



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*



Inzichten van brandexperimenten met li-ion batterijen

Niels van Veen – RIVM



Beeldvorming

- Theorie ⇔ context van de praktijk
- Perceptie ⇔ realiteit

Table 2
Common LIB off-gas components, hazards and exposure limits.

Substance	Hazard ^a	Exposure Limit, 8 h (mg/m ³) ^b	Exposure Limit, 15 min (mg/m ³) ^b
Hydrogen fluoride, HF	Fatal if swallowed, is fatal in contact with skin, is fatal if inhaled and causes severe skin burns and eye damage.	1.5	2.5
Hydrogen chloride, HCl	Severe skin burns and eye damage, is toxic if inhaled, may damage fertility or the unborn child, causes serious eye damage, may cause damage to organs through prolonged or	2	8

Selectie uit: "Review of gas emissions from lithium-ion battery thermal runaway failure — Considering toxic and flammable compounds, 2024 Peter J. Bugryniec et al."

Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires

Fredrik Larsson^{1,2}, Petra Andersson², Per Blomqvist² & Bengt-Erik Mellander¹

Lithium-ion battery fires generate intense heat and considerable amounts of gas and smoke. Although the emission of toxic gases can be a larger threat than the heat, the knowledge of such emissions is limited. This paper presents quantitative measurements of heat release and fluoride gas emissions during battery fires for seven different types of commercial lithium-ion batteries. The results have been validated using two independent measurement techniques and show that large amounts of hydrogen fluoride (HF) may be generated, ranging between 20 and 200 mg/Wh of nominal battery energy capacity. In addition, 15–22 mg/Wh of another potentially toxic gas, phosphoryl fluoride (POF₃), was measured in some of the fire tests. Gas emissions when using water mist as extinguishing agent

were also investigated. Fluoride gas emission can pose a serious toxic threat and the results are crucial findings for risk assessment and management, especially for large Li-ion battery packs.

Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires, Larsson et al 2017

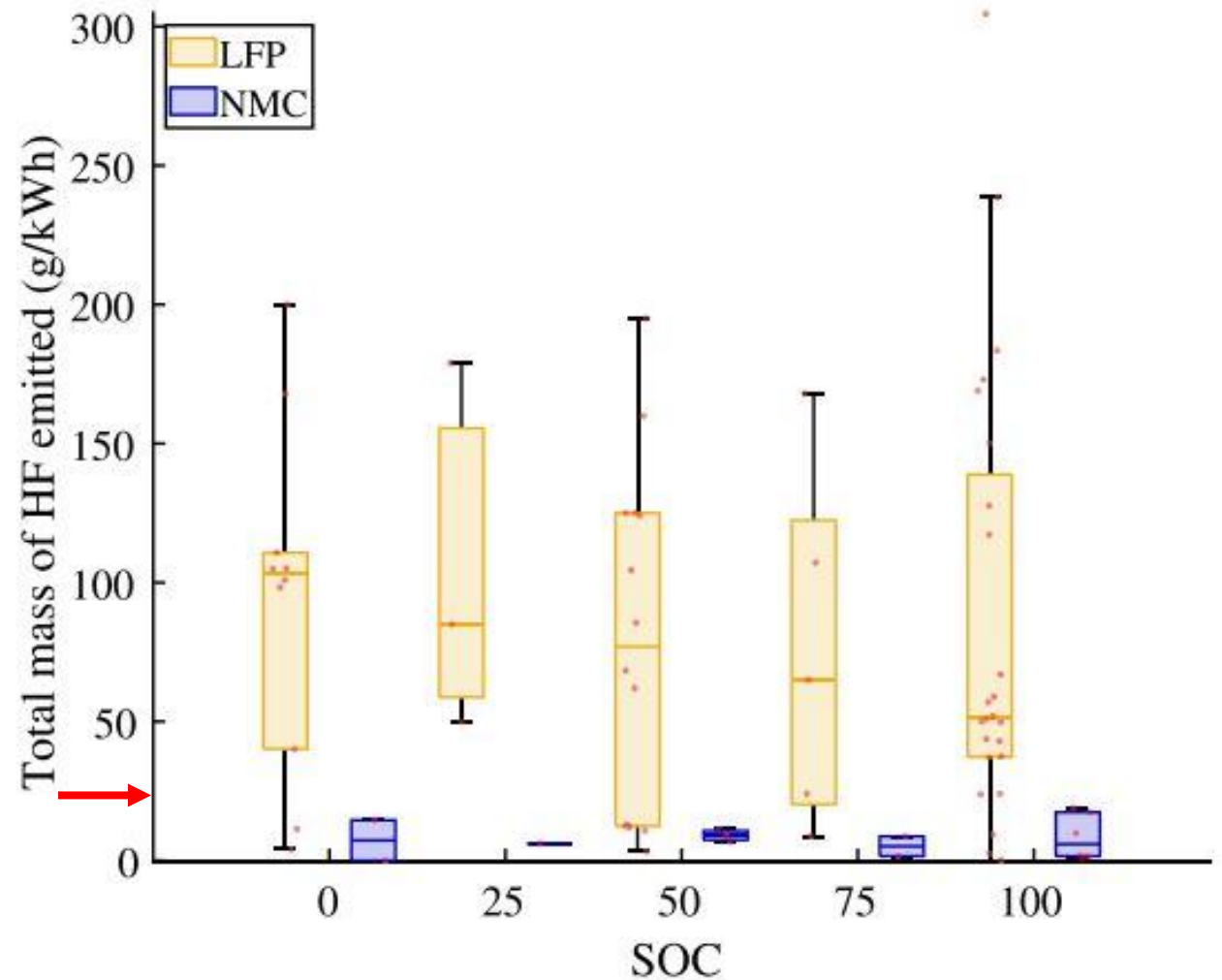




Relevantie li-ion batterij type

Verschillende soorten, waarvan 2 meer bekend:

- LFP (LiFePO_4)
 - Steeds meer in auto's, EOS, UPS, sommige e-bikes
- NMC (LiNiMnCoO_2)
 - E-fietsen
 - Nu dominant in (westerse) auto's



Review of gas emissions from lithium-ion battery thermal runaway failure — Considering toxic and flammable compounds, 2024 Peter J. Bugryniec et al.



Interventiewaarden (incidenten)

- › Gezondheidseffecten op 3 niveau's:
 - Voorlichtingsrichtwaarde (VRW): Hinderlijk of lichte gezondheidseffecten
 - Alarmeringsgrenswaarde (AGW): Onherstelbare /ernstige gezondheidseffecten
 - Levensbedreigende waarde (LBW): Levensbedreigende gezondheidseffecten
- › Combinatie van concentratie & blootstellingsduur
- › Blootstelling aan een enkelvoudige gassen

	VRW10 (ppm)	AGW60 (ppm)	AGW10 (ppm)	LBW60 (ppm)	LBW10 (ppm)
CO	n.v.t.	83	420	390	1710
HF	1	24	97	44	183
HCl	1,8	33	113	100	340



Emissies Li-ion batterijen in perspectief tot andere materialen

NMC Li-ion batterij +/- 45 g



Samsung „
3.6V. 18650....

- NMC: $7,2 \text{ Wh} \times 25 \text{ mg/Wh} =$
180 mg HF

Polyether schuim +/- 45 g



- Emissiefactor HCN = $2,83 \text{ mg/g}$
- $2,83 \text{ mg/g} \times 45 \text{ g} =$ **127 mg HCN**

Stel: de rook wordt opgevangen in 1 m^3 dan hebben we rook met:

HF concentratie 180 mg/ m^3

- De AGW_{60} is dan 9 x overschreden
- De LBW_{10} is dan 1,2 x overschreden

HCN concentratie van 127 mg/ m^3

- De AGW_{60} is dan 19 x overschreden
- De LBW_{10} is dan 1,2 x overschreden



Scenario buitenlucht

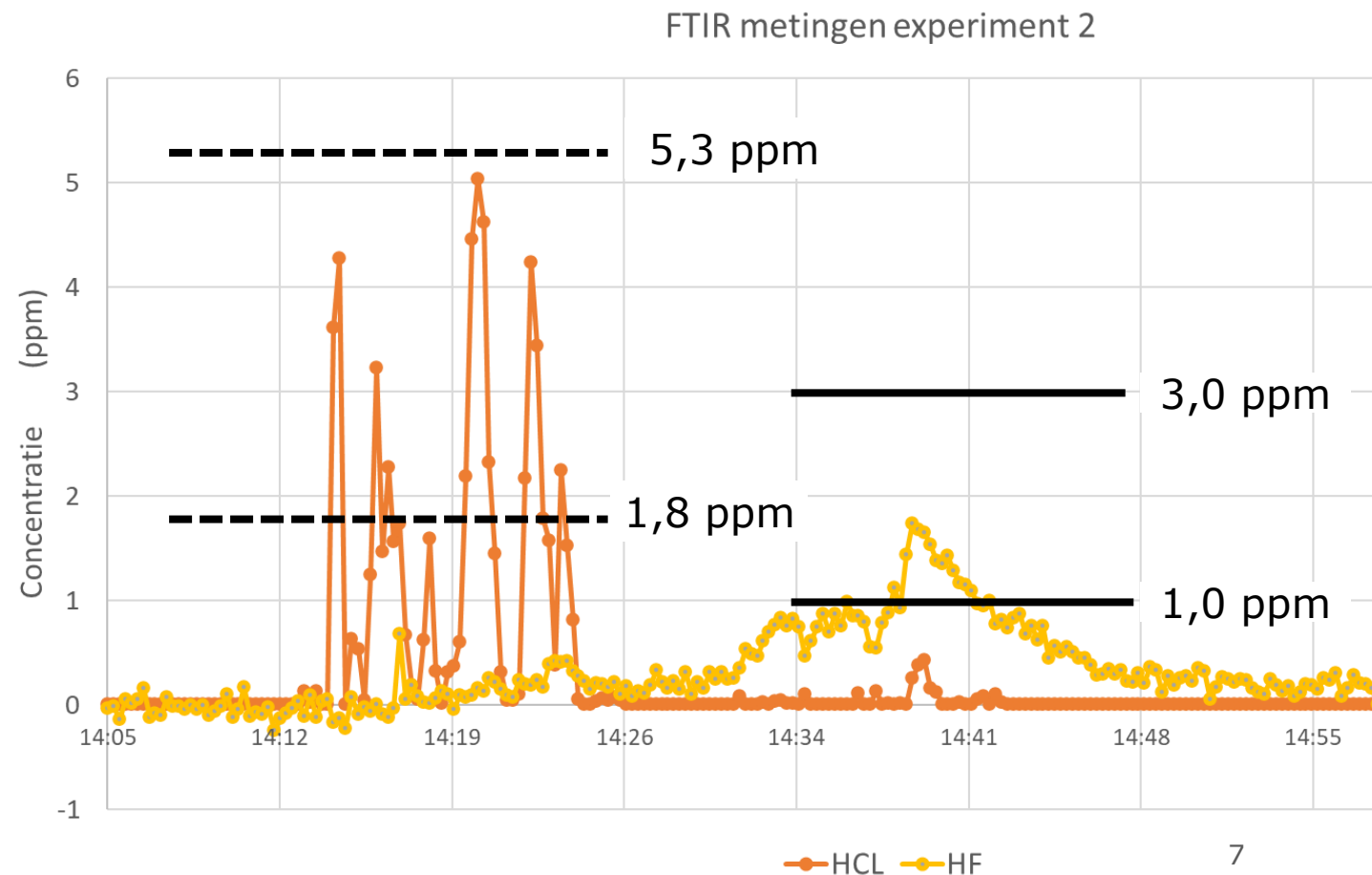
- › Meetwaarden elektrische auto
- › NMC li-ion 75 kWh





Praktijk scenario HCl & HF concentraties

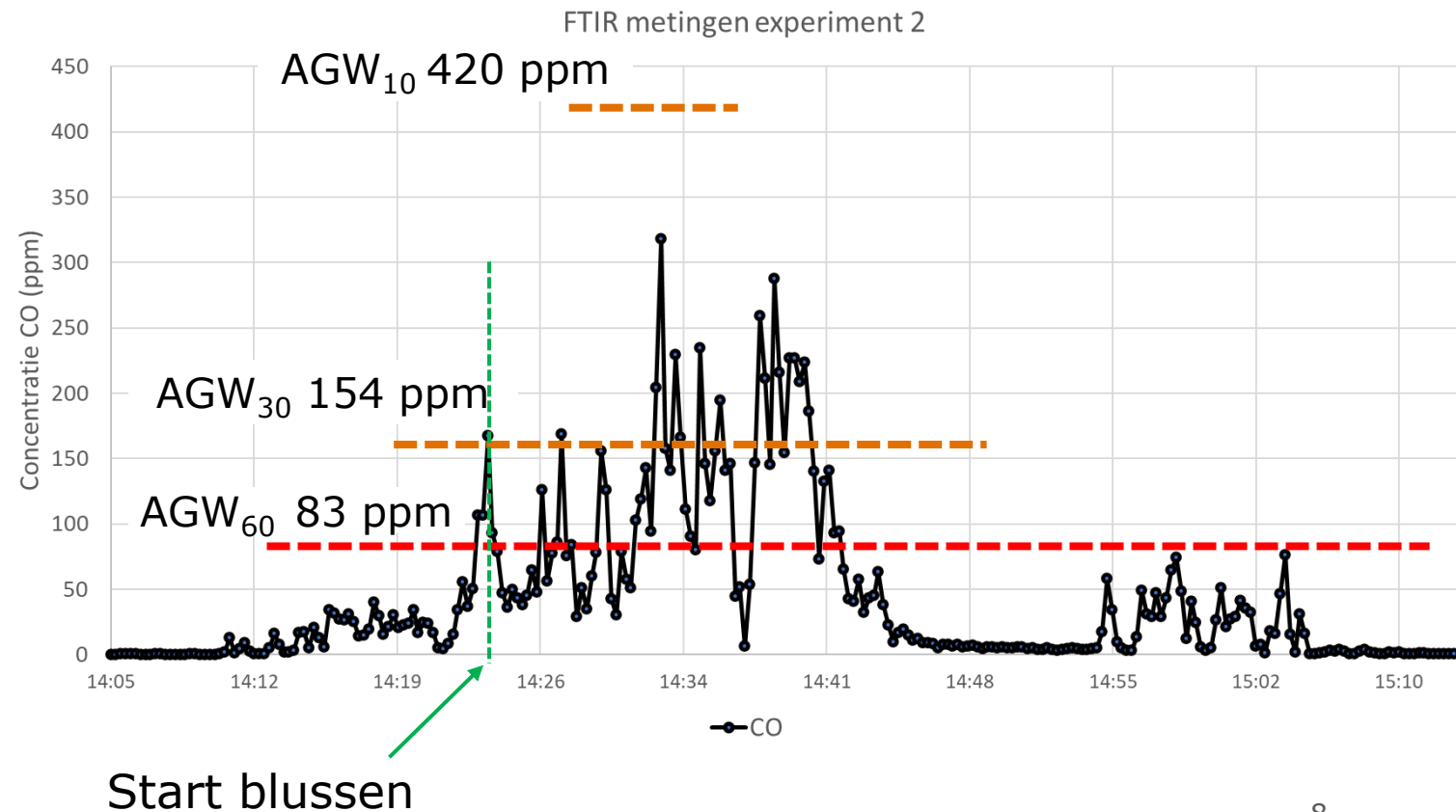
- > In buitenlucht relatief lage HF & HCl concentraties
 - 1,5 m hoogte
 - +/- 6-7 m benedenwinds
- > Exposure limit 15 min:
 - HCl 5,3 ppm
 - HF 3,0 ppm
- > VRW₁₀
 - HCl: 1,8 ppm
 - HF: 1,0 ppm
- > HF en HCl niet leidend in gezondheidseffecten





AGW concentratie CO & blootstellingsduur

- CO overschrijdt de AGW_{60} en AGW_{30} concentratie
- De AGW_{10} wordt niet bereikt
- Bij deze meting is de AUC lager dan de hierboven genoemde interventiewaarden
- Naast CO, HCl en HF komen er (heel) veel andere schadelijke /irriterende gassen en stofdeeltjes vrij





Indoor concentraties bij brand

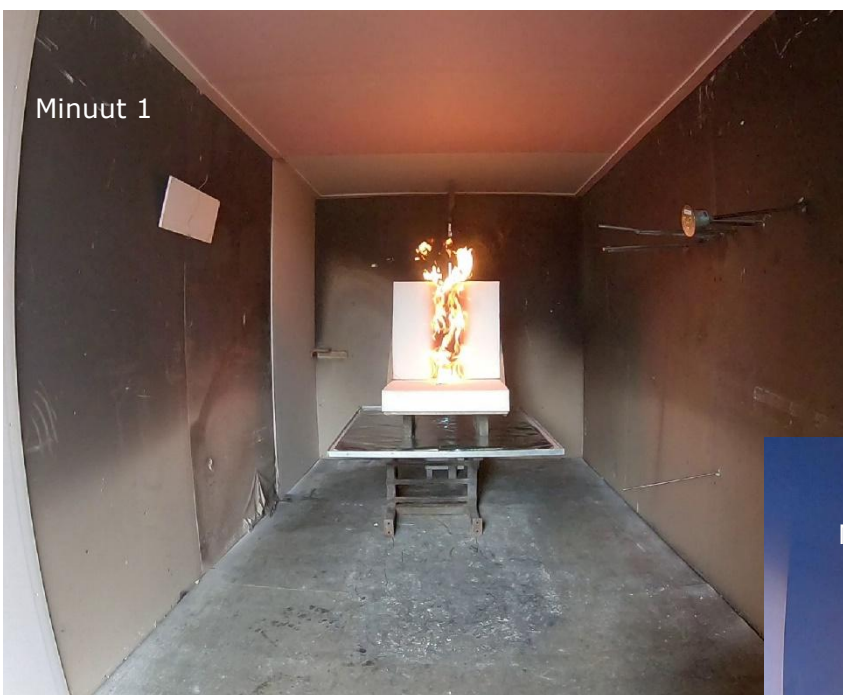
Een illustratie van een brand in een object en verschillende invloeden op concentratieverloop



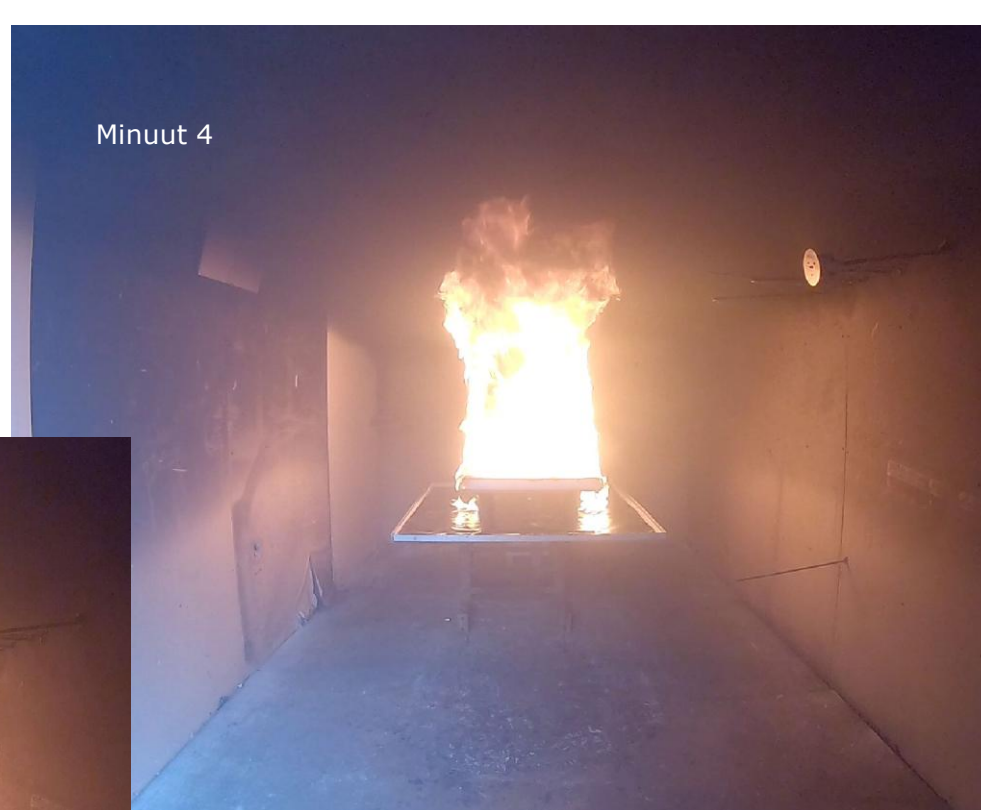
RIVM brandexperimenten polyether schuim bij Twente Safety Campus



Minuut 1



Minuut 4



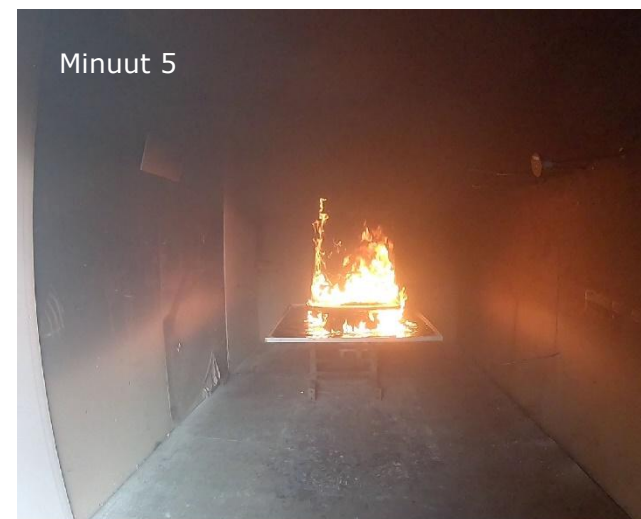
Minuut 3



Minuut 2

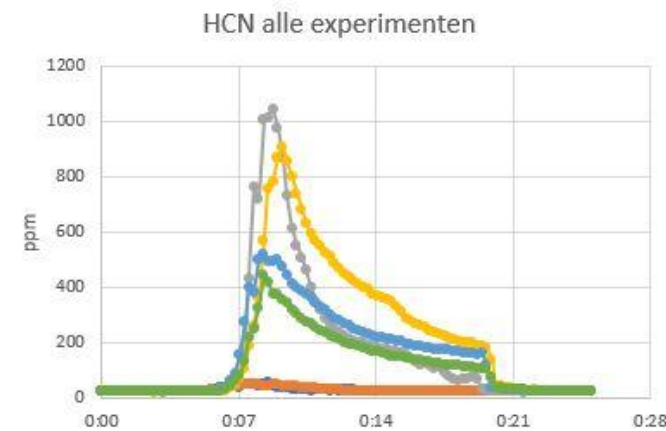
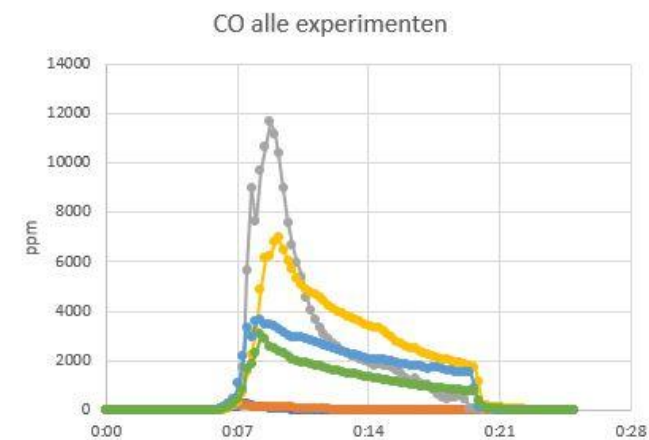
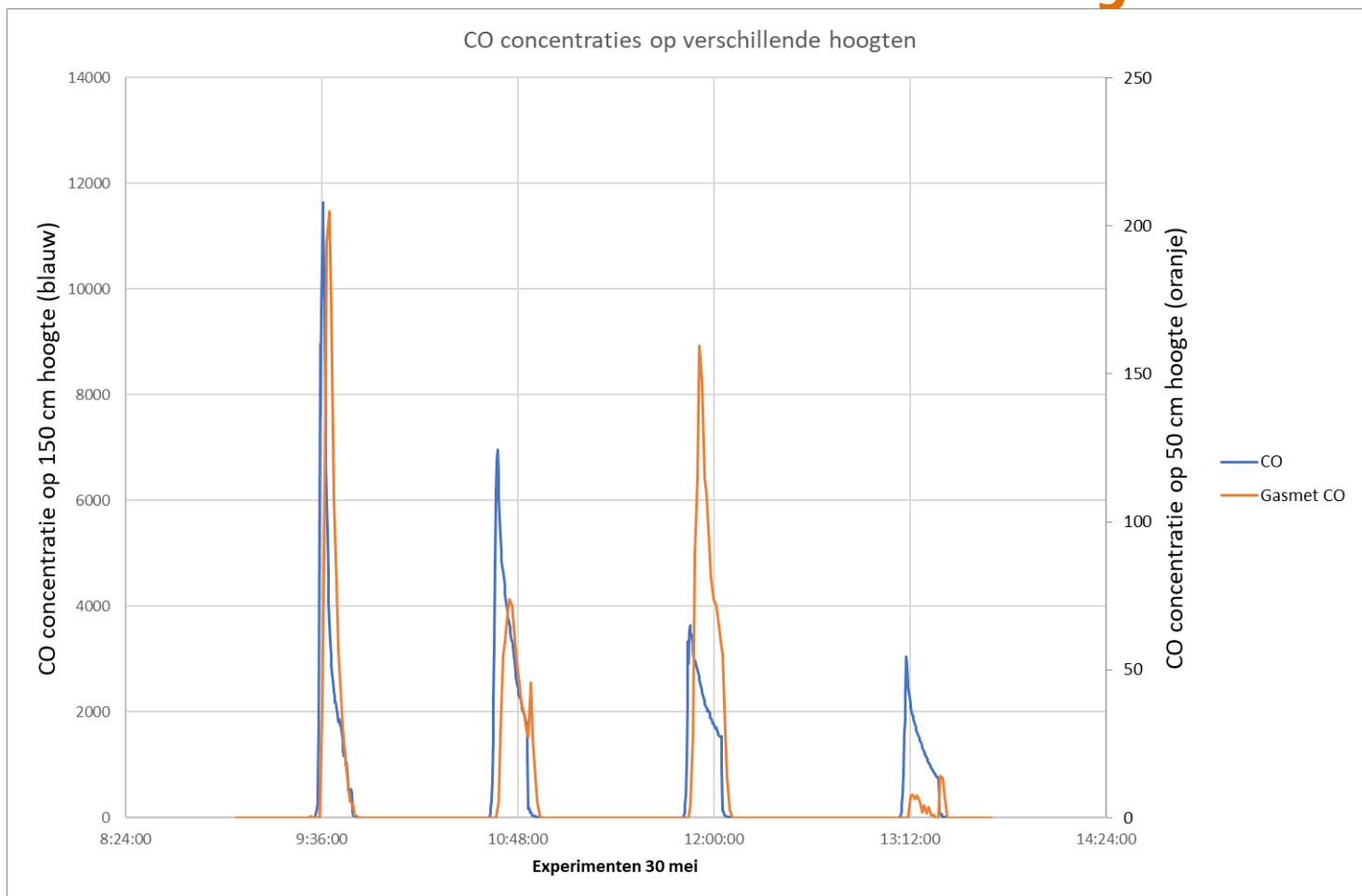
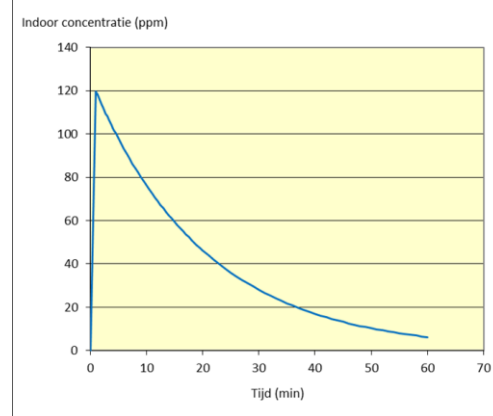


Minuut 5





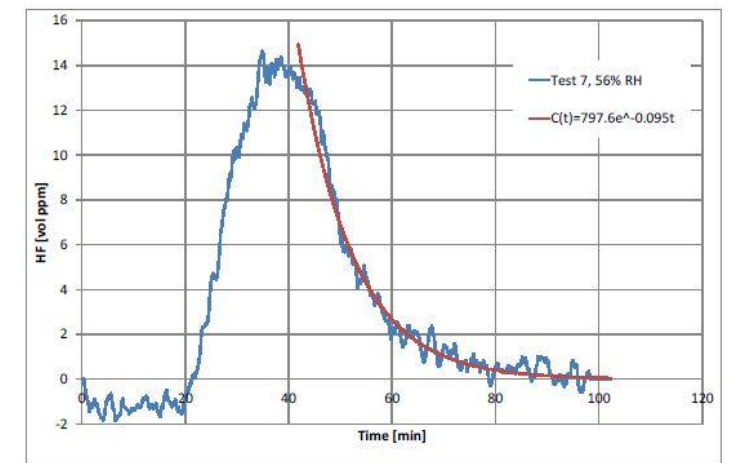
Indoor concentraties bij brand



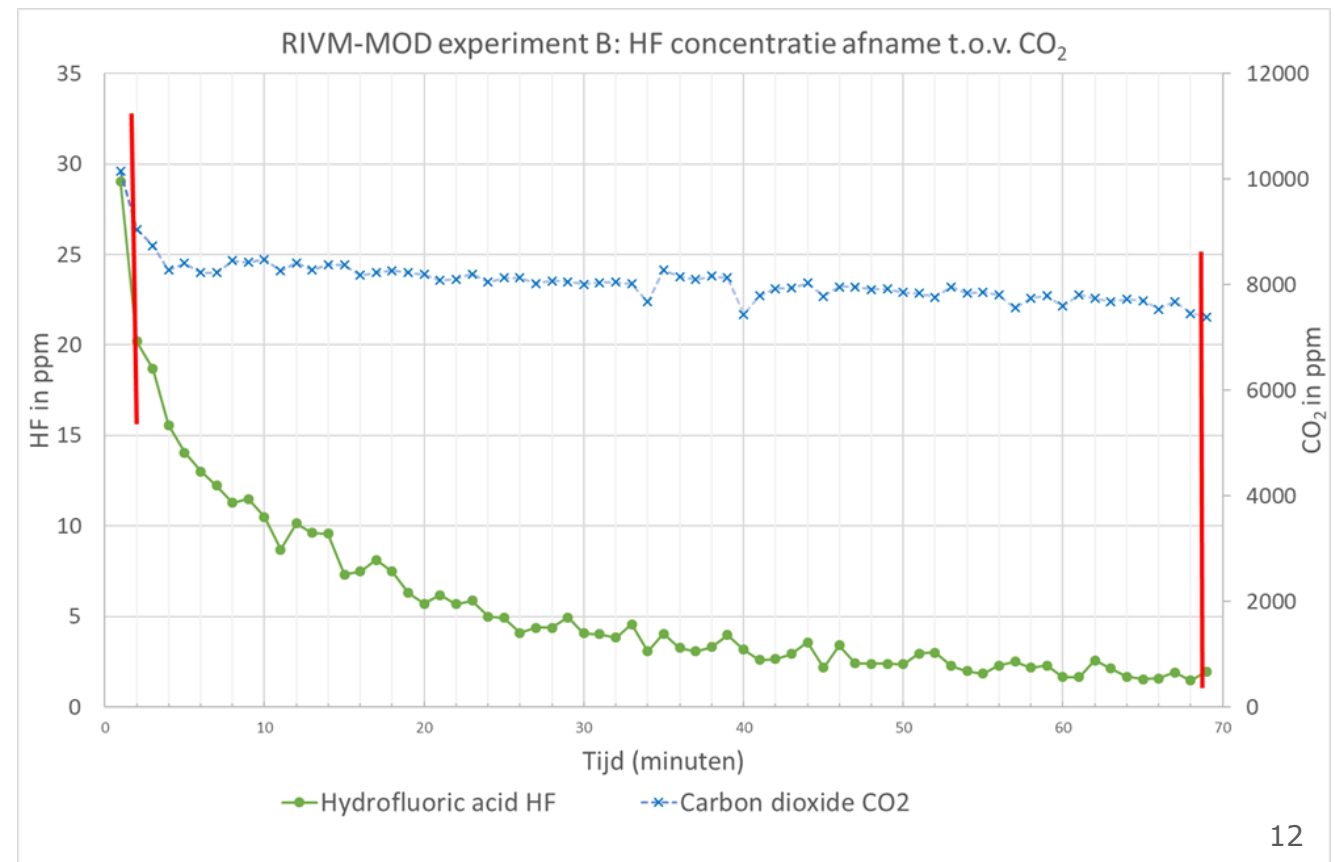


Concentratieafname reactieve stoffen in rook

- > “Halfwaardetijd” fluorwaterstof als zuivere stof vs. in rook
- > $T_{1/2}$ situatie afhankelijk orde grootte: 5-10 min
- > Mogelijk beïnvloedende factoren:
 - Luchtturbulentie
 - Luchtvochtigheid
 - Rookdichtheid
 - Rooksamenstelling



Rahm & Leandersson 2015





Indoor concentraties bij brand

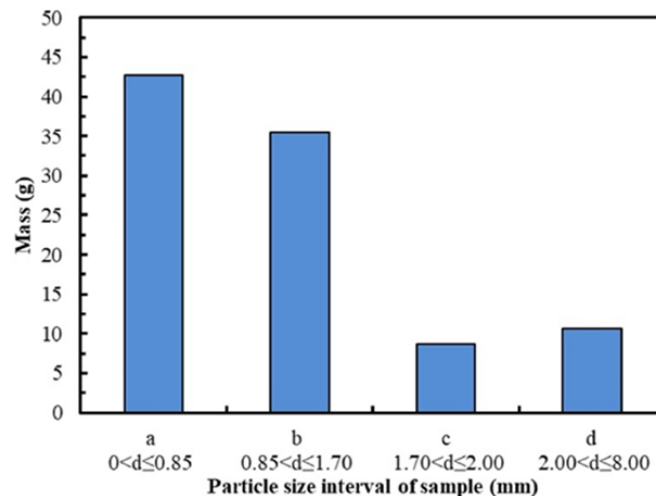
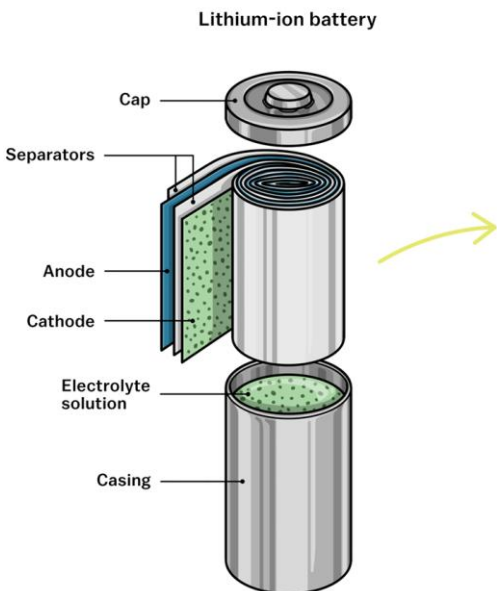
Aanwezige rookgasconcentraties worden naast materiaal sterk beïnvloed door:

- › Brandverloop & warmte inhoud rook
- › Ventilatievoud ruimte
- › Moment, duur, locatie en hoogte
- › N.B. laboratorium testen geven ook variatie.

Schattingen met enige betrouwbaarheid zijn niet eenvoudig te realiseren en komen met veel specificaties.

Depositie

- › Blootstelling i.r.t. deeltjes grootte verdeling
- › Veel deeltjes zijn met het blote oog niet zichtbaar.



Zhang et al, 2019



Experimenten met NMC li-ion batterijen RIVM



Depositie

- Verhoogde pH in depositie door hydroxiden
 - Indicatie voor verhoogd nikkel & kobalt (NMC)
 - $\text{HF} + \text{OH}^- \Rightarrow \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$
 - F^- wordt niet door de huid opgenomen
 - Bij hoge pH op vochtige huid zijn HCl en HF over het algemeen irrelevant
- Vervuiling door kobalt en nikkelverbindingen kan relevant zijn bij herhaalde blootstelling



Li 24 (mg/m²)
Ni 315 (mg/m²)
Co 52 (mg/m²)





Risico loogvorming bij blus / koelwater batterij

Het koelwater waar verbrande batterijen in liggen kan corrosief worden:

› Variaties in hydroxidevorming:

- $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{LiOH}$
- $\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{LiOH}$
- $\text{Li}_2\text{CO}_3 \Rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$



Sterke base

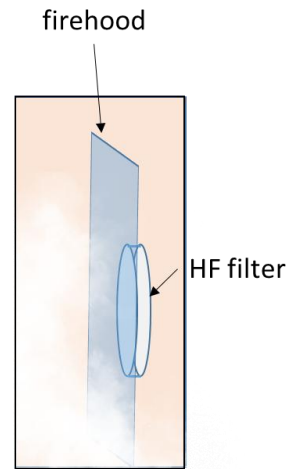
Zwakke base

- › De [Li] van het water in onderstaand bakje is 1,2 g/L, pH >13
- › Hoge pH waarden ontstaan soms na langere tijd en zijn niet altijd direct waarneembaar
- › Hoe minder koelwater / batterij, hoe hoger de concentratie



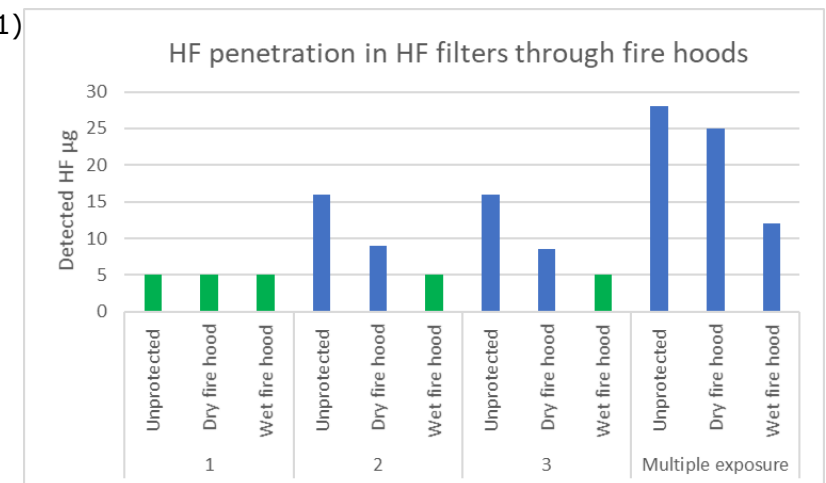


HF huidblootstelling door rook



Factoren die huidopname beïnvloeden:

- Vochtige balaclava laat +/- 50% minder HF door (RIVM 2021)
- Vochtige huid 4-9 x hogere HF opname (bron: MSB 2021)
- Blootstelling gaat door zolang de vervuilde balaclava nog aan is
- Brandweerpak gemiddeld PF 120 (bron: MSB 2021)
- Fluoride houdende deeltjes worden (bij experimenten) voor tenminste 99% tegengehouden door balaclava (RIVM 2021)





Gevolgen brand li-ion batterijen

Over het algemeen:

- Bij branden met li-ion batterijen zijn toxicologische gevaren ondergeschikt aan het explosiegevaar
- Verbrandingsgassen zijn schadelijk, net als veel andere branden.
 - Betrokkenheid li-ion lijkt zelden een echte “gamechanger”
 - Batterijtype kan relevant zijn voor effecten

Wat zijn de belangrijkste afwijkingen?

- Vrijkomen van hydroxiden is kenmerkend en kan tot gezondheidsklachten leiden.
 - Huid – en luchtweg irritatie
 - Aandacht voor (geconcentreerd) bluswater
- Het vrijkomen van nikkel – en kobaltverbindingen kan bij herhaalde blootstelling relevant zijn.



