase vor wie die Reaktanden. Diese Art von Katalysator ist für diese Arbeit nicht weiter relevant, da üblicherweise die zweite Art zum Bau von Gassensoren herangezogen wird. Heterogene Katalysatoren befinden sich in einer anderen Phase als die Reaktanden und stellen eine große Oberfläche zur Verfügung, an der eine Reaktion leichter ablaufen kann. Ein Vorteil von Katalysatoren ist, dass diese hoch selektiv arbeiten können. [24]

Katalytische Sensoren machen sich die Wärmefreisetzung von chemischen Reaktionen zu nutze. Im Sensor wird eine katalytische Oberfläche bereitgestellt, an der eine Oxidationsreaktion für ein bestimmtes Molekül oder Element stattfinden soll. Beispielsweise die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Ein grundlegendes physikalisches Prinzip besagt, dass der Widerstand bei Kaltleitern mit steigender Temperatur steigt, und bei Warmleitern sinkt. Nun setzt eine Oxidationsreaktion Wärme frei, wodurch der Innenwiderstand im Sensor sinkt. Bei steigender Konzentration des zu messenden Gases, findet mehr Reaktionen am Katalysator statt und es wird mehr Wärme freigegeben. Daraus folgt, dass aus steigender Konzentration eine höhere Wärmefreisetzung resultiert. Liegt eine Spannung am Sensor an, kann die Änderung des Widerstandes im ausgehenden Signal detektiert werden. Da ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und Widerstand besteht, ist auch das Messsignal linear proportional zur Widerstandsänderung. [24, 25]

2.5.3. Nichtdispersive Infrarot (NDIR) Gasmessung

Die nichtdispersive Infrarot Technologie, macht sich das physikalische Prinzip zu nutze, dass Gase nur ein bestimmtes Spektrum an Wellenlänge des Lichtes absorbieren. Das liegt daran,

dass jedes Gas eine einzigartige Vibrationsfrequenz aufweist. Diese Vibrationen überlappen sich mit den korrespondierenden Wellenlängen des Lichtes. Somit ist jedem Gas ein eigenes Spektrum im Infrarotbereich genau zuzuordnen. Eine sehr große Anzahl von Gasen befindet sich hierbei in einem Wellenlängenbereich von 2 bis 20 μm . Abbildung 2.7 zeigt dieses Spektrum bis 12 μm mit der dazugehörigen Absorptionsstärke einzelner Gase im Verhältnis zueinander. Als Beispiel ist hier CO_2 bei etwa 4,2 μm zu sehen. Das bedeutet, dass ein CO_2 NDIR-Sensor eben jenen Infrarotbereich um 4,2 μm abdeckt. Dies hat zu folge, dass eine sehr hohe Genauigkeit für das ausgewählte Gas erreicht werden kann, da Kreuzsensibilitäten nahezu ausgeschlossen werden können. [26]

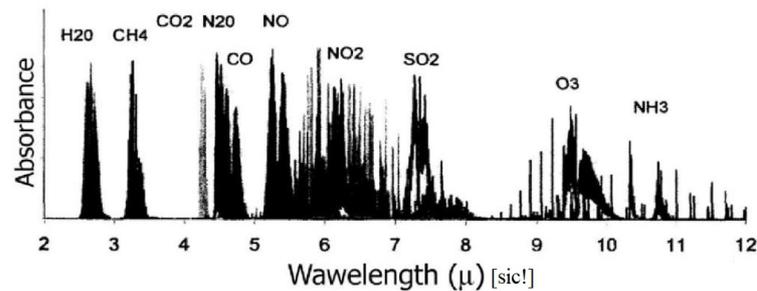


Abbildung 2.7.: Darstellung der spezifischen Wellenlängen von Gasen und deren Absorptionsstärke des Lichtes [26]

Die Messung selbst erfordert vier Teile. Zu Beginn steht eine Lichtquelle, welche Infrarotenergie aussenden können muss. Dieses Licht beleuchtet den zweiten Teil des Aufbaus, einen Hohlleiter, in welchen auch das Gas eingeführt wird. Anschließend passiert das Licht einen Filter und trifft auf den vierten und letzten Teil des Aufbaus, dem Detektor. Der Filter bildet das nicht-dispersive Element des Sensors, da hier ausschließlich die gewünschten Wellenlängen des zu messenden Gases durchgeleitet werden. Je mehr Licht von den Gasmolekülen im gewünschten Infrarotspektrum blockiert wird, desto weniger Licht kann den Filter passieren. Daraus leitet sich die Höhe der Konzentration ab, welche am Detektor gemessen werden kann. [26]

3. Vorversuche

Dieses Kapitel soll sich mit den Versuchen auseinandersetzen, welche unternommen werden, um die gewonnenen Erkenntnisse aus der Literaturrecherche zu bestätigen. Sämtliche Vorversuche sind Experimenten nachempfunden, welche Belastungsszenarien auf Lithium-Ionen-Batterien untersuchen. So soll eine geeignete Methodik gefunden werden, um in den Hauptversuchen eine möglichst gute Reproduktivität erzielen zu können. Es werden auch verschiedenste Batterietypen von mehreren Herstellern untersucht. Daraus soll sich ein passender Batterietyp herauskristallisieren, um sämtliche Hauptversuche mit einem bestimmten Modell durchzuführen. Für die Vorversuche werden fünf LCO-Batterien und fünf NMC-Batterien erworben. Dazu kommen noch einige Batterien, welche sich schon im Vorfeld dieser Arbeit am Institut befinden. Es werden ausschließlich Batterien der Type 18650 untersucht. Nachdem diese zwei Kriterien bestimmt sind, werden mit dem ausgewählten Batterietyp und Belastungsmethode erste Gasanalysen durchgeführt, um daraus Schlüsse zum Erwerb von Sensoren ziehen zu können.

3.1. Versuche zur mechanischen, elektrischen und thermischen Belastung

Zur Überbelastung kommen prinzipiell drei verschiedene Methoden in Frage, mechanisch, elektrisch und thermisch. Im Folgenden werden die Versuche dazu in diese drei Kategorien aufgegliedert. Sämtliche Tests werden mit der Erwartung durchgeführt, dass eine starke Rauchentwicklung stattfindet und die enthaltenen Gase hoch giftig sein können. Daher werden die Batterien ausschließlich in einem mit Glasscheiben abgetrennten Raum von dem/der Versuchsleiter/in getrennt. Außerdem verfügt dieser Raum über einen starken Abzug ins Freie, welcher vor den giftigen Gasen schützt.

Ein Element zur Durchführung dieser Tests ist, mit Ausnahme von zwei Tests zur mechanischen Belastung, immer gleich, nämlich die Haltevorrichtung der Batterien. Es wurde ein Ring mit einem Außendurchmesser von 77 mm und einem Innendurchmesser von 40 mm gedreht. Anschließend wurden an der Oberseite des Ringes M8 Gewinde und an den Seiten M10 Gewinde geschnitten. Abbildung 3.1 zeigt die oben beschriebene Konstruktion. Die M8 Gewinde an der Oberseite des Ringes dienen dazu diesen auf einer Platte zu befestigen oder, auch ohne Befestigung, mit Schrauben zu erhöhen. Die seitlichen M10 Gewinde erlauben es eine Batterie mittels Schrauben in der Mitte des Ringes einzuspannen. Ebenso ermöglichen die seitlichen Gewinde beim Austausch eines Schraubens ein langsames Eindrehen eines Nagels in die Batterie. Dies bildet einen Kontrast zu anderen mechanischen Tests, da diese üblicherweise eine rapide Verformung beziehungsweise ein schnelles Eindringen eines Fremdkörpers in die Batterie mit sich bringen.

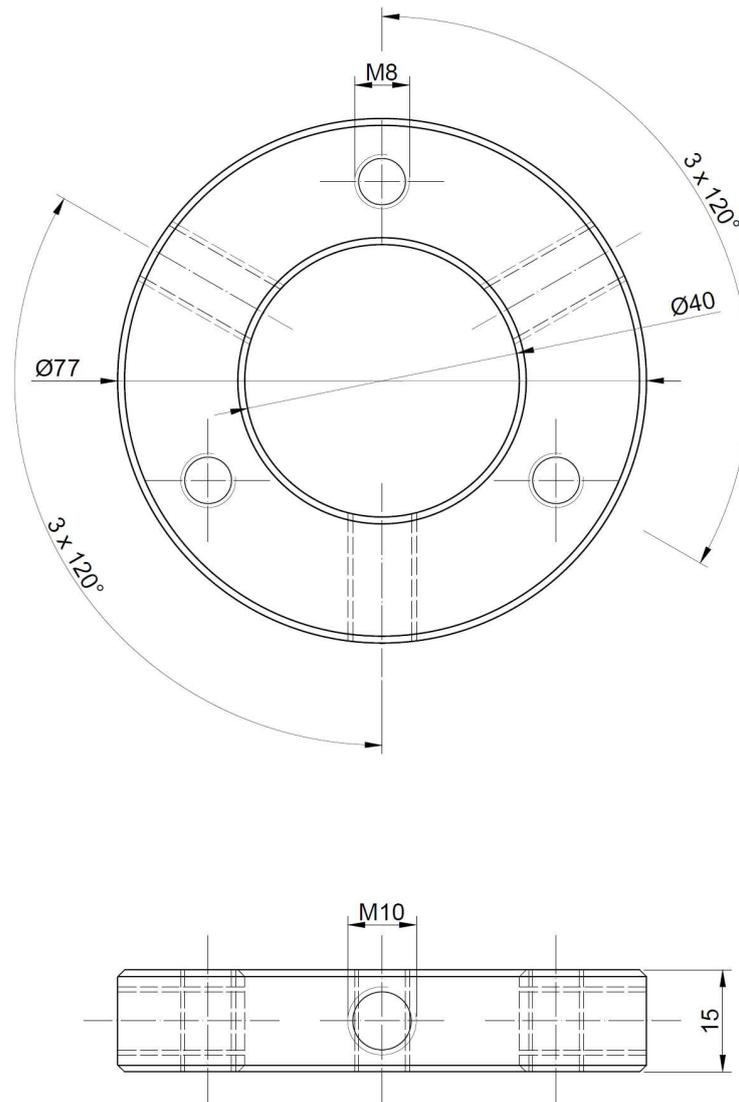


Abbildung 3.1.: Konstruktionszeichnung des Halterings

Dieses Design wurde gewählt um für etwaige spätere Versuche (welche nicht mehr im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführt werden) unterschiedliche Batteriegeometrien testen zu können. Es ist möglich Durchmesser von 3 mm bis 40 mm einzuspannen, was die gesamte Bandbreite aller kommerziell erhältlichen zylindrischen Batterien abdeckt.

3.1.1. Mechanische Belastung

Wird eine Lithium-Ionen-Batterie mechanisch stark belastet, besteht eine Chance, dass diese, durch einen resultierenden inneren Kurzschluss, und der damit entstehenden Wärmefreisetzung, thermisch durchgeht. Tests hierzu wurden unter anderem von Liu et al. [27] durchgeführt. Dieser beschreibt Versuche für mehrere Batteriegeometrien. Speziell für Zylindrische sind dies Versuche zu Biegung, Einkerbung, radiale Kompression, axiale Kompression, Penetration und Fallgewichts-Experimente. Aus dieser Sammlung an Experimenten sollen die Fallgewichtsversuche, Einkerbungsversuche und insbesondere die Penetration nachgestellt werden. [27]

Für die Fallgewichtsversuche wird ein Hammerschlag auf die Kathode der Batterie durchge-

führt. Die Einkerbung erfolgt über einen Schlag mit einem Meißel, radial auf die Batterie. Abschließend wird auf die Penetration in vier Versuchen näher eingegangen, da die Konstruktion in Abbildung 3.1 ein hohes Maß an Kontrolle über das Experiment erlaubt. So sollen Nägel über die seitlichen Gewinde (M10) der Konstruktion langsam eingedreht werden. Dieser Versuch wird zweimal (an zwei verschiedenen Batterien) durchgeführt. Abschließend soll einmal ein Nagel mit einem Hammerschlag in die Kathode und einmal radial in jeweils eine Batterie eingeführt werden.

Zur Aufzeichnung wird eine Kamera platziert. Damit soll im Falle eines thermischen Durchgangs optisch bestimmt werden, wie viel Zeit zwischen dem ersten Ausgasen und dem eigentlichen thermischen Durchgang vergeht. Zudem werden Thermoelemente seitlich, am Boden und beim Kopf der Batterie platziert um einen Temperaturverlauf erstellen zu können. Alle Tests werden bei niedrigem Ladezustand zwischen 10 % und 20 % durchgeführt. Es zeigt sich, dass unter diesen Bedingungen sämtliche Tests ähnlich verlaufen. Nach der mechanischen Belastung erhitzen sich die Batterien verhältnismäßig langsam, was stellvertretend für alle Versuche anhand des Einschlags mit einem Nagel in den Kopf der Batterie in Abbildung 3.2 gezeigt wird. Die Temperaturaufzeichnung wird nach ein paar Minuten abgebrochen und in unregelmäßigen zeitlichen Abständen händisch weiter durchgeführt. Alle Batterien halten für die nächsten 3 bis 4 Stunden eine Temperatur zwischen 40 °C und 60 °C, bevor sie auf Raumtemperatur abkühlen. Kein Test führt zu einem thermischen Durchgang.

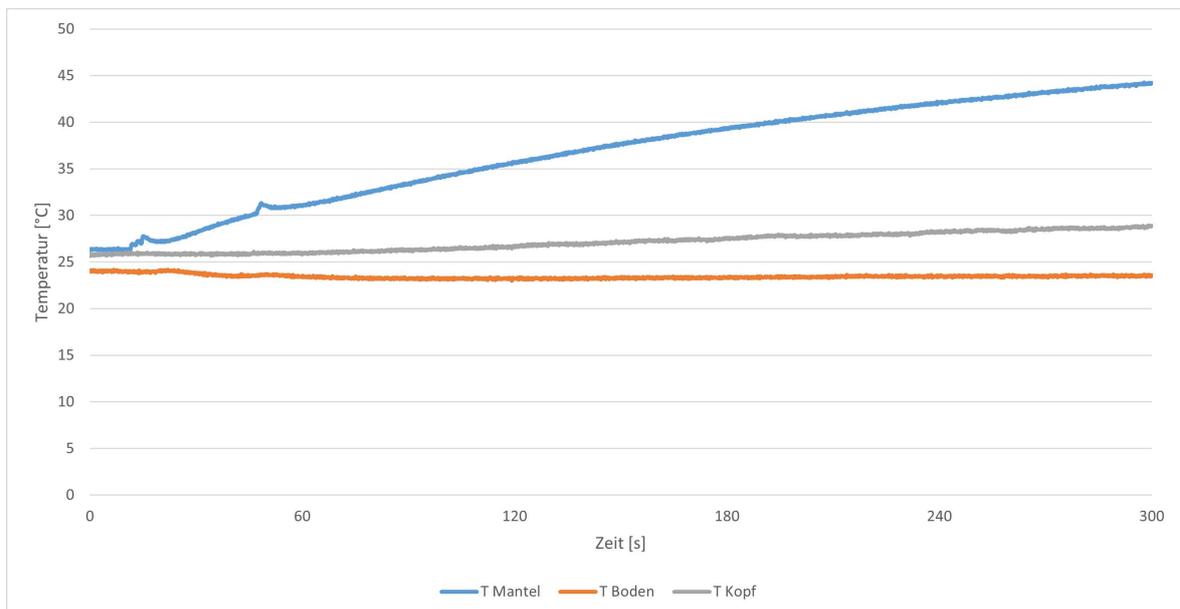


Abbildung 3.2.: Temperaturverlauf nach Einschlag mit einem Nagel

3.1.2. Elektrische Belastung

Drei Möglichkeiten zur elektrischen Überbelastung sind gegeben, Tiefenentladung, Überladung und externer Kurzschluss. Die Tiefenentladung birgt dabei ein hohes Risiko, im Umgang mit der Batterie. Senkt man den Ladezustand einer Lithium-Ionen-Batterie sehr weit herab, kann keine zuverlässige Vorhersage darüber getroffen werden, ob, beziehungsweise wann diese thermisch durchgeht. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine Batterie schon während

den Vorbereitungen zu den Tests eine starke exotherme Reaktion zeigt und somit auch nicht, dass giftige Gase austreten, wenn kein entsprechender Schutz für umstehende Personen gegeben ist. Aufgrund dieser Unsicherheiten, ob und wann eine Batterie thermisch durchgeht, und die damit einhergehenden Gefahren, sollen keine Tests zur Tiefenentladung stattfinden. [16]

Experimente zu elektrischer Belastung von Lithium-Ionen-Batterien wurden von Larsson et al. [28] durchgeführt. Es wurde sowohl die Überladung, als auch der externe Kurzschluss behandelt und dienen daher zur Plausibilitätskontrolle für die hier durchgeführten Versuche. Ein erster Test wird zur Überladung durchgeführt. Dazu wird eine Batterie in den oben beschriebenen Haltering eingespannt und ein Autobatterieladegerät der Firma „AREBOS“ mit der Typenbezeichnung „AR-HE-SB800“ an dieser angehängt. Zur Aufzeichnung werden analog zu den mechanischen Tests Thermoelemente und eine Kamera platziert. Das Ladegerät wird auf die niedrigst mögliche Beladungsstufe, was in etwa 20 - 30 A entspricht, eingestellt und Widerstandslos an die Batterie geschlossen. Die Abwesenheit eines Widerstandes bewirkt, dass mit hohen elektrischen Strömen in die Batterie zu rechnen ist. Bei einer Kapazität von Rund 3,6 Ah entspricht ein Ladestrom von 3,6 A genau 1 C. Daraus folgt, dass ein Ladestrom zwischen 5,6 und 8,4 C an die Batterie angeschlossen wird. Zum Vergleich wurde bei Larsson et al. [28] ein Ladestrom von 10 C verwendet. [28]

Bei diesem Versuch zeigt sich die Wirkung der Sicherheitsmechanismen in der Batterie. Die niedrigste Einstellung führt schon dazu, dass die Überstrom-Schutzvorrichtung nach kürzester Zeit auslöst und die Batterie keinen Strom mehr fließen lässt. Für übliche Gebrauchszwecke ist die Batterie damit zerstört, kann aber noch herangezogen werden um thermische Versuche damit durchzuführen. Auch Larsson et al. [28] zeigte ein gleiches Verhalten, da nur eine der getesteten Batterien thermisch Durchging. Hier wird näher darauf eingegangen, diese Versuche mit einer Rate von 1 C durchzuführen. Das bedeutet, dass eine Überladung mit den heutigen Sicherheitsstandards sehr kleine Ströme benötigt, woraus eine lange Wartezeit entstehen würde, bis ein thermisches Durchgehen erreicht wird. Bei der angedachten Menge an Versuchen, wäre dies jedoch unpraktikabel, daher scheidet dieses Verfahren für die Hauptversuche aus. [28]

Um den externen Kurzschluss überprüfen zu können wird anstatt der Videokamera und den Thermoelementen eine Wärmebildkamera installiert. Grund dafür ist, dass eine punktuell sehr hohe Temperatur erwartet wird. Es soll nämlich ein Kupferstab händisch gleichzeitig gegen Anode und Kathode gepresst werden. Möglich wird das durch die Entfernung der Kunststoff-Schutzhülle, da die gesamte Metall-Ummantelung den Minuspol repräsentiert (wie Abbildung 2.1 zeigt). Dieser ist im unveränderten Zustand nur über den Boden der Batterie zugänglich. Es gelingt mit dieser Methode Rauch zu erzeugen, jedoch verhindern einige Unsicherheitsfaktoren, dass ein thermisches Durchgehen hervorgerufen werden kann. In Larsson et al. [28] wird ebenso eine Kupferverbindung für die Experimente herangezogen, da reines Kupfer einen sehr niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand aufweist. Ein wichtiger Unterschied ergibt sich jedoch in der Versuchsdurchführung, da eine eigens angefertigte Haltevorrichtung dafür verwendet wird. [28]

Das händische Anpressen kann nicht stabil genug an der Batterie gehalten werden um einen längeren Kurzschluss zu halten. Zudem muss zur Versuchsdurchführung mit den Händen hinter der Glasfront des Abzugsraumes gearbeitet werden. Daher neigt man dazu den Kurzschluss

verfrüht abzubrechen, um nicht zu riskieren, dass sich Körperteile neben der Batterie befinden, wenn diese thermisch durchgeht. Eine eigene Versuchsvorrichtung wird nicht angefertigt, denn die gewonnenen Erkenntnisse aus diesen Tests lassen darauf schließen, dass ein thermisches Durchgehen sehr schnell eingeleitet wird, vermutlich ohne die Chance eine Frühdetektion zu ermöglichen. Der enorme Anstieg der Temperatur über einen sehr kurzen Zeitraum, welcher über die Wärmebildkamera verfolgt werden kann, bietet die Grundlage für diese Annahme. In Larsson et al. [28] werden zudem Stromstöße von über 900 A gemessen, was die enorme Gefahr dahinter noch einmal verdeutlicht. Diese rapiden Vorgänge im Bezug auf Temperatur und Ströme und einem damit einhergehenden raschen Eintritt eines thermischen Durchganges würde eine Frühdetektion unmöglich machen. [28]

3.1.3. Thermische Belastung

Die ersten Versuche zur thermischen Überbelastung werden mit einem Bunsenbrenner durchgeführt. Im Gegensatz zu allen anderen oben beschriebenen Tests kann hier mit einer nahezu 100 prozentigen Wahrscheinlichkeit mit einem thermischen Durchgehen gerechnet werden. Grund dafür ist der enorme Wärmeeintrag weit über den zulässigen Betriebsbedingungen und dass die Einwirkung durch keine Sicherheitseinrichtungen in der Batterie unterbunden werden kann. Für den Versuch wird die Haltevorrichtung im Abzugsraum platziert, eine Batterie im Haltering eingespannt und in 5 cm Abstand der Gasauslass des Bunsenbrenners mit Hilfe eines Laborständers platziert. Drei Thermoelemente werden in jeweils 15 cm Abständen, beginnend direkt anliegend am Kopf der Batterie, positioniert. Der Versuchsaufbau wird in Abbildung 3.3 gezeigt. Nicht auf dem Bild ersichtlich ist eine Videokamera, welche das Experiment aufzeichnet. Im ersten Versuch zeigt sich, dass die Reaktion auf den Wärmeeintrag dem Erwartungswert entspricht. 54 Sekunden nach dem ersten Einwirken der Flamme auf die Batterie findet das erste Ausgasen statt. Nach weiteren 103 Sekunden beginnt das thermische Durchgehen. Die Temperatur an der Batterie beträgt im Maximum 578 °C, die austretenden Gase fangen Feuer. Durchgeführt wird dieser erste Versuch mit einer LCO-Batterie, mit einem Ladezustand zwischen 10 % und 20 %. Für den nächsten Test wird eine NMC-Batterie im selben Ladezustand herangezogen, welche im gleichen Aufbau nahezu idente Werte aufweist. Ein bedeutender Unterschied ist jedoch, dass weniger Flammenbildung durch die auftretenden Gase zu verzeichnen ist. Im Anschluss werden jene Batterien getestet, welche bei den mechanischen Belastungsproben verwendet wurden. Für diese gibt es keinen einheitlichen Aufbau, da die Verformungen nicht reproduzierbar für weitere Versuche wären. Die Tests sollen lediglich weitere Eindrücke schaffen, wie unterschiedliche Batterien auf eine Flammeneinwirkung reagieren. Dabei wird ein wichtiges Phänomen festgestellt. Einige Beschädigungen an den Batterien haben zur Folge, dass die austretenden Gase ähnlich einer Düse aus diesen Stellen austreten. Dadurch ist es passiert, dass die Flamme am Bunsenbrenner gelöscht wird. Somit konnten zwar alle Batterien ein erstes Ausgasen aufweisen, jedoch gingen nicht alle thermisch durch. Diese Beobachtung veranlasst dazu, die Methode der thermischen Überbelastung anzupassen, da es von bedeutender Wichtigkeit ist, ein Durchgehen hervorzurufen.



Abbildung 3.3.: Versuchsaufbau zum thermischen Durchgehen mittels Bunsenbrenner

Die Alternative zum Bunsenbrenner ist ein keramisches Heizelement. Es wird mit Strom beheizt, was es erlaubt eine gewünschte Temperatur zwischen Raumtemperatur und 450 °C einzustellen. Das Heizelement überträgt die Wärme rein über Strahlung. Darin liegt auch der Nachteil im Vergleich zum Bunsenbrenner, denn durch den Abzug im Testraum ist immer bewegte Umgebungsluft an den Batterien. Der kühlende Effekt der Umgebungsluft sorgt dafür, dass das Heizelement sehr nah an den Batterien positioniert werden muss, da diese sonst nicht heiß genug würden. Dadurch kann eine starke Belastung auf das Heizelement resultieren, da die Batterien heißes Metall und Chemikalien in die Umgebung abgeben oder auch explodieren könnten. Jedoch zeigen die ersten Versuche zufriedenstellende Ergebnisse und auch das Heizelement widersteht allen Belastungen.

Der Versuchsaufbau gestaltet sich anfangs sehr ähnlich wie bei den Versuchen mit dem Bunsenbrenner. Einziger Unterschied ist, dass der Bunsenbrenner durch das Keramik-Heizelement ersetzt wird. Wegen der bereits angesprochenen Konvektion im Abzugsraum wird das Heizelement in einem Abstand von 3 mm zu Batterie platziert. Ein zusätzliches Thermoelement wird benötigt um das Heizelement zu steuern. Dieses wird zur Regelung der Temperatur an die Oberfläche des Heizelementes geklemmt und an einen Leistungsregler der Firma „Winkler GmbH“ vom Typ „WRAKSN 1005“ angeschlossen. Am Leistungsregler wird ein Sollwert für

die Temperatur eingegeben, daraufhin wird der Stromfluss zum Heizelement automatisch so geregelt, dass bei Erreichen des Sollwertes der Stromfluss 0 % beträgt. Fällt der Istwert wieder unter den Sollwert wird die Stromzufuhr auf 100 % erhöht. Dadurch pendelt die Temperatur etwa in einem Bereich von ± 3 °C um den definierten Sollwert. Die ersten beiden Tests finden in dieser Konstellation statt, es wird jedoch beobachtet, dass die Thermoelemente, welche in jeweils voneinander 15 cm Abstand vertikal zur Batterie angebracht werden sehr wenig Aussagekraft mit sich bringen. Daher werden nach den ersten zwei Tests die Thermoelemente neu angeordnet. Statt drei werden nur noch zwei benötigt. Eines davon befindet sich am Kopf, das andere am Mantel der Batterie, auf der dem Heizelement zugewandten Seite. Sämtliche Elemente sind zu Beginn aller Tests auf Raumtemperatur. Das bedeutet, dass die Batterie nicht zu einem vorgeheiztem Heizelement gestellt wird. Erst nach vollständigem Aufbau startet die Beheizung, und damit auch die Datenaufzeichnung. Sobald das thermische Durchgehen zu erkennen ist wird die Stromversorgung zum Heizelement manuell unterbrochen.

Die ersten Tests mit dem Keramik-Heizelement werden an einer LCO-Batterie und einer NMC-Batterie durchgeführt. Beide sind fabrikneu und werden vor den Tests nicht mehr entladen. Sie haben daher einen gemessenen Ladezustand zwischen 80 % und 90 %. Der Test mit der NMC-Batterie zeigt, ein erstes Ausgasen nach 5:25 Minuten und das thermische Durchgehen nach 6:44 Minuten. Dabei werden Temperaturen von bis zu 538 °C an der Batterie gemessen, die Oberflächentemperatur des Heizelementes beträgt lediglich 474 °C. Zudem war eine starke Rauchentwicklung zu beobachten, jedoch keine Flammenbildung. Die LCO-Batterie zeigt das erste Ausgasen nach 10:40 Minuten und den thermischen Durchgang nach 11:33 Minuten, mit ähnlichen Temperaturen von 543 °C an der Batterie und 464 °C am Heizelement. Die Rauchentwicklung war sehr viel geringer, die Batterie explodiert 2 s nach Eintritt des thermischen Durchgehens und verteilt Elektrodenmaterial im gesamten Testraum. Etwa eine Sekunde nach der Explosion entsteht ein Brand an der Batterie, welcher für 24 s besteht. Abbildung 3.4 zeigt den Testraum und die Batterie nach der Explosion und dem entstandenen Feuer. Im linken Teil des Bildes sieht man ein kupferfarbenes Band, Elektrodenmaterial, die aus der Batterie geschossen sind. Weitere Schichten sind im rechten Teil zu sehen, die aus der Batterie gepresst wurden. Das durch den Brand schwarz gefärbte Elektrodenmaterial zeigt die typischen Wicklungen innerhalb der Batterie. Am Heizelement erkennt man ebenso eine schwarze Färbung und Metallspritzer. Diese Metallspritzer lassen darauf schließen, dass die aufgezeichneten Temperaturen nicht den vollen Umfang des Temperaturbereiches umfassen, denn es wird vermutet, dass es sich bei dem Metall um Aluminium handelt, welches einen Schmelzpunkt von etwa 660 °C besitzt. Daraus schließt sich, dass zumindest im Inneren der Batterie eine höhere Temperatur geherrscht haben muss als außen. Dass die Temperaturlaufzeichnung für diesen Test fehlerhaft sein muss zeigt sich im rechten Teil des Bildes. Das Thermoelement liegt nicht mehr an der Batterie an, da diese bei der Explosion nach unten gedrückt wurde.



Abbildung 3.4.: Versuchsraum und LCO-Batterie nach der Explosion

Es folgt noch ein Test pro Kathodenmaterial mit entladenen Batterien. Diese verlaufen beide im gleichen Temperaturbereich wie die zwei Tests zuvor, jedoch gab es nur ein Ausgasen (auch während des thermischen Durchgehens) und keine Flammenbildung oder gar Explosion. Die Konklusion aus diesen Tests ist, dass das Keramik-Heizelement die Methode der Wahl ist um die Hauptversuchsreihe durchzuführen. Es ist steuerbar und zuverlässig, womit eine gute Reproduktivität vorausgesetzt werden kann. Diese Vorteile kommen mit dem Nachteil, dass die Versuchsdauer länger ist als zum Beispiel mit dem Bunsenbrenner. Der konvektive Einfluss der Absaugung erschwert das Erhitzen deutlich. Tests mit einer Abschirmung folgen noch bei den Vorversuchen zur Gasbestimmung, daher wird hier vorgegriffen und erwähnt, dass im finalen Versuchsaufbau eine Barriere um die Batterie gestellt wird, um die konvektive Abfuhr von Wärme einzuschränken.

3.2. Auswahl der Batterien und deren Ladezustand

Aus der Literaturrecherche und den Tests zum thermischen Durchgehen lässt sich ableiten welche Batterien und in welchem Ladezustand diese für die Tests verwendet werden sollen. So

war es möglich recherchierte Werte zu bestätigen und in eigenen Tests nachzuweisen.

Zum einen fällt die Wahl des Kathodenmaterials auf die Nickel-Mangan-Kobalt Variante. So war diese nicht nur sicherer (zumindest im geladenen Zustand) als das LCO Pendant, es war auch eine stärkere Rauchentwicklung zu erkennen. Zusätzlich zeigt die Literaturrecherche, dass der Anteil an NMC-Batterien im Recycling am höchsten ist. Somit wird dieser Fakt in die Studie miteinbezogen und ist so besser in der Realität anwendbar.

Zum anderen soll ein niedriger Ladezustand getestet werden. Die Gefahr, dass eine Batterie bei einem Test Feuer fängt oder gar explodiert ist im voll geladenen Zustand zu hoch. Daraus würde ein erhöhtes Risiko entstehen Versuchsaapparaturen zu zerstören wie zum Beispiel die Gassensoren und deren Elektronik oder sogar die Glasfront des Versuchsraumes. Zudem ergab die Literaturrecherche, dass der größte Anteil an Batterien im Restmüll einen sehr niedrigen Ladezustand aufweist. Somit lässt sich dieser reale Fakt in Versuchen mit niedrigem Ladezustand gut widerspiegeln.

Somit werden für die folgenden Vorversuche zur Gasbestimmung ausschließlich entladene NMC-Batterien herangezogen. Dazu werden Batterien mit der Bezeichnung „INR 18650-35E“ von der Firma „Samsung“ gekauft.

3.3. Vorversuche zur Gasbestimmung

Um die austretenden Gase aus den zu testenden Batterien zu messen, wurde ein anderer Versuchsaufbau als bei den Versuchen zum thermischen Durchgang gewählt. Es geht primär darum zu bestimmen, ob jene Gase vorhanden sind, welche in der Literatur beschrieben werden. Zusätzlich erfolgt auch eine quantitative Messung, um die Messpriorität für die Hauptversuche zu eruieren. Aufgrund dieser Analyse sollen schließlich nur jene Gase mit den höchsten Konzentrationen gemessen werden.

Der Versuchsaufbau zur Gasbestimmung unterscheidet sich stark zum Versuchsaufbau zum thermischen Durchgehen. Ein oben und unten offener, 25 cm hoher Zylinder aus Metall, mit einem Durchmesser von 15 cm bildet einen Mantel um eine Batterie. Dieser Mantel dient dazu die Gase zu kanalisieren, damit sich die Gase nicht zu stark vor dem Einlass des Analysegerätes in der Luft verdünnen. Die Batterie befindet sich in horizontaler Ausrichtung, mittig im Zylinder und ist mit Drähten in einer Wanne fixiert. Die Wanne besteht aus einer Metallplatte, an der die Enden jeweils 90° gebogen wurden, und somit die Wände bilden. Am Boden der Wanne ist an beiden Enden ein Loch gebohrt, das es erlaubt eine Schraube durchzuführen um die Wanne zu erhöhen. Die beiden Schraubenköpfe dienen außerdem dazu die Batterie in horizontaler Richtung zu fixieren. Oberhalb der Wanne befindet sich ebenfalls in horizontaler Ausrichtung, mit der Heizplatte nach unten zeigend, das Heizelement. Dieses wird mit Drähten am Rand des Zylinders fixiert und hat in allen Tests einen Abstand von 2 cm zur Batterie. Oberhalb des Metallzylinders, mittig ausgerichtet, befindet sich der Einlass in das Analysegerät der Firma „d.M.t.“ vom Typ „ecom J2KNpro“, welches CO₂, CO, H₂, NO₂, NO, SO₂, O₂ und Temperatur messen kann. Damit sind drei der vier wichtigsten, im Vorfeld bestimmten Gase, abgedeckt. Dennoch ist es wichtig die anderen Gase zu bestimmen, da keines davon als möglicher Bestandteil der Hauptmessungen auszuschließen ist. Da die Temperaturmessung

des Abgasanalysegerätes nur die Temperatur des Abgases aufnehmen kann, erfolgt noch eine weitere. Dazu wird ein Thermoelement unterhalb der Batterie eingeklemmt und eines an der Oberfläche des Heizelementes platziert. Abbildung 3.5 zeigt den oben beschriebenen Versuchsaufbau, in (a) wird die fixierte Batterie im Mantel mit eingeklemmtem Thermoelement gezeigt, in (b) sieht man das eingehängte Heizelement und den darüber befindlichen Einlass in das Gasanalysegerät.

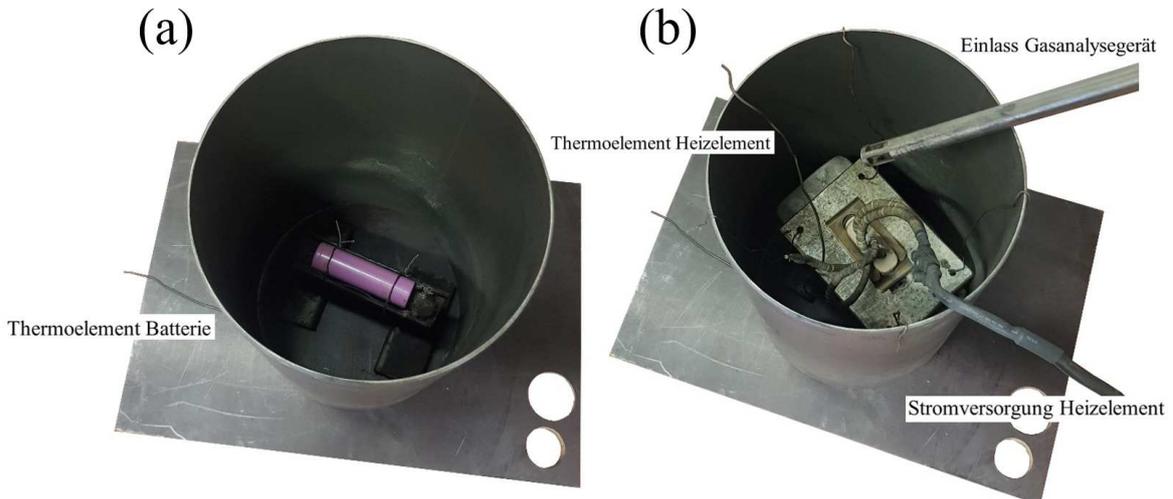


Abbildung 3.5.: Versuchsaufbau zur Gasbestimmung

Es folgen acht Tests, davon fünf um die best mögliche Variante zur Gasmessung zu bestimmen. Drei weitere werden mit eben jener bestimmten Variante durchgeführt. Alle Batterien werden vor und, falls möglich, nach dem Test gewogen, anschließend mit den Thermoelementen fixiert und der Mantel darum gestellt. Dann wird das Heizelement aufgesetzt und der Einlass für das Gasanalysegerät platziert. Im ersten Test wird versehentlich eine geladene Batterie getestet. Hier ist mitzunehmen, dass ein hoher Gewichtsverlust stattfindet und die Zeit zwischen dem ersten Ausgasen und dem thermischen Durchgehen sehr gering ist. Zudem kommt es zur Flammenbildung.

Im zweiten Test verrutscht das Heizelement wegen einer Unachtsamkeit zu nahe zur Batterie. Diese explodiert und bietet ebenso wie der erste Test wenig relevanten Wissensgewinn. Einzig aus diesen Tests mitzunehmen ist, dass die geladene Batterie bei gleichen Bedingungen sehr viel heftiger reagiert als die ungeladenen und dass der Mantel um die Batterie den Wärmeeintrag deutlich verbessert. In den darauffolgenden Tests werden alle oben beschriebenen Anforderungen an den Testaufbau eingehalten.

Im dritten Test wird das Thermoelement bei Eintritt des thermischen Durchgangs abgeschaltet. Es ist eine Flammenbildung zu erkennen, alle Gase werden zufriedenstellend gemessen.

Im vierten Test wird das Thermoelement vor dem thermische Durchgang aus dem Versuchsaufbau herausgehoben. Zuerst gilt zu erwähnen, dass dies mit geeigneter Schutzausrüstung geschieht, insbesondere um die Augen, Schleimhäute und Atemwege zu schützen. Es gibt keine Flammenbildung und trotz der bis dorthin enormen thermischen Belastung geht die Batterie nicht durch. Die Gaskonzentration für das erste Ausgasen fällt niedriger als im Test zuvor aus.

Im fünften Test wird eine Haube, mit einem engen Schlauch als Auslass, auf den Mantel gesetzt und offene Stellen abgeklebt. Dadurch wird das Gas stärker kanalisiert, mit dem Ziel noch genauere und höhere Konzentrationen bestimmen zu können. Der neue Versuchsaufbau wird in Abbildung 3.6 gezeigt. Außerdem soll das Heizelement wieder bei Eintritt des thermischen Durchgehens abgeschaltet werden. Das Ergebnis aus diesem Test zeigt, dass diese Methode schädlich für das Gasanalysegerät wirkt, da einige Sensoren in die Sättigung getrieben werden. Die H_2 und O_2 Sensoren funktionierten nicht mehr ordnungsgemäß, weil feine Drähte in den Sensoren aufgrund der hohen Konzentrationen verklebten. Somit kann hier keine zufriedenstellende Aussage über die Gasentwicklung getroffen werden, da die Gaskonzentrationen die obersten Grenzen des Analysegerätes überschreiten. Durch mehrmalige Kalibrierung und Luftspülung, sowie ein Ausklopfen der Sensoren, konnte die Funktion der Sensoren wieder hergestellt werden. Anschließend konnten die letzten drei Tests durchgeführt werden.



Abbildung 3.6.: Erweiterter Versuchsaufbau zum fünften Test

Mit diesen Ergebnissen wird als geeignete Methode, jene aus dem dritten Test herangezogen. Kein Test resultiert in einer Explosion, jedoch weisen alle eine Flammenbildung auf. Die Gasanalyse ist sehr erfolgreich und verläuft für alle drei Versuche sehr ähnlich. Stellvertretend für alle 3 Versuche wird daher der Gasanalyseverlauf in Abbildung 3.7 dargestellt. Wichtige Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 angeführt. Das erste Ausgasen wird in der Tabelle „Vent“ genannt, Δt beschreibt die Zeit zwischen erstem Ausgasen und dem thermischen Durchgehen.

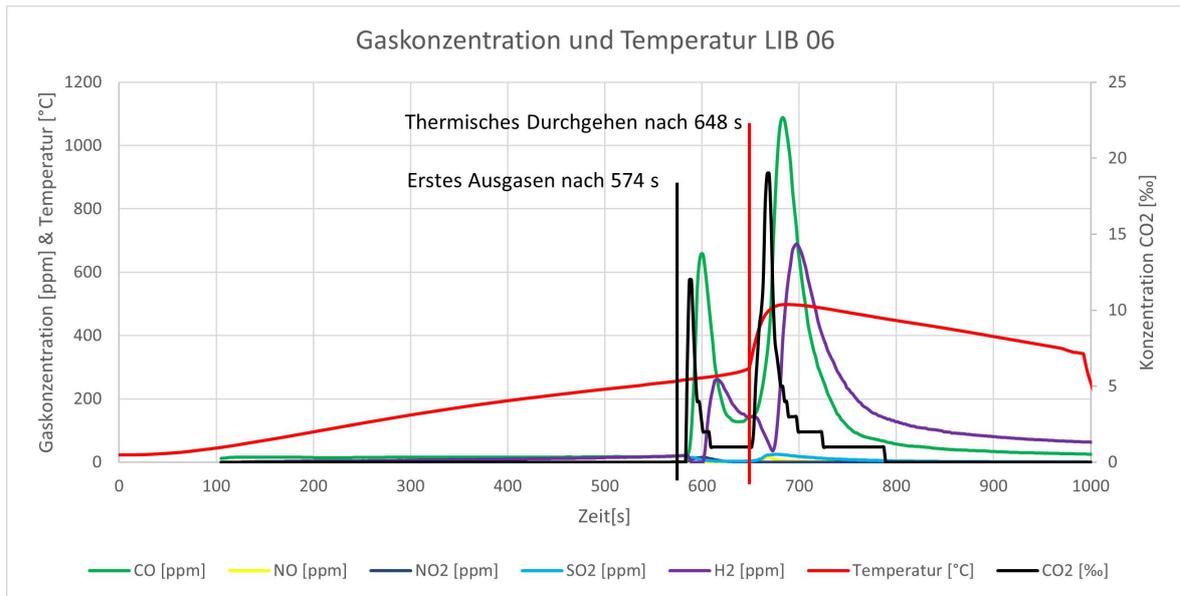


Abbildung 3.7.: Verlauf der Gaskonzentrationen

Die relativen Zeitpunkte des ersten Ausgasens sind markiert um die Latenz der Sensoren zu verdeutlichen. Diese haben eine gewisse Ansprechzeit, die von Sensor zu Sensor variiert. Für CO_2 beträgt diese Zeit etwa 5 s. Sehr zuverlässig in den Resultaten sind CO_2 , CO und H_2 . Es sticht hervor, dass vor allem H_2 schon sehr früh detektiert werden kann. Der frühe Ausschlag zu CO in Abbildung 3.7 entspricht einem Fehler, da der Nullpunkt vor dem Test nicht erreicht werden konnte. Nach diesen Tests zu vernachlässigen sind die Stickoxide sowie SO_2 , da die Konzentrationen zu gering sind oder, im Falle von SO_2 , erst in höherem Maße beim thermischen Durchgehen zuverlässig zu detektieren sind.

Tabelle 3.1.: Zusammenfassung der ersten Gasmessung

	Δm [g]	Δt [s]	$c_{vent}^{CO_2}$ [‰]	c_{vent}^{CO} [ppm]	$c_{vent}^{H_2}$ [ppm]	$c_{vent}^{NO_2}$ [ppm]	c_{vent}^{NO} [ppm]	$c_{vent}^{SO_2}$ [ppm]
6. LIB	6,93	74	12	658	718	15	0	15
7. LIB	5,87	102	25	1386	1101	40	2	38
8. LIB	6,16	72	38	1745	1580	48	2	41

Im sechsten Versuch wird aufgezeichnet, dass sämtliche Gaskonzentrationen niedriger sind als zu den Versuchen sieben und acht. Dennoch ist ein höherer Gewichtsverlust festzustellen. Dies kann unter anderem daran liegen, dass eine andere Umsetzung erfolgte, denn auch C_xH_y sollte laut Literatur einen wichtigen Beitrag zur Gasentwicklung beisteuern. Aus diesem Grund soll noch ein Versuch mit einem Kohlenwasserstoff-Analysegerät durchgeführt werden. Der Versuchsaufbau gestaltet sich gleich wie in Versuch 5, nur, dass das Gasanalysegerät ausgetauscht wird mit dem Kohlenwasserstoff-Analysegerät der Firma „TESTA“ vom Typ „FID 123“ und, dass auf ein Abkleben der offenen Stellen verzichtet wird. Zu sehen ist dieser Aufbau in Abbildung 3.8. Die nun verwendete Apparatur ermöglicht kein digitales Aufzeichnen, daher werden die Ergebnisse händisch mitgeschrieben. Die C_xH_y -Konzentration erreicht beim ersten Ausgasen einen Wert von etwa 1.000 ppm, während dem thermischen Durchgehen circa 10.000 ppm.



Abbildung 3.8.: Versuchsaufbau für die C_xH_y -Messung

Die Tests bestätigen die in der Recherche erlangten Erkenntnisse. Für die weiteren Tests werden daher vier Sensoren eingesetzt, um CO_2 , CO , H_2 und C_xH_y zu messen. Außerdem sollen NMC-Batterien mit einem niedrigen Ladezustand getestet werden.

4. Hard- und Software

Dieses Kapitel erörtert die Hard- und Software zur Datenaufzeichnung der Gasmessung. Es sollen die Sensoren näher beschrieben werden, sowie eine Erläuterung der nötigen Verschaltungen und elektronischen Komponenten erfolgen. Im letzten Teil dieses Kapitels wird die programmierte Software näher beleuchtet.

4.1. Hardware

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit den Sensoren für die Hauptversuchsreihe. Dabei wird auf die Gründe für die Anschaffung, die Verschaltung und Kalibrierung eingegangen. Zudem soll die fertig entwickelte Hauptplatine und Differenzverstärkung gezeigt und beschrieben werden.

Die Spannungsversorgung wird über zwei Labornetzteile realisiert. Das erste wird vom Unternehmen „GW Instek“ hergestellt und ist vom Modell „GPC-3030“. Dieses Netzteil bietet zwei voneinander getrennte Buchsen, an denen jeweils eine Spannung von bis zu 24 V eingestellt werden kann. Auf den Buchsen werden jeweils zwei Kabel montiert, sodass nach korrekter Einstellung vier Anschlüsse, davon zwei +12 V und zwei +5 V, benutzt werden können. Dieser Teil der Versorgung wird für den Operationsverstärker der Hauptplatine und den H₂-Sensor und C_xH_y-Sensor herangezogen. Das zweite Labornetzteil stammt vom Unternehmen „BLANKO“ und trägt die Modellbezeichnung „QJ-3003C III“. Es bietet ebenso zwei Buchsen mit voneinander unabhängig einstellbaren Spannungen bis 24 V. Hier wird auf beiden Buchsen 12 V eingestellt, um damit den Operationsverstärker der Differenzverstärkung mit ±12 V zu speisen.

Um die Elektronik vor aggressiven Gasen zu schützen, werden alle Sensoren, falls nicht schon vorhanden, auf einen kleinen Untergrund gelötet oder geklebt. Dies ermöglicht mit Hilfe langer Kabel die Sensoren fernab der Hauptplatine zu platzieren. Dafür wird eine Kunststoffplatte bearbeitet, sodass die Sensoren darin lose eingesetzt werden können. Die Kunststoffplatte wird in Abbildung 4.1 gezeigt.



Abbildung 4.1.: Kunststoffplatte zur Platzierung der Sensoren

4.1.1. CO-Sensor

Bei der Auswahl eines geeigneten Sensors bestimmen fünf Faktoren die Entscheidung, das sind der Messbereich, die Ansprechdauer, mögliche Kreuzsensibilitäten, die Verfügbarkeit am Markt und die Kosten. Da sich die Sättigung von Sensoren als kritischer Punkt bezüglich deren Lebensdauer äußert, sollen nur Sensoren in Betracht gezogen werden, die einen Messbereich angeben, der größer ist als die bei den Gasmessungen gemessene höchste Konzentration des jeweilig relevanten Gases. Diese Voraussetzung schränkt die Suche erheblich ein, da alle Sensoren mit einem Messbereich unterhalb von 2.000 ppm für diese Zwecke unbrauchbar sind. Zieht man dann noch die Lieferzeiten in Betracht, so ergibt sich schnell, im Einklang mit den anderen wichtigen Faktoren, eine einfache Entscheidung. Zur CO-Messung wird ein Sensor der Marke „Figaro“ vom Typ „TGS5042“ verwendet. Es handelt sich dabei um einen elektrochemischen Sensor, der vom Prinzip wie eine Batterie funktioniert. Im Sensor befindet sich ein Reservoir, welches mit Wasser gefüllt ist. Trifft CO auf die Oberfläche der Arbeitselektrode, werden über die Umsetzung von CO mit H₂O, Kohlendioxid, Wasserstoffionen und Elektronen frei (Gleichung (1)). Die Elektronen erzeugen bei geschlossenem Stromkreis einen Stromfluss, welcher als Signal gemessen werden kann. Die Wasserstoffionen wandern durch den Sensor von der Arbeitselektrode zur Gegenelektrode und reagieren dort mit Sauerstoff und freien Elektronen wieder zu Wasser. Durch dieses Anwendungsprinzip muss der Sensor nicht extern gespeist werden. Der CO-Sensor wird so verbaut, dass er weit Abseits der Elektronik verwendet werden kann. Dazu wird er auf eine Platine gelötet und der Ein- und Ausgang zu Pins geführt, welche mit „I“ und „II“ markiert sind. Zu sehen ist die Platine in Abbildung 4.2. Die Platine beinhaltet außerdem einen Schalter, um den Sensor kurzzuschließen. Dies soll laut Datenblatt die Lebensdauer und Genauigkeit des Sensors erhöhen. Vor allen Messungen muss der Schalter manuell betätigt werden, um den Kurzschluss aufzuheben, damit die erzeugten Signale weitergeleitet werden können.



Abbildung 4.2.: Platine des CO Sensors

Um das Stromsignal einlesbar zu machen, folgt eine Umwandlung hin zu einem Spannungssignal. Im Datenblatt wird dazu eine Schaltung vorgeschlagen, welche einen invertierenden Integrator mit der Verstärkung von 1 zeigt. Anwendung findet diese Schaltung, um mögliche Störsignale zu filtern und ein gleichmäßiges Spannungssignal aus dem erzeugten Stromfluss erzeugen zu können. Zur Anwendung kommt ein Operationsverstärker mit der Bezeichnung „TLC272“. Grund dafür ist die Möglichkeit der unipolaren Versorgung und der große Versorgungsbereich. Alle Elemente werden exakt nach dem Schaltbild, welches in Abbildung 4.3 gezeigt wird, verschalten. Einziger Unterschied zum Datenblatt ist, dass eine Verpolung des Sensors vorgesehen ist. Da es sich bei der Schaltung um einen invertierenden Integrator handelt,

ist auf der Platine vorgesehen den Ein- und Ausgang des Signals zu vertauschen. Damit wird ein negatives Signal in die Schaltung gespeist, welches durch den invertierenden Faktor positiv ausgegeben wird. Mit dieser Methode lässt sich das Programm zur Auswertung übersichtlicher gestalten, da der Schritt zur neuerlichen Invertierung nicht programmiert werden muss. Die Versorgung für den Operationsverstärker beträgt +12 V und kann ohne Spannungswandler aus dem Netzteil bereitgestellt werden.

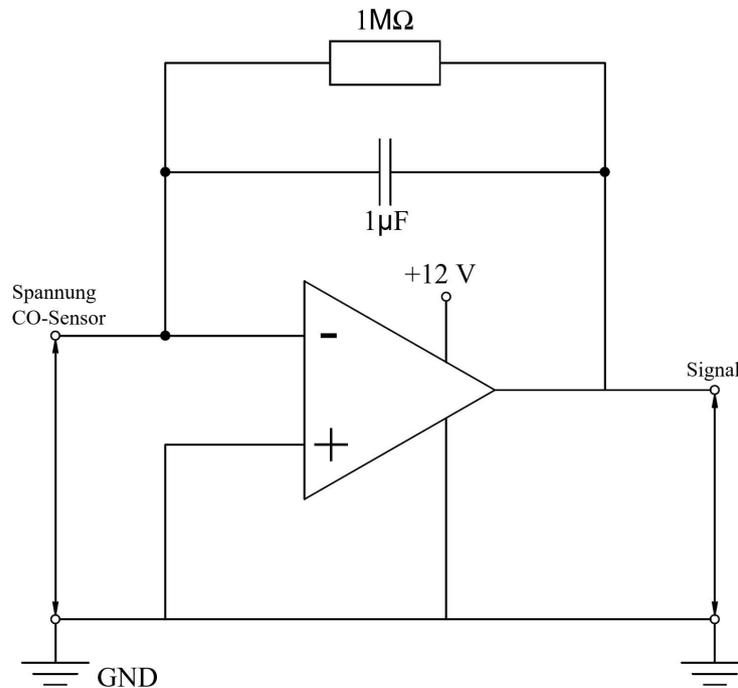


Abbildung 4.3.: Schaltplan des Operationsverstärkers für den CO-Sensor

Nachdem das Stromsignal des Sensors in ein Spannungssignal umgewandelt wurde, wird das Signal in einen Differenzverstärker weitergeleitet. Dieser wird benötigt, da die erzeugten Spannungen sehr klein sind. Darunter kann die Genauigkeit der Aufzeichnung leiden, da schwache Signale tendenziell schlechter aufzulösen sind als stärkere. So erfolgt eine hundertfache Verstärkung am Differenzverstärker, welcher in Abbildung 4.4 gezeigt ist.

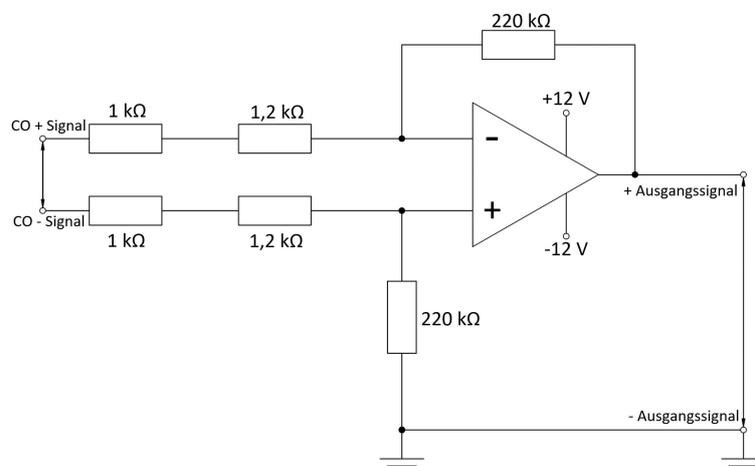


Abbildung 4.4.: Schaltplan des Differenzverstärkers mit 100-facher Verstärkung

Das Ausgangssignal des CO-Sensors steigt mit Erhöhung der Konzentration linear an. Nach Angaben des Herstellers wird nach spätestens 60 s, 90 % des gesättigten Signals ausgegeben. Eine erste Reaktion erfolgt jedoch quasi unmittelbar wenn der Sensor einer CO-Atmosphäre ausgesetzt wird.

Laut Datenblatt ist eine Kalibrierung nicht notwendig, da der Sensor schon vorkalibriert geliefert wird. Auf jeden Sensor wird unterhalb des Barcodes eine Zahl gedruckt, womit beschrieben wird wie viel Strom pro ppm Konzentration vom Sensor ausgesendet wird. Mit dieser Information kann ohne Kalibration die Funktion zur Auswertung erstellt werden.

4.1.2. CO₂-Sensor

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, wird erwartet, dass die CO₂-Detektion die aussagekräftigste zu diesen Versuchen sein wird. Dies liegt daran, dass nur Kohlendioxid zuverlässig im ersten Ausgasen entsteht, im Gegensatz zu Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff. Aus diesem Grund wird ein besonderes Augenmerk auf diesen Sensor gelegt, daher fällt die Wahl auf einen Nichtdispersiven Infrarot Sensor. Auch Cai et al. [22] verwendet in seinen Experimenten 2020 zur Kohlendioxidanalyse einen NDIR-Sensor, was diese Entscheidung unterstützt.

Somit wurde ein Sensor der Marke „Gas Sensing Solutions“, mit der Modellbezeichnung „ExplorIR-WX-20“ erworben, welcher in Abbildung 4.5 gezeigt wird. Dieser kann Konzentrationen bis 20 % messen und kommt inklusive Entwicklerplatine, welche das Messsignal digital in ein „Universal Asynchronous Receiver Transmitter“ (kurz UART) Signal umwandelt. Somit kann hier kein analoger Wert ausgelesen werden, weshalb sich die Peripherie um den Sensor von den restlichen unterscheidet. Eine Vertriebsfirma für diese Sensoren, „CO2Meter“, stellt Programme zur Verfügung, welche das UART-Signal über einen „Arduino Mega“ auslesen können. Da am Institut diese Mikrocontroller vorhanden sind, wird eines dieser Programme herangezogen. So kann das UART-Signal von einem „Arduino Mega“ in einen Datentyp umgewandelt werden, welcher dann in „LabVIEW“ eingelesen und aufgezeichnet wird.



Abbildung 4.5.: Bild des CO₂-Sensors mit dessen Entwicklerplatine [29]

Die Ansprechzeit des Sensors liegt zwischen 1 und 1,2 s und ist somit der schnellste der vier

Sensoren. Die Auflösungsgenauigkeit liegt bei 70 ppm. Zudem ist eine automatische Kalibrierung im Sensor verbaut, daher sollte der Sensor nur in Umgebungsluft gestartet werden, die die üblichen 400 ppm in der Atmosphäre als Basis herangezogen werden. Laut Datenblatt werden üblicherweise sogar 400 bis 450 ppm angenommen, dies ist aber aufgrund der Auflösung von 70 ppm vernachlässigbar.

4.1.3. C_xH_y -Sensor

Die Auswahl des Kohlenwasserstoffsensors richtet sich an die gleichen Kriterien wie die des Kohlenmonoxidsensors. Deutlicher Unterschied ist, dass eine Bandbreite von C_xH_y Sensoren sowohl gut verfügbar als auch kostengünstig sind. Von allen Varianten sticht der Sensor der Firma „Figaro“ vom Typ „TGS6810“ hervor. Es ist möglich bis zu 100 % des unteren Explosionslimits (bei Methan eine Konzentration von 4,4 %) zu messen, was einer Übersättigung des Sensors vorbeugen sollte. Außerdem bestehen kaum Kreuzsensibilitäten und die Ansprechzeit, auf 90 % des gesättigten Signals, liegt bei unter 20 s. Wie auch bei den beiden Sensoren weiter oben wird eine eigene Platine für diesen Sensor angefertigt, um ihn von der Elektronik distanzieren zu können. Abbildung 4.6 zeigt die Platine mit den nummerierten Pins. Damit eine falsche Verschaltung nicht zustande kommt, haben die korrespondierenden Verbindungen auf der Hauptplatine die gleichen Ziffern wie auf der C_xH_y Sensor-Platine.

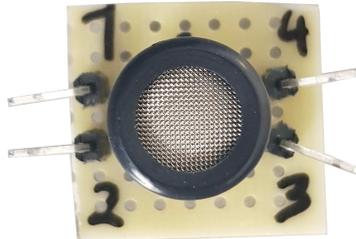


Abbildung 4.6.: C_xH_y Sensor inklusive Platine

Der „TGS6810“ ist ein katalytischer Sensor, welcher durch Reaktionswärme durch oxidierende Gase am Katalysator das Spannungssignal ändert. Zudem ist ein Referenzwiderstand eingebaut, um einen Bezug zur Widerstandsänderung durch die Wärmeeinwirkung herzustellen. Der Referenzwiderstand befindet sich zwischen den Pins 1 und 4, der katalytische Widerstand zwischen 3 und 2. Auf dieses Prinzip wird noch näher im Kapitel zum Wasserstoffsensoren eingegangen.

Der Sensor benötigt eine Spannung von +3 V. Diese wird direkt über das „GW Instek“ Labornetzteil bereitgestellt.

Die Verschaltung des Sensors ist laut Datenblatt eine sogenannte Wheatstone Brücke. Mit dieser ist es möglich einen Signalabgleich durchzuführen, um einen Nullpunkt zu setzen. Damit wird manuell, wenn keine der vom Sensor detektierbaren Gase anwesend sind, ein Potentiometer eingestellt, bis ein Wert von 0 V ausgegeben wird. Die Schaltung der Wheatstone Brücke und die Pinbelegung des Sensors sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Nach der +3 V Speisung wird parallel zu den Pins 1 und 4 ein 1,2 k Ω Widerstand verschaltet. Seriell zum Widerstand folgt

das Potentiometer mit einem Maximalwert von $100\ \Omega$, von welchem aus das negative Signal gemessen werden kann. Dies ist eine Eigenheit der gewählten Schaltung, denn im Vergleich dazu bildet für die anderen Sensoren die Masse der Spannungsversorgung gleichzeitig auch das negative Signal. Vom Potentiometer zwischen Punkt 4 und 3 wird eine Verbindung gelegt, die den Abgleich ermöglicht. Dieser Punkt erzeugt das positive Signal. Seriell zu Pin 3 folgt Pin 2 und parallel dazu, oder auch seriell zum Potentiometer, folgt ein weiterer $1,2\ \text{k}\Omega$ Widerstand. Danach münden beide Stränge in die Masse. Besonders ist hier, dass es nicht möglich ist ohne weitere Verstärkung das Signal gegen die Masse der Spannungsversorgung zu messen. Dadurch würde ein Massebezugsfehler entstehen, die gemessenen Ergebnisse wären undefinierbar und für eine weitere Verarbeitung nicht verwendbar. Zur Bewältigung dieses Problems wird eine richtige Verschaltung an der Messkarte gewählt. Diese lässt sowohl den Bezug zu einer Masse zu, als auch eine differenzielle Messung, welche hier Anwendung finden muss. Als Alternative dazu kann auch dieses Signal in die weiter unten beschriebene Differenzverstärkung eingebaut werden. Nach der Signalverarbeitung durch die Verstärkung kann dann gegen eine Massebezugspunkt gemessen werden.

Die Ausgangssignal steigt linear mit der Erhöhung der Konzentration und soll einen Wert von $28\ \text{mV}$ bei $1\ \%$ reinem Methan annehmen. Die Ausschläge für Propan und Butan liegen etwas höher, wodurch möglicherweise eine leichte Verfälschung der Werte resultieren könnte. Die Kalibrierung erfolgt mit Erdgas, welches naturgemäß auch wenige Bestandteile von Ethan, Propan, Butan und Ethen aufweist. Es wird ein Gasstrom mit Massenstromreglern erzeugt, der $1\ \%$ Erdgas und $99\ \%$ Stickstoff enthält. Dieser Strom wird auf den Sensor gerichtet, bis dieser ein stabiles Signal ausgibt. Nach wenigen Sekunden erreicht das gesättigte Signal einen Wert von $30,10\ \text{mV}$. Dieser Wert korreliert unter Betracht der leichten Unreinheit von Erdgas mit den Herstellerangaben. Da kein reines Methan am Institut verfügbar ist, und daher keine genauere Kalibrierung möglich ist, wird in der Software nach den idealen Ergebnissen aus dem Datenblatt die Funktion der Signalgeraden erstellt.

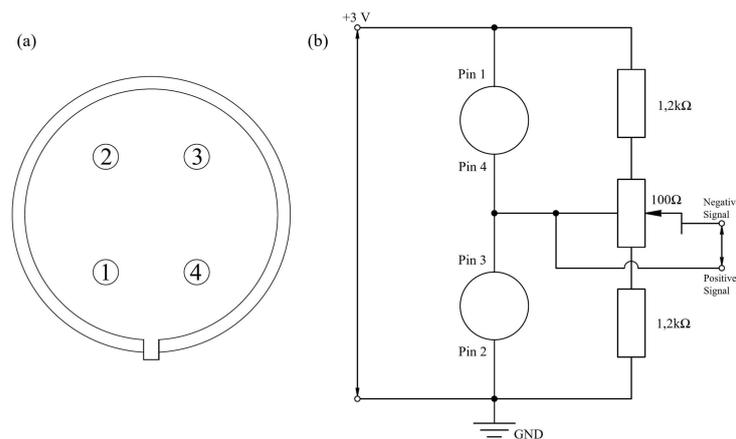
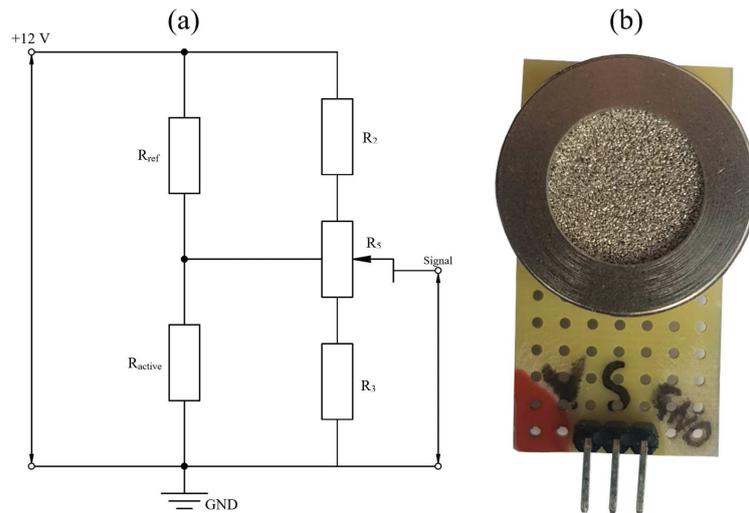


Abbildung 4.7.: (a) Pinbelegung des Sensors (b) Schaltplan für den C_xH_y Sensors

4.1.4. H₂-Sensor

Die Herangehensweise zur Auswahl des H₂-Sensors ist von anderen Faktoren geprägt. Allem voran steht, dass ein Nachfolgeprojekt existiert, das eine quantitative Auswertung von Wasserstoff erfordert. Da eine genaue Auflösung der Konzentration für diese Arbeit nicht im Vordergrund steht, sondern lediglich der Nachweis, dass bestimmte Gase in erhöhter Konzentration vorkommen, kann auch der Preis der Sensoren niedrig gehalten werden. In Anbetracht nachfolgender Arbeiten wird eine hochwertigere Lösung für die H₂-Messung gesucht. Daher folgt eine Korrespondenz mit der Firma „Alders“, woraus der Kauf des Sensors „H2-CNI 1V“ hervorgeht. Der Sensor hat einen Messbereich bis 100 % der unteren Explosionsgrenze (4 % H₂ in der Umgebung). Es bestehen laut Herstellerangaben keinerlei Kreuzsensibilitäten zu anderen Gasen und die Ansprechzeit beträgt weniger als 5 s.

Es wird keine externe Elektronik benötigt, der gesamte Aufbau befindet sich im Gehäuse des Sensors. Genau wie für den Kohlenwasserstoffsensor ist auch hier eine Wheatstone Brücke implementiert. Die genauen Werte zu den Widerständen und dem Potentiometer werden vom Hersteller nicht angegeben, die prinzipielle Funktionsweise bleibt aber gleich. Es befinden sich zwei temperaturempfindliche Widerstände parallel zu zwei Präzisionswiderständen und einem Potentiometer, mit Spannungsabgleich vom Potentiometer zur Wandlerverbindung zwischen Versorgung und Masse. Auf der Versorgung zugewandten Seite der Brücke ist ein Referenzwiderstand, R_{ref} , eingebaut. Dieser Widerstand bildet das inaktive Sensorelement, da an ihm keine Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff stattfinden kann. Er wird benötigt um Schwankungen der Spannung durch wechselnde Umgebungstemperaturen auszugleichen. Seriell zu R_{ref} ist das aktive Sensorelement, R_{active} , eingebaut, an welchem eine Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff stattfinden kann. Dadurch, dass die Elektronik schon vorhanden ist, genügt es eine Platine zur Versorgung und Signalentnahme zu fertigen. Diese soll aus Gründen der Übersichtlichkeit ebenfalls in die Hauptplatine führen. Abbildung 4.8 zeigt den oben beschriebenen Schaltplan in (a) und die gefertigte Platine in (b). Die Anschlüsse für die Versorgung sind, wie in (b) ersichtlich angeschrieben. Um einen zusätzlichen Schutz gegen eine Verpolung zu integrieren, ist die positive Versorgung Rot gefärbt. Zudem ist ein dreipoliges Kabel angefertigt worden, welches genau ein rotes Kabel beinhaltet, passend zur Markierung, wodurch die positive Versorgung gekennzeichnet ist.

Abbildung 4.8.: (a) Schaltplan und (b) Platine des H₂ Sensors

Es handelt sich um einen katalytisch, kalorimetrischen Sensor. Wird der Sensor einer wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, reagieren beide Chemikalien an einem Katalysator zu Wasser. Der Katalysator befindet sich am aktiven Sensorelement. Nebenprodukt dieser Reaktion ist Wärme, welche eine Temperaturänderung und damit eine Änderung des Widerstandes R_{active} mit sich bringt. Mit dem Widerstand ändert sich auch die ausgegebene Spannung, welche dann in eine Konzentration übersetzt werden kann. Das Signal steigt linear mit Erhöhung der Konzentration, mit einem Anfangswert von 1 V bei 0 ppm H₂.

4.1.5. Gesamtübersicht

Alle Sensoren, bis auf der CO₂-Sensor, werden von der Hauptplatine aus mit Strom versorgt und geben auch die Messsignale an die Hauptplatine weiter, welche in Abbildung 4.9 ersichtlich ist. Die Platine befindet sich in einem speziell dafür gedruckten Gehäuse. Alle Elemente sind fix verlötet und auf der Platine beschriftet. Die Ein- und Ausgänge für die Stromversorgung und Signale sind mit Schraubklemmen ausgestattet. Diese sind mit Etiketts versehen, damit die Zuordnung zu erkennen und die Inbetriebnahme möglichst einfach ist. Ein Schaltplan zur Hauptplatine befindet sich in Abbildung 4.10.

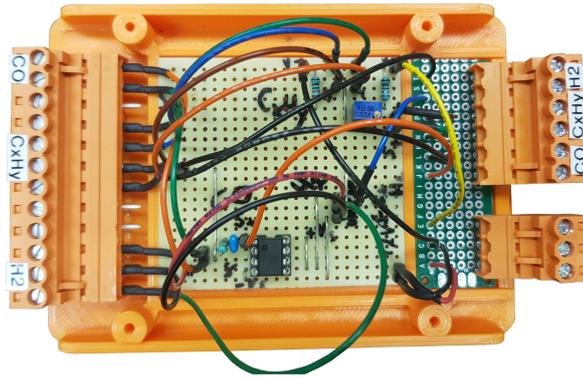


Abbildung 4.9.: Verlötete Hauptplatine im gedruckten Gehäuse

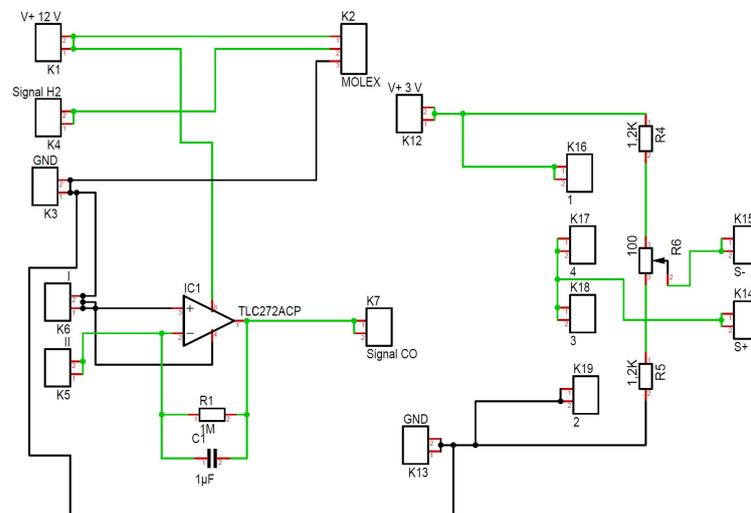


Abbildung 4.10.: Schaltplan der Hauptplatine mit allen wichtigen elektronischen Bauteilen

Die Signale des Wasserstoffsensors und des Kohlenwasserstoffsensors werden direkt von der Hauptplatine an eine Messkarte der Type „NI USB-6009“ weitergeleitet. Das Signal des Kohlenmonoxidsensors durchläuft noch, wie in Kapitel 4.1.1 erwähnt, einen Differenzverstärker, welcher in Abbildung 4.11 zu sehen ist. Die Anschlüsse für die Sensoren werden nicht direkt angelötet, da die Verwendung nicht zwingend notwendig ist. Ursprünglich sollten alle Sensoren einen Differenzverstärker durchlaufen, darum ist dieser auch vierfach ausgeführt. Man erkennt die verschiedenen Verstärkerstufen an der Beschriftung der Platine, X1 für einfache Verstärkung, X10 für zehnfache Verstärkung und X100 für hundertfache Verstärkung. Grund dafür ist, dass eine differenzielle Messung eine höhere Genauigkeit mitbringen sollte. Da aber die ausgewählte Messkarte differenziell messen kann, wird nun der Differenzverstärker lediglich für das schwache Signal des Kohlenmonoxidsensors herangezogen. Dazu wird das positive Ausgangssignal an „E+“ und das negative an „E-“ gepinnt. Das positive, verstärkte Signal erhält man anschließend über „S“, das negative über „MASSE“. Gespeist wird die Platine über „V+“ für +12 V und „V-“ für -12 V.

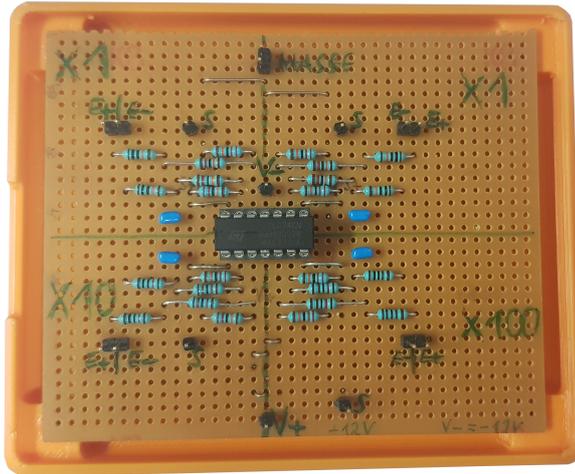
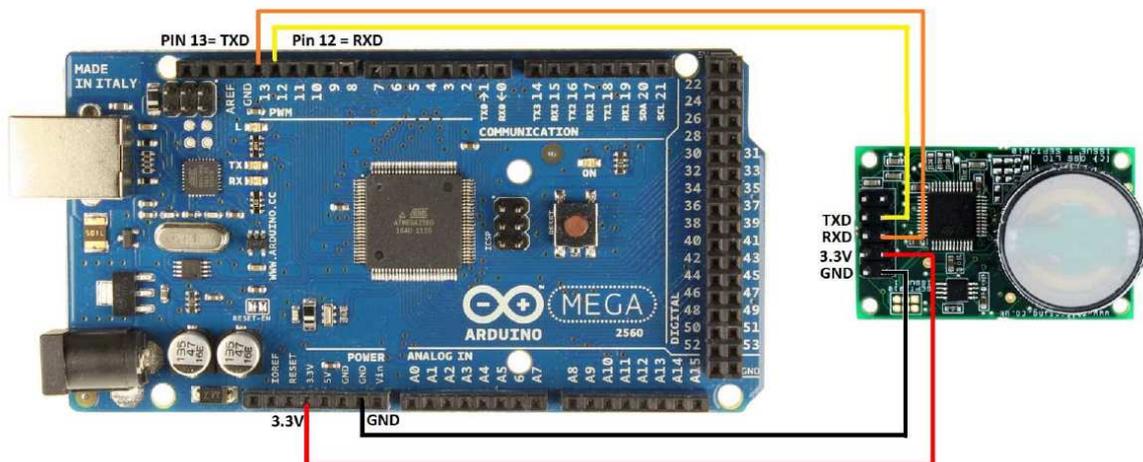


Abbildung 4.11.: Gelötete Platine des Differenzverstärkers

Der „Arduino Mega“, inklusive dessen Verschaltung mit dem Kohlendioxidsensor, ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Ein Vorteil dieser Anwendung ist, dass die Spannungsversorgung von 3,3 V für den Sensor direkt vom Mikrocontroller kommt. Zu sehen sind diese Anschlüsse links in Abbildung 4.12. Somit ist keine eigenständige Versorgung nötig, denn der Mikrocontroller wird vom PC versorgt. Die Anschlusspins müssen strikt nach der Definition im Programm belegt werden, da der Mikrocontroller auch nur auf diese Pins zugreifen kann. Laut Definition im Datenblatt ist Pin 13 als „Transmit Pin“ (TXD), und Pin 12 als „Receive Pin“ (RXD) am Arduino gesetzt. Das Datenblatt beschreibt außerdem, dass diese gegengleich vom Sensor angesteuert werden müssen, daher wird der RXD Pin des Sensors mit dem TXD Pin des Mikrocontrollers und vice versa verschaltet.

Abbildung 4.12.: Anschlussschema des CO₂-Sensors am „Arduino Mega“ [30]

Die letzten, noch nicht beschriebenen Hardware Bestandteile, sind die Thermoelemente und die dazugehörige Messkarte. Diese funktionieren ohne jegliche Zusatzverschaltung und werden in die Messkarte, korrespondierend mit der Software, eingeführt. Die Messkarte ist via USB

mit dem PC verbunden. Abschließend ist das gesamte Schema in einem Blockschaltbild in Abbildung 4.13 dargestellt.

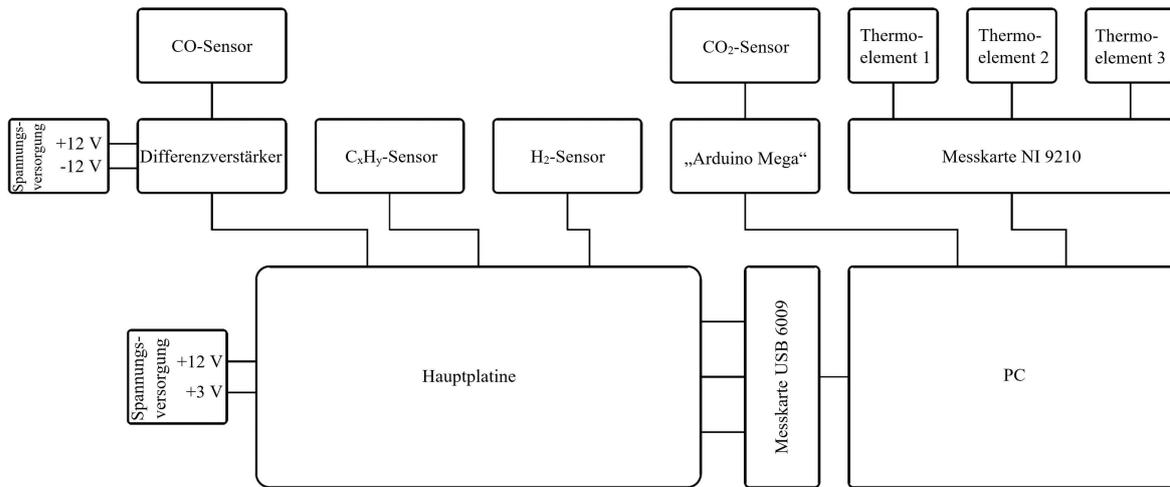


Abbildung 4.13.: Gesamtes Blockschaltbild für den Messaufbau

4.2. Software

In diesem Unterkapitel wird auf die verwendete Programmiersprache und das entwickelte Programm eingegangen. Dies umfasst eine Anleitung zur Inbetriebnahme und Verknüpfung mit der Hardware.

4.2.1. „LabVIEW“

„LabVIEW“ ist eine graphische Programmiersprache, in der vordefinierte Blöcke, wie zum Beispiel eine Subtraktion oder boolesche Operationen, miteinander verschaltet werden. Die Verschaltung erfolgt mit Linien, welche den Datenfluss im Programm darstellen.

Der Aufbau der Programmiersprache besteht aus 2 Hauptfenstern, dem Frontpanel und dem Blockdiagramm. Der Großteil der eigentlichen Programmierarbeit findet im Blockdiagramm statt. Das Frontpanel stellt die Benutzeroberfläche dar, und wird vom Programm, mit einigen wenigen Ausnahmen, bei der Programmierung des Blockdiagramms automatisch mit erstellt. Somit ist das Frontpanel für die Anzeige und gegebenenfalls manuelle Manipulation der Messdaten zuständig. Während einer Datenaufzeichnung ist es nur über das Frontpanel möglich Änderungen vorzunehmen. Am Blockdiagramm kann daher nur gearbeitet werden, wenn das Programm nicht läuft.

Jeder Block verfügt über einen oder mehrere Eingänge und Ausgänge. Üblicherweise sind die Eingänge links am Block und die Ausgänge rechts am Block zu finden. Die Eingänge sind farblich codiert, womit dem/der Benutzer/in schon vorgegeben wird, welche Art von Datentyp an jedem Eingang und Ausgang erwartet wird. Beispielsweise steht Grün für einen booleschen Datentyp, Pink für einen String. Blau und Orange zeigen beide an, dass es sich um einen numerischen Wert handeln muss. Blau steht dafür nur für ganzzahlige Zahlen, Orange

beschreibt dagegen alle anderen Zahlentypen, bis hin zu den komplexen Zahlen. Beispielsweise bei einer Subtraktion werden zwei Eingänge und ein Ausgang mit jeweils einem orangen Punkt gekennzeichnet. Um eine Subtraktion durchzuführen, wird laut Eigenschaften des gegebenen Blockes der untere Anschluss vom oberen subtrahiert. Das bedeutet, dass die Operationen eines Blockes streng nach deren programmierten Vorgaben ablaufen.

4.2.2. Das Programm

Das folgende Unterkapitel beschäftigt sich mit dem entwickelten Programm. Dazu wird es noch einmal unterteilt in die beiden Hauptbestandteile der Software, dem Frontpanel und dem Blockdiagramm.

4.2.2.1. Das Frontpanel

In Abbildung 4.14 wird das Frontpanel gezeigt, was der Benutzeroberfläche entspricht. Mit dem Startknopf kann die Messung der Gase und der Temperaturen begonnen werden. Der Stoppknopf unterbricht die Aufzeichnung, womit die gesammelten Daten abgespeichert werden.

Unterhalb der Bedienung zum Starten und Stoppen des Programms, befinden sich Anzeigen zur Änderung der Gaskonzentration. Sobald diese einen im Blockdiagramm definierten Wert überschreiten, welcher im nächsten Unterkapitel besprochen wird, wechselt die Anzeige für das entsprechende Gas die Farbe zu Rot.

Darunter befinden sich Reiter um zwischen Echtzeitmesswerten zu wechseln. Es gibt die Möglichkeit die momentane Gaskonzentration, die Änderung der Gaskonzentration pro halbe Sekunde, die Temperatur, die Auswahl der Schnittstelle des „Arduino Mega“ oder die Messdauer, sowie etwaige Fehler anzeigen zu lassen. Im Bild ersichtlichen Reiter erkennt man außerdem den händischen Offset-Abgleich, das einzige Element, welches während der Messung bedienbar ist. Alle anderen Elemente dienen rein der Visualisierung der Daten. Je nach Interesse, kann der jeweilige Reiter ausgewählt werden, somit behält man zwischen dieser Vielzahl an Messwerten eine bessere Übersicht. Im Hintergrund werden aber sämtliche Daten, auch jene, die gerade nicht im Reiter angesehen werden, aufgezeichnet. Der Fokus dieser Benutzeroberfläche liegt in der Visualisierung einer übermäßigen Produktion der zu messenden Gase. So soll der/die Benutzer/in optisch sofort über ein mögliches thermisches Durchgehen einer Batterie gewarnt werden. Ist dies der Fall, leuchtet die korrespondierende LED nicht mehr grün, sondern rot.

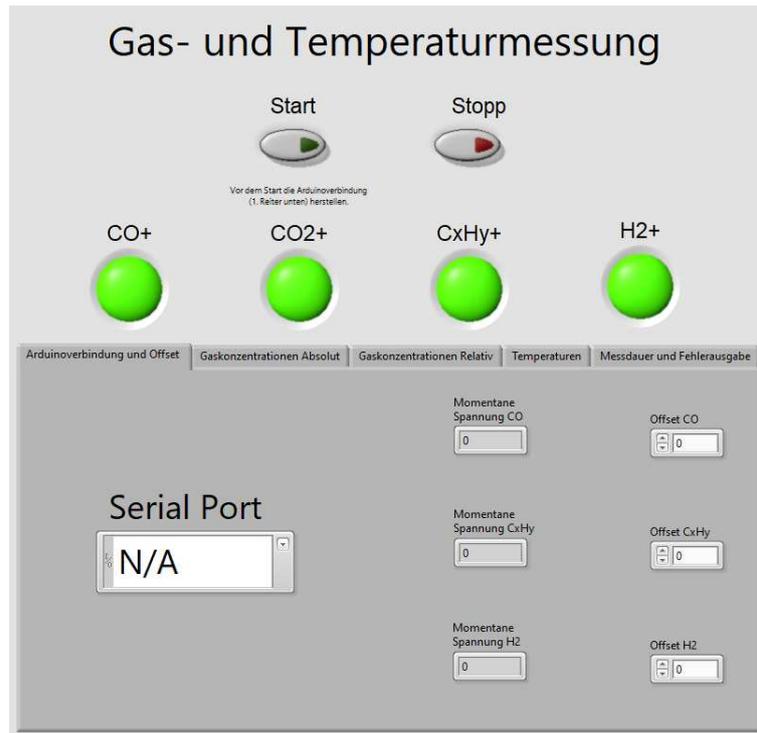


Abbildung 4.14.: Benutzeroberfläche der Software

4.2.2.2. Das Blockdiagramm

In Abbildung 4.15 wird das gesamte, programmierte Blockdiagramm gezeigt. Es besteht aus drei Hauptteilen, der Offsetschleife, der Hauptschleife und der Finalisierung. Im folgenden wird nun auf alle drei Teile näher eingegangen und die Abläufe genau erklärt. Wie in der deutschen Schrift, wird das Programm von links nach rechts gelesen, und startet links außerhalb der Offsetschleife. Dort wird die Startzeit der Initialisierung (was nicht dem Start entspricht), die Reiter der Anzeige und die MikrocontrollerVerbindung inklusive Fehleranzeige erstellt.

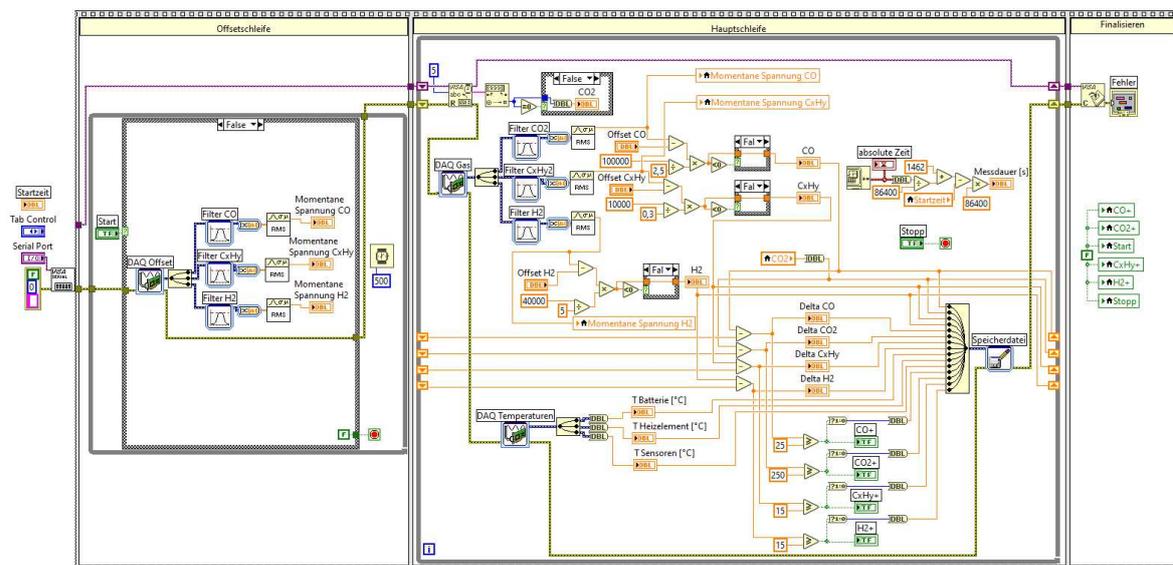


Abbildung 4.15.: Gesamtansicht des Blockdiagramms

Die Offsetschleife ist noch einmal fokussiert in Abbildung 4.16 dargestellt. Vom Block mit der Aufschrift „VISA“, welcher die Kommunikation mit dem Mikrocontroller ermöglicht, führt eine gelb, schwarze Linie in die Offsetschleife. Diese Linie gibt in allen Teilen des Programms die Arbeitsabfolge vor, somit kann man dem Datenfluss über diese Linie verfolgen. Zuerst werden die Daten in die Offsetschleife überführt, woraufhin eine erste Abfrage erfolgt, nämlich ob der Startknopf gedrückt ist oder nicht. Nach dieser Abfrage gelangt man in einen „Case“, in diesem Fall ist es ein True oder False „Case“. Zuerst befindet sich der Startknopf auf False. Dies bedeutet, dass eine Verknüpfung (DAQ Offset) zur Messkarte erstellt wird, welche die Spannung am CO-, C_xH_y- und H₂-Sensor misst. Die Signale werden über zwei verschiedene Blöcke gefiltert („Filter“ und „RMS“) und an eine Anzeige weitergegeben. Somit wird der Offset der Sensoren am Frontpanel sichtbar. Das grüne „F“ indiziert, dass keine Abbruchbedingung stattgefunden hat, somit wird im nächsten Schritt 500 ms gewartet und die Schleife beginnt von vorne.

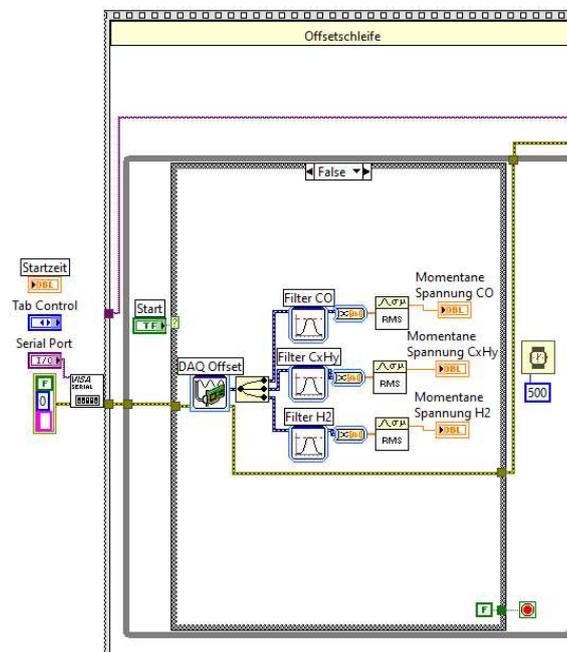


Abbildung 4.16.: Einzeldarstellung der Offsetschleife des Blockdiagramms, im Zustand „False“

Mit der Betätigung des Startknopfes, wird dessen Wert auf wahr geändert. Dadurch ändert sich der „Case“ hin zu True, wodurch sich die Arbeitsschritte für diesen Fall ebenfalls ändern. Es startet zuerst die Zeitmessung der Datenaufzeichnung und die Abbruchbedingung wird auf True gesetzt, zu sehen am grünen „T“. Jener Schritt wird in Abbildung 4.17 gezeigt. Nachdem die Abbruchbedingung erfolgt, verlässt nun der Datenfluss die Offsetschleife und tritt in die Hauptschleife ein.

der Konzentrationsänderung mit einem vordefinierten Wert statt. Diese Werte stammen aus den Vorversuchen. Es wird die höchste Änderungsrate pro Gas aller Versuche herangezogen und durch vier geteilt. Die Teilung erklärt sich durch die vierfach höhere Abtastrate des entwickelten Messsystems. Für Kohlenwasserstoffe wird ein ähnlicher Wert wie für Wasserstoff erwartet, wodurch alle Werte definiert sind. Konkret bedeutet das eine Änderung pro Schleifendurchlauf von 25 ppm für CO, 250 ppm für CO₂, 15 ppm für C_xH_y und 15 ppm für H₂. Ist die Änderung kleiner als diese vordefinierten Schwellwerte, gibt es keine Reaktion der Software, der boolesche Wert der Abfrage bleibt False. Im anderen Fall wird boolesch True ausgegeben, woraufhin die korrespondierenden Alarmanzeigen eine Warnung ausgeben und von grün auf rot schalten.

Bereich 5 zeigt die Schnittstelle zur Messkarte für die Thermolemente, deren Signale ohne Veränderung angezeigt werden können. Im vorletzten Schritt werden dann sämtliche Daten der absoluten Gaskonzentration, relativen Gaskonzentration, Temperatur und Alarmanzeige in eine Speicherdatei geleitet, was in Bereich 6 zu sehen ist. Während dieser Vorgänge wird kontinuierlich die Messdauer angezeigt und abgefragt, ob das Programm manuell von dem/der Benutzer/in gestoppt wurde. Zu sehen ist dies in Bereich 7.

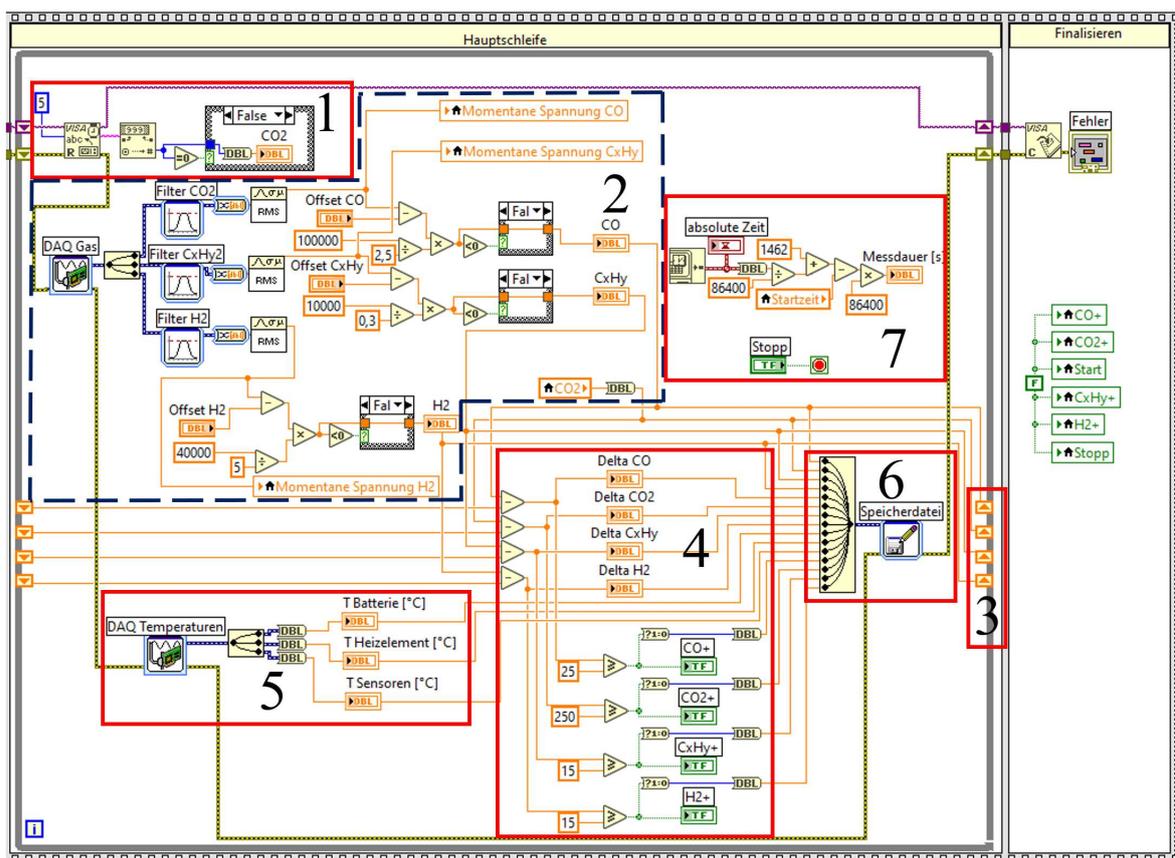


Abbildung 4.18.: Darstellung der Hauptschleife und der Finalisierung des Blockdiagramms, im Zustand False

Abbildung 4.19 zeigt die Hauptschleife, wenn alle Fälle auf True gesetzt sind. Für die CO₂-Messung bedeutet das, dass kein Wert weitergegeben werden soll, für alle anderen wird Null an die Anzeigeelemente übermittelt. Der letzte Schritt findet statt, wenn die Stopptaste auf der

Benutzeroberfläche gedrückt wird. Zuerst schließt sich die Verbindung zum Mikrocontroller, anschließend werden wieder alle booleschen Werte auf Null gesetzt, um keine Falschmeldungen für die nächste Messung zu erhalten.

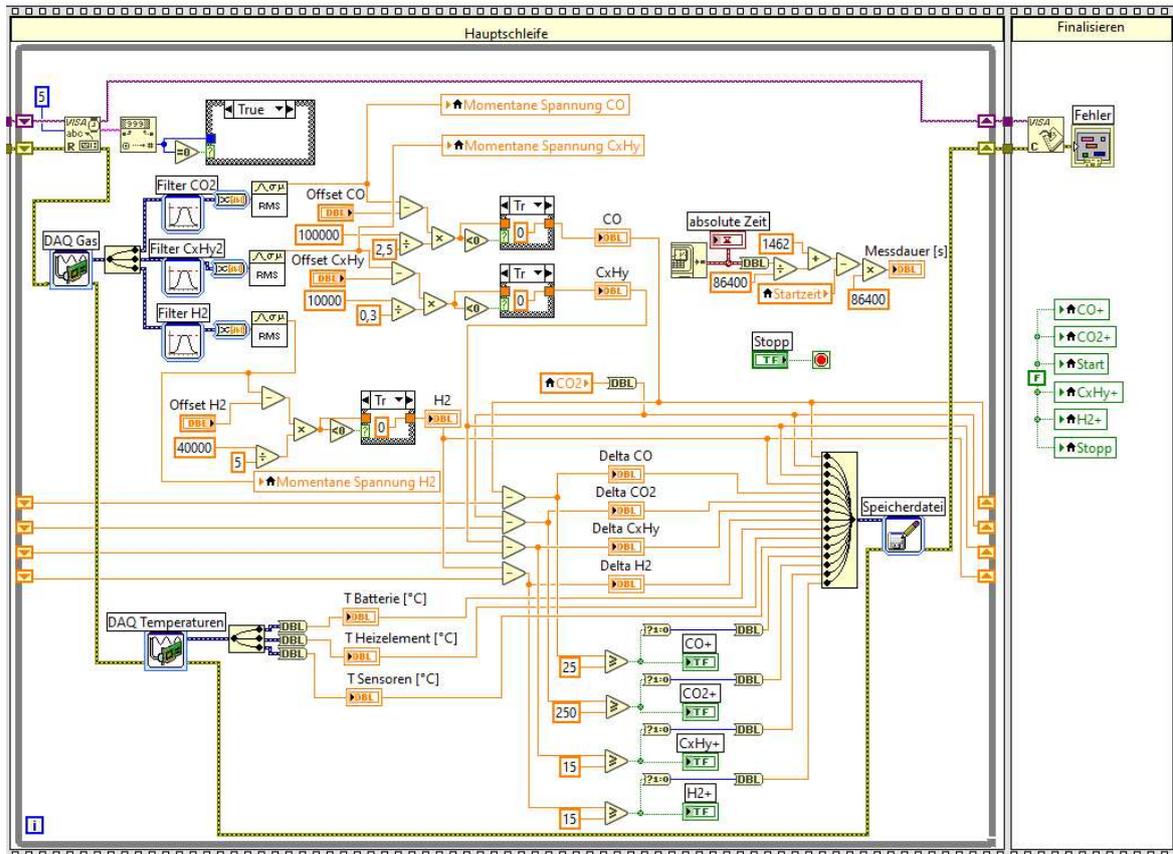


Abbildung 4.19.: Darstellung der Hauptschleife und der Finalisierung des Blockdiagramms, im Zustand True

4.2.3. „Arduino IDE“

Nun folgt das Programm für den Mikrocontroller, welches von der Vertriebsfirma des Sensors bereitgestellt wird. Im Grunde wird daran nichts verändert, einzig für diese Zwecke nicht benötigte Anzeigewerte werden auskommentiert, damit die Datenverarbeitung so einfach wie möglich stattfinden kann. Der erste Teil des Programms ist in Abbildung 4.20 zu sehen. Es startet mit der Initialisierung von Programmbibliotheken und der Definition von wichtigen Konstanten. In „void setup()“ wird die Kommunikationsgeschwindigkeit des Empfängers (PC) und Senders (Mikrocontroller) definiert. Diese muss gleichgesetzt werden, da ansonsten ein Versatz in der Datenbearbeitung entstünde, wodurch das Programm nicht laufen könnte. Anschließend werden Konfigurationen des Sensors eingestellt. „M 6“ steht dabei für die Art der Datenaufzeichnung, in diesem Fall, ob ein digitaler Filter benutzt werden soll oder nicht. „K 1“ spezifiziert die Art der Datenanzeige. Der letzte Schritt im ersten Teil startet mit dem Auslesen des CO₂-Wertes. [31]

```

#include <SoftwareSerial.h>

SoftwareSerial mySerial(12, 13); // RX, TX pins on Arduino

int co2 =0;
double multiplier = 10; // 1 for 2% =20000 PPM, 10 for 20% = 200,000 PPM
uint8_t buffer[25];
uint8_t ind =0;
uint8_t index =0;

int fill_buffer(); // function prototypes here
int format_output();

void setup() {
  Serial.begin(9600);
  //Serial.print("\n\n");
  //Serial.println("          AN128 Arduinio to Cozir CO2 Sensor - Demonstration code 11/29/2017\n\n");
  mySerial.begin(9600); // Start serial communications with sensor
  //mySerial.println("K 0"); // Set Command mode
  mySerial.println("M 6"); // send Mode for Z and z outputs
  // "Z xxxxx z xxxxx" (CO2 filtered and unfiltered)

  mySerial.println("K 1"); // set streaming mode
}

void loop() {
  fill_buffer(); // function call that reads CO2 sensor and fills buffer

  /*Serial.print("Buffer contains: ");
  for(int j=0; j<ind; j++)Serial.print(buffer[j],HEX);*/
  index = 0;
  //format_output();
  //Serial.print(" Raw PPM      ");
}

```

Abbildung 4.20.: Erster Teil des Programms für den Mikrocontroller [31]

Der zweite Teil, welcher in Abbildung 4.21 zu sehen ist, beginnt mit der Anzeige der Konzentration. In der ersten Schleife ist dieser noch nicht bearbeitet, daher ist der erste Wert unplausibel und somit zu vernachlässigen (wie in [31] dazu beschrieben). Dann folgt die Aufbereitung des Sensorsignals. Es werden fünf Ziffern vom Sensor ausgesendet, die erste Ziffer entspricht dabei der Einerstelle der gesamten Zahl. Die zweite Ziffer entspricht der Zehnerstelle, etc. Abschließend wird die so erstellte Zahl mit einer Konstanten, je nach Sensortyp, multipliziert. Dieses Programm ist gültig für den ExplorIR-WX-2, welcher bis maximal 20.000 ppm messen kann und den ExplorIR-WX-20, welcher 200.000 ppm messen kann. Da hier ein ExplorIR-WX-20 verbaut ist, muss noch mit dem Faktor 10 gerechnet werden. Dieser Faktor ist in der vierten Zeile in Abbildung 4.20 definiert worden. Man sieht dazu in Grau die Kommentare des Softwareentwicklers. [31]

```
index = 8; // In ASCII buffer, filtered value is offset from raw by 8 bytes
format_output();
Serial.println("");
}

int fill_buffer(void){

// Fill buffer with sensor ascii data
ind = 0;
while(buffer[ind-1] != 0x0A){ // Read sensor and fill buffer up to 0xA = CR
  if(mySerial.available()){
    buffer[ind] = mySerial.read();
    ind++;
  }
}
// buffer() now filled with sensor ascii data
// ind contains the number of characters loaded into buffer up to 0xA = CR
ind = ind -2; // decrement buffer to exactly match last numerical character
}

int format_output(void){ // read buffer, extract 6 ASCII chars, convert to PPM and print
  co2 = buffer[15-index]-0x30;
  co2 = co2+((buffer[14-index]-0x30)*10);
  co2 +=(buffer[13-index]-0x30)*100;
  co2 +=(buffer[12-index]-0x30)*1000;
  co2 +=(buffer[11-index]-0x30)*10000;
  //Serial.print("\n CO2 = ");
  Serial.print(co2*multiplier,0);
// Serial.print(" PPM,");
//   Serial.print("\n");
}
}
```

Abbildung 4.21.: Zweiter Teil des Programms für den Mikrocontroller [31]

5. Messungen zur Früherkennung

Das folgende Kapitel vereint die gewonnenen Erkenntnisse aus der Recherche und den Vorversuchen, mit der gebauten Hardware und der dazugehörigen Software. So wird der Versuchsaufbau und die Durchführung der Versuche detailliert beschrieben, um eine Reproduktion der Tests möglich zu machen. Darauf folgt die Darstellung der Ergebnisse und eine Auswertung, beziehungsweise Interpretation der erlangten Daten.

5.1. Versuchsaufbau und Durchführung

Der Versuchsaufbau lässt sich in zwei Teile gliedern. Auf der einen Seite (Teil A) stehen der PC, auf welchem die Software bedient wird, sowie die Stromversorgung, Platinen, Messkarten und eine Videokamera. Auf der anderen (Teil B) die Batterie samt Ummantelung, Heizelement und Thermoelementen, sowie die Gassensoren (inklusive dem Gasanalysegerät der Firma „ECOM“). Es werden 25 Tests durchgeführt, wobei Teil A des Aufbaus immer gleich bleibt. Der Teil B gliedert sich nach den 25 Tests, hier werden pro Aufbau fünf gleiche Versuche durchgeführt. Somit ändert sich der Teil B fünf mal.

Am Anfang des Systems steht die Stromversorgung. Zwei Labornetzteile dienen hierbei zur Versorgung der Platinen und Sensoren. Ein Labornetzteil stellt eine Gleichspannung von 24 V bereit, das andere 12 V und 3 V. Damit werden die Operationsverstärker und drei der vier Sensoren mit Strom versorgt. Als weitere Spannungsquelle dient der PC, welcher den „Arduino Mega“ und die Messkarten speist. Ein designierter Ausgang des „Arduinos“ ermöglicht es den CO₂Sensor mit 3,3 V zu versorgen, womit nun alle Sensoren versorgt sind. Die analogen Signale werden, wie schon in Kapitel 4.1 beschrieben, mittels der Platinen aufbereitet und an Messkarten weitergegeben, welche die Schnittstellen zum PC bilden. An diesem Teil des Aufbaus (Teil A) ändert sich über die 25 Versuche hinweg nichts.

Die 25 Versuche gliedern sich in 5 Szenarien, in welchen der Versuchsaufbau getestet werden soll. Damit soll es möglich sein die Zuverlässigkeit und Reproduktion des Aufbaus und der Ergebnisse studieren zu können. Zu jedem der Versuche läuft zusätzlich das Gasanalysegerät mit, der Einlass dafür ist immer auf gleicher Höhe mit den Sensoren des Versuchsaufbaus. Weiters befindet sich bei allen Versuchen jeweils ein Thermoelement an der Batterie, am Heizelement und auf Höhe der Sensoren. Alle Batterien werden im Vorfeld der Versuche gewogen und deren Spannung gemessen.

Im ersten Szenario werden die Sensoren in einem vertikalen Abstand von 90 cm oberhalb der Batterie platziert. Die Batterie ist im Haltering eingespannt, das Heizelement ist 1 mm von der Batterie entfernt. Gegenüber des Heizelementes befindet sich eine Abschirmung, um den

Einfluss der Konvektion im Abzugsraum zu reduzieren. Der SOC der Batterie beträgt zwischen 0 und 10 %. Zu sehen ist dieser Aufbau in Abbildung 5.1.

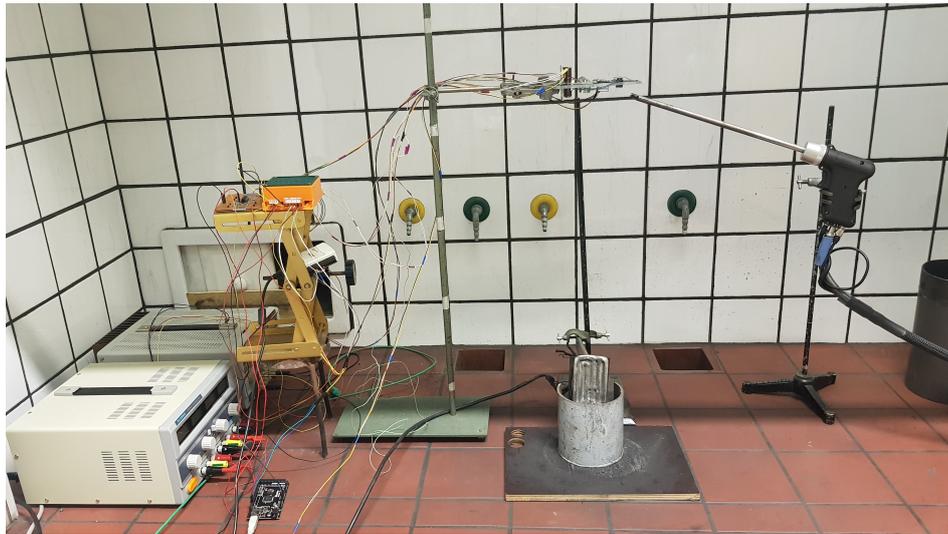


Abbildung 5.1.: Aufbau für die Versuchsreihe der ersten 5 Batterien, Sensoren 90 cm von der Batterie entfernt

Das zweite und dritte Szenario soll die Reaktion des Messsystems in einem Abstand von 60 cm zur Batterie zeigen. Im zweiten wird dabei ein SOC zwischen 0 und 10 % getestet, im dritten zwischen 10 und 20 %. Zudem wird die Batterie, wie in den Vorversuchen zur Gasanalyse, auf einem Sockel platziert und mit einem Draht fixiert. Ringsum die Batterie wird eine Abschirmung gestellt, auf welcher das Heizelement befestigt ist, um die Batterie von oben zu beheizen. Das Heizelement wird in einem Abstand von 1 cm über der Batterie aufgehängt. Der Aufbau für beide Szenarien ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

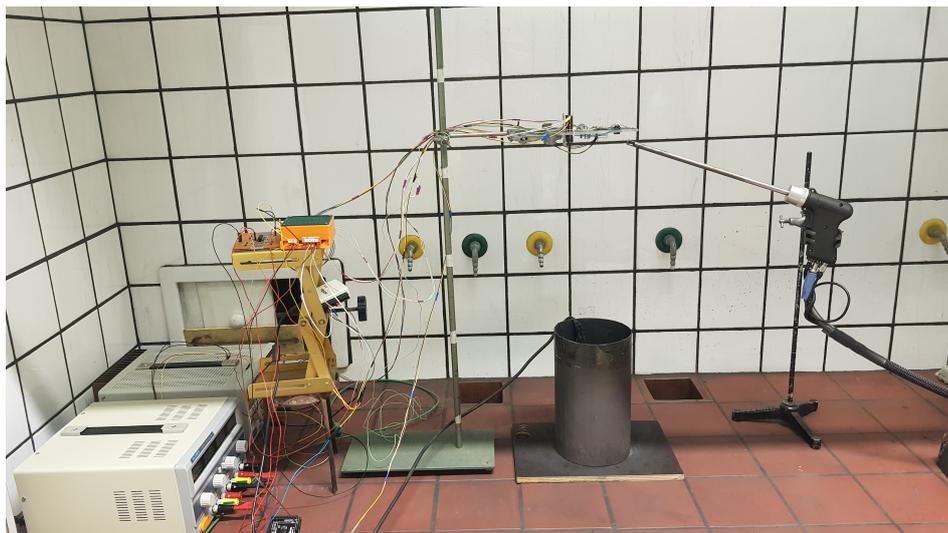


Abbildung 5.2.: Aufbau für die zweite und dritte Versuchsreihe, Sensoren 60 cm von der Batterie entfernt, welche Ummantelt ist

Die letzten beiden Versuchsreihen sollen den Einfluss auf die Messgenauigkeit zeigen, wenn die Gase direkt über einen Schlauch unter die Sensoren geführt werden. Der Aufbau dafür ist

gleich wie in den beiden Versuchsaufbauten davor, nur, dass eine Haube auf die Ummantelung gesetzt wird, in der eine Öffnung am oberen Ende das Einsetzen eines Schlauches erlaubt. Somit können die austretenden Gase gezielt gelenkt werden. Einziger Unterschied zwischen Szenario vier und fünf ist wieder der SOC. In der vierten Versuchsreihe beträgt dieser wieder zwischen 0 und 10 %, in der fünften zwischen 10 und 20 %. Der Versuchsaufbau wird in Abbildung 5.3 gezeigt. Zudem ist eine genauere Ansicht der Schlauchposition in Abbildung 5.4 zu sehen. Der Gasaustritt befindet sich in der Mitte der Kunststoffplatte, zwischen dem Wasserstoff- und Kohlendioxidsensor. Die Oberkante des Schlauches ist horizontal 2 cm und vertikal 3,5 cm von der Mitte der Kunststoffplatte entfernt.

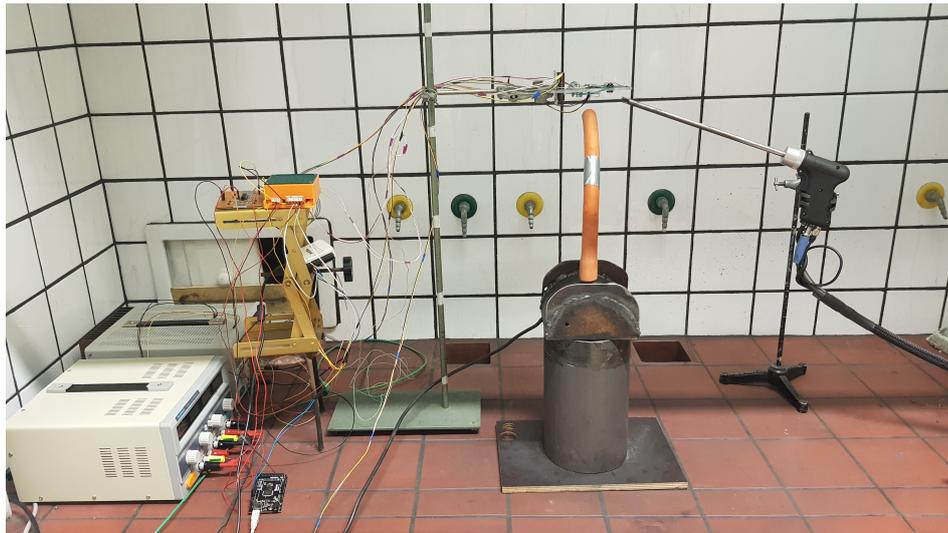


Abbildung 5.3.: Aufbau für die vierte und fünfte Versuchsreihe, Gase werden direkt über einen Schlauch zu den Sensoren geleitet

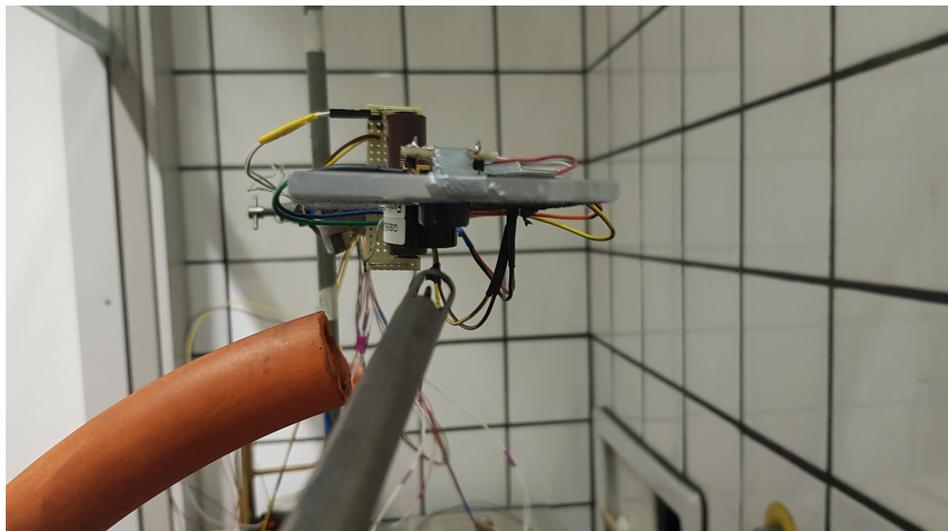


Abbildung 5.4.: Nahaufnahme der Gaszuführung an den Sensoren

Die Inbetriebnahme folgt einem strikten Ablauf. Zuerst muss die Spannungsversorgung für den Differenzverstärker eingeschaltet werden. Es ist sonst möglich, dass der Operationsverstärker beschädigt wird, wenn an den Signaleingängen eine Spannung von den Sensoren anliegt. An-

schließlich muss der Kurzschluss des Kohlenmonoxidsensors gelöst werden, um danach die Spannungsversorgung für die Hauptplatine einzuschalten. Ab diesem Zeitpunkt beginnen die Sensoren Signale zu erzeugen, diese sind aber noch nicht auswertbar. Nachdem die Hauptplatine mit Strom versorgt wird, benötigen die katalytischen Sensoren eine Aufwärmzeit von zumindest 15 Minuten. In dieser Zeit wird der PC hochgefahren, das Masse der Batterien bestimmt und es können die Adjustierungen am Versuchsaufbau beginnen. Nachdem sämtliche Elemente in Position gebracht und die Sensoren aufgewärmt sind, wird die Messaufzeichnung über LabVIEW und das Gasanalysegerät gestartet, sowie das Heizelement eingeschaltet. Zudem folgt eine Aufzeichnung der Versuche über eine Kamera. Sobald die Batterie thermisch durchgeht, wird das Heizelement abgeschaltet. Nach Beendigung eines Versuches, wird abgewartet, bis das System abgekühlt ist. Anschließend ist es möglich die Batterien gefahrlos aus der Verankerung zu nehmen, wonach diese gewogen und schließlich entsorgt werden können.

5.2. Ergebnisse

Es folgt eine Darstellung der Ergebnisse, unterteilt in die unterschiedlichen Gassensoren und Erkenntnisse zu Masseverlust, Ladezustand, Temperatur und Durchgangszeiten. Die Versuche 1-5 beschreiben das Experiment mit 90 cm vertikalem Abstand der Sensoren von der Batterie. 6-10 umfasst die Versuche mit 60 cm Abstand und einem SOC von 0 bis 10 % und 11-15 mit dem gleichen Abstand, aber einem SOC zwischen 10 und 20 %. Dann folgen die Versuche mit der direkten Gaszuführung über den Schlauch. Bei den Versuchen 16-20 wurde ein SOC von 0 bis 10 % verwendet und bei 20-25 ein SOC zwischen 10 und 20 %. In den Tabellen wird der Versuchsaufbau zur Masterarbeit mit Messsystem bezeichnet und das Gasanalysegerät mit ECOM.

5.2.1. Masse, Ladezustand, Temperatur und Zeiten

Die Reihenfolge der Ergebnisse erfolgt chronologisch und beginnt mit der Detektion bei einer vertikalen Entfernung der Sensoren zur Batterie von 90 cm. Zuerst erfolgt eine Betrachtung der Massen und Ladezustände, anschließend eine Aufschlüsselung der Masseverluste nach Ladezustand. Tabelle 5.1 zeigt die Ergebnisse der Wägungen vor und nach den Versuchen. Zudem wird die Zellspannung dokumentiert und mittels der Grafik in Abbildung 2.5 korrespondierend auch der Ladezustand erhoben. Leerfelder für die Masse nach den Versuchen sind darauf zurückzuführen, dass vier Batterien explodiert sind. Somit war das Innere der Batterie im Proberaum verstreut, wodurch eine aussagekräftige Wägung nicht möglich war.

Tabelle 5.1.: Auflistung der Massen vor und nach den Versuchen, sowie den Spannungen und korrespondierenden Ladezuständen

Versuch	$m_{\text{vor Versuch}} [\text{g}]$	$m_{\text{nach Versuch}} [\text{g}]$	$U_{\text{Zelle}} [\text{V}]$	Ladezustand [%]
#1	48,26	46,67	3,257	0-10
#2	48,50	45,70	3,271	0-10
#3	48,12	42,44	3,247	0-10
#4	48,16	42,47	3,280	0-10
#5	48,62	42,91	3,324	0-10
#6	48,57	42,63	3,269	0-10
#7	48,33	41,79	3,309	0-10
#8	48,33	42,51	3,336	0-10
#9	48,06	41,93	3,385	0-10
#10	48,63	42,76	3,230	0-10
#11	48,22	39,44	3,548	10-20
#12	48,33	40,57	3,538	10-20
#13	48,65	40,22	3,534	10-20
#14	48,10	40,27	3,502	10-20
#15	48,54	/	3,535	10-20
#16	48,32	42,54	3,275	0-10
#17	48,65	42,75	3,287	0-10
#18	48,28	42,45	3,271	0-10
#19	48,56	42,51	3,293	0-10
#20	48,28	41,97	3,290	0-10
#21	48,30	/	3,537	10-20
#22	48,55	39,99	3,536	10-20
#23	48,64	/	3,534	10-20
#24	48,47	/	3,548	10-20
#25	48,42	40,25	3,549	10-20

Eine Zusammenfassung für den durchschnittliche Masseverlust pro Versuchsreihe ist in Tabelle 5.2 zu sehen.

Tabelle 5.2.: Durchschnittliche Werte für die Massen und den Masseverlust, aufgliedert nach den Versuchsreihen

Versuche	$\bar{m}_{\text{vor Versuch}} [\text{g}]$	$\bar{m}_{\text{nach Versuch}} [\text{g}]$	$\bar{\Delta m} [\text{g}]$
1-5	48,33	44,04	4,29
6-10	48,38	42,32	6,06
11-15	48,37	40,13	8,24
16-20	48,42	42,44	5,94
21-25	48,48	40,12	8,36

Als nächstes folgt eine Veranschaulichung der maximalen Temperatur, welche pro Versuch bei den Sensoren gemessen wurde. Dazu werden die Zeiten gezeigt, welche zwischen dem ersten Ausgasen und thermischen Durchgehen und der Warnung des Messsystems und dem thermischen Durchgehen vergangen sind. Zusammengefasst in Tabelle 5.3. Leerfelder bedeuten, dass entweder das System nicht gewarnt hat oder, dass die Batterie in dem jeweiligen Versuch nicht ausgast, sondern direkt thermisch durchgeht. Negative Zeiten (wie in Versuch 6, 9 und 10) bedeuten, dass erst nach dem thermischen Durchgehen eine Warnung stattfand. Fünf Versuche liefen ohne Warnung ab, obwohl ein Ausgasen stattfand, davon aber drei in der ersten Ver-

suchsreihe. Versuch 21 ist speziell zu behandeln, worauf noch in der Diskussion eingegangen wird.

Tabelle 5.3.: Auflistung der Temperaturen an den Sensoren und verschiedenen Zeitmessungen

Versuch	T_{\max} [°C]	$t_{\text{Ausgasen} \rightarrow \text{thermischer Durchgang}}$ [min:s]	$t_{\text{Warnung} \rightarrow \text{thermischer Durchgang}}$ [min:s]
#1	30	/	/
#2	30	1:12	/
#3	30	1:57	/
#4	45	4:29	/
#5	35	9:38	4:11
#6	34	3:04	-1:12
#7	56	1:36	1:23
#8	48	/	/
#9	141	1:06	-0:25
#10	85	1:38	-0:26
#11	59	1:19	0:49
#12	40	/	/
#13	64	1:19	/
#14	54	/	/
#15	73	/	/
#16	26	1:53	/
#17	38	1:32	1:42
#18	43	1:51	1:50
#19	44	0:51	0:50
#20	38	1:20	1:27
#21	36	0:54	/
#22	28	/	/
#23	32	/	/
#24	28	/	/
#25	45	1:44	1:43

Es werden nun Durchschnittszeiten für die Versuchsreihen in Tabelle 5.4 gezeigt. Die zweite Spalte zeigt, wie lange es durchschnittlich gedauert hat vom Ausgasen, bis zum thermischen Durchgehen der Batterie. In der dritten Spalte wird die Zeit angezeigt, die zwischen der Warnung des Systems und dem thermischen Durchgang liegt. Somit die Zeit, die zur Verfügung stehen würde, um gegen das thermische Durchgehen vorzugehen. In der vierten und letzten Spalte wird gezeigt, wie lange das System gebraucht hat um nach dem Ausgasen eine Warnung zu visualisieren. Auch hier gibt es eine negative Zeit, das heißt in der vierten Versuchsreihe (Versuche 16 bis 20), konnte im Durchschnitt 16 Sekunden vor dem Bruch des CID schon eine Warnung an den Benutzer ausgesendet werden.

Tabelle 5.4.: Durchschnittliche Zeiten bis zum thermischen Durchgehen und Warnung des Messsystems

Versuche	$\bar{t}_{\text{Ausgasen}} \rightarrow \text{thermischer Durchgang}$	$\bar{t}_{\text{Warnung}} \rightarrow \text{thermischer Durchgang}$	$\bar{t}_{\text{Ausgasen}} \rightarrow \text{Warnung}$
	[min:s]	[min:s]	[min:s]
1-5	4:19	4:11	5:27
6-10	1:51	2:15	2:01
11-15	1:19	0:49	0:30
16-20	1:29	1:27	-0:16
21-25	1:19	1:43	0:01

5.2.2. Kohlenmonoxid

Wie in Kapitel 5.2.1, wird auch hier die chronologische Reihenfolge eingehalten. Da jedoch sämtliche Daten zur Gasmessung in einer Tabelle überwältigend wirken, werden die Gase einzeln behandelt. Eine Auflistung der Ergebnisse zur Kohlenmonoxidmessung ist in Tabelle 5.5 zu sehen. Man sieht in fünf der Versuche schon im ersten Ausgasen einen deutlichen Ausschlag des Messsystems, gegenüber zwölf des Gasanalysegerätes. Während des thermischen Durchgehens ist die Gaskonzentration von CO erwartungsgemäß höher, wodurch auch zuverlässiger vom Messsystem alarmiert wurde.

Tabelle 5.5.: Auflistung der Ergebnisse aller Versuche für die Konzentrationswerte von Kohlenmonoxid

Versuch	Maximale Gaskonzentration Kohlenmonoxid [ppm]			
	Erstes Ausgasen		Thermischer Durchgang	
	Messsystem	ECOM	Messsystem	ECOM
#1	0	1	/	/
#2	0	0	0	1
#3	0	1	0	1
#4	0	0	0	0
#5	0	0	0	26
#6	0	206	0	383
#7	0	106	13	145
#8	/	/	0	56
#9	15	147	55	143
#10	0	132	18	125
#11	30	132	44	125
#12	/	/	11	414
#13	15	93	29	113
#14	/	/	21	253
#15	/	/	15	640
#16	0	4	19	30
#17	0	763	0	473
#18	0	113	58	240
#19	36	15	83	601
#20	0	130	0	259
#21	/	238	0	786
#22	/	/	0	815
#23	/	/	0	919
#24	/	/	80	1188
#25	178	284	340	190

5.2.3. Kohlendioxid

Ein Softwarefehler ist Grund für eine Fehlanzeige des CO₂ im Messsystem in den ersten sechs Tests. Hier werden Werte unterhalb der immer vorherrschenden Konzentration in Luft angezeigt. Glücklicherweise kann in den ersten fünf Versuchen keine erhöhte Konzentration vom Gasanalysegerät nachgewiesen werden, was sich mit den Ergebnissen aller anderer Gase deckt. Somit ist dieser Fehler vernachlässigbar, da diese Versuche nicht für einen Datenvergleich herangezogen werden können. Ab Versuch sieben erkennt man immer einen großen Ausschlag der Kohlendioxidkonzentration im ersten Ausgasen. Die Spitzen im thermischen Durchgehen liegen bei 34.380 ppm (3,44 %) für die Versuchsreihe in der die Gase direkt zu den Sensoren geleitet werden. Das Gasanalysegerät zeigt hier Schwächen, da die Auflösung nur im Promillebereich liegt. Die Auflistung ist in Tabelle 5.6 dargestellt.

Tabelle 5.6.: Auflistung der Ergebnisse aller Versuche für die Konzentrationswerte von Kohlendioxid

Versuch	Maximale Gaskonzentration Kohlendioxid [ppm]			
	Erstes Ausgasen		Thermischer Durchgang	
	Messsystem	ECOM	Messsystem	ECOM
#1	300	0	/	/
#2	270	0	270	0
#3	260	0	260	0
#4	330	0	300	0
#5	350	0	340	0
#6	350	1000	350	3000
#7	2430	2000	1850	1000
#8	/	/	420	2000
#9	2900	2000	2550	6000
#10	2900	2000	2590	3000
#11	2820	2000	2710	3000
#12	/	/	2020	3000
#13	2780	1000	2010	2000
#14	/	/	1760	1000
#15	/	/	2440	1000
#16	510	0	630	0
#17	8720	3000	31000	2000
#18	3180	1000	32720	2000
#19	6570	1000	15970	2000
#20	7970	1000	34380	2000
#21	/	1000	17410	3000
#22	/	/	10820	2000
#23	/	/	6590	3000
#24	/	/	13060	5000
#25	7590	4000	4300	4000

5.2.4. Allgemeine Kohlenwasserstoffe

Tabelle 5.7 zeigt die Ergebnisse der C_xH_y-Messung. Das Gasanalysegerät besitzt keine Kohlenwasserstoffsensoren, somit gibt es dazu auch keine Messergebnisse zum Vergleich. Die Erkennungsrate durch C_xH_y ist im ersten Ausgasen sehr gering, die Konzentrationen steigen aber

massiv mit dem thermischen Durchgehen, wodurch Spitzen von bis zu 633 ppm erreicht werden. Wie auch bei den anderen Sensoren ist der Einfluss der Gaszuführung in den Versuchen 16 bis 25 deutlich erkennbar.

Tabelle 5.7.: Auflistung der Ergebnisse aller Versuche für die Konzentrationswerte der allgemeinen Kohlenwasserstoffe

Versuch	Maximale Gaskonzentration allgemeine Kohlenwasserstoffe [ppm]			
	Erstes Ausgasen		Thermischer Durchgang	
	Messsystem	ECOM	Messsystem	ECOM
#1	0	/	/	/
#2	0	/	0	/
#3	0	/	0	/
#4	0	/	0	/
#5	0	/	0	/
#6	0	/	0	/
#7	0	/	0	/
#8	/	/	1	/
#9	3	/	1	/
#10	0	/	2	/
#11	0	/	1	/
#12	/	/	12	/
#13	0	/	2	/
#14	/	/	5	/
#15	/	/	10	/
#16	2	/	2	/
#17	16	/	38	/
#18	0	/	155	/
#19	0	/	294	/
#20	6	/	224	/
#21	/	/	633	/
#22	/	/	0	/
#23	/	/	10	/
#24	/	/	33	/
#25	0	/	49	/

5.2.5. Wasserstoff

Die Wasserstoffsensorik erweist sich als zuverlässig. Besonders im ersten Ausgasen sieht man durchwegs hohe Ausschläge des Messsystems. Jedoch ist für einige Werte der Temperatureinfluss der heißen Gase auf den Sensor zu erörtern. So sieht man einen Ausreißer in Versuch neun beim thermischen Durchgehen. Während hier beim Kohlenwasserstoffsensoren keine Reaktion festgestellt wurde, springt der Wert für Wasserstoff auf 1748 ppm. Dies soll Teil der nachfolgenden Diskussion werden. Zu sehen sind alle Ergebnisse in Tabelle 5.8

Tabelle 5.8.: Aufüstung der Ergebnisse aller Versuche für die Konzentrationswerte von Wasserstoff

Versuch	Maximale Gaskonzentration Wasserstoff [ppm]			
	Erstes Ausgasen		Thermischer Durchgang	
	Messsystem	ECOM	Messsystem	ECOM
#1	0	1	/	/
#2	0	1	0	2
#3	0	1	0	2
#4	0	0	0	0
#5	93	0	206	21
#6	0	78	208	151
#7	0	32	40	72
#8	/	/	0	36
#9	8	41	1748	58
#10	205	37	430	46
#11	117	38	520	46
#12	/	/	87	177
#13	0	22	274	53
#14	/	/	140	97
#15	/	/	499	232
#16	0	1	0	13
#17	55	339	150	273
#18	35	51	165	121
#19	36	7	99	243
#20	0	51	65	151
#21	/	109	608	596
#22	/	/	0	370
#23	/	/	24	622
#24	/	/	0	879
#25	335	97	699	85

5.2.6. Diskussion und Interpretation

Es soll nun eine Interpretation der gesammelten Daten folgen. Dazu wird aufgezeigt, wo die Ergebnisse der Erwartungshaltung aus der Literaturrecherche entsprechen und wo es Diskrepanzen gibt. Außerdem soll eine Bewertung des Systems stattfinden, auf welcher im letzten Kapitel die Grundlage für den Ausblick ruht.

Zuerst gilt es allgemein über die ersten fünf Versuche in dieser Arbeit zu diskutieren. Auf Grund der großen Distanz von 90 cm zwischen den Sensoren und der Batterie konnten hier keine nennenswerten Konzentrationen vom Messsystem gemessen werden. Daraus folgt, dass die Gase schon zu verdünnt in der Atmosphäre vorlagen. Unterstützt wird diese Schlussfolgerung vom Gasanalysegerät, welches parallel aufzeichnete, da auch hier kein Konzentrationsanstieg gemessen wurde. Einzige Ausnahme bildet Wasserstoff im fünften Versuch, der vom Messsystem gut erfasst wurde. Dies könnte daran liegen, da speziell in diesem Versuch sehr viel Zeit zwischen dem ersten Ausgasen und dem thermischen Durchgang verstrich. So ist es möglich, dass ein stetiger Wasserstoffausstoß hier bewirkt hat, dass die Katalyse am Sensor lang genug Zeit hatte um diesen umzusetzen. Die ersten fünf Versuche sollen daher ausgeklammert werden, die gewonnenen Daten sind nicht mit anderen Versuchen vergleichbar. Jedoch gab es auch hier einen Wissensgewinn, denn die kleine Abschirmung für die Batterie reichte nicht aus, um die Auf-

heizzeit bis hin zum thermischen Durchgehen auf ein zufriedenstellendes Maß zu beschränken. Die Wärmeverluste durch Konvektion konnten nicht wie angedacht verringert werden, daher folgte ein Wechsel zur vollständigen Ummantelung der Batterie für die restlichen 20 Versuche.

Zudem gilt es noch zu erwähnen, dass das Gasanalysegerät zum Zeitpunkt der Verwendung schon einer Wartung unterzogen hätte werden müssen. Man erkennt eine große Diskrepanz zwischen den gemessenen Kohlendioxidwerten. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der CO₂-Sensor des Gasanalysegerätes fehlerhaft ist. Außerdem ist nicht bekannt in wie fern Kreuzsensibilitäten auf die Sensoren einwirken. Die Literatur beschreibt nämlich, dass Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff nicht zuverlässig beim ersten Ausgasen einer Batterie entstehen müssen. Jedoch zeigte das Gasanalysegerät bei sämtlichen Messungen, sowohl beim ersten Ausgasen, als auch beim thermischen Durchgehen, dass CO und H₂ in der Atmosphäre vorhanden sind. Ein weiteres Indiz dafür, dass die Sensoren schon etwas Fehlerbehaftet sein könnten ist, dass oft eine Konzentration von ein bis zwei ppm CO und/oder H₂ angezeigt wurde, obwohl ein Ausgasen der Batterie noch unmöglich war (zum Beispiel als noch keine Batterie in den Versuchseinbau installiert wurde).

In Versuch 21 passierte etwas kurioses, da die Messung mit dem Knall des CID beim Ausgasen plötzlich abgestürzt ist. Dadurch gibt es eine Lücke in der Aufzeichnung, da die Konzentrationswerte während dem Ausgasen nicht bestimmt werden konnten. Erst nachdem ein Großteil der Gase entwichen ist, wurde das System wieder eingeschaltet. Die Aufzeichnung für das thermische Durchgehen fließt aber in die Auswertung mit ein. Ein ähnlicher Vorfall passierte in Versuch 25, bei dem das Programm zur Datenaufzeichnung abstürzte, nachdem das Gasanalysegerät zugeschaltet wurde. Hier gibt es aber keinen Datenverlust. Versuch 25 bleibt damit der Einzige Versuch in der letzten Versuchsreihe aus dem Daten zur Früherkennung gezogen werden können.

Ähnlich wie in den ersten fünf Versuchen verhalten sich die Ergebnisse auch in Versuch 16. Als erster Test der direkten Zuleitung wurde die Austrittsgeschwindigkeit der Gase massiv überschätzt. Somit waren die Sensoren für diesen einen Versuch horizontal zu weit weg platziert, wodurch kaum Konzentrationen nachweisbar sind. Alle weiteren Versuche wurden exakt nach der Beschreibung in Kapitel 5.1 durchgeführt.

5.2.6.1. Reaktivität der getesteten Batterien

Die Masse der Batterien wurde immer vor und nach einem Versuch mitgeschrieben. So soll der Einfluss des Ladezustandes auf die Reaktivität während dem thermischen Durchgehen gezeigt werden. Außerdem ist der Masseverlust ein Indikator dafür, wie hoch die maximale Gaskonzentration beim thermischen Durchgehen ist. Die Annahme ist, dass bei höherem Masseverlust, korrelierend auch höhere Gaskonzentrationen zu messen sind.

Es bestätigt sich, dass höhere Ladezustände bewirken, dass mehr Masse während dem thermischen Durchgehen von der Batterie ausgestoßen wird. Im Schnitt liegt die Änderung für alle Versuche mit einem Ladezustand zwischen 0 und 10 % bei 6,00 g. Hingegen bei Ladezuständen zwischen 10 und 20 % bei 8,3 g. Dies bedeutet eine Zunahme der Masseverluste von 38,33 %, wenn der SOC um durchschnittlich 10 % steigt.

Die steigende Reaktivität der Batterien beschränkt sich aber nicht nur auf den Masseverlust. Auch die Geschwindigkeit mit der ein thermisches Durchgehen eintritt wird erhöht. Durchschnittlich liegt die Zeit zwischen Ausgase und thermischen Durchgang bei einem Ladezustand von 0 bis 10 % bei 99 Sekunden. Batterien mit Ladezustand zwischen 10 und 20 % gehen im Schnitt 20 Sekunden früher durch, womit etwa 20 % weniger Zeit für das Messsystem bleibt um zu reagieren.

Zudem kommt, dass die Reaktion der Batterie heftiger verläuft. In vier von zehn Versuchen mit einem Ladezustand von 10 bis 20 % explodierte die Batterie, in weiteren zwei war kein Ausgasen aus der Batterie vorm thermischen Durchgang wahrzunehmen. Dadurch konnte in 60 % der Fälle keine Frühdetektion in diesem Ladezustandsbereich stattfinden. Im Vergleich dazu explodierte keine der Batterien mit niedrigerem Ladezustand und lediglich eine wies kein Ausgasen auf. Eine Frühdetektion beschränkt sich damit auf jene Batterien, die auch eine Periode des ersten Ausgasens aufweisen. Schließt man die Versuche mit 90 cm vertikalem Abstand aus, sind dies die Versuche 6, 7, 9, 10, 11, 13, 16, 17, 18, 19, 20 und 25. Damit bleiben zwölf Versuche um das Messsystem auf seine Zuverlässigkeit der Frühwarnung zu untersuchen.

Somit ist zu erkennen, dass schon wenig zusätzliche Ladung in einer Batterie enorme Auswirkungen auf die Reaktionskinetik aufweist. Zusammengefasst sind 10 % mehr Ladung für einen 38,3 % höheren Masseverlust, 20 % schnellere Reaktion und eine sechsfach erhöhte Chance, dass entweder die Batterie explodiert oder ohne Ausgasen thermisch durchgeht verantwortlich.

5.2.6.2. Auswertung zu Kohlenmonoxid

Der Kohlenmonoxidsensor erweist sich als der am schwierigsten zu installierende Sensor. Durch die zusätzliche Differenzverstärkung und auch den Schalter zum Kurzschließen ist sehr viel mehr elektronischer Aufwand nötig als für die restlichen Sensoren. Trotz dieses Aufwandes ist das Eingangssignal großen Schwankungen unterworfen und verglichen mit den anderen Sensoren am instabilsten. Abbildung 5.5 zeigt die Aufzeichnungen des 13. Versuches mit dem Messsystem, Abbildung 5.6 mit dem Gasanalysegerät. Im Messsystem erkennt man einen systematischen Fehler, da die Konzentration von CO von Messpunkt zu Messpunkt um ± 7 ppm springt. Prinzipiell folgen die Ausschläge zwar den Verläufen des thermischen Durchganges, sind aber nicht so stark ausgeprägt wie im Vergleich mit dem Gasanalysegerät. Der maximale Konzentrationswert liegt etwa bei einem Viertel. Zudem erkennt man auch, dass die Konzentrationsänderung nicht groß genug ist, um in diesem Versuch einen Alarm auszulösen.

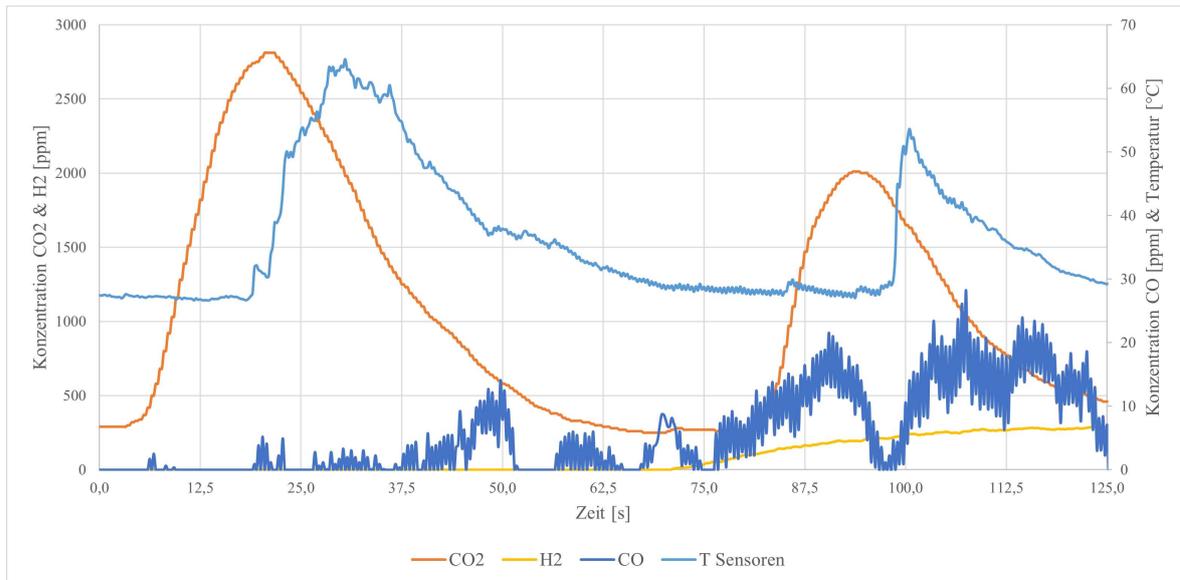


Abbildung 5.5.: Aufzeichnung des Messsystems der Konzentrationen und der Temperatur an den Sensoren, während dem 13. Versuch

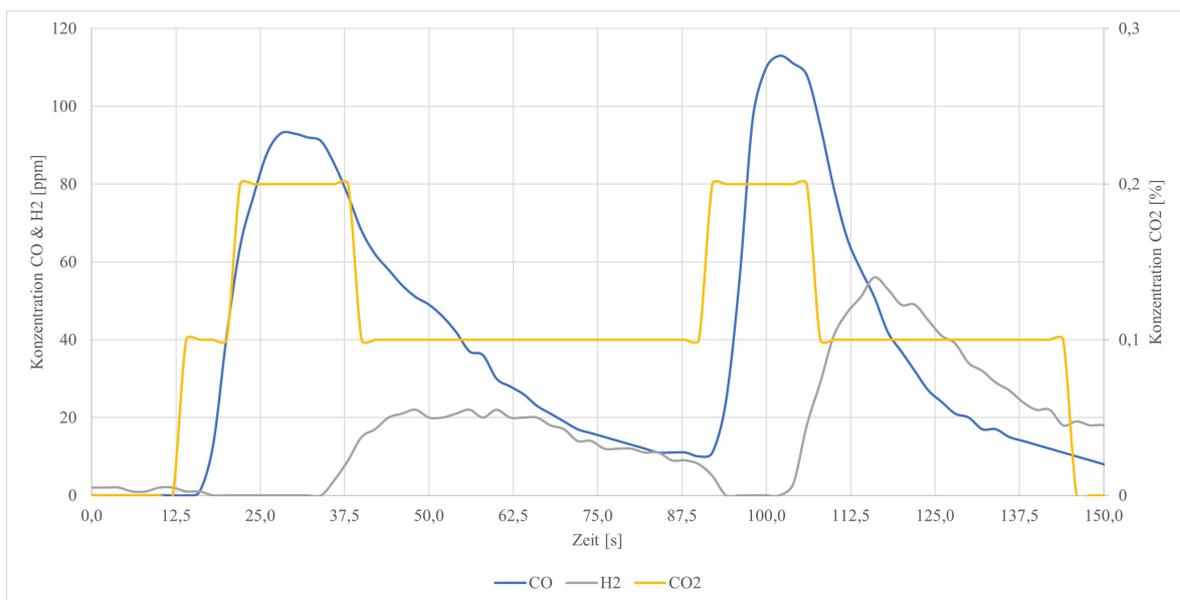


Abbildung 5.6.: Aufzeichnung des Gasanalysegerätes der Konzentrationen und der Temperatur an den Sensoren, während dem 13. Versuch

Eine Kohlenmonoxidmessung als Teil eines Frühwarnsystems ist definitiv unverzichtbar. Man erkennt, dass zumindest im thermischen Durchgang, immer CO anwesend ist. Somit ist es ein zuverlässiges Gas zur Detektion eines thermischen Durchgehens. In einem der zwölf möglichen Fälle wurde der/die Benutzer/in zuerst durch eine erhöhte Kohlenmonoxidanwesenheit gewarnt. Zudem war die CO-Messung in $33,3\%$ aller Fälle an einer erfolgreichen Frühwarnung beteiligt. An 42% der Versuche an denen eine Früherkennung möglich war, warnte die Kohlenmonoxidsensor entweder erfolgreich oder spät. Betrachtet man auch die Fälle, in denen die Batterie sofort thermisch durchgeht, kann eine Rate von 40% an Warnungen erzielt werden. Eine Anwesenheit von CO in der Atmosphäre kann in 65% der Versuche detektiert werden.

Das Gasanalysegerät zeigt in jedem Fall schon beim ersten Ausgasen Kohlenmonoxid an. Dies deckt sich jedoch nicht mit der Literaturrecherche, da beschrieben wurde, dass CO nicht immer anwesend sein muss. Nur in Versuch 25 kann eine ähnliche Konzentration an Kohlenmonoxid von beiden Messungen aufgezeichnet werden. Ansonsten ist die Diskrepanz der beiden Systeme sehr hoch, die interessantesten Abweichungen sind dort zu erkennen, wo das Messsystem kein CO detektiert, während die Werte am Gasanalysegerät im dreistelligen ppm-Bereich liegen.

5.2.6.3. Auswertung zu Kohlendioxid

Entsprechend der Literatur bietet die Kohlendioxidmessung die besten Ergebnisse zur Frühdetektion. Nicht nur, dass nahezu immer Kohlendioxid während dem ersten Ausgasen vorhanden ist, die Messung an sich ist extrem schnell und erlaubt sogar in zwei Fällen eine Früherkennung noch vor dem ersten Ausgasen. In sich ist diese Aussage etwas paradox, da Gas austreten muss um dieses detektieren zu können. Das erste Ausgasen wird über einen Datenvergleich mit dem Gasanalysegerät erkannt, da die Gasausschläge typischerweise in einem Diagramm zwei Höcker ausbilden. Der Beginn des Gasanstieges am ersten Höcker wird als erstes Ausgasen interpretiert. Zudem erkennt man oft an der Batterietemperatur eine leichte Senkung, mit Eintritt des Ausgasens. Liegt nun ein baulicher Fehler in der Batterie vor, kann es durchaus vorkommen, dass kleine Mengen an Gas schon entweichen können, bevor die Sicherheitseinrichtung zerstört, und so das typische Ausgasen erzeugt wird. Dieses Phänomen ist in den Versuchen 17 und 20 zu erkennen. Abbildung 5.7 zeigt Versuch 20. Man kann hier drei Höcker im CO₂-Verlauf erkennen. Das eigentliche Ausgasen wird von keinen anderen Sensoren erkannt, erst im thermischen Durchgehen können hier Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe erkannt werden. Auch das Gasanalysegerät kann aufgrund der niedrigen Auflösung von Kohlendioxid, die Erhöhung der Kohlendioxidkonzentration vorm ersten Ausgasen nicht detektieren.

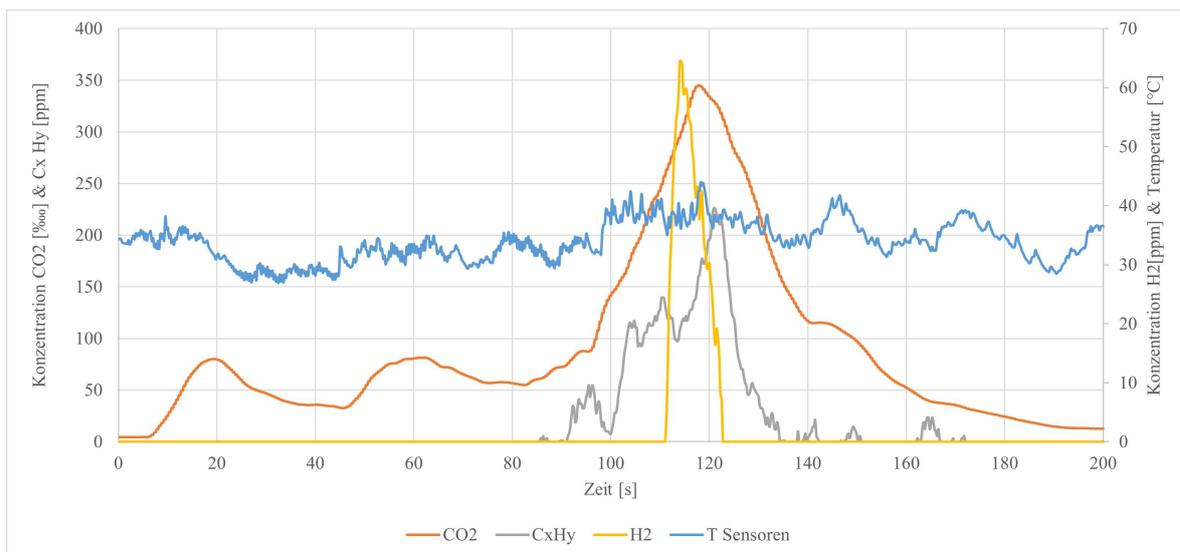


Abbildung 5.7.: Aufzeichnung des Messsystems der Konzentrationen und der Temperatur an den Sensoren, während dem 20. Versuch

In sechs der zwölf Versuche ist der Kohlendioxidssensor jener, der die erste Warnung an den/die Benutzer/in ausgibt. Inkludiert man auch die Versuche, an denen das erste Ausgasen mit dem

thermischen Durchgehen zusammenfällt, warnt der Kohlendioxidssensor ebenso in 50 % aller Fälle. Die Anwesenheit von erhöhten Konzentrationswerten kann in allen Tests nachgewiesen werden.

Den größten absoluten Fehler zwischen Messsystem und Gasanalysegerät weist die Kohlendioxidmessung auf. Während das Messsystem oft Konzentrationen über 3 % wiedergibt, detektiert das Gasanalysegerät maximal 0,6 %.

5.2.6.4. Auswertung zu den allgemeinen Kohlewasserstoffen

Der Kohlenwasserstoffsensor erweist sich als am sensibelsten gegenüber größeren Entfernungen zur Batterie. Selbst bei einem Abstand von 60 cm, kann weder während dem ersten Ausgasen, noch des thermischen Durchgehens eine stark erhöhte Konzentration festgestellt werden. Erst mit der direkten Zuführung der Gase, sind deutliche Ausschläge zu erkennen. Dadurch ist der Sensor verantwortlich für zwei erfolgreiche Frühwarnungen, was 16,6 % Erfolgsrate entspricht. In der Betrachtung aller Versuche konnte in 40 % eine Warnung erzielt werden, eine Detektion ohne Warnung fand in 60 % aller Fälle statt.

Prinzipiell decken sich die Ergebnisse mit den Erwartungswerten aus der Literatur. Allgemeine Kohlenwasserstoffe bergen durch ihre Reaktivität mit dem Luftsauerstoff eine gewisse Unsicherheit, da nicht vorhersehbar ist ob C_xH_y entsteht und wenn, ob es bei der Entstehung verbrennt. Bis auf die Versuche 18 bis 21 (wo auch jeweils eine (Früh-)Warnung vom System ausgegeben wurde) sind die gemessenen Konzentrationen sehr gering. Zudem erkennt man, dass die Konzentrationen nur langsam ansteigen, wodurch die Änderungsrate pro Schleifendurchlauf der Software klein bleibt. In den Versuchen 17, 24 und 25 werden Konzentrationen erreicht, die doppelt bis dreifach so hoch sind wie der Schwellwert zur Auslösung einer Warnung. Durch die langsame Ansprechzeit kann das System jedoch nicht reagieren. Veranschaulicht wird das in Abbildung 5.8, welche den 17. Versuch zeigt.

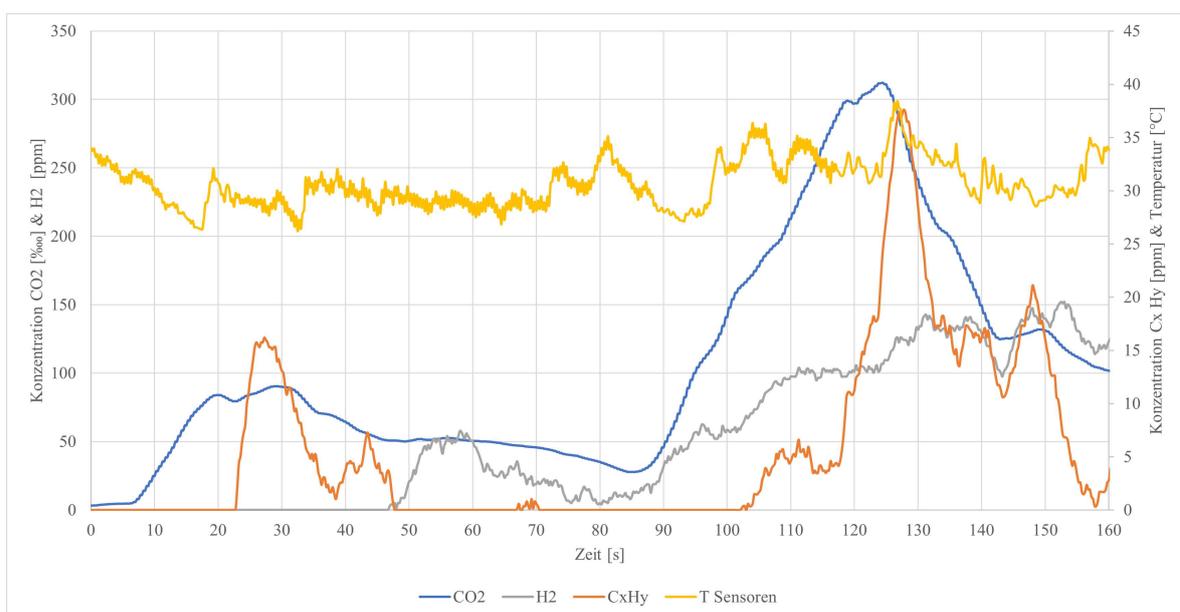


Abbildung 5.8.: Aufzeichnung des Messsystems der Konzentrationen und der Temperatur an den Sensoren, während dem 17. Versuch

Als einer von zwei katalytischen Sensoren, gilt es noch den Einfluss der Temperatur auf den Sensor zu betrachten. So sollte mit steigender Temperatur auch das Ausgangssignal des Sensors höher werden. Die heißesten Temperaturen werden in den Experimenten 6 bis 15 aufgezeichnet, wobei die Temperaturspitze von 141 °C in Versuch 9 aufgezeichnet wird. Bei keinen der Tests erkennt man einen übermäßigen Anstieg des Messsignales, in Versuch 9 wird gar nur 1 ppm detektiert. Dadurch lässt sich für die C_xH_y -Messung schließen, dass die Zeit der Einwirkung der heißen Gase nicht ausreicht um den Sensor aufzuheizen. Ebenso leitet sich daraus ab, dass das Auftreffen von heißen Molekülen auf die Katalysatoroberfläche keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Experimente hat.

5.2.6.5. Auswertung zu Wasserstoff

Auch die Ausbeute an Frühwarnungen des Wasserstoffsensors ist mager, dieser schlägt in nur einem Versuch rechtzeitig Alarm, was 8,3 % der möglichen Fälle entspricht. Einzigartig hier ist, dass es in Versuch 5 gelingt, schon während dem ersten Ausgasen eine Frühwarnung auszusenden. Da die ersten fünf Versuche aber bisher für alle anderen Sensoren unbeachtet blieben, sollen diese auch hier nicht weiter betrachtet werden. Zieht man die Versuche 6 bis 25 heran, zeigt sich, dass eine Warnung in 25 % ausgegeben wird. Eine Detektion ohne Warnung findet in 80 % der Tests statt. Somit ergibt sich eine ähnliche Verhaltensweise wie beim Kohlenwasserstoffsensor, welcher ebenso katalytisch misst. Die Katalyse dürfte eine gewisse Trägheit mit sich bringen, die eine Frühwarnung erschwert. Dadurch kann es sich negativ auf eine Frühwarnung auswirken, dass die Sensoren den austretenden Gasen nur kurz ausgesetzt sind und nicht einer andauernden Konzentration.

Der Einfluss der Temperatur am Wasserstoffsensor ist ebenso noch zu erörtern. Man erkennt, dass das Sensorsignal im Versuch 10, welches in Abbildung 5.9 zu sehen ist, nach dem thermischen Durchgang stark ansteigt. Und zwar dann, wenn alle anderen Gaskonzentrationen abfallen. Dieser Effekt tritt auch in den Versuchen 9, 11 und 12 auf, nicht aber in den Versuchen mit direkter Zuleitung. Unbeeinflusst bleiben die Signale bis hin zum Eintritt des thermischen Durchgehens, obwohl die Temperaturmaxima annähernd gleiche Werte beim ersten Ausgasen und beim thermischen Durchgehen annehmen. Daher bleibt die Frage, warum der Wasserstoffsensor immer genau nach dem thermischen Durchgehen einen erneuten Anstieg der Konzentration misst, über eine Betrachtung der Temperatur zum Teil unbeantwortet.

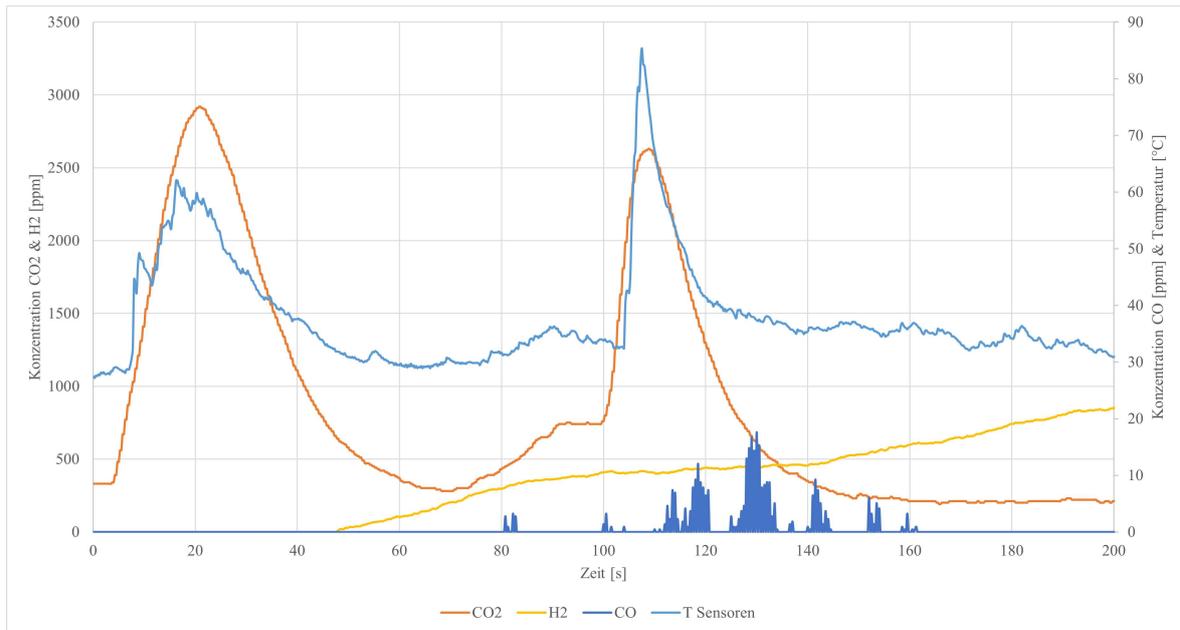


Abbildung 5.9.: Aufzeichnung des Messsystems der Konzentrationen und der Temperatur an den Sensoren, während dem 10. Versuch

Ein weiterer Grund könnte sein, dass Partikel, vor allem mit der heftigen Reaktion des Durchganges und Explosionen, ausgetragen werden. Diese haften auf den Sensoren und können dann direkt von dort Gase in den Sensor einbringen. Die Verunreinigungen sind in Abbildung 5.10 ersichtlich. Die schwarzen Verunreinigungen sind nur schwer auf der Oberfläche des Gaseinlasses zu erkennen, darum sind die größten in Rot eingekreist. Besser zu erkennen sind die Flecken auf der Kunststoffplatte rechts vom Sensor, was die Verunreinigung während der Versuche hervorhebt. Da die Konzentration des Kohlenwasserstoffsensors unbeeinflusst von der Temperatur bleiben, liegt die Erklärung des Partikelaustrages näher. Zudem kommt, dass der H_2 -Sensor eine im Vergleich zum C_xH_y -Sensor größere Eintrittsfläche für die Gase aufweist. Dadurch haben Partikel eine größere Wahrscheinlichkeit am Wasserstoffsensor haften zu bleiben, als am Kohlenwasserstoffsensor. Die Verzögerung der Konzentrationszunahme, könnte durch die Trägheit der Sensoren zu erklären sein. Durch einen geringen Austritt an Gasen aus den Partikeln, akkumulieren sich die Gase im Zwischenraum der Eintrittsfläche und des Katalysators nur langsam auf. Aufgrund der geringen Distanz zwischen Partikel und Reaktionsfläche könnte dies dann zu einer verfälschten hohen Gaskonzentration führen. Damit ist die Annahme der Verunreinigung durch Partikel schlüssiger als ein reiner Temperatureinfluss.

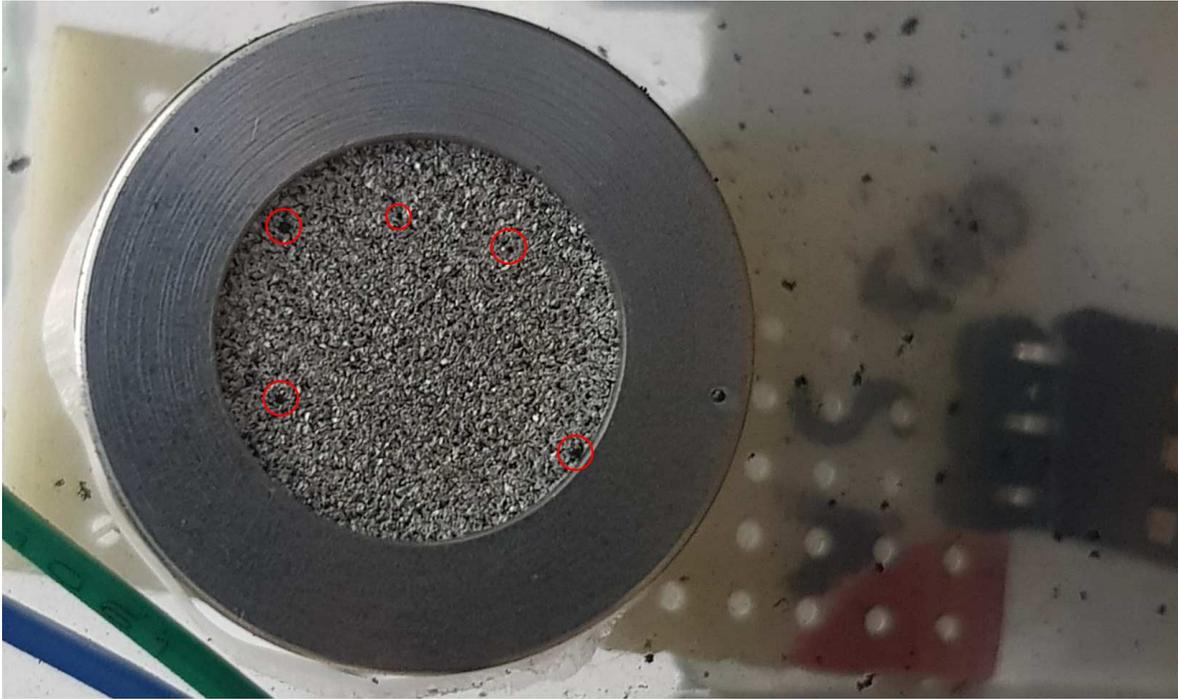


Abbildung 5.10.: Verunreinigungen am Wasserstoffsensordisk nach den Experimenten, in Rot eingekreist

5.2.6.6. Gesamtbetrachtung und Fehlerdiskussion

Die Tests zeigen, dass die ausgewählten Gase durchaus das Potential haben, eine zuverlässige Früherkennung zu realisieren. Das System kann in 58,3 % der Versuche ein thermisches Durchgehen erfolgreich früh erkennen. Am zuverlässigsten dabei ist CO_2 , gefolgt von CO , die Messungen zu C_xH_y und H_2 liegen dahinter. Jedoch, auch wenn die Frühwarnung des Wasserstoffsensors vergleichsweise schlecht abschneidet, so ist die Anwesenheit von Wasserstoff in mehr Fällen durch das Messsystem bewiesen worden, als von CO und C_xH_y . Eine Auflistung der Warnzeitpunkte der einzelnen Sensoren ist in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Man erkennt aus den Versuchen keine Tendenz ob gewisse Gase nur dann entstehen, wenn andere das nicht tun. Es kommt jede Kombination an Paaren zumindest einmal vor. Alle vier Gase in einem Versuch konnten jedoch nicht detektiert werden.

Den wahrscheinlich wichtigsten Einfluss auf die Messergebnisse hat die Wahl der Sensortechnik. Die Vorversuche sind in der Retrospektive falsch analysiert worden. Da ein Sensor des Gasanalysegerätes während den Vorversuchen überbeansprucht wurde, und deswegen Versuche aufgeschoben werden mussten, war ein wichtiges Kriterium keinen zu niedrigen Messbereich zu wählen. Jedoch wurden die maximalen Konzentrationen deutlich überschätzt, da die Distanz der Sensoren, in den ersten 20 Versuchen sehr viel größer war als zu den Vortests. Aber auch die direkte Zuführung der Gase ergibt sehr viel geringere Konzentrationen, da der Einfluss der Absaugung des Gasanalysegerätes unterschätzt wurde.

Tabelle 5.9.: Auflistung der Sensoren, welche zu angegebenen Szenarien eine Warnung an den/die Benutzer/in aussenden

Versuch	Frühwarnung möglich?	Erster Sensor, der Frühwarnung ausgibt	Andere Sensoren, die eine Frühwarnung ausgeben	Warnt zu spät / bei sofortigem Durchgang
#1	Nein	/	/	/
#2	Nein	/	/	/
#3	Nein	/	/	/
#4	Nein	/	/	/
#5	Ja	H ₂	/	/
#6	Ja	/	/	H ₂
#7	Ja	CO ₂	/	/
#8	Nein	/	/	/
#9	Ja	/	/	CO, H ₂
#10	Ja	/	/	CO
#11	Ja	CO	/	/
#12	Nein	/	/	/
#13	Ja	/	/	/
#14	Nein	/	/	CO
#15	Nein	/	/	CO, H ₂
#16	Ja	/	/	/
#17	Ja	CO ₂	/	/
#18	Ja	CO ₂	C _x H _y	/
#19	Ja	CO ₂	CO	C _x H _y
#20	Ja	CO ₂	C _x H _y	/
#21	Nein	/	/	CO ₂ , C _x H _y , H ₂
#22	Nein	/	/	CO ₂
#23	Nein	/	/	CO ₂
#24	Nein	/	/	CO, CO ₂
#25	Ja	CO ₂	CO, H ₂	/

Der Einfluss der Temperatur wurde gut eingeschätzt. Es ist in diesen Versuchen unwahrscheinlich, dass der Wärmeeintrag das Messergebnis der katalytischen Sensoren verfälscht. Der Partikelaustrag wurde allerdings sehr stark unterschätzt. Die Annahme, dass das Heizelement, welches knapp oberhalb der Batterie platziert wurde, die Sensoren schützen kann ist falsch. Die Heftigkeit eines thermischen Durchgehens wird dadurch noch einmal unterstrichen.

Nicht nur die Sensortechnik, sondern auch die Messtechnik hat einen Einfluss auf die Ergebnisse. Stellt man die analoge Messtechnik der digitalen gegenüber, erkennt man einige Vorteile in der digitalen Übertragung. Es ist schwierig saubere analoge Signale in eine Datenaufzeichnung zu führen, da sehr viele Einflüsse als Störquellen fungieren können. Zum Beispiel der Stromfluss durch Kabel kann Signale verfälschen, wenn diese neben dem Kabel verlaufen, welches die Signale transportiert. Aber auch Kontaktfehler an den Anschlussstellen oder zu lange Übertragungswege spielen schon eine Rolle für die Qualität der Signale. Somit kommt der CO₂-Sensor mit einem großen Vorteil gegenüber allen anderen Sensoren. Die Entwicklerplatine ist direkt an den Sensor montiert. Dies bewirkt, dass Störeinflüsse sehr stark reduziert werden, die Übertragungswege wegfallen und auch parallel verlaufende Kabel leicht vermeidbar sind. Von der Entwicklerplatine weg wird dann ein digitales Signal weitergeleitet, welche weniger anfällig für Störungen sind. Der Nachteil ist allerdings, dass die Platine den Gasen von Experimenten oder Tests ausgesetzt ist. Das kann die Lebensdauer verkürzen, wenn kein entsprechendes gasdichtes Gehäuse dafür gebaut wird.

Sehr positiv war die Reproduzierbarkeit der Experimente. Die Zeiten zwischen dem ersten

Ausgasen und dem thermischen Durchgehen sind innerhalb eines Ladezustandsbereiches sehr ähnlich. Auch die vermehrte Häufigkeit an Explosionen im höheren Ladezustand ist sehr Aussagekräftig, wenn auch nicht förderlich für den eigentlichen Zweck der Versuche. Aber auch dies zeigt, dass eine Früherkennung von Lithium-Ionen-Batterie Bränden in diesen Betrachtungen nur dann möglich ist, wenn sehr niedrige Ladezustände getestet werden. Somit deckt sich diese Erkenntnis mit Cai et al. [22]

Das Programm läuft bis auf die zwei Aussetzer in Versuch 21 und 25 sehr gut. Eine Erklärung für das Ausfallen gibt es jedoch nicht. Wie genau die Zerstörung des CID, oder die Benutzung von parallelen Geräten, auf die entwickelte Software einwirken kann nicht geklärt werden.

6. Ausblick

Um die Qualität der Messungen und die Zuverlässigkeit der Frühwarnungen zu verbessern gibt es einige Ansätze für Änderungen und Verbesserungen. Zum einen erweist sich die nichtdispersive Infrarot Sensortechnik als besonders zuverlässig. Inklusiv der Verarbeitung zu digitalen Signal ist es denkbar das gesamte System umzurüsten auf diese Technik. Dadurch kann auch an Hardware eingespart werden. Im jetzigen Aufbau sind neben den Sensoren zwei Labornetzteile, zwei Platinen, zwei Messkarten und ein Mikrocontroller verbaut. Durch einen einheitlichen Sensortyp kann der Aufbau verschlankt und so übersichtlicher werden. Zum Beispiel kann man darauf achten, nur Sensoren zu verwenden, welche die gleiche Spannungsversorgung benötigen.

Des Weiteren sollte für diese Anwendung dem Messbereich der Sensoren größere Aufmerksamkeit zukommen. Niedrigere maximale Messbereiche bringen eine höhere Auflösung in diesem mit sich. Dadurch sollten auch geringere Konzentrationen zuverlässiger zu detektieren sein. Somit kann der Schwellwert für die Warnleuchten weiter herabgesetzt werden. Das macht das System schneller und damit sicherer für die Anwender.

Dieser Versuchsaufbau ist der Beginn einer womöglich sehr weitreichenden Untersuchungsreihe. Die Grundlage dieser Versuche basiert auf den etlichen Lithium-Ionen-Batterie Bränden in Abfallverwertungsanlagen. Mit diesem Versuchsaufbau als Grundstock für weiterführende Versuche kann man sich an die Gegebenheiten in der Realität annähern. Eine Annahme ist, dass unter einer Restmüllschüttung, die Verbrennung weniger Sauerstoff zugeführt wird. Um diesen Umstand zu testen kann der Versuchsaufbau beispielsweise in einem mit Stickstoff gefluteten Raum installiert werden. Sind die Ergebnisse dazu vielversprechend, ist es möglich Tests mit einer Batterie unter einer Restmüllschüttung zu testen, bis hin zu 1:1 skalierten Experimenten.

Aber auch Abseits von Batterietests ist dieses System vielschichtig verwendbar. Gerade Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sind elementare Bestandteile von Verbrennungen. Direkt nach Abschluss dieser Arbeit sind Versuche mit Holzkrippenbränden durchgeführt worden. Eine optischen Analyse über Photodioden dient dazu eine automatische Löschanlage zu aktivieren. Das neu entwickelte Gasmesssystem soll dabei unterstützend mitwirken. So können mehr Parameter in die Datenaufzeichnung aufgenommen werden, um einen möglichst guten Aufschluss über sämtliche Vorgänge der Verbrennung zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] FAN, Ersha ; LI, Li ; WANG, Zhenpo ; LIN, Jiao ; HUANG, Yongxin ; YAO, Ying ; CHEN, Renjie ; WU, Feng: Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. In: *Chemical reviews* 120 (2020), Nr. 14, S. 7020–7063. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>. – DOI 10.1021/acs.chemrev.9b00535
- [2] NIGL, Thomas ; POMBERGER, Roland: Brandrisiko durch Lithium-Ionen-Batterien: Sind unsere Anlagen noch versicherbar? In: *Thomé-Kozmiensky, K. J.; Friedrich, Bernd (Hrsg.): Recycling und Sekundärrohstoffe* (2020), Nr. 13, S. 482–494
- [3] MARTENS, Hans ; GOLDMANN, Daniel: Batterierecycling. Version: 2016. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-02786-5_{ }14. In: MARTENS, Hans (Hrsg.) ; GOLDMANN, Daniel (Hrsg.): *Recyclingtechnik*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. – DOI 10.1007/978-3-658-02786-5_14. – ISBN 978-3-658-02785-8, S. 477–500
- [4] DEUTSCHER BUNDESTAG ; DEUTSCHER BUNDESTAG (Hrsg.): *Energiespeicher der Elektromobilität: Entwicklung der Energiedichten*. <https://www.bundestag.de/resource/blob/819220/31128d3d32638f43627fa8a99bd3cb83/WD-8-090-20-pdf-data.pdf>. Version: zuletzt geprüft am 01.01.2023
- [5] LISBONA, Diego ; SNEE, Timothy: A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries. In: *Process Safety and Environmental Protection* 89 (2011), Nr. 6, S. 434–442. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2011.06.022>. – DOI 10.1016/j.psep.2011.06.022. – ISSN 09575820
- [6] IBRAHIM, Muhammad A. ; ALRIKSSON, Stina ; KACZALA, Fabio ; HOGGLAND, William: Fires at storage sites of organic materials, waste fuels and recyclables. In: *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA* 31 (2013), Nr. 9, S. 937–945. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242X13487581>. – DOI 10.1177/0734242X13487581
- [7] SCHAIBLE, Bernhard ; NENDWICH, Werner ; WIRTSCHAFTSFÖRDERUNG REGION STUTTGART GMBH (Hrsg.): *Ausbau der Wertschöpfungskette für Batteriesysteme in der Region Stuttgart: Analyse und Handlungsempfehlung*. https://sil0.tips/queue/ausbau-der-wertschpfunskette-fr-batteriesysteme-in-der-region-stuttgart?&queue_id=-1&v=1666626710&u=MTkzLjE3MS44MC4yNA==. Version: zuletzt geprüft am 01.01.2023
- [8] JIN, Hai-Zu ; HAN, Xiao-Feng ; RADJENOVIC, Petar M. ; TIAN, Jing-Hua ; LI, Jian-Feng: Facile and Effective Positive Temperature Coefficient (PTC) Layer for Safer Lithium-Ion Batteries. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021), Nr. 3, S. 1761–1766.

- <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10196>. – DOI 10.1021/acs.jpcc.0c10196. – ISSN 1932–7447
- [9] LIN, Fen ; LI, Jianlei ; HU, Xuteng ; SUN, Minghong: Study on the failure behavior of the current interrupt device of lithium-ion battery considering the effect of creep. In: *International Journal of Energy Research* 44 (2020), Nr. 14, S. 11185–11198. <http://dx.doi.org/10.1002/er.5689>. – DOI 10.1002/er.5689. – ISSN 0363–907X
- [10] GRAF, Christian: Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Version: 2013. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_{_}4. In: KORTHAUER, Reiner (Hrsg.): *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013. – DOI 10.1007/978-3-642-30653-2.4. – ISBN 978-3-642-30652-5, S. 31–44
- [11] WEYHE, Reiner: Recycling von Lithium-Ion-Batterien. In: *Karl Thomé-Kozmiensky (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe* (2013), Nr. 6, S. 506–525
- [12] WURM, Calin ; ÖTTINGER, Oswin ; WITTKÄMPER, Stephan ; ZAUTER, Robert ; VUORILEHTO, Kai: Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Version: 2013. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_{_}5. In: KORTHAUER, Reiner (Hrsg.): *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013. – DOI 10.1007/978-3-642-30653-2.5. – ISBN 978-3-642-30652-5, S. 45–60
- [13] HARTNIG, Christoph ; SCHMIDT, Michael: Elektrolyte und Leitsalze. Version: 2013. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_{_}6. In: KORTHAUER, Reiner (Hrsg.): *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013. – DOI 10.1007/978-3-642-30653-2.6. – ISBN 978-3-642-30652-5, S. 61–77
- [14] WEBER, Christoph J. ; ROTH, Michael: Separatoren. Version: 2013. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_{_}7. In: KORTHAUER, Reiner (Hrsg.): *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013. – DOI 10.1007/978-3-642-30653-2.7. – ISBN 978-3-642-30652-5, S. 79–93
- [15] ORTNER ; HENSLER: *Beurteilung von Kunststoffbränden: Bei einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebs entstehende Stoffe nach den Anhängen II - IV der 12. BImSchV*. <https://www.lfu.bayern.de/luft/doc/kunststoffbraende.pdf>. Version: zuletzt geprüft am 01.01.2023
- [16] NIGL, Thomas ; BÄCK, Tanja ; STUHLPFARRER, Stefan ; POMBERGER, Roland: The fire risk of portable batteries in their end-of-life: Investigation of the state of charge of waste lithium-ion batteries in Austria. In: *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA* 39 (2021), Nr. 9, S. 1193–1199. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242X211010640>. – DOI 10.1177/0734242X211010640
- [17] BARTON, J. A. ; NOLAN, P. F. ; ICHEME SYMPOSIUM SERIES NO. 115 (Hrsg.): *Incidents in the chemical industry due to thermal-runaway chemical reactions*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/am/pii/S0950423018305977>. Version: zuletzt geprüft am 01.01.2023

- [18] DUH, Yih-Shing ; SUN, Yujie ; LIN, Xin ; ZHENG, Jiaojiao ; WANG, Mingchen ; WANG, Yongjing ; LIN, Xiaoying ; JIANG, Xiaoyu ; ZHENG, Zhigong ; ZHENG, Shuo ; YU, Gending: Characterization on thermal runaway of commercial 18650 lithium-ion batteries used in electric vehicles: A review. In: *Journal of Energy Storage* 41 (2021), S. 102888. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2021.102888>. – DOI 10.1016/j.est.2021.102888. – ISSN 2352152X
- [19] PING, Ping ; WANG, Qingsong ; HUANG, PeiFeng ; LI, Ke ; SUN, Jinhua ; KONG, DePeng ; CHEN, ChunHua: Study of the fire behavior of high-energy lithium-ion batteries with full-scale burning test. In: *Journal of Power Sources* 285 (2015), S. 80–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.035>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.03.035. – ISSN 03787753
- [20] SHURTZ, Randy C. ; HEWSON, John C.: Review—Materials Science Predictions of Thermal Runaway in Layered Metal-Oxide Cathodes: A Review of Thermodynamics. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020), Nr. 9, S. 090543. <http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/ab8fd9>. – DOI 10.1149/1945-7111/ab8fd9. – ISSN 0013-4651
- [21] PEREA, Alexis ; PAOLELLA, Andrea ; DUBÉ, Joël ; CHAMPAGNE, Dominique ; MAUGER, Alain ; ZAGHIB, Karim: State of charge influence on thermal reactions and abuse tests in commercial lithium-ion cells. In: *Journal of Power Sources* 399 (2018), S. 392–397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.112>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2018.07.112. – ISSN 03787753
- [22] CAI, Ting ; VALECHA, Puneet ; TRAN, Vivian ; ENGLE, Brian ; STEFANOPOULOU, Anna ; SIEGEL, Jason: Detection of Li-ion battery failure and venting with Carbon Dioxide sensors. In: *eTransportation* 7 (2021), S. 100100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etrans.2020.100100>. – DOI 10.1016/j.etrans.2020.100100. – ISSN 25901168
- [23] KITZELMANN, Dieter ; GOTTSCHALK, Carsten: Elektrochemische Gassensoren - Wirkungsweisen und Möglichkeiten zur Funktionsüberwachung. In: *teme* 62 (1995), Nr. JG, S. 152–159. <http://dx.doi.org/10.1524/teme.1995.62.jg.152>. – DOI 10.1524/teme.1995.62.jg.152. – ISSN 0171-8096
- [24] SCHAUMBURG, Hanno: *Sensoren*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 1992. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-322-99927-6>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-322-99927-6>. – ISBN 978-3-322-99928-3
- [25] ZINKE, Otto ; SEITHER, Hans: *Widerstände, Kondensatoren, Spulen und ihre Werkstoffe*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1982. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-50981-0>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-50981-0>. – ISBN 978-3-642-50981-0
- [26] WONG, Jacob Y. ; ANDERSON, Roy L.: *Non-dispersive infrared gas measurement*. S.l. : IFSA, 2012. – ISBN 978-84-615-9732-1
- [27] LIU, Binghe ; JIA, Yikai ; YUAN, Chunhao ; WANG, Lubing ; GAO, Xiang ; YIN, Sha ; XU, Jun: Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: A review. In: *Energy Storage Materials* 24 (2020), S. 85–112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ensmat.2020.07.012>. – DOI 10.1016/j.ensmat.2020.07.012. – ISSN 2468-0257

[dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.036](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.036). – DOI 10.1016/j.ensm.2019.06.036. – ISSN 24058297

- [28] LARSSON, Fredrik ; MELLANDER, Bengt-Erik: Abuse by External Heating, Overcharge and Short Circuiting of Commercial Lithium-Ion Battery Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014), Nr. 10, S. A1611–A1617. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0311410jes>. – DOI 10.1149/2.0311410jes. – ISSN 0013–4651
- [29] CO2 METER: *ExplorIR®-W 100% CO2 Sensor*. <https://www.co2meter.com/products/cozir-100-percent-co2-sensor>. Version: zuletzt geprüft am 01.01.2023
- [30] MARIAN, Popescu: *Arduino Mega 2560 Pinout*. <https://www.electroschematics.com/arduino-mega-2560-pinout/>. Version: zuletzt geprüft am 01.01.2023
- [31] CO2 METER: *Application Note AN-128: Arduino UART to Interface to COZIR Sensor*. <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjD0LGxm6T8AhWRjaQKHR-2BFMQFnoECA8QAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.co2meters.com%2Fdocumentation%2FAppNotes%2FAN128-COZIRWR-arduino-uart.pdf&usg=AOvVaw29AfnDG6mp0DaFR-aNswDz>. Version: zuletzt geprüft am 01.01.2023

Abbildungsverzeichnis

1.1. Prognose der Produktion von Lithium-Ionen-Batterien bis 2025 [1]	1
2.1. Allgemeiner Aufbau einer zylindrischen Lithium-Ionen-Batterie [7]	4
2.2. Abfallprognose von Lithium-Ionen-Batterien nach Kathodenmaterial in der EU [11]	5
2.3. (a) Lade-/Entladekurve für den ersten Zyklus, (b) Lade-/Entladekurve für den zweiten Zyklus, (c) schematische Darstellung der Festelektrolyt-Übergangsphase [12]	7
2.4. Anteil der Ladezustände von Lithium-Ionen-Batterien in den untersuchten Restmüllschüttungen [16]	9
2.5. Ladezustand im Verhältnis zur Zellspannung [16]	10
2.6. Temperatur einer NMC Batterie beim thermischen Durchgehen über die Zeit	11
2.7. Darstellung der spezifischen Wellenlängen von Gasen und deren Absorptionsstärke des Lichtes [26]	15
3.1. Konstruktionszeichnung des Halterings	17
3.2. Temperaturverlauf nach Einschlag mit einem Nagel	18
3.3. Versuchsaufbau zum thermischen Durchgehen mittels Bunsenbrenner	21
3.4. Versuchsraum und LCO-Batterie nach der Explosion	23
3.5. Versuchsaufbau zur Gasbestimmung	25
3.6. Erweiterter Versuchsaufbau zum fünften Test	26
3.7. Verlauf der Gaskonzentrationen	27
3.8. Versuchsaufbau für die C_xH_y -Messung	28
4.1. Kunststoffplatte zur Platzierung der Sensoren	29
4.2. Platine des CO Sensors	30
4.3. Schaltplan des Operationsverstärkers für den CO-Sensor	31
4.4. Schaltplan des Differenzverstärkers mit 100-facher Verstärkung	31
4.5. Bild des CO ₂ -Sensors mit dessen Entwicklerplatine [29]	32
4.6. C_xH_y Sensor inklusive Platine	33
4.7. (a) Pinbelegung des Sensors (b) Schaltplan für den C_xH_y Sensors	34
4.8. (a) Schaltplan und (b) Platine des H ₂ Sensors	36
4.9. Verlötete Hauptplatine im gedruckten Gehäuse	37
4.10. Schaltplan der Hauptplatine mit allen wichtigen elektronischen Bauteilen	37
4.11. Gelötete Platine des Differenzverstärkers	38
4.12. Anschlusschema des CO ₂ -Sensors am „Arduino Mega“ [30]	38
4.13. Gesamtes Blockschaltbild für den Messaufbau	39

4.14. Benutzeroberfläche der Software	41
4.15. Gesamtansicht des Blockdiagramms	41
4.16. Einzeldarstellung der Offsetschleife des Blockdiagramms, im Zustand „False” . .	42
4.17. Einzeldarstellung der Offsetschleife des Blockdiagramms, im Zustand „True” . .	43
4.18. Darstellung der Hauptschleife und der Finalisierung des Blockdiagramms, im Zustand False	44
4.19. Darstellung der Hauptschleife und der Finalisierung des Blockdiagramms, im Zustand True	45
4.20. Erster Teil des Programms für den Mikrocontroller [31]	46
4.21. Zweiter Teil des Programms für den Mikrocontroller [31]	47
5.1. Aufbau für die Versuchsreihe der ersten 5 Batterien, Sensoren 90 cm von der Batterie entfernt	49
5.2. Aufbau für die zweite und dritte Versuchsreihe, Sensoren 60 cm von der Batterie entfernt, welche Ummantelt ist	49
5.3. Aufbau für die vierte und fünfte Versuchsreihe, Gase werden direkt über einen Schlauch zu den Sensoren geleitet	50
5.4. Nahaufnahme der Gaszuführung an den Sensoren	50
5.5. Aufzeichnung des Messsystems der Konzentrationen und der Temperatur an den Sensoren, während dem 13. Versuch	60
5.6. Aufzeichnung des Gasanalysegerätes der Konzentrationen und der Temperatur an den Sensoren, während dem 13. Versuch	60
5.7. Aufzeichnung des Messsystems der Konzentrationen und der Temperatur an den Sensoren, während dem 20. Versuch	61
5.8. Aufzeichnung des Messsystems der Konzentrationen und der Temperatur an den Sensoren, während dem 17. Versuch	62
5.9. Aufzeichnung des Messsystems der Konzentrationen und der Temperatur an den Sensoren, während dem 10. Versuch	64
5.10. Verunreinigungen am Wasserstoffsensoren nach den Experimenten, in Rot eingekreist	65

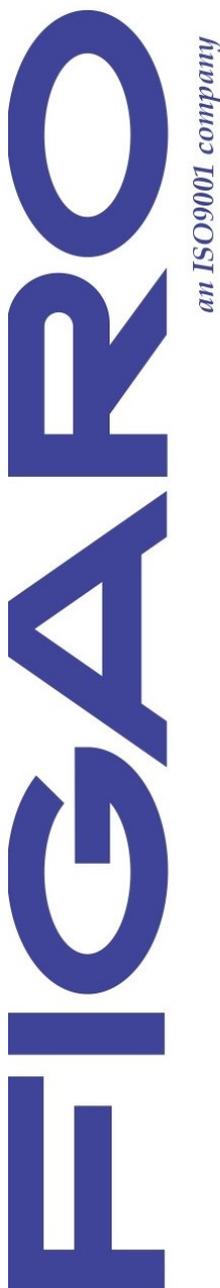
Tabellenverzeichnis

3.1. Zusammenfassung der ersten Gasmessung	27
5.1. Auflistung der Massen vor und nach den Versuchen, sowie den Spannungen und korrespondierenden Ladezuständen	52
5.2. Durchschnittliche Werte für die Massen und den Masseverlust, aufgegliedert nach den Versuchsreihen	52
5.3. Auflistung der Temperaturen an den Sensoren und verschiedenen Zeitmessungen	53
5.4. Durchschnittliche Zeiten bis zum thermischen Durchgehen und Warnung des Messsystems	54
5.5. Auflistung der Ergebnisse aller Versuche für die Konzentrationswerte von Kohlenmonoxid	54
5.6. Auflistung der Ergebnisse aller Versuche für die Konzentrationswerte von Kohlendioxid	55
5.7. Auflistung der Ergebnisse aller Versuche für die Konzentrationswerte der allgemeinen Kohlenwasserstoffe	56
5.8. Auflistung der Ergebnisse aller Versuche für die Konzentrationswerte von Wasserstoff	57
5.9. Auflistung der Sensoren, welche zu angegebenen Szenarien eine Warnung an den/die Benutzer/in aussenden	66

A. Datenblatt CO-Sensor

Dieser Anhang enthält die wichtigsten Seiten des Datenblattes zum CO-Sensor.

TECHNICAL INFORMATION FOR TGS5042



Technical Information for Carbon Monoxide Sensors

Figaro's TGS5042 is a battery operable electrochemical sensor which offers several advantages over traditional electrochemical sensors. Its electrolyte is environmentally friendly, it poses no risk of electrolyte leakage, can detect concentrations as high as 1% CO, operates in a range from -5° and +55°C, and it has lower sensitivity to interference gases. With a long life, good long term stability, and high accuracy, this sensor is the ideal choice for CO detectors with digital display. OEM customers will find individual sensors data printed on each sensor in bar code form, enabling users to skip the costly gas calibration process and allowing for individual sensor tracking. TGS5042 utilizes a standard AA battery-sized package.



<i>Specifications</i>	<i>Page</i>
Features.....	2
Applications.....	2
Structure.....	2
Basic Measuring Circuit.....	2
Operating Conditions & Specifications.....	3
Mechanical Strength.....	3
Dimensions.....	3
<i>Operation Principle</i>	4
<i>Basic Sensitivity Characteristics</i>	
Sensitivity to Various Gases.....	5
Temperature and Humidity Dependency.....	5
Gas Response Pattern.....	6
Repeatability.....	6
Influence of Storage.....	6
Normal Operation Test.....	7
Sensitivity Test.....	7
<i>Reliability</i>	
Interference Gas Test.....	8
Long-Term Stability.....	9
Corrosion Test.....	9
Variable Ambient Temperature Test.....	9
Humidity Test.....	10
Stability Tests.....	11
Sequential Test.....	11
Dust Test.....	12
Water Loss Test.....	12
<i>Marking</i>	12
<i>Cautions</i>	13
<i>Appendix</i>	15

IMPORTANT NOTE: OPERATING CONDITIONS IN WHICH FIGARO SENSORS ARE USED WILL VARY WITH EACH CUSTOMER'S SPECIFIC APPLICATIONS. FIGARO STRONGLY RECOMMENDS CONSULTING OUR TECHNICAL STAFF BEFORE DEPLOYING FIGARO SENSORS IN YOUR APPLICATION AND, IN PARTICULAR, WHEN CUSTOMER'S TARGET GASES ARE NOT LISTED HEREIN. FIGARO CANNOT ASSUME ANY RESPONSIBILITY FOR ANY USE OF ITS SENSORS IN A PRODUCT OR APPLICATION FOR WHICH SENSOR HAS NOT BEEN SPECIFICALLY TESTED BY FIGARO.



TGS5042 is a UL recognized component in accordance with the requirements of UL2034. Please note that component recognition testing has confirmed long term stability in 15ppm of carbon monoxide; other characteristics shown in this brochure have not been confirmed by UL as part of component recognition.

TECHNICAL INFORMATION FOR TGS5042

1. Specifications

1-1 Features

- * Battery operable
- * High repeatability/selectivity to carbon monoxide
- * Linear relationship between CO gas concentration and sensor output
- * Simple calibration
- * Long life
- * UL recognized component
- * Meets UL2034, EN50291, and RoHS requirements

1-2 Applications

- * Residential and commercial CO detectors
- * CO monitors for industrial applications
- * Ventilation control for indoor parking garages
- * Fire detection

1-3 Structure

Figure 1 shows the structure of TGS5042. The gas sensing layer is sandwiched between a stainless steel washer (counter electrode) and a stainless steel cap (working electrode), together with gas diffusion control stainless film and backing layers. This assembly is placed in the compartment of the stainless steel can. Water is stored in the bottom compartment and a charcoal filter is installed inside the stainless steel cap.

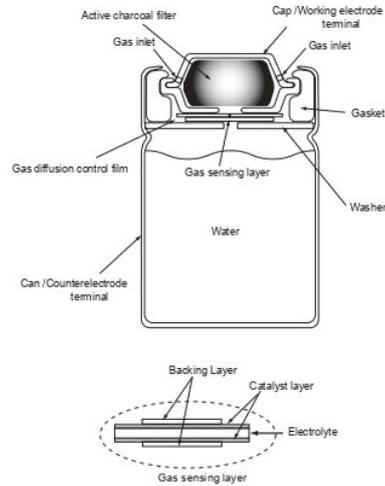


Figure 1 - Sensor structure

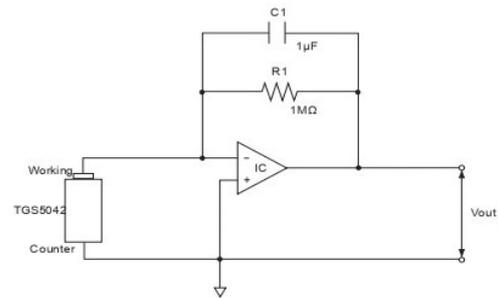


Figure 2 - Basic measuring circuit (Including equivalent circuit)

1-4 Basic measuring circuit

Figure 2 shows the basic measuring circuit of TGS5042. The sensor generates a minute electric current which is converted into sensor output voltage (Vout) by an op-amp/resistor (R1) combination.

Figaro recommends the following electrical parts:

- R1 : 1MΩ
- C1 : 1μF
- IC : AD708

An additional resistor or FET is required to prevent polarization of the sensor when circuit voltage is off.

NOTE: When voltage is applied to the sensor output terminal, the sensor may be damaged. Voltage applied to the sensor should be strictly limited to less than ±10mV.

1-5 Operating conditions & specifications (Table 1)

Item	Specification
Model number	TGS5042-A00
Target gases	Carbon monoxide
Typical detection range	0 ~ 10,000ppm
Output current in CO	1.2~2.4nA/ppm
Baseline offset (NOTE 1)	<±10ppm equivalent
Operating temperature (NOTE 2,3)	0°C ~ +50°C (continuous) -5°C ~ +55°C (intermittent)
Operating humidity	5 ~ 99%RH (no condensation)
Response time (T ₉₀)	within 60 seconds
Storage conditions (NOTE 2,3)	-5°C ~ +55°C
Weight	approx. 12g
Standard test conditions	20±2°C, 40±10%RH

NOTE 1: Sensor output in air under operating conditions

NOTE 2: If the water in the reservoir should freeze very rapidly (typically occurs only under artificially created conditions), irreversible change to sensor characteristics would occur. To avoid this risk, the sensor is recommended to be positioned with its cap (working electrode) facing up.

NOTE 3: Please contact Figaro for more information if the required temperature range would exceed the specified limits.

Table 1 - Operating conditions and specifications

TECHNICAL INFORMATION FOR TGS5042

2. Operation Principle

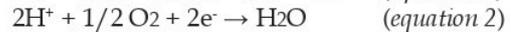
The TGS5042 is a proton conductor carbon monoxide (CO) sensor that utilizes short-circuit current as a sensor signal. When CO mixed with air enters through the gas diffusion control film and reaches the working electrode, protons and electrons are generated as a result of a CO oxidization reaction (see equation 1) as well as cathodic reduction of oxygen (see equation 2). Some of the protons and electrons generated in equation 1 are consumed in this reaction. By creating a short circuit between the working and counter electrodes with external wiring, electrons and protons on the working electrode move to the counter electrode through the external wiring and through the proton conductor respectively. The proton then reacts with oxygen on the counter electrode as shown in equation 3.

A linear relationship exists between the sensor output current and CO concentration (see equation 4). By calibrating the sensor with a known concentration of CO, the output current of the sensor can be used to quantitatively determine CO concentration.

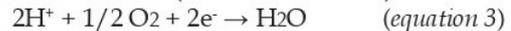
For more details about Operation Principle, please refer to "Operation Principle of Short-circuit Current type Proton Conductor CO Sensor" on our corporate site.

Since, unlike conventional dry batteries, there is no consumption of active materials or of the electrodes, TGS5042 possesses excellent long-term stability for its output signal and enables maintenance-free operation. Furthermore, the sensor's self-generating output current makes it ideal for usage in battery-operated CO detectors.

Working electrode (Anodic reaction)



Counter electrode (Cathodic reaction)



Theoretical output current value

$$I = F \times (A/\sigma) \times D \times C \times n \quad (\text{equation 4})$$

where:

F: Faraday constant

A: Pinhole area of diffusion film

D: Gas diffusion co-efficient

C: Gas concentration

σ : Thickness of diffusion film

n: Number of reaction electrons

Figure 4 - Operation principle

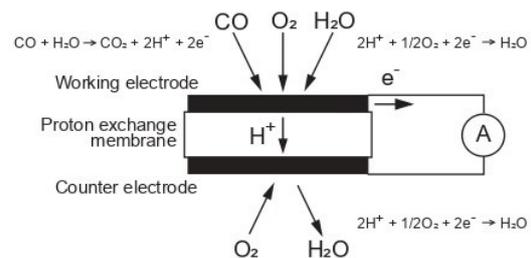


Figure 5 - Schematic diagram of TGS5042 operating principle

TECHNICAL INFORMATION FOR TGS5042

3. Basic Sensitivity Characteristics

3-1 Sensitivity to various gases

Figure 6 shows the sensor's sensitivity to various gases. The Y-axis shows output current ($I_{out}/\mu A$) in each gas. The output current is linear to CO concentration, with a deviation of less than $\pm 5\%$ in the range of 0~1000ppm. Cross sensitivity data for other gases than those in Figure 6 are tabulated in Table Y.

Gas		Concentration	CO equivalent
Hydrogen		1000ppm	<350ppm
Methane	Heptane	1000ppm	<30ppm
Butane	IPA		
Ethanol	Freon R22		
HMDS (Si vapor)	Acetone		
Toluene	Cyclohexane		
Trichloroethane	CO ₂		
Formaldehyde	Ammonia	200ppm	<30ppm
Xylene	SO ₂		
Acetic acid	Ethyl acetate		
NO ₂	Ethylene		
Acetylene		200ppm	300ppm

Note: The figures in this table are typical values and should not be used as a basis for cross calibration. Cross sensitivity for various gases may not be linear and should not be scaled. All data based on a 4 minute exposure. For some gases, filter saturation and gas breakthrough may occur if gas is applied for a longer time period.

3-2 Temperature and humidity dependency

Figure 7a shows the temperature dependency of TGS5042 under a constant humidity of 50%RH. The Y-axis shows the ratio of output current in 400ppm of CO at various temperatures (I) to the output current in 400ppm of CO at 20°C/50%RH (I_0). Temperature dependency is based on the difference in the catalytic reaction rate on the electrodes, and it can be simply compensated by utilizing a thermistor. This linear relationship between I/I_0 and CO concentration is constant regardless of CO concentration range, according to the sensor's operating principle.

Figure 7b shows the humidity dependency of TGS5042 under constant temperatures of 20°C and 50°C. The Y-axis shows the ratio of output current in 400ppm of CO at various relative humidities (I) to the output current in 400ppm of CO at 20°C/50%RH (I_0). This data demonstrates that humidity dependency is negligible as temperature varies.

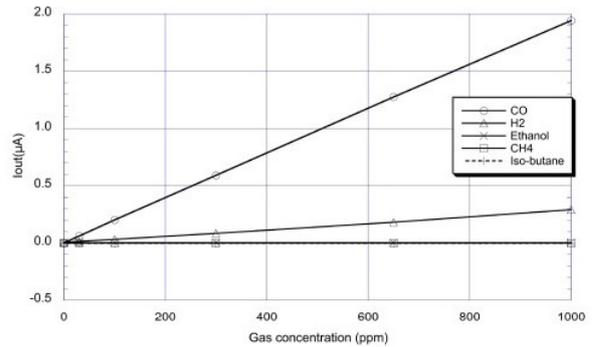


Figure 6 - Sensitivity to various gases

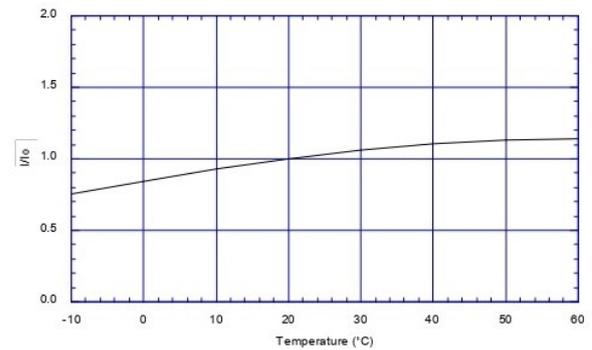


Figure 7a - Temperature dependency at 400ppm CO/50%RH (I_0 =sensor output current at 20°C)

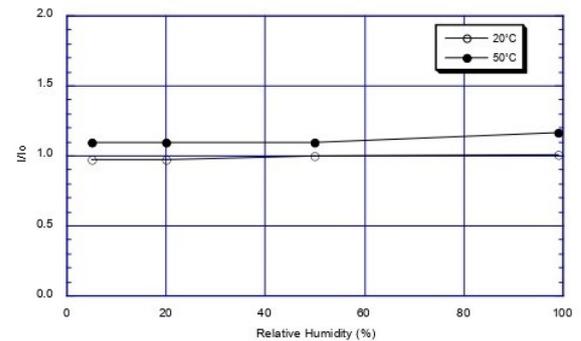


Figure 7b - Humidity dependency at 400ppm CO (I_0 =sensor output current at 50%RH)

TECHNICAL INFORMATION FOR TGS5042

4-8 *Dust test*

To judge the effect of dust contamination on TGS5042, approximately 2 ounces (0.06 kg) of cement dust, capable of passing through a 200 mesh screen, was circulated for 1 hour by means of a blower, enveloping the sensor in the test chamber. Air flow was maintained at an air velocity of approximately 50 fpm (0.25 m/s) at 20°C/40%RH.

Figure 21 shows the sensor's CO sensitivity characteristics before and after the dust exposure test. This data demonstrates that the dust test of UL2034, Sec. 53 has a negligible effect on CO sensitivity.

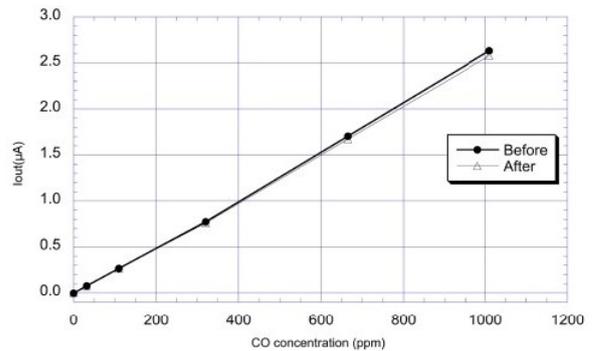


Figure 21 - Dust test

4-9 *Water loss test*

For evaluating the life expectancy of TGS5042 from the viewpoint of its water reservoir (which prevents the electrolyte from drying up), the weight loss of TGS5042 was periodically measured when stored at 70°C. Figure 22 demonstrates that the sensor's weight decreased linearly with time due to evaporation of the water. The rate of water loss under various temperature was related with the water vapor pressure at each temperature. According to calculations based on this rate of water loss and the differences in water vapor pressure in 20°C and 70°C, the water (>4.5g initially) will last more than 10 years under natural residential conditions such as 20°C/40%RH.

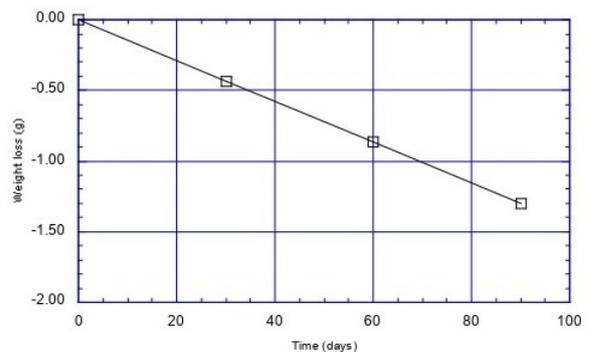


Figure 22 - Water loss test

5. **Marking**

The TGS5042 comes with a sticker attached to the sensor housing which contains important information. The one dimensional bar code indicates the sensor's sensitivity (slope) in numeric value as determined by measuring the sensor's output in 300ppm of CO:

$$xxxx = x.xxx \text{ nA/ppm}$$

In user readable format, the sensor's sensitivity per ppm (nA) is printed below the one dimensional bar code and the sensor's Lot Number is printed to the left of the sensitivity data. Please note that three decimal places should be added to the sensitivity reading (e.g. 1827 should be read as 1.827 nA/ppm).

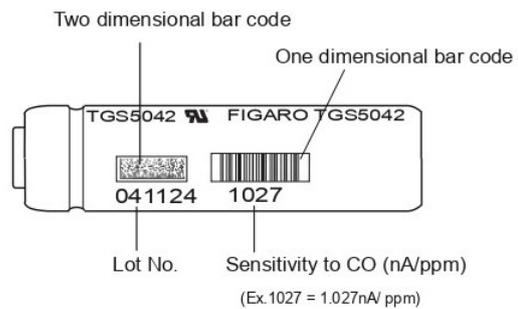


Figure 23 - TGS5042 markings
(NOTE: UL Mark may appear on shrink tube)

6. **Cautions**

6-1 *Situations which **must** be avoided*

1) *Disassembling the sensor*

Under no circumstances should the sensor be disassembled, nor should the sensor can and/or cap be deformed.

2) *Contamination by alkaline metals*

Sensor characteristics may be significantly changed when the sensor is contaminated by alkaline metals, especially

TECHNICAL INFORMATION FOR TGS5042

APPENDIX TGS5042-A00 Lead Configurations

Leads are connected to sensor electrodes when the sensors are shipped.

Stainless steel (SUS) pin version (Fig. 24)

The solid SUS pins of the -A00 version enable the sensor to be more easily mounted and/or directly soldered onto a PCB.

Mechanical strength:

Withstand force - 6kg along a vertical axis (lead from metal can)

Vibration - frequency--10~500Hz (equiv. to 10G)
duration--6 hours
direction--x - y - z

Shock - acceleration of 100G, repeat 5 times

NOTE: When the sensor is shipped, the working electrode and counter electrode are not connected (i.e. open-circuited). To obtain stable sensor output, the sensor should be short-circuited by connecting to a measuring circuit. Figaro's tests have shown that one hour should be enough to stabilize sensor output after 6 months of open-circuit storage in fresh air. Nevertheless, the period to reset sensor polarization depends on storage conditions which includes amount of gases, temperature and humidity, storage period, and customer's circuit. As a result, Figaro recommends measuring the required stabilization period of sensor output in air at the customer's actual production process.

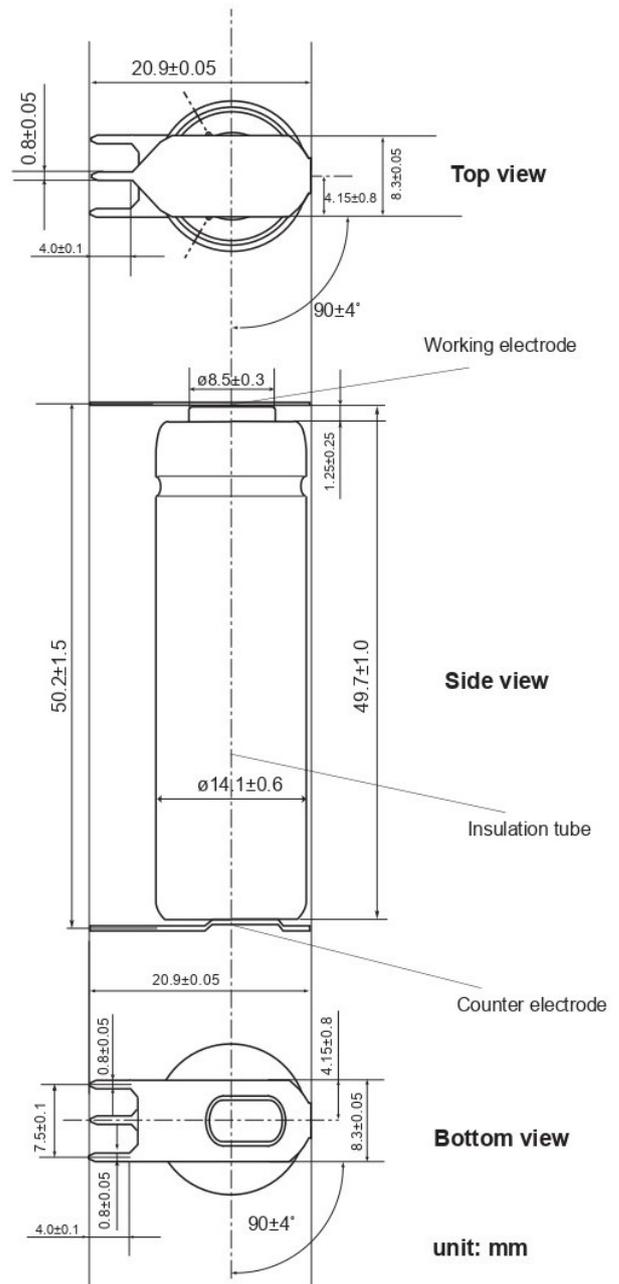


Figure 24 - TGS5042 Dimensions
(lead configuration)

B. Datenblatt CO₂-Sensor

Dieser Anhang enthält die wichtigsten Seiten des Datenblattes zum CO₂-Sensor.



ExplorIR®-W

Small Footprint Low Power CO₂ Sensor

DESCRIPTION

The ExplorIR®-W is a small footprint low power NDIR CO₂ sensors using state-of-the-art solid-state LED optical technology. The low power LEDs are manufactured in-house, giving GSS complete control of the CO₂ sensor signal chain.

The ExplorIR®-W is designed for applications that need to work reliably over a wide range of conditions and environments. The sensor is available in multiple versions with several user selectable options, including temperature and RH measurement capability. The sensor will measure CO₂ levels up to 100% concentration.

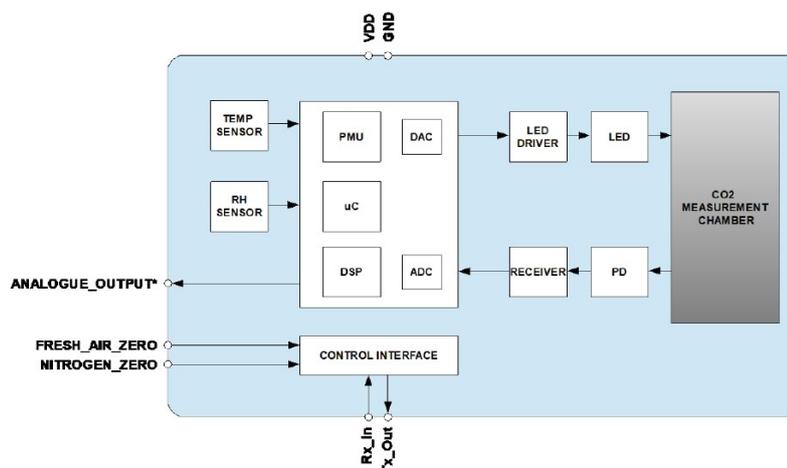
FEATURES

- Low power CO₂ sensor
- 70ppm typical measurement accuracy
- Measurement range up to 100%
- Solid state NDIR LED optical technology
- UART control and data interface
- Built-in auto-calibration

APPLICATIONS

- Agriculture
- Healthcare
- Safety
- Aerospace
- Food packaging
- Incubators
- Food storage and transportation

BLOCK DIAGRAM



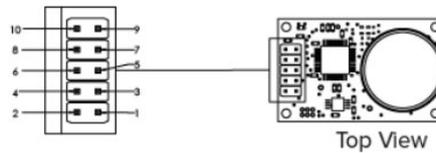
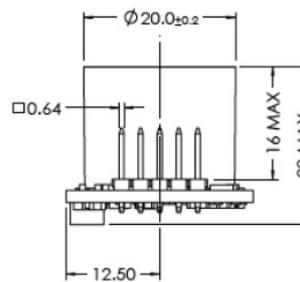
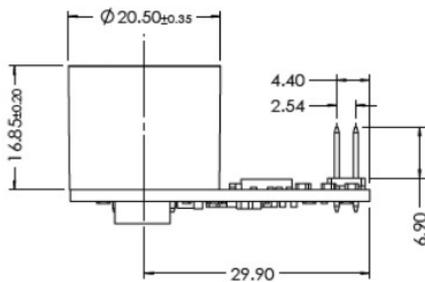
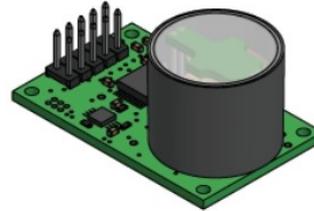
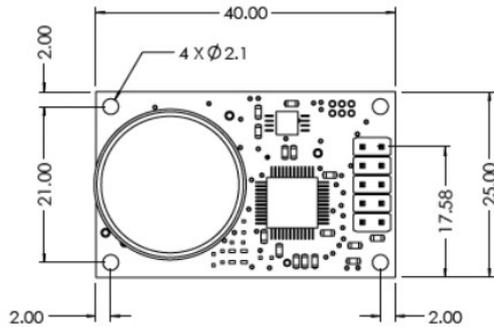
T, RH and * Optional



ExplorIR®-W

Small Footprint Low Power CO₂ Sensor

PACKAGE DRAWING: ExplorIR®-W



Weight = ~6g

PIN-OUT DESCRIPTION: ExplorIR®-W

PIN	NAME	TYPE	DESCRIPTION
1	GND	Supply	Sensor ground
2	NC	Unused	Do Not Connect
3	VDD	Supply	Sensor supply voltage
4	GND	Supply	Sensor ground
5	Rx_In	Digital Input	UART Receive Input
6	GND	Supply	Sensor ground
7	Tx_Out	Digital Output	UART Transmit Output
8	NITROGEN_ZERO	Digital Input	Set low to initiate a Zero in Nitrogen Calibration Cycle
9	ANALOGUE_OUTPUT	Analogue Output	CO ₂ Level (Optional)
10	FRESH_AIR_ZERO	Digital Input	Set low to initiate a Zero in Fresh Air Calibration Cycle

Gas Sensing Solutions Ltd.

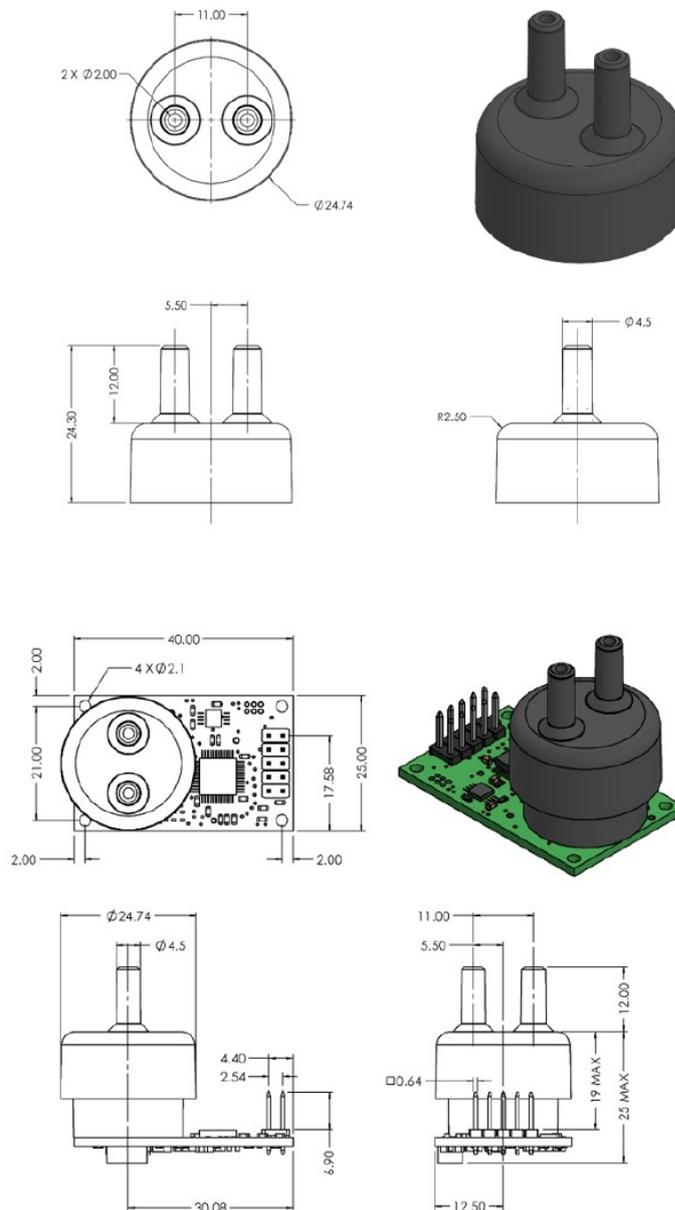
Production Data, Revision 4.5, February 2021



ExplorIR®-W

Small Footprint Low Power CO₂ Sensor

FLOW ADAPTOR DRAWING: ExplorIR®-W



Notes

1. The flow adaptor is sealed over the existing outer body of the sensor and replaces the membrane cover of the standard sensor



ExplorIR®-W

Small Footprint Low Power CO₂ Sensor

ABSOLUTE MAXIMUM RATINGS

Absolute Maximum Ratings are stress ratings only. Permanent damage to the ExplorIR® may be caused by continuously operating at or beyond these limits. The ExplorIR® functional operating limits and guaranteed performance specifications are given at the test conditions specified.



ESD Sensitive Device. This sensor uses ESD sensitive components. It is therefore generically susceptible to damage from excessive static voltages. Proper ESD precautions must be taken during handling and storage of this device.

CONDITION	MIN	MAX
Supply Voltages	-0.3V	+6.0V
Voltage Range Digital Inputs	GND -0.3V	5V
Operating Temperature Range (T _a)		
- Standard	0°C	+50°C
- Extended	-25°C	+55°C
Storage Temperature Range	-40°C	+70°C
Humidity Range (RH), Non-Condensing	0	95%
Operating Ambient Pressure Range	500mbar	2bar

RECOMMENDED OPERATING CONDITIONS

PARAMETER	SYMBOL	MIN	TYP	MAX	UNIT
Supply	VDD	3.25	3.3	5.5	V
Ground	GND		0		V

MECHANICAL SEALING – FLOW ADAPTOR OPTION ONLY

CONDITION	MIN	MAX
Test gauge pressure ¹	0.3bar	
Burst gauge pressure ²	2bar	

Test Conditions Unless Otherwise Specified

1. The mechanical sealing between the flow adaptor and sensor housing is tested by pressurising the gas chamber to 0.3bar. The pressure reading must not drop by more than 1mbar within 30 seconds
2. Guaranteed by design, not tested
3. Sensors with a membrane cover do not have an air-tight seal between the sensor casing and the main sensor body.



ExplorIR®-W

Small Footprint Low Power CO₂ Sensor

ZERO POINT ADJUSTMENT

If the CO₂ concentration and the sensor reported concentration are known, the zero point can be adjusted using the known concentration to fine tune the zero point. For example, if the sensor has been in an environment that has been exposed to outside air, and the sensor reading is known at that time, the zero point can be fine-tuned to correct the reading. This is typically used to implement automated calibration routines.

The known CO₂ concentration value and the reported CO₂ value from the sensor can be sent to the sensor using the **ZERO POINT ADJUSTMENT** command F.

AUTO-CALIBRATION

The sensor has a built-in auto-calibration function. In order to function correctly, the sensor must be exposed to typical background levels (400-450ppm) at least once during the auto-calibration period. For example, many buildings will drop quickly to background CO₂ levels when unoccupied overnight or at weekends. The auto-calibration function uses the information gathered during these periods to re-calibrate. The sensor will reset the 'zero' level every time it does an auto-calibration. Auto-calibration is enabled by default. If the sensor is powered down, the auto-calibration is reset to default values.

The auto-calibration function works in the same way as the **ZERO IN FRESH AIR** command. Auto-calibration is disabled by default, but can be enabled to operate automatically, or calibration can be forced. The user can also independently adjust the CO₂ level used for auto-calibration. Typically, it is set to the same value as the **ZERO IN FRESH AIR** value, but it can also be set at a different level if desired.

AUTO-CALIBRATION INTERVALS

The auto-calibration period can be programmed by the user. The sensor can be programmed to undertake an initial auto-calibration after power-on. Thereafter, the auto-calibrate period can be set independently of the start-up calibration time. Note, the calibration settings are reset if the sensor is powered down.

AUTO-CALIBRATION SETTINGS

By default, the sensor will automatically 'zero' using the measured CO₂ level sampled during the auto-calibration period. The user can alter the behaviour of the sensor as a result of the auto-calibration process.



ExplorIR®-W

Small Footprint Low Power CO₂ Sensor

K COMMAND

Command	Use	Default	Range	Example	Response	Comments
K #\r\n	Switches the sensor between different control modes	1		K 1\r\n	K 1\r\n	See 'K' Commands

K COMMAND (0x4B)

Description	Sets the control interface mode
Syntax	ASCII character 'K', SPACE, mode number, terminated by 0x0D 0x0A (CR & LF)
Example	K 1\r\n
Response	K 00001\r\n (this number is variable)

DIGITAL FILTER COMMANDS

Command	Use	Default	Range	Example	Response	Comments
A ###\r\n	Set value of the digital filter	16	0 - 65635	A 16\r\n	A 00016\r\n	
a\r\n	Return value of digital filter		0 - 65365	a\r\n	a 00016\r\n	

A COMMAND (0x41)

Description	Set the value for the digital filter
Syntax	ASCII character 'A', SPACE, decimal, terminated by 0x0D 0x0A (CR & LF)
Example	A 16\r\n
Response	A 00016\r\n (this number is variable)

a COMMAND (0x61)

Description	Set the value for the digital filter
Syntax	ASCII character 'A', SPACE, decimal, terminated by 0x0D 0x0A (CR & LF)
Example	A 16\r\n
Response	A 00016\r\n (this number is variable)



ExplorIR®-W

Small Footprint Low Power CO₂ Sensor

s COMMAND (0x73)

Description	Reports the 'Pressure and Concentration Compensation' value.
Syntax	ASCII Character 's', terminated by 0x0D 0x0A (CR & LF)
Example	s\r\n
Response	s 8192\r\n

MEASUREMENT DATA OUTPUTS

The ExplorIR®-W sensors can be configured to provide CO₂, temperature, and humidity data as a single string of data.

UART Command	Use	Default	Range	Example	Response	Comments
M #####\r\n	Sets the number of measurement data types output by the sensor. ##### is the mask value	M 04164\r\n		See "Output Fields"	M #####\r\n	Sets the number of measurement data types output by the sensor

Measurement Parameter	Field Identifier	Mask Value
Humidity	H	4096
Temperature	T	64
CO ₂ (Filtered)	Z	4
CO ₂ (Unfiltered)	z	2

The required mask value is the sum of the 'Mask Value' for each field required. To output filtered and unfiltered CO₂ data, set M=6.

M COMMAND

Description	Sets the type and number of data outputs
Syntax	ASCII character 'M', terminated by 0x0D 0x0A (CR & LF)
Example	M\r\n
Response	M 04164\r\n

Q COMMAND

Description	Reports the output data fields
Syntax	ASCII character 'Q', SPACE, then Mask Value, terminated by 0x0D 0x0A (CR & LF)
Example	Q\r\n
Response	H 12345 T 12345 Z 00010\r\n

C. Datenblatt C_xH_y-Sensor

Dieser Anhang enthält die wichtigsten Seiten des Datenblattes zum C_xH_y-Sensor.

TECHNICAL INFORMATION FOR TGS6810-D00

FIGARO
an ISO9001 company

Technical Information for Methane & LP Gas Sensors

The Figaro TGS6810-D00 catalytic type gas sensor, which can detect both methane and LP gas, has been developed for residential gas detection. This sensor features high accuracy, good durability and stability, quick response, and linear output, making them ideal for the detection of many combustible gases.



	<u>Page</u>
Basic Information and Specifications	
Features.....	2
Applications.....	2
Structure.....	2
Basic Measuring Circuit.....	2
Circuit & Operating Conditions.....	3
Specifications.....	3
Dimensions.....	3
Typical Sensitivity Characteristics	
Sensitivity to Various Gases.....	4
Temperature Dependency.....	4
Humidity Dependency.....	4
Heater Voltage Dependency.....	5
Gas Response.....	5
Initial Action.....	5
Reliability	
Long Term Characteristics.....	6
Durability to Hydrogen.....	6
Durability to Sulphur Dioxide.....	6
Durability to Nitrogen Dioxide.....	7
Durability to HMDS.....	7
Effects of Air Flow.....	7
Cautions	8

IMPORTANT NOTE: OPERATING CONDITIONS IN WHICH FIGARO SENSORS ARE USED WILL VARY WITH EACH CUSTOMER'S SPECIFIC APPLICATIONS. FIGARO STRONGLY RECOMMENDS CONSULTING OUR TECHNICAL STAFF BEFORE DEPLOYING FIGARO SENSORS IN YOUR APPLICATION AND, IN PARTICULAR, WHEN CUSTOMER'S TARGET GASES ARE NOT LISTED HEREIN. FIGARO CANNOT ASSUME ANY RESPONSIBILITY FOR ANY USE OF ITS SENSORS IN A PRODUCT OR APPLICATION FOR WHICH A SENSOR HAS NOT BEEN SPECIFICALLY TESTED BY FIGARO.

TECHNICAL INFORMATION FOR TGS6810-D00

1. Basic Information and Specifications

1-1 Features

- * Linear output
- * Long life
- * Small sensitivity to alcohol
- * Sensitive to methane and LP gas

1-2 Applications

- * Residential LNG and LPG alarms
- * Detectors for LNG and LPG

1-3 Structure

Figure 1 shows the structure of TGS6810-D00. The sensor is comprised of two elements: element (D) which is sensitive to combustible gases, and a reference element (C) which does not have sensitivity to combustible gases. The sensing element (D) is made of alumina doped with catalysts, while the reference element (C) is made of alumina. Both coils are made of Pt wire, and the wires of both elements (D) and (C) are connected to nickel pins No. 2 & 3 and No. 1 & 4 respectively. The sensor base is made of reinforced Polybutylene Terephthalate (PBT) while the sensor cap is made of Nylon 66. The upper opening in the cap is covered with a double layer of 100 mesh stainless steel gauze (SUS316). The TGS6810-D00 utilizes a proprietary filter material inside the cap for reducing the influence of interference gases.

1-4 Basic measuring circuit

The TGS6810 is comprised of two elements: 1) element (D) which is sensitive to combustible gases and 2) a reference element (C) which is not sensitive to combustible gases. These elements are installed into a "Wheatstone Bridge". A variable resistor should be adjusted so that the bridge will produce a stable baseline signal when in an environment free of combustible gases. When combustible gases are present, they will be combusted on the detecting element, causing its temperature to rise. Accordingly the resistance of this element will increase. This results in an "out-of-balance" signal across the bridge and a corresponding change in output voltage which can be measured.

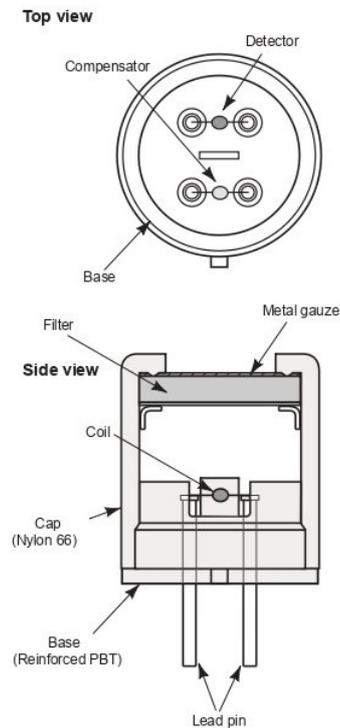


Fig. 1 - Sensor structure

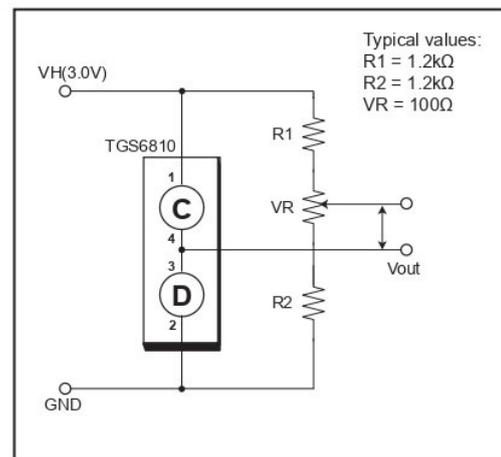


Fig. 2 - Basic measuring circuit

TECHNICAL INFORMATION FOR TGS6810-D00

1-5 Circuit & operating conditions

The ratings shown below should be maintained at all times to insure stable sensor performance:

Item	Specification
Operating voltage	3.0V \pm 0.1V DC
Operating conditions	-10°C ~ +50°C, 95%RH (w/o dew condensation)
Storage conditions	-10°C ~ +60°C, 95%RH (w/o dew condensation)
Typical detection concentration	0 ~ 100%LEL of methane/iso-butane

1-6 Specifications NOTE 1

Item	Specification
Zero offset	-15 ~ +55mV
Output sensitivity (ΔV_{out})	10~18mV in 5000ppm methane
	5~11mV in 1800ppm iso-butane
Heater current	175mA (typical)
Heater power consumption	525mW (typical)

NOTE 1: Sensitivity characteristics are obtained under the following standard test conditions:

(Standard test conditions)

Temperature and humidity: 20 \pm 2°C, 65 \pm 5% RH

Circuit conditions: $V_H = 3.0 \pm 0.05$ V DC

Preheating period: 10 minutes or longer under standard circuit conditions

All sensor characteristics shown in this brochure represent typical characteristics. Actual characteristics vary from sensor to sensor and from production lot to production lot. The only characteristics warranted are those shown in the Specification table above.

1-7 Dimensions

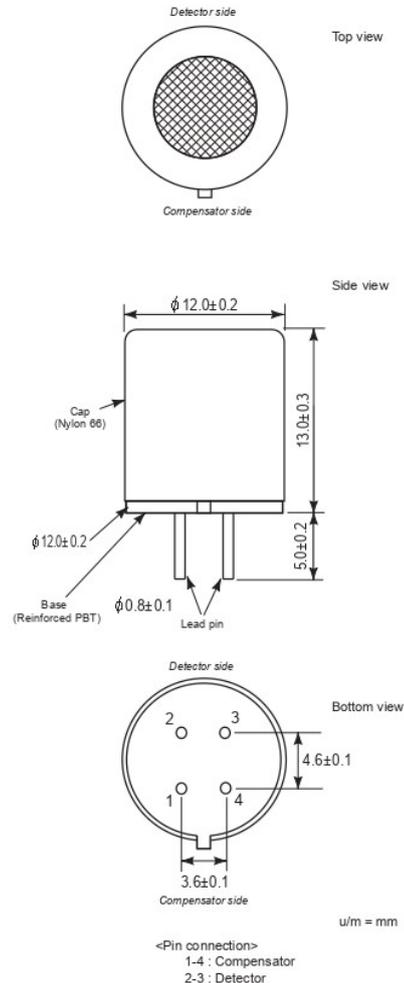


Fig. 3 - Sensor dimensions

Mechanical Strength:

The sensor shall have no abnormal findings in its structure and shall satisfy the above electrical specifications after the following performance tests:

Vibration - frequency: 10~150Hz, acceleration: 2G, duration: 10 times, direction: three dimensions

Drop test - drop onto a cement floor from a height of 250mm, repeated 5 times

TECHNICAL INFORMATION FOR TGS6810-D00

2. Typical Sensitivity Characteristics

2-1 Sensitivity to various gases

Figure 4 shows the relative sensitivity of TGS6810-D00 to various gases. The Y-axis shows sensor output as a measure of sensitivity.

The sensitivity to ethanol, which may act as an interference gas, is very small.

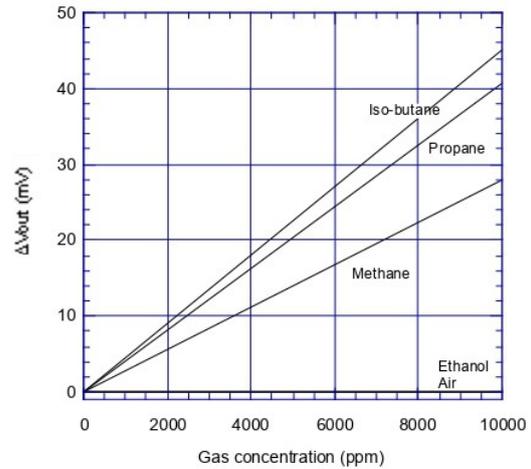


Fig. 4 - Sensitivity to various gases

2-2 Temperature dependency

Figure 5 shows the temperature dependency of TGS6810-D00 at 65% RH in 10%LEL of methane and LP gas. Since the temperature dependency of element (D) is compensated by element (C), the temperature dependency of sensor output in the range from -10°C to +70°C is very small.

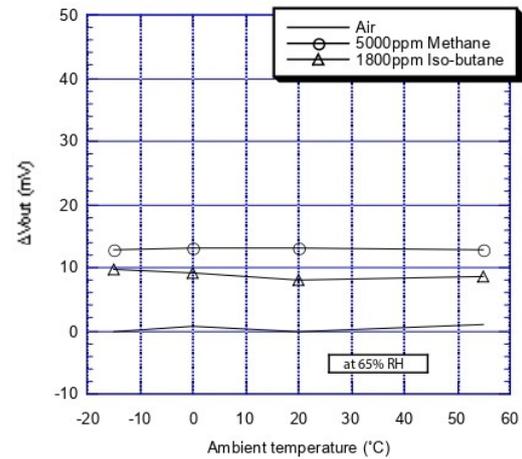


Fig. 5 - Temperature dependency

2-3 Humidity dependency

Figure 6 shows the relative humidity dependency of TGS6810-D00 under constant temperature of 20°C in 10%LEL of methane or LP gas. This data demonstrates that the humidity dependency of TGS6810-D00 is negligible as humidity varies.

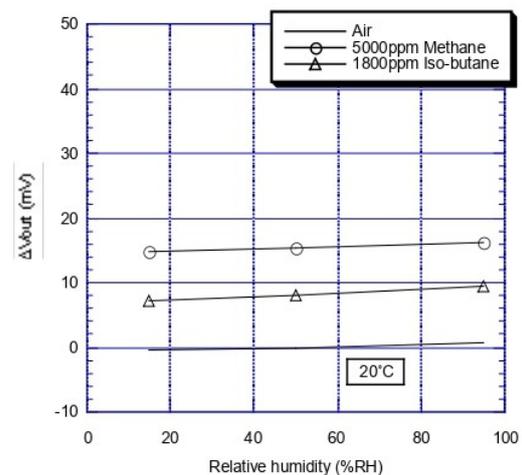


Fig. 6 -Humidity dependency

D. Datenblatt H₂-Sensor

Dieser Anhang enthält die wichtigsten Seiten des Datenblattes zum H₂-Sensor.



FES SENSOR
TECHNOLOGY GMBH



H2-CNI 1V

www.fes-sensor.com

Hydrogen Sensor

1. FEATURES

- Detection of hydrogen levels up to 100% LEL with 0.25 % resolution in air
- No sensitivity against typical catalyst poisons such as volatile siloxanes and carbon monoxide
- Fast response and recovery times
- No humidity-induced base line drift
- Applicable in relative humidity (rh) between 0 % to 100 %
- Ambient temperature range from -10 to +50 °C (optional: other temperature ranges)
- Linear output up to 100 % LEL
- On-board sensor electronics
- Zero-signal voltage adjusted to 1 V for operation with 4-20 mA interface electronics

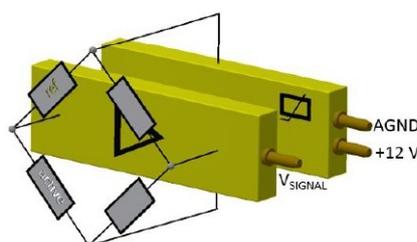
2. APPLICATION

- Warning systems

3. DESCRIPTION

H2-CNI 1V is a three-pin calorimetric hydrogen sensor with a catalytically highly active and siloxane-resistant sensor element and is based on a non-isothermal calorimetric operation principle. It contains on-board electronics to reduce the effect of ambient temperature changes on hydrogen sensitivity and to provide appropriate output signals. It is designed for use in a variety of applications which require a warning signal in the presence of potentially dangerous hydrogen concentrations in the ambient air.

4. SIMPLIFIED SCHEMATIC



6. PIN CONFIGURATION AND FUNCTION

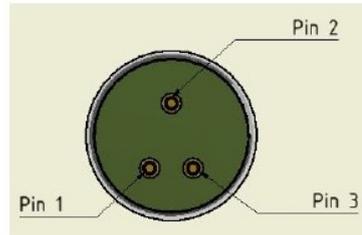


Figure 1: Bottom view of sensor

PIN NO.	DESCRIPTION
1	+12 V positive supply voltage with respect to ground
2	Sensor signal with respect to ground
3	Ground of the internal electronics. The pin is electrically not connected to the housing ¹⁾

¹⁾ Optional: low impedance junction between pin 3 and the housing

7. SPECIFICATIONS

7.1. ABSOLUTE MAXIMUM RATINGS

At ambient temperature $T_a = 20\text{ °C}$.

Input supply voltage	+15 V
Storage temperature	-40°C to 100 °C

7.2. ESD CAUTION



ESD (electrostatic discharge) sensitive device. Although this product features protection circuitry, proper ESD precautions should be taken to avoid performance degradation or loss of functionality.

7.3. HANDLING RATINGS

The sensor must not be subjected to severe shocks which might result from suddenly applied forces or abrupt changes in motion. They may cause permanent damage to the device.

Specification Sheet H2-CNI 1V, Version 1.1

7.4. RECOMMENDED OPERATING CONDITIONS

At ambient temperature $T_a = 20\text{ °C}$ (unless otherwise noted).

	MIN	NOM	MAX	UNIT
Input supply voltage	+9	+12	+15	V
Load resistor between pin 2 and pin 3	≥ 1			k Ω

7.5. MECHANICAL

Housing material	Stainless steel (1.4404; SUS316L)
Potting	Polyurethane
Weight	15 g
Diameter	20.0 mm
Height (housing)	16.6 mm
Height (overall)	21.0 mm
Pins	Gold over nickel
Pin diameter	1.57 mm
Pin length	4.78 mm

7.6. ELECTRICAL

Supply current	53 mA@ -10 °C
	50 mA @ 0 °C
	43 mA @ 20 °C
	34 mA @ 40 °C
	29 mA @ 50 °C

Specification Sheet H2-CNI 1V, Version 1.1

7.7. ENVIRONMENTAL

Ambient temperature range during operation ¹⁾	-10 to +50 °C
	¹⁾ Optional -40 °C to 20 °C
Operation humidity	0 ... 100 % r.h.

7.8. SENSOR PARAMETERS

Signal at 50% LEL	3 V (typical)
Resolution	< 0.25 % LEL
Linearity	Typical value: 1.5 V/(25 % LEL) or 1.5 V/(1 vol-% H ₂) at 20 °C
Response time	< 5 s
Thermal zero point drift	5 mV/°C or 0.1 % LEL/°C

7.9. SENSOR CROSS SENSITIVITIES

Gas / Vapor	Chemical Formula	Concentration Applied	Output $V_{\text{Signal, Gas}} - V_{\text{Signal, air}}$ (V)
Methane	CH ₄	0 to 99.99 vol-%	0
Ethane	C ₂ H ₆	0 to 99.95 vol-%	0
Propane	C ₃ H ₈	0 to 30 vol-%	0
Butane	C ₄ H ₁₀	0 to 70 vol-%	0
Ammonia	NH ₃	0 to 5 vol-%	0
Chlorine	Cl ₂	0 to 5 vol-%	0
Carbon dioxide	CO ₂	1 vol-%	0
Carbon monoxide	CO	1500 ppm	0
Nitrogen dioxide	NO ₂	5 ppm	0
Nitrogen monoxide	NO	15 ppm	0

Specification Sheet H2-CNI 1V, Version 1.1

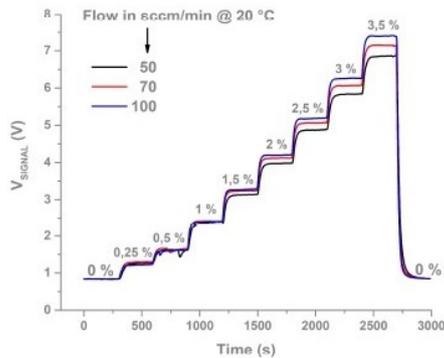


Figure 8. Typical values of the signal transient (V_{SIGNAL}) upon hydrogen exposure in synthetic dry air at different flows of 50, 70 and 100 sccm/min (ambient temperature $T_a = 20\text{ °C}$).

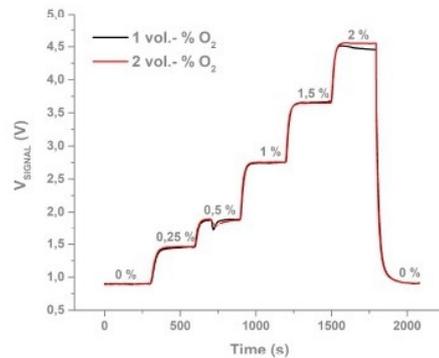


Figure 9. Typical values of the sensor signal (V_{SIGNAL}) as a function of the volume fraction of hydrogen (%) in 1 vol-% O₂ and 2 vol-% O₂ (ambient temperature $T_a = 20\text{ °C}$, flow of 70 sccm/min).

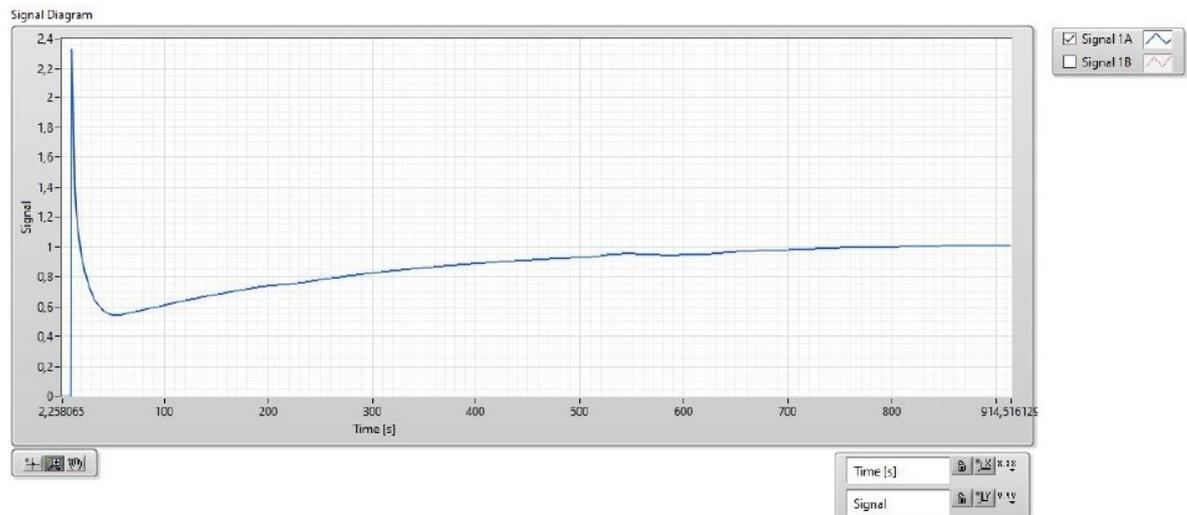


Figure 10. Typical transient of the sensor signal during the 15 min warm-up period after connecting the sensor with the supply voltage at 20 °C. The initial sharp rise and decrease of the signal is due to the heating of both, the active and reference sensing element. The subsequent period is the result of thermal equilibration of the sensor housing. The temperature of the housing lies slightly above the ambient temperature as the result of the internal heat transfer from the sensing elements. Note that the sensor is sensitive to hydrogen after a 30 s period as the sensing elements heats up fast.

9. THEORY OF OPERATION

The hydrogen sensor H2-CNI 1V comprises two temperature-sensitive transducers that form a Wheatstone bridge arrangement together with precision resistors R_2 and R_3 . One transducer (the so-called active sensor element R_{active}) is covered with an advanced catalytic layer that promotes the hydrogen-to-water oxidation while the second transducer (the so-called inactive sensor element R_{ref}) is used as a reference to compensate variations of the out-of-balance voltage with changing ambient temperatures.

Specification Sheet H2-CNI 1V, Version 1.1

The out-of-balance voltage is set to zero by means of R_5 . Exposure of the sensor to hydrogen and oxygen containing atmospheres results in the generation of a chemical reaction heat that causes a temperature change and hence a resistance change of the active sensor element R_{active} . This leads to a non-zero out-of-balance voltage of the bridge which is amplified by means of a built-in amplifier and lead out at pin 2.

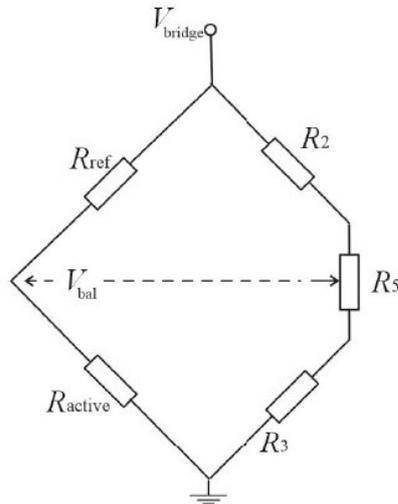


Figure 11. Wheatstone bridge with active and reference sensor element (schematic).

10.APPLICATION AND IMPLEMENTATION

A zero-voltage signal is adjusted at an ambient temperature of $T_a = 20\text{ °C}$. The device contains a special circuitry that reduces the effect of ambient temperature changes on the sensor sensitivity in a limited range of -10 to 50 °C . Temperature variations may also affect the base line of the sensor signal. If the operation requires larger ranges in which only very small or negligible base-line variations can be accepted we recommend the use of the version *H2 CNI I2C*[®] of this hydrogen sensor. It contains the same sensing and reference elements, an electrically erasable PROM and a $\pm 1.0\text{ °C}$ accurate digital temperature sensor but no temperature stabilization circuitry. It gives you high flexibility in adjusting the bridge voltage and out-of-balance voltage as a function of ambient temperature variations. A practical hardware-software solution is available as evaluation kit. Contact our distributor for further support. It is our intention to provide you with the best solution to ensure successful use of the hydrogen sensor *H2 CNI* for your application.