



Universität Ulm -
Fachbereich Chemie



Zentrum für
Sonnenenergie- und
Wasserstoff-Forschung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

Elektrolytalterung in Lithium-Ionen-Batterien

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Simon Theil

Ulm, 2016

Datum der Promotionsprüfung: 27.10.2016

Referent: Prof. Dr. Werner Tillmetz

Koreferent: Prof. Dr. Gerhard Maas

Dekan: Prof. Dr. Peter Dürre

Just 'cos you got the power
That don't mean you got the right!

LEMMY KILMISTER

Abstract

This work focuses on the investigations of electrolyte aging, aiming at monitoring and assessing of electrolyte side reactions in lithium ion cells by means of electrochemical tests and gas chromatography analysis.

Therefore several methods were developed to analyse the highly corrosive, LiPF_6 containing electrolyte via headspace-GC/MS. Using these methods, firstly a calendarical aging was proven which is increasing exponentially with the temperature. Secondly the impact of the electrolyte and its additives on the formation of the Solid Electrolyte Interface (SEI) is observed and interpreted. The best characteristics related to inner resistance, irreversible losses and thermal stability of the SEI showed the vinylene carbonate (VC) containing electrolytes.

Additionally the dependency of the electrolyte aging on voltage, current density, balancing and plating is investigated through correlation of GC analysis of aged electrolyte with the electrochemical data. As revealed by the experiments, storage at high cell-voltages leads to intense, continuous electrolyte decomposition. Even potentiostatic charging at 4,2 V is increasing oxidative side reactions.

The analysis of cycled cells show a direct relation of VC consumption and plating. Both could be controlled by current density and balancing of the electrodes. Furthermore, analysis of low temperature electrolytes prove that the co-solvent "ethylene acetate" tends to strong decomposition which however can be prevented by adding VC.

Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe von elektrochemischen Test und gaschromatographischen Analysen, Nebenreaktionen des Elektrolyten in Lithium Ionen-Zellen zu beobachten und zu bewerten.

Hierfür wurden grundlegende Methoden entwickelt, die stark korrosiven, LiPF_6 -haltigen Elektrolyte via Headspace-Gaschromatographie (HS-GC/MS) zu analysieren. Mit Hilfe dieser Methoden wurde gezeigt, dass der Elektrolyt bereits einer selbstständigen kalendarischen Alterung unterliegt, wobei ein exponentieller Anstieg der Zersetzungsprodukte mit der Temperatur verzeichnet wurde. Des Weiteren konnte der Einfluss des Elektrolyten und seiner Additive auf die Bildung der Solid Electrolyte Interface (SEI) während der Formation dargestellt und interpretiert werden. Unter den untersuchten Zellen lieferten die Elektrolyte mit Vinylencarbonat (VC) die besten Eigenschaften in Bezug auf Innenwiderstand, irreversible Verluste und thermische Stabilität der SEI.

Durch Korrelation der GC-Analysen von definiert gealterten Elektrolyten mit den elektrochemischen Daten konnte außerdem die Abhängigkeit der Elektrolytalterung von Spannung, Stromdichte, Balancierung und Plating analysiert werden. Die Experimente zeigen, dass die Lagerung bei hohen Spannungen zu starker kontinuierlicher Elektrolytzersetzung führt und selbst potentiostatisches Nachladen bei 4,2 V die oxidativen Nebenreaktionen erhöht.

Die Analysen der durch Zyklisieren gealterten Zellen ergaben einen direkten Zusammenhang zwischen dem Konsum von VC und dem Ausmaß an Plating auf der Anode. Dies konnte durch Anpassen der Balancierung bzw. der Stromdichte beeinflusst werden. Die Analysen von Tieftemperaturelektrolyten belegen außerdem, dass der typische Co-Solvent „Ethylacetat (EA)“ zu sehr starker Zersetzung neigt, welche jedoch durch Addition von VC unterdrückt werden kann.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xiii
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theorie und Stand der Technik	5
2.1 Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie	5
2.2 Die positive und die negative Elektrode	7
2.3 Elektrolyte	9
2.3.1 Festkörper-, Polymer- und Gelelektrolyte	10
2.3.2 Flüssigelektrolyte	11
2.4 Nebenreaktionen von Elektrolyten	13
2.4.1 Bildung der SEI	13
2.4.2 Parasitäre Reaktionen mit Lithiumverbrauch	18
2.4.3 Parasitäre Reaktionen ohne Lithiumverbrauch	18
2.4.4 Lösen von Metallionen aus der Elektrodenstruktur	19
2.4.5 Co-Interkalation von Anionen und Solvens	20
2.5 Additive	21
2.6 Gaschromatographie und Headspace-Injection	22
3 Methoden und Experimentelles	25
3.1 Pouchzellen	25
3.2 Elektrochemie	31
3.3 Präparation	31
3.4 Headspace-Injektion	32
3.5 Gaschromatographie und Auswertung	34

4	Ergebnisse und Diskussion	39
4.1	Validierung der Methode und Analyse des Ausgangselektrolyten	39
4.1.1	Validierung der Methode	39
4.1.2	Headspace-GC von Standardelektrolyten	41
4.1.3	Alterung des Elektrolyten bei Lagerung und erhöhten Temperaturen	43
4.1.4	Alterung des Elektrolyten auf metallischem Lithium . . .	47
4.1.5	Zusammenfassung Kapitel 4.1	50
4.2	Elektrolytzersetzung während der Formation	51
4.2.1	Detaillierte Interpretation des Spannungsverlaufs wäh- rend der Formation	51
4.2.2	VC-Zersetzung während der Formation	60
4.2.3	Einfluss der Anodenoberfläche	64
4.2.4	Thermische Stabilität der SEI	66
4.2.5	Weitere Additive	69
4.2.6	Zusammenfassung Kapitel 4.2	71
4.3	Elektrochemische Elektrolytalterung - Potentialabhängigkeiten .	73
4.3.1	Elektrochemische Elektrolytalterung unter Flow-Charge- Belastung	73
4.3.2	Einfluss von VC auf die Elektrolytzersetzung während der Flow-Charge-Belastung	81
4.3.3	Potentialabhängigkeit der Elektrolytzersetzung während des Zyklisieren	82
4.3.4	Zusammenfassung Kapitel 4.3	92
4.4	Einflüsse auf die Elektrolytzersetzung während der Alterung durch Zyklisieren	94
4.4.1	Balancierung und Plating	94
4.4.2	Einfluss der Balancierung auf die Elektrolytzersetzung .	102
4.4.3	Effizienz und Elektrolytzersetzung	106
4.4.4	Einfluss der Stromdichte	112
4.4.5	Elektrochemische Performance und Elektrolytzersetzung	115
4.4.6	VC-Gehalt	116
4.4.7	Tieftemperaturelektrolyt	121
4.4.8	Weitere Additive	127

4.4.9 Zusammenfassung Kapitel 4.4	129
5 Zusammenfassung	131
Literaturverzeichnis	137

Abkürzungsverzeichnis

AMC	Allylmethylcarbonat
cv	constant voltage
cc	constant current
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EA	Ethylacetat
EC	Ethylencarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
EOL	End of Life
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
GBL	γ -Butyrolacton
GC	Gaschromatographie
LCO	Lithium-Cobaltoxid
LFP	Lithium-Eisenphosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterien
LM	Lösemittel
LMO	Lithium-Manganoxid
LMNS	Lithium-Mangan-Nickel-Spinell
MA	Methylacetat
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PC	Propylencarbonat
pkm	Personenkilometer (Transport von 1 Person über 1 km)
REM	Rasterelektronenmikroskop

SEI	Solid Electrolyte Interface
SOC	State of Charge
tkm	Tonnenkilometer (Transport von 1 Tonne über 1 km)
VA	Vinylacetat
VC	Vinylencarbonat
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie	6
2.2	Schema der Interkalation bzw. Deinterkalation von Li^+ -Ionen in die/aus den Elektrodenmaterialien	7
2.3	Übersicht über die theoretischen spezifischen Kapazitäten verschiedener Aktivmaterial	8
2.4	Schematische Darstellung der Kristallstrukturen von Phospho-Olivinen (1-dimensionale Diffusionswege), Schichtoxiden (2D) und Spinellen (3d)	9
2.5	Schematische Darstellung der vermuteten Reaktionen in einer Lithium-Ionen-Batterie mit Beteiligung des Elektrolyten und die Möglichkeiten diese Reaktionen mit Hilfe gaschromatographischer Analyse nachzuvollziehen.	14
2.6	Reaktionen zur SEI-Bildung I	15
2.7	Reaktionen zur SEI-Bildung II	16
2.8	Elektrochemische Reduktion von organischen Carbonaten	17
2.9	Nucleophiler Angriff	18
2.10	Reaktionen von EMC- und LiPF_6 -haltigem Elektrokrolyt ohne Verbrauch von Lithium	19
2.11	Mechanismus der VC-Polymerisation: 2.28 reduktiv und 2.29 oxidativ	22
3.1	a,b: T-Zelle, c: Pouchzelle	26
3.2	Prozessablauf des Bau von Pouchzellen	28
3.3	Wickelschma	28
3.4	Zelle mit Referenzelektrode	29
3.5	GC-Temperaturprogramm	35

4.1	Flächen des VC-Peaks von Elektrolyten mit unterschiedlichem VC-Gehalt	40
4.2	Chromatogramme von reinem LP10-VC02 Elektrolyten. Oben: MS-Signal, unten: FID-Signal	41
4.3	Chromatogramme von EMC nach 3-tägiger Lagerung bei Anwesenheit von 10% Ethanol (rot) bzw. 5% Lithiummethanolat und 5% Lithiummethanolat (schwarz)	43
4.4	Auswertung der Chromatogramme des LP10-VC02-Elektrolyten nach 236h Lagerung bei definierten Temperaturen	44
4.5	Bildung von DMC und DEC nach (a) 236h und (b) 500h Lagerung im Vial	45
4.6	Raten der Umesterung zu DMC und DEC in Abhängigkeit der Temperatur	48
4.7	Elektrolytzersetzung bei Lagerung auf 60°C über metallischem Lithium	49
4.8	Elektrolytzersetzung des LP10- und LP30-Elektrolyten jeweils mit und ohne VC während der Formation einer NMC-S01/G-S03-Zelle	52
4.9	Spannungskurve einer NMC-S01/G-S03-Zelle mit Referenzelektrode, entsprechendes Anodenpotential (vs. Li/Li ⁺) und die 1. und 2. Ableitung des Kapazitätsverlaufs nach der Zellspannung	54
4.10	dQ/dU-Auftragungen der ersten Ladekurve von NMC-S03/G-S01-Zellen mit verschiedenen Elektrolyten und deren Vergrößerung bestimmter Spannungsbereiche	56
4.11	dQ/dU-Auftragungen des Spannungsbereichs 1 von NMC-S03/G-S01-Zellen mit zugesetztem Wasser	58
4.12	dQ/dU-Auftragungen des Spannungsbereichs 3-4 von NMC-S03/G-S01-Zellen mit unterschiedlichem VC-Gehalt bzw. mit zugesetztem Wasser	59
4.13	Spannungskurve einer LFP/G-S01-Zelle mit Referenzelektrode, entsprechendes Anodenpotential (vs. Li/Li ⁺) und die 1. und 2. Ableitung des Kapazitätsverlaufs nach der Zellspannung	61

4.14	a) Anodenpotential und differentieller Plott einer LFP/G-S01-Zelle. Relative Menge der VC-Zersetzung in LFP/S-01-Zellen nach Anladen bis zu definierten Zellspannungen. b) Anstieg des Innenwiderstands nach partieller Formation	62
4.15	VC-Zersetzung während der Formation in NMC-Graphit-Zellen mit unterschiedlichen Balancierungen und Einfluss der BET-Oberfläche der Anode	65
4.16	DSC-Kurven von formierten Graphit Anoden und simultane CO_2 -Freisetzung während den DSC-Messungen	68
4.17	dQ/dU-Plot des 1. Zyklus von NMC-S01/G-S03-Zellen mit LP10-Elektrolyt mit verschiedenen Additiven	70
4.18	Kreislauf der Umesterungsreaktionen von EMC nach initialer Reduktion	74
4.19	Unten: NMC-S/G-S-Zelle mit Lithium-Referenzelektrode: Gemessene Zellspannung und Anodenpotential. Daraus berechnetes Kathodenpotential und mit einer weiteren Zelle gemessenes Kathodenpotential. Oben: GC-Analysen aus NMC-S/G-S-Zellen nach 500 h Flow-Charge-Lagerung bei angegebener Spannung bzw. nach Zyklisieren (1C/1C, 3-4,2V). Blau: DMC, Gelb: DEC, Rot: VC	76
4.20	NMC-Z1/LTO-Z1-Zelle mit Lithium-Referenzelektrode: Gemessene Zellspannung und Anodenpotential und daraus berechnetes Kathodenpotential	78
4.21	GC-Analysen aus NMC-Z1/LTO-Z1-Zelle nach 500 h Flow-Charge-Lagerung bei angegebener Spannung bzw. nach Zyklisieren (1C/1C, 1,0-3,0V)	79
4.22	GC-Analysen aus NMC-Z2/LTO-Z1-Zelle nach 500 h Flow-Charge-Lagerung bei angegebener Spannung	80
4.23	GC-Analysen aus NMC-S/G-S-Zelle mit LP3-Elektrolyt nach 500 h Flow-Charge-Lagerung bei angegebener Spannung	81
4.24	GC-Analysen aus NMC-S/G-S-Zelle mit LP10-VC02-Elektrolyt nach Zyklisieren für 500 h bei 0,2C bzw. 1C und verschiedenen Abschaltspannungen	84

4.25	Kapazitätsverläufe, Spannungsverläufe des 10. Ladezyklus und Elektrolytanalysen von Zellen mit unterschiedlichen Ladeprotokollen	86
4.26	Kapazitätsverlauf und Spannungskurven der ersten Zyklen von HV-LMNSO/G-S-Zellen mit LP3 und LP10-VC02 Elektrolyten .	91
4.27	GC-Messungen des LP3 bzw. LP10-VC02-Elektrolyten aus HV-LMO/G-S-Zellen (1000h/0,5C)	91
4.28	Aufnahmen eine Anodenseite aus gealterten Zellen.	98
4.29	Zellspannung, Anodenpotential und deren Ableitungen beim Laden einer NMC/Graphit-Zelle mit 0,2C im 10. Zyklus	99
4.30	dU/dQ-Plots von NMC/Graphit-Zellen mit verschiedenen Elektrodenkombinationen	101
4.31	Auftragung der Balancierung gegen den in Abbildung 4.30 berechneten Anteil der Ladekapazität, in dem Plating auftritt . . .	101
4.32	Belastungstest der NMC/Graphit-Zellen mit verschiedenen Elektrodenkombinationen	103
4.33	Auftragung des VC-Konsums verschiedener NMC/Graphit-Zellen gegen ihre entsprechende Balancierung	104
4.34	Auf die Flächenkapazität der Anode normierter VC-Konsum gegen die Balancierung der Zellen	105
4.35	REM-Aufnahmen der drei verwendeten Graphit-Anoden in 3000-facher (a-c) und 10000-facher (d-f) Vergrößerung. Jeweils in der Reihenfolge: NMC-S01, NMC-S02, NMC-S	107
4.36	Verlauf der Entladekapazitäten und Effizienzen der untersuchten Zellen	108
4.37	Entladekapazitäten zweier NMC/Graphit-Zellen und deren Ableitungen und Effizienzen während der Alterung über 500h . . .	109
4.38	VC-Zersetzung in Abhängigkeit der irreversiblen Verluste	110
4.39	dQ/dU-Plots der Ladekurve der NMC/Graphit-Zellen bei 0,2C im 10. und 110. Zyklus	111
4.40	VC-Konsum in Abhängigkeit der C-Rate und der Verlustladung über die gesamte Alterung	113

4.41	VC-Zersetzung in Zellen mit verschiedenen Elektrodenkombinationen bei unterschiedlichen C-Raten. links: prozentuale Abnahme, rechts: Wert der VC-Abnahme dividiert durch die BET-Oberfläche der Anode	114
4.42	Belastungstest von Pouchzellen mit unterschiedlichen Elektrodenkombinationen	115
4.43	a) Kapazitätskurven und Effizienzen von NMC-S/G-S-Zellen unterschiedlicher elektrochemischer Performance nach Alterung über 500h. b) Entsprechende GC-Analysen der Elektrolyte und Verlustladung der Zellen während der gesamten Alterung	117
4.44	Kapazitätskurven und GC-Analysen von 1,7Ah LFP-Graphit-Pouchzellen (a,b), von LFP-Graphit-Forschungspouchzellen (c,d) und NMC-Graphit-Forschungspouchzellen (e,f).	119
4.45	a) Basierend auf den GC-Analysen berechnete Zusammensetzungen von frischen (oben) und gealterten LP9 (linke Seite) und LP9-VC02 (rechte Seite) Elektrolyten. b) Entladekapazitäten der entsprechenden Zellen über 500h bei verschiedenen C-Raten	123
4.46	Reaktionskreislauf der Umesterungen durch Methanolat und Ethanolat nach initialer Reduktion von EA bzw. DMC	124
4.47	a) Kapazitätskurven und Effizienzen von NMC-Graphit-Zellen mit verschiedenen Additiven während der Alterung über 500h. b) Abnahme der Additive und Anstieg der Umesterungsprodukte während der Alterung	128

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich von Energiedichte, Kosten und Zyklenstabilität verschiedener Batteriesysteme	5
2.2	Physikalische Daten relevanter Lösungsmittel.	12
3.1	Feste Parameter des Ytterbium Pulsed Fiber Laser	27
3.2	Bezeichnung der untersuchten Elektrolyte, ihrer Zusammensetzung (im Massenverhältnis) und Anteile an Additiven (%-vol.) .	27
3.3	Theoretische Flächenkapazität und BET-Oberfläche (soweit gemessen) der Elektroden	30
3.4	Parameter der Headspace-Injection	34
3.5	Parameter des Massenspektrometers	36
4.1	Faktor der Zunahme von DMC und DEC bei längerer Zeit und Erhöhung der Temperatur	46
4.2	Cut-Off-Spannungen der teilgeladenen Zellen und deren erreichtes Anodenpotential	63
4.3	Ladeprotokoll, Verlustladung über die gesamte Alterung und mittlere Zellspannung U_{\emptyset} der untersuchten NMC-Graphit-Zellen	89
4.4	Untersuchte Elektrodenkombinationen mit jeweiliger Flächenbelegung und der daraus berechnete Balancierung. Zellen mit gleicher Anode sind in gleichen Farbtönen markiert.	97
4.5	Berechnete prozentuale Zusammensetzungen der untersuchten Tieftemperaturelektrolyte und gemessene Verlustladung bzw. Anstieg des Innenwiderstandes der entsprechenden Zellen. Die Werte für die Anteile der Komponenten sind in % angegeben. .	126

1 Einleitung und Motivation

Die „Automobilität“, wie sie uns heutzutage in Deutschland und Europa zur Verfügung steht, ist ein zentrales Element unserer Wirtschaft und unseres Wohlstands und daraus nicht mehr wegzudenken. Das gilt sowohl für den Personen- als auch den Güterverkehr. Eine gute Vorstellung davon geben die Statistiken über Transport und Energie aus den Studien der Europäischen Union [1]:

In Europa wurden dabei im Jahr 2012 insgesamt 6,4 Billionen Personenkilometer (Transport von 1 Person über 1 km) (pkm) und 2,4 Billionen Tonnenkilometer (Transport von 1 Tonne über 1 km) (tkm) Güter zurückgelegt. Dies ist eine Zunahme von 19,0% bzw. 22,8% seit 1995. Von den gefahrenen Personenkilometern werden dabei 72,2% in PKWs zurückgelegt. Diese Werte verdeutlichen den enormen Stellenwert von Transportmitteln in unserer Gesellschaft und machen den Tatbestand, dass fast ein Drittel (31,2%) der in Europa verbrauchten Energie dem Transport zuzuschreiben sind, nachvollziehbar.

Die hierfür benötigte Energie in Europa, insbesondere im Transport, wird immer noch größtenteils durch fossile Brennstoffe geliefert. Das dadurch mit einem hohen Energieverbrauch auch die starke, klimaschädliche CO_2 -Emission einhergeht, ist erwiesen. Interessant ist dabei, dass trotz steigendem Energiebedarf die zwei weiteren Gebiete mit hohem Energieverbrauch, Industrie und Haushalte, ihre Emissionen seit 1995 kontinuierlich verringerten. Dahingegen stieg der CO_2 -Ausstoß im Transport noch bis 2008 stetig an und nimmt seit dem, vorangetrieben durch härtere Auflagen für die Automobilindustrie, nur sehr langsam ab. Nichtsdestotrotz war der Transport 2012 nach wie vor der größte CO_2 -Lieferant und CO_2 ist wiederum der Hauptverursacher des Klimawandels. Hochrechnungen sagen eine Erderwärmung von 1–4°C bis zum Ende des Jahrhunderts voraus [2].

Dieser Umstand, und die Prognosen für die Abnahme der Ölbestände in den kommenden Jahrzehnten zwingen uns und insbesondere die Automobil-Industrie zu einem Umdenken. Elektrofahrzeuge sind dabei das Mittel zu Wahl um Emissionen zu senken und sich aus der Abhängigkeit von Erdöl und Erdgas zu befreien.

Dieser Tage hat bereits jeder Automobilhersteller ein elektrisches oder hybrid-elektrisches Modell auf dem Markt oder in Entwicklung. Nichtsdestotrotz liegt die Anzahl der Elektrofahrzeuge auf den Straßen Europas weit unter dem zu Beginn der Energiewende vorgestellten Wert. Das Ziel der Bundesregierung, bis 2020 eine Million Elektrofahrzeuge auf den Straßen Deutschlands zu bringen, scheint nicht mehr realistisch.

Die Frage ist nun, warum die Elektromobilität in den letzten Jahren nicht in dem Maße fortgeschritten ist, wie es wünschenswert gewesen wäre? Neben den politischen Gründen der Regierungen und der Automobilhersteller sind sicherlich die Kosten der derzeit kommerziell verfügbaren Batterien ein Grund dafür. Die bisherige Batterietechnologie der Nickel-Metallhydrid-Batterien wurde bereits vor einigen Jahren von den im Bereich der Gebrauchselektronik etablierten, leistungstärkeren Lithium-Ionen-Batterien (LIB) abgelöst. Dennoch ist die benötigte Anzahl an Zellen, und damit die Kosten, noch zu hoch um in einem voll-elektrischen Auto eine stabile, annehmbare Reichweite zu bieten und dennoch für die breite Masse der Bürger erschwinglich zu sein.

Um diesen Zustand zu verbessern, ist das Kernziel der Forschung die Erhöhung der Energiedichte (bezogen auf Gewicht, Volumen und Preis) von Lithium-Ionen-Zellen. Dafür gibt es verschiedenste Angriffspunkte, wobei jede dieser Verbesserungsmöglichkeiten durch die physikalischen/chemischen Materialeigenschaften bzw. durch zusätzliche unumgängliche Anforderungen an ihre Grenzen stößt.

Die wichtigsten Verbesserungsmöglichkeiten und ihre Grenzen sind:

- *spezifische theoretische Energiedichte der Anoden- und Kathodenmaterialien*: sind durch ihr chemisches Potential und ihre maximal Lithiierungs- und Delithiierungsgrade nach oben hin begrenzt
- *Reduktion von Gewicht und Volumen (bei nicht stationären Anwendungen)*: ist begrenzt durch die gravimetrische, kinetische und strukturelle

Natur der Aktivmaterialien, als auch durch die vorgegebene Belastbarkeit

- *Erhöhung der Spannung und der Lithierungs- bzw. Delithierungsgrade:* begrenzt durch zunehmende Elektrolyt- und Materialinstabilität und der daraus resultierenden Abnahme von Lebensdauer und Sicherheit
- *Erhöhung von Zyklenstabilität und kalendarische Kapazitätsretention:* begrenzt durch die Elektrolyt- und Materialstabilität
- *Erhöhung der Strombelastbarkeit:* begrenzt sowohl durch die kinetischen Eigenschaften von Aktivmaterial und Elektrolyt als auch durch Gewichts- und Volumenvorgaben

Die Untersuchung des Einflusses des Elektrolyten auf die letzteren drei Punkte war die Motivation und das Thema dieser Arbeit.

Die Kapazitätsabnahme über die Zeit zum Beispiel, kann natürlich vielerlei Ursachen haben. Neben einer Zerstörung des Aktivmaterials und dem Kontaktverlust der Partikel bzw. der Beschichtung ist jedoch eine unzureichende Stabilität des Elektrolyten eine sehr häufige Ursache für den Kapazitätsabfall: es kommt zum Austrocknen der Zelle, Druckaufbau bei gasförmigen Zersetzungsprodukten, Verringerung der Leitfähigkeit aufgrund von Leitsalz- oder Lösungsmittelverlust oder Deaktivierung von Aktivmaterial durch Filmbildung. Eine ausreichend hohe Stabilität des Elektrolyten in der Zelle ist damit essentiell.

Die Stabilität des Elektrolyten gegenüber den an den Elektroden herrschenden Potentialen wurde in den letzten Jahren in erster Linie durch elektrochemische Messungen (z.B. Cyclovoltammetrie) bestimmt. Zusätzlich wurden feste Zersetzungsprodukte, als Film auf den Elektroden, durch Analysemethoden wie X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR) oder Ramanspektroskopie untersucht. Weiterhin gibt es Untersuchungen der gasförmigen Reaktionsprodukte mittels Infrarotspektroskopie und Gaschromatographie. Der Weg einer direkten Analyse des gealterten Elektrolyten aus Vollzellen wurde bisher von nur wenigen Arbeitsgruppen eingeschlagen. Dementsprechend sind noch viele Fragen bezüglich der Elektrolytzersetzung offen: Ort, Ausmaß und Reaktionspartner der

Zersetzungsreaktionen, Folgereaktionen und Reaktionsmechanismen.

Ziel dieser Arbeit war es, mittels einer Kombination aus elektrochemischen Tests und gaschromatographischen Analysen des Elektrolyten ein genaueres Verständnis der Elektrolytzersetzung, deren Ursachen und deren Auswirkung auf elektrochemische Verhalten der Zelle zu erlangen.

Dazu sollte eine passende GC-MS-Methode entwickelt werden, welche eine aussagekräftige Analyse der stark korrosiven Standardelektrolyten ermöglicht. Die auf diese Art registrierte Elektrolytveränderung wurde in Korrelation mit den elektrochemischen Tests gesetzt. Dabei sollte der Einfluss der ausschlaggebendsten Faktoren auf die Elektrolytzersetzung untersucht werden: Spannungsfenster, Stromdichte, Aktivmaterialien, Temperatur und Einfluss von Additiven.

Die Ergebnisse der Arbeit wurde dabei in vier Bereiche untergliedert:

- In Kapitel 4.1 wird die Methode validiert und die Alterung des Elektrolyten ohne elektrochemisches Einwirken dargestellt
- In Kapitel 4.2 werden die Untersuchungen zu Elektrolytreaktionen während der Formation aufgezeigt und der Einfluss verschiedener Lösungsmittel diskutiert
- In Kapitel 4.3 liegt der Focus auf dem Einfluss der Elektrodenpotentiale auf die Elektrolytzersetzung während der kalendarischen Alterung
- In Kapitel 4.4 ist der Einfluss von Balancierung, Plating und Stromdichte dargestellt

2 Theorie und Stand der Technik

2.1 Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie

In vielen Bereichen hat die LIB aufgrund ihrer höheren Energiedichte und Lebensdauer (siehe Tabelle 2.1) Batterietypen wie die Nickel-Cadmium-Batterie oder die Nickel-Metallhydrid-Batterie bereits verdrängt.

Diese Vorteile resultieren aus der Art und Weise wie die chemische Energiespeicherung abläuft. Im Gegensatz zu anderen Batteriesystemen arbeiten Lithium-Ionen-Batterien durch Insertion/Deinsertion von Lithium-Ionen in/aus einem Wirtsgitter, und nicht durch Metallabscheidung bzw. -auflösung. Außerdem dient der Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien ausschließlich zur Ionenleitung und nicht, wie z.B. beim Blei-Akkumulator, als aktiver Teil der Metallionen- bzw. Energiespeicherung.

Die Lithium-Ionen-Batterie besteht aus einer negativen Elektrode und einer

Tabelle 2.1: Vergleich von Energiedichte, Kosten und Zyklenstabilität verschiedener Batteriesysteme [3]

	Energiedichte [mWh/g]	Kosten [Euro/Wh]	Zyklenstabilität
Blei-Akkumulator	30-40	0,15	500-1000
NiCd	40+	0,20	1000-2000
NiMH	71	0,60	1000-2000
Li-Ionen	105-170	0,3-0,4	7000+

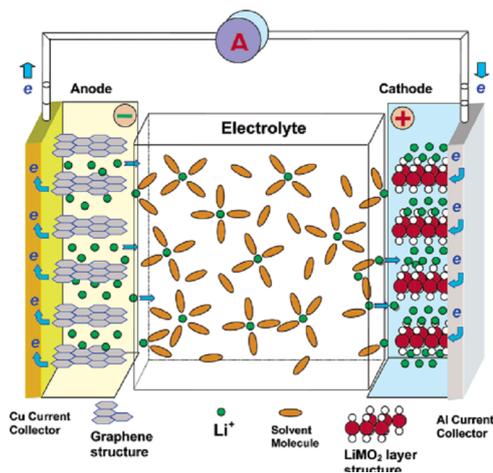


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie [4]

positiven Elektrode, dem Separator, welcher einen Kontakt der Elektroden verhindert und dem Elektrolyten. Der Aufbau ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Zur Vereinfachung und aus historischen Gründen wird die negative Elektrode meist als Anode und die positive Elektrode als Kathode bezeichnet.

Das Laden und Entladen der Zelle beruht auf Lithium-Insertion bzw. Deinsertion. Insertion bedeutet im Fall der Lithium-Ionen-Batterie die Einlagerung von Li⁺-Ionen in die Kristallstruktur der Elektrodenmaterialien. Im voll entladenen Zustand ist die Kathode vollständig insertiert und die Anode lithiumfrei. Beim Laden der Zelle geben die Lithiumatome jeweils ein Elektron ab, lösen sich als Li⁺-Ionen im Elektrolyten, diffundieren zur Anode und werden dort unter Aufnahme eines Elektrons wieder insertiert (siehe Abbildung 2.2). Beim Entladen der Zelle verlaufen die Reaktionen in umgekehrter Richtung. Aufgrund der unterschiedlichen Potentiale der Redox-Reaktionen der Anode und Kathode entsteht eine Spannungsdifferenz in der Zelle, welche beim Laden überwunden werden muss bzw. beim Entladen den Stromfluss gewährleistet.

Die chemischen Reaktionen an den Elektroden sind im Folgenden am Beispiel einer Graphit/Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC)-Zelle beschrieben:

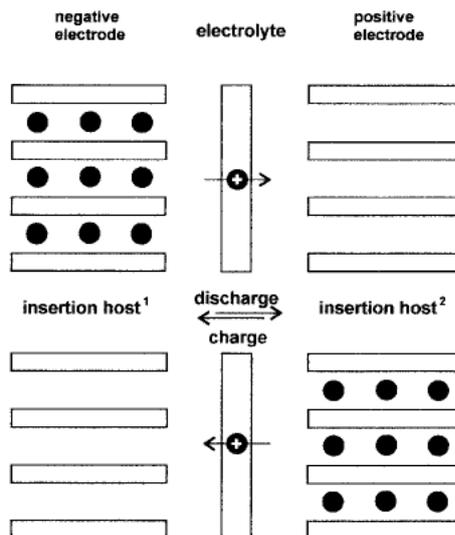
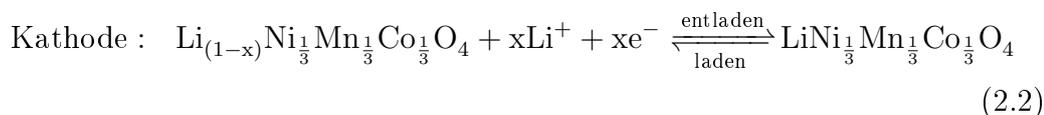
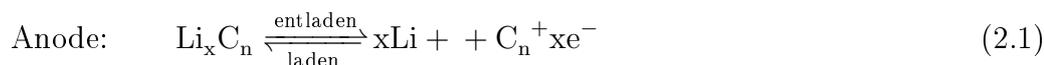


Abbildung 2.2: Schema der Interkalation bzw. Deinterkalation von Li⁺-Ionen in die/aus den Elektrodenmaterialien [5]



2.2 Die positive und die negative Elektrode

Energiedichte, Reversibilität und Sicherheit sind die Eigenschaften der Elektroden auf die am meisten Wert gelegt wird. Dies kann zum einen durch Variation der Aktivmaterialien, aber auch durch Anpassung des Herstellungsprozesses der Elektroden verbessert werden. Eine Übersicht über die theoretische spezifische Kapazität der bisher verwendeten Materialien ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Kathoden

Als Übergangsmetalle, und damit den Redoxpartnern des Lithiums, werden in den Kathodenmaterialien hauptsächlich folgende Elemente verwendet: Fe, Co, Ni, Mn und V. In manchen Fällen werden weitere Übergangsmetalle wie z.B. Al oder Mg eingebaut, welche zwar elektrochemisch inaktiv sind, aber zu

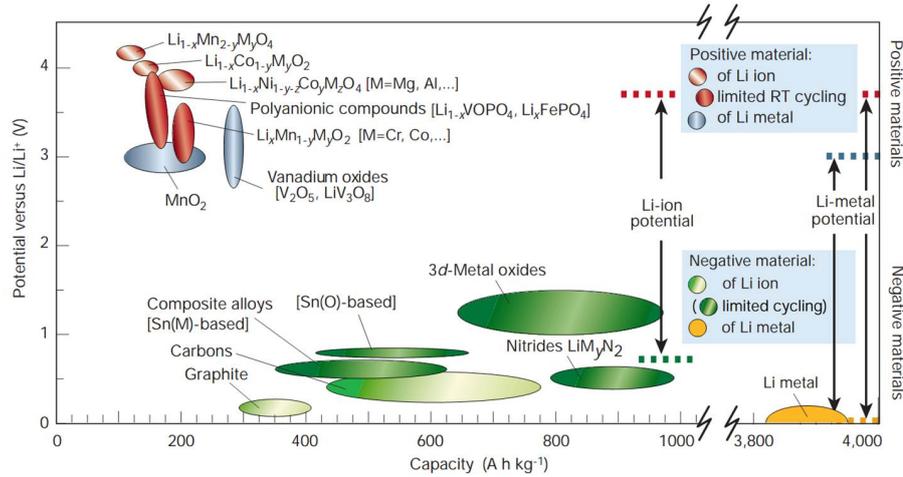


Abbildung 2.3: Übersicht über die theoretischen spezifischen Kapazitäten verschiedener Aktivmaterial [6]

einer Verbesserung der Stabilität der Kristallstruktur führen. Die Kathoden-Aktivmaterialien unterscheiden sich in den Dimensionen in denen die Li⁺-Ionen durch das Kristallgitter diffundieren können. Daraus resultiert auch die in Abbildung 2.4 dargestellte Einteilung der Kathoden-Materialien. Zu den 1D-Materialien zählen die Phospho-Olivine. Ihr bekanntester Vertreter ist Lithium-Eisenphosphat (LFP). Die Übergangsmetallschichtoxide bilden eine Kristallstruktur mit Diffusionswegen in 2 Dimensionen. Zu ihnen gehören zum Beispiel das bereits kommerziell verwendete Lithium-Cobaltoxid (LCO), das NMC oder das Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid (NCA). Unter den 3D-Materialien ist in erster Linie Lithium-Manganoxid (LMO) bekannt, welches in der Spinellstruktur kristallisiert und Lithium-Ionen in allen drei Raumrichtungen leiten kann.

Anoden

Die kommerziell am weitesten verbreitete Art der Anoden sind Kohlenstoff-Anoden. Sie weisen eine, verglichen mit den Kathodenmaterialien, hohe theoretische Kapazität auf und ein Lade/Entladepotential nur wenige hundert mV oberhalb von metallischem Lithium. Die Kohlenstoff-Anoden lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Graphit und amorphe Kohlenstoffe. Erstere insertieren das Lithium zwischen die Graphitschichten. Zweitere haben nur einen geringen graphitischen Anteil, dafür einen höheren Anteil an Stufen, Kanten und zu-

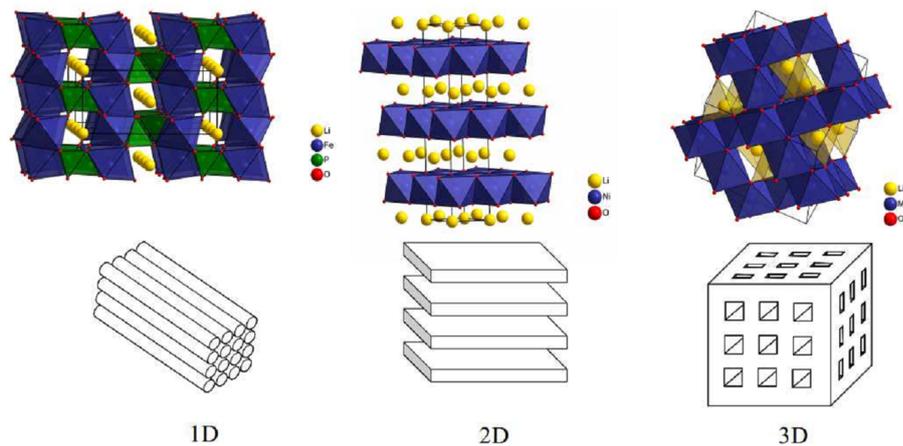


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Kristallstrukturen von Phospho-Olivinen (1-dimensionale Diffusionswege), Schichtoxiden (2D) und Spinellen (3d) [P. Axmann, ZSW]

gänglichen Graphen-Schichten. Sie binden neben der Insertion das Lithium auch per Adsorption. Daraus resultiert eine höhere Belastbarkeit, aber auch eine Erhöhung des Lade- bzw. Entladepotentials.

Zur weiteren Erhöhung der spezifischen Kapazität wird auch an Kohlenstoff-Metall-Kombinationen geforscht (z.B. Zinn-Kohlenstoff).

Die zukünftigen Generationen von Anoden werden sicherlich auch aus Materialien bestehen, welche durch Legierungsbildung mit Lithium bzw. durch Verbindungen mit wesentlich mehr Lithium pro Gegenatom noch deutlich höhere spezifische Kapazitäten erreichen. Als Beispiel hierfür sind Silizium oder Schwefel als Anodenmaterial zu nennen.

Obwohl sicherheitstechnisch bedenklich, wird auch Lithiummetall als Anode noch diskutiert.

2.3 Elektrolyte

Der Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien hat, ebenso wie in Elektrolysezellen, Kondensatoren und Brennstoffzellen, die Aufgabe Ladung in Form von Ionen zwischen der positiven und der negativen Elektrode zu transportieren. Dabei sind die folgenden drei Faktoren entscheidend für die Anwendbarkeit in

Lithium-Ionen-Batterien :

- Er muss als elektrischer Isolator dienen.
- Sein Diffusionskoeffizient für Li^+ -Ionen muss über den gesamten angewendeten Temperaturbereich ausreichend hoch sein. Dies kann je nach Anwendung und verwendeten Elektrodenmaterialien variieren.
- Er muss eine ausreichend hohe elektrochemische Stabilität über den gesamten Spannungsbereich, in dem die Zelle betrieben wird, aufweisen.

Des Weiteren darf der Dampfdruck der Komponenten des Elektrolyten nicht zu hoch sein, um eine übermäßigen Druckanstieg in der Zelle bei höheren Temperaturen zu vermeiden. Aus sicherheitstechnischer Sicht sind außerdem Flammpunkt und Brennbarkeit zu beachten. In Bezug auf die Kommerzialisierung von Lithium-Ionen-Batterien spielen natürlich auch die Kosten, Toxizität und Umweltverträglichkeit eine Rolle.

In Bezug auf Aufbau und Aggregatzustand lassen sich Elektrolyte in vier Gruppen einteilen: Festkörperelektrolyte, Polymerelektrolyte, Gelelektrolyte und Flüssigelektrolyte [4].

2.3.1 Festkörper-, Polymer- und Gelelektrolyte

Festkörperelektrolyte, meist keramischer Art, hätten den großen Vorteil einer zusätzlichen mechanischen Stabilität und einer außerordentlichen hohen thermischen Stabilität. Allerdings konnte bis dato noch kein Festkörperelektrolyt entwickelt werden, welcher im Niedrigtemperaturbereich ausreichend gut leitfähig für Li^+ -Ionen ist.

Die Leitfähigkeit ist auch bei Polymerelektrolyten oftmals unzureichend. Bei dieser Art von Elektrolyten wird ein Gerüst aus Polymeren aufgebaut, welches in der Lage ist Leitsalz zu lösen und damit Li^+ -Ionen zu leiten.

Gelelektrolyte hingegen haben ein wesentlich poröseres Polymerskelett, welches Leitsalz und Lösemittel aufnehmen kann. Das Polymergerüst gibt eine zusätzliche mechanische Stabilität, während durch mobile Anionen und Solvent-Moleküle eine hohe Leitfähigkeit gewährleistet wird. Ein weiterer Vorteil dieser Elektrolyte mit „festem Skelett“ ist, dass man bei genügend hoher mechanischer

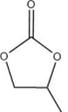
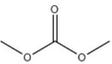
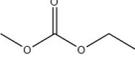
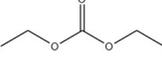
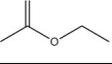
Stabilität auf einen Separator verzichten kann. Gelelektrolyte sind in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien bereits in Verwendung.

2.3.2 Flüssigelektrolyte

Der größte Fokus liegt derzeit jedoch auf den flüssigen aprotischen Elektrolyten. Da protische Lösemittel im Allgemeinen nicht gegen Lithium stabil sind, und die Zersetzungsspannung von Wasser im Speziellen weit unterhalb der erreichten Zellspannungen von Lithium-Ionen-Zellen liegt, können wässrige und alkoholische Elektrolyte nicht für die derzeit untersuchten Materialien verwendet werden. Aufgrund ihrer hohen elektrochemischen Stabilität und der guten Leitfähigkeiten werden zur Zeit in erster Linie Kombinationen aus fluorhaltigen Lithiumsalzen als Leitsalz und organischen Estern, Ethern oder Carbonaten verwendet. Eine Übersicht über die Lösemittel und deren chemischen Daten ist in Tabelle 2.2 gegeben.

Eine weitere Unterart der Flüssigelektrolyte sind die Ionischen Flüssigkeiten (IL). Hierbei werden als Lösemittel Salze verwendet, welche, aufgrund ihrer sterisch großen Anionen oder Kationen, bei Raumtemperatur flüssig sind. Ihr Vorteil ist die hohe chemische Stabilität und die geringe Brennbarkeit. Ihre Leitfähigkeit für Li^+ -Ionen liegt jedoch deutlich unter der Leitfähigkeit von Elektrolyten mit organischen Lösemitteln.

Tabelle 2.2: Physikalische Daten relevanter Lösungsmittel. T_m =Schmelzpunkt, T_b =Siedepunkt, η =Viskosität, ϵ =Dielektrizitätskonstante, μ =Dipolmoment, T_f =Flammpunkt, ρ =Dichte, P_v =Dampfdruck [4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 9, 18]

LM	Struktur	M	T_m [°C]	T_b [°C]	η [cP] (25°C)	ϵ (25°C)	μ [Debye]	T_f [°C]	ρ [gcm ⁻³] (25°C)	P_v [hPa]
EC		88	36,4	248	1,90 (40°C)	89,78	4,61	160	1,321	0,21
PC		102	-48,8	242	2,53	64,92	4,81	132	1,200	0,04
VC		86	22,0	16		126	4,51	73	1,354	6,82 (35°C)
GBL		86	-43,5	204	1,73	39,00	4,23	97	1,199	0,4
DMC		90	4,6	91	0,59 (20°C)	3,107	0,76	18	1,063	53
EMC		104	-53,0	110	0,65	2,958	0,89		1,006	10,7
DEC		118	-74,3	126	0,75	2,805	0,96	31	0,969	11
EA		88	-84	76	0,43	6,02	1,88	-3	0,900	97,3
MA		74	-98	57	0,37	6,86	1,71	-13	0,934	217

2.4 Nebenreaktionen von Elektrolyten

Obwohl die State-of-the-art-Elektrolyte eine relativ hohe chemische und thermische Stabilität aufweisen, laufen in jeder Lithium-Ionen-Batterie während der elektrochemischen und thermischen Belastung wie auch bei der stromlosen Lagerung eine Vielzahl von Reaktionen ab an denen der Elektrolyt beteiligt ist. Einen Überblick über die möglichen Elektrolytreaktionen gibt das Schema in Abbildung 2.5. Hierbei sind die erwünschte Reaktionen grün und destruktive Reaktionen rot unterlegt.

Im folgenden werden die Reaktionstypen genauer beschrieben und ein Überblick über die in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionswege gegeben.

2.4.1 Bildung der SEI

Die Anforderung an Elektrolyte über den gesamten Spannungsbereich sowohl oxidativ gegenüber der Kathode als auch reduktiv gegenüber der Anode inert zu sein, wird zum Teil nicht über die thermodynamische, sondern über die kinetische Stabilität erreicht [4]. Ein flüssiger Elektrolyt, der in Zellen hoher Energiedichte über das gesamte Spannungsfenster thermodynamisch stabil ist, konnte bis heute noch nicht entwickelt werden. Es muss mindestens eine der beiden Elektroden passiviert werden, um die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten über das gesamte Spannungsfenster zu gewährleisten. Diese Passivierungsschicht ist in erster Linie von metallischem Lithium und auf Kohlenstoff basierenden Elektroden bekannt. Sie wird im Allgemeinen Solid Electrolyte Interface (SEI) genannt.

Die SEI ist elektrisch isolierend und verhindert damit die kontinuierliche Zersetzung des Elektrolyten auf der Elektrode. Sie muss somit dick genug sein um das Tunneln von Elektronen zwischen Elektrolyt und Elektrode zu verhindern. Des Weiteren ist die SEI nur für nicht solvatisierte Li^+ -Ionen permeabel. Damit das Li^+ -Ion die Anode erreicht, muss es seine Solvathülle abstreifen. Dies hat zum einen den Vorteil dass keine weitere Solvens-Zersetzung direkt an der Oberfläche der Anode abläuft, zum anderen wird eine Co-Interkalation von Solvensmolekülen verhindert/erschwert (siehe auch 2.4.5).

Die Entstehung und der genaue Aufbau der SEI sind noch nicht vollständig

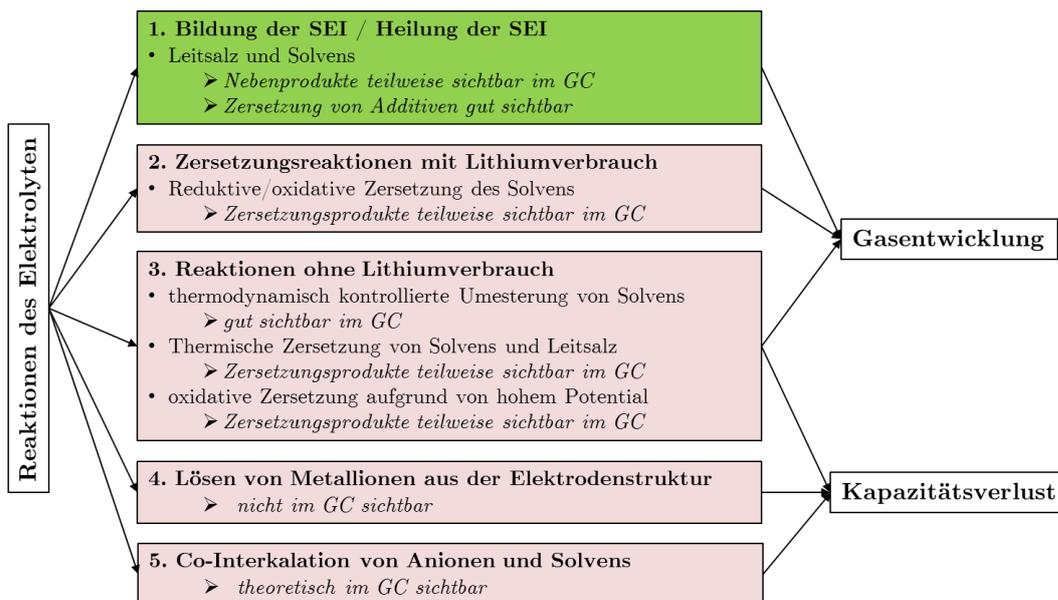
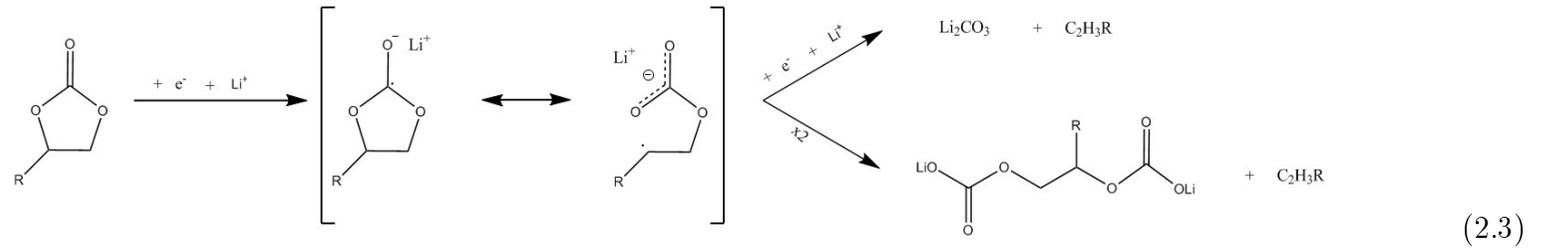
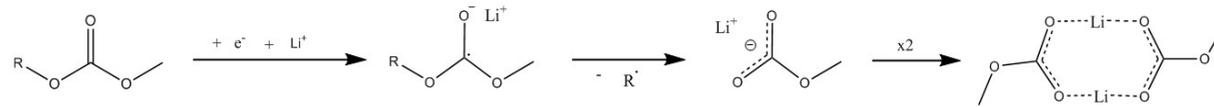


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der vermuteten Reaktionen in einer Lithium-Ionen-Batterie mit Beteiligung des Elektrolyten und die Möglichkeiten diese Reaktionen mit Hilfe gaschromatographischer Analyse nachzuvollziehen.

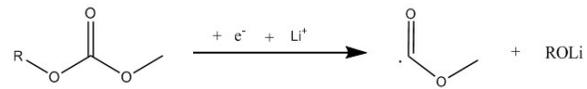
geklärt. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass in den meisten Fällen sowohl das Leitsalz als auch der Solvens beim ersten Abfallen des Anodenpotentials auf der Anode die SEI ausbilden. Hauptbestandteil der SEI sind Li_2CO_3 , LiF , organische Polymere, organische Carbonate und deren Lithiumsalze. Der Aufbau der SEI ist stark abhängig vom verwendeten Elektrolyt und der Morphologie bzw. Chemie der Elektrode [19, 20, 21]. Die in der Literatur gezeigten bzw. vermuteten Reaktionen der Elektrolytzersetzung zur SEI-Bildung sind im folgenden Schema (Abbildung 2.7) dargestellt [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33].



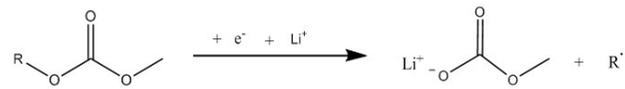
(2.3)



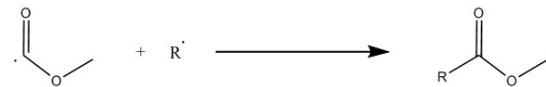
(2.4)



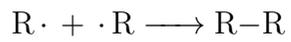
(2.5)



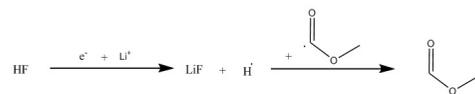
(2.6)



(2.7)



(2.8)



(2.9)

Abbildung 2.6: Reaktionen zur SEI-Bildung I [34, 22]

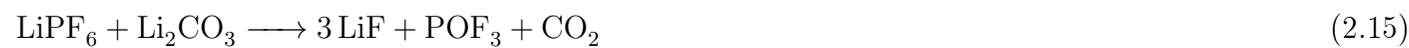
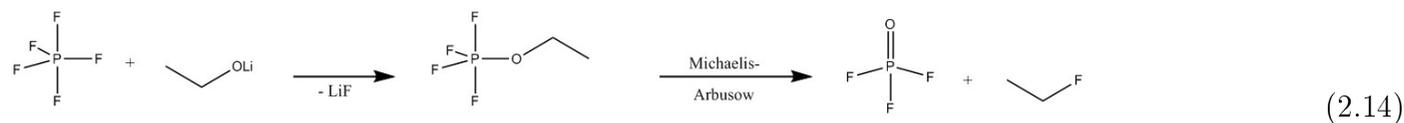
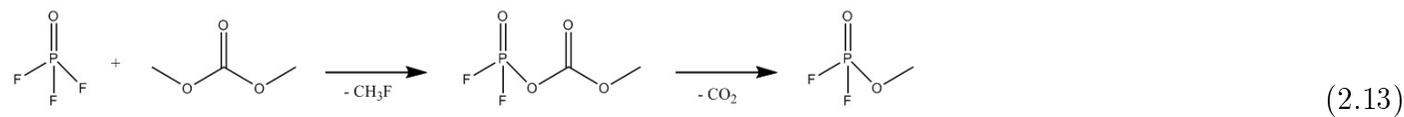
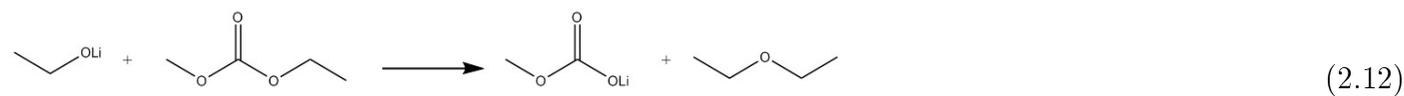
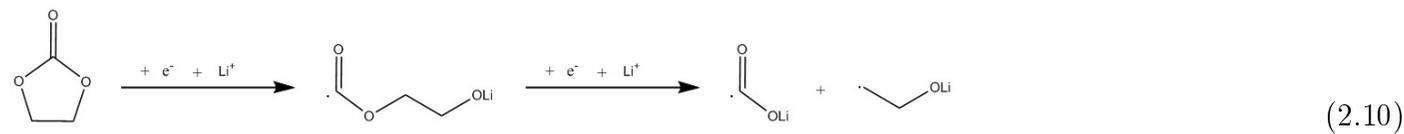


Abbildung 2.7: Reaktionen zur SEI-Bildung II [34, 22]

Bisherige Untersuchungen zeigen, dass erst eine großteils anorganischen SEI aufwächst, gefolgt von einer organischen Schicht [35].

Die in der Literatur vermuteten vorherrschenden initialen Reaktionen mit Carbonaten und Acetaten an der Anode lassen sich in zwei Grundreaktionen einteilen:

- **Elektrochemische Reduktion:**

Hierbei greift das Elektron am elektronegativen Ester-Sauerstoff an (siehe Abbildung 2.8). Reaktionsprodukt ist entweder das Lithiumsalz des Carbonats (Bindungsbruch durch blaue Pfeile markiert) oder das Lithium-Alkoholate (rote Pfeile) plus der entsprechende Rest als Radikal (siehe auch Reaktionsgleichungen 2.5 und 2.6). Während die Radikale in jedem Fall weiter reagieren, können die Lithiumsalze in die SEI eingebaut werden oder mit Elektrolytkomponenten Folgereaktionen eingehen.

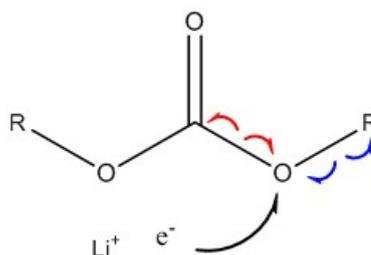


Abbildung 2.8: Elektrochemische Reduktion von organischen Carbonaten

- **Nukleophiler Angriff:**

Die eben beschriebenen Alkoholate können leicht am Carbonyl-Kohlenstoff oder am Kohlenstoff der Reste von weiteren Carbonaten angreifen (siehe Abbildung 2.9). Dies führt zu einem Austausch der Estergruppen oder zu Entstehung von Ethern (siehe Reaktionsgleichung 2.19 , 2.20 und 2.12). Diese Reaktion zum Austausch der Estergruppen ist essentiell für die Auswertungen der Analysen in der vorliegenden Arbeit (siehe Kapitel 4.1, 4.3 und 4.4).

Im Fall von einem nukleophilen Angriff an Ethylencarbonat (EC) kommt es zu einer Ringöffnung.

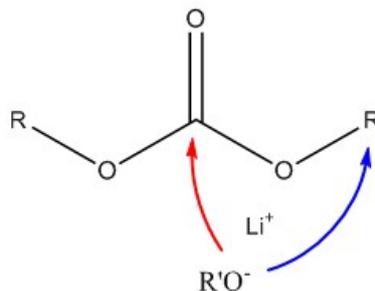


Abbildung 2.9: Nucleophiler Angriff

2.4.2 Parasitäre Reaktionen mit Lithiumverbrauch

Bei diesen Reaktionen handelt es sich in erster Linie um die gleichen Reaktionen wie in 2.4.1, nur dass die Reaktionen in diesem Fall nicht einmalig in den ersten Zyklen ablaufen, sondern kontinuierlich während der Belastung der Zelle. Dies kann auftreten, wenn die SEI zerstört wird oder zu hohe Potentiale erreicht werden bei denen die SEI nicht mehr ausreichend elektrisch isoliert. Hinzu kommen thermische Zersetzung des Leitsalzes und Reaktionen mit Wasser im Fall einer Undichtigkeit der Zelle:



Diese Reaktionen führen zu stabilen, oft schwer löslichen Verbindungen (z.B. LiF), welche dem System aktives Lithium entziehen und einen Kapazitätsverlust verursachen. Gasförmige Produkte wie HF und PF_5 können außerdem korrosiv auf die Batteriekomponenten wirken.

2.4.3 Parasitäre Reaktionen ohne Lithiumverbrauch

Dazu zählen Reaktionen des Elektrolyten, an denen kein Lithium aus Leitsalz oder Elektroden teilnimmt, also Reaktionen die thermodynamisch kontrolliert sind und nicht elektrochemisch ablaufen. Sie produzieren zwar Zersetzungsprodukte und zerstören den Elektrolyten, führen aber nicht direkt zu irreversiblen Lithiumverlust (Abbildung 2.10). Dies sind einerseits Reaktionen mit Wasser, welches in Spuren vorhanden sein kann und andererseits Folgereaktionen der Zersetzungsprodukte aus den Reaktionen des vorherigen Kapitels [36].

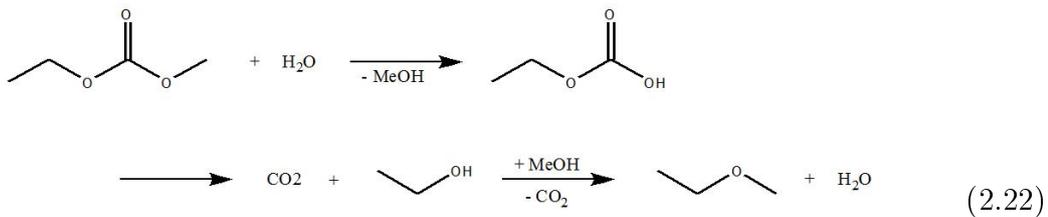
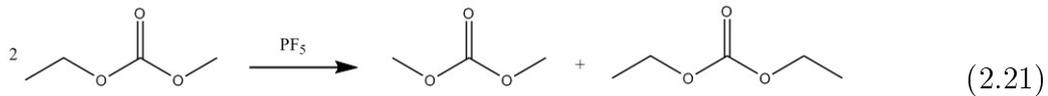
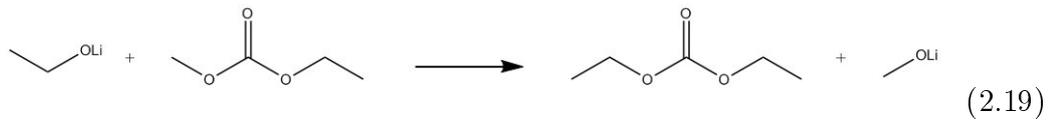
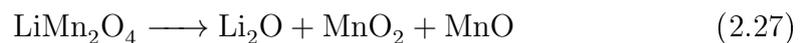


Abbildung 2.10: Reaktionen von EMC- und LiPF₆-haltigem Elektrolyt ohne Verbrauch von Lithium

2.4.4 Lösen von Metallionen aus der Elektrodenstruktur

Ein weiteres Phänomen der Zellalterung an dem der Elektrolyt beteiligt ist, ist die Auflösung von Übergangsmetall-Ionen aus der Elektrodenstruktur. Dies wird insbesondere für Mangan häufig beobachtet. Bereits 1981 konnte Hunter zeigen, dass das III-wertige Mangan in LiMn_2O_4 in wässriger Lösung zu Braunstein und Manganoxid disproportioniert [37] (siehe Reaktionsgleichung 2.27).



Mangan (II)-Ionen können daraufhin im Elektrolyt gelöst werden [38]. Ein Verlust von Mangan aus dem Aktivmaterial führt naturgemäß zu einem Kapazitätsverlust der Kathode. Des Weiteren können die gelösten Mangan-Ionen

zur Anode diffundieren werden, auf der sie sich reaktiv abscheiden. Dies führt zu einer Vergiftung der Anode und einer Hemmung der SEI-Bildung.

Die Disproportionierungsreaktion verläuft unter Säurekatalyse erheblich schneller. Durch Zersetzung von LiPF_6 können, insbesondere bei Anwesenheit von Wasser, große Mengen an saurem HF entstehen. Bei Verwendung von LiPF_6 -haltigen Elektrolyten in Kombination mit Mn-haltigen Elektroden können somit bereits sehr geringe Mengen an H_2O -Verunreinigungen zu starkem Kapazitätsabfall der Zelle führen.

2.4.5 Co-Interkalation von Anionen und Solvens

Ein weiterer Effekt, welcher zur Zerstörung von Insertionsmaterialien führen kann, ist die Co-Interkalation. Von Co-Interkalation spricht man, wenn fremde Ionen oder Moleküle in die Wirts-Materialien eingelagert werden.

Dies können beispielsweise die Gegenionen des Lithium sein, also PF_6^- im Falle des LiPF_6 . Prinzipiell wäre eine Interkalation der Anionen wünschenswert, da man damit theoretisch die Energiedichte erhöhen könnte. Allerdings konnte bis jetzt noch kein Aktivmaterial gefunden werden, welches sowohl Li^+ - also auch PF_6^- -Ionen reversibel insertieren kann. Bei den aktuell untersuchten Materialien führt eine Co-Interkalation von PF_6^- zu starken Strukturänderungen und damit zur Zerstörung des Materials.

Außerdem besteht die Möglichkeit, dass neutrale Solvent-Moleküle cointerkaliert werden. Wird die Solvathülle durch die SEI nicht vollständig abgestreift, kann das Li^+ -Ion Solventmoleküle mit in die Schichten/Kanäle der Host-Materialien transportieren. Bleiben die Solventmoleküle im Material, versperren sie den Weg für weitere Interkalation/Deinterkalation von Lithium. Dies ist zum Beispiel bei Propylencarbonat (PC) und Graphit-Elektroden bekannt. Verwendet man LiPF_6 -haltigen Elektrolyten mit PC als Lösemittel, so wird die Struktur der Graphit-Anode bereits nach wenigen Zyklen vollständig zerstört. Bei Verwendung von geeigneten Additiven, welche eine entsprechende SEI aufbauen, kann die Co-Interkalation von PC fast vollständig unterdrückt werden [39].

2.5 Additive

Eine Möglichkeit die Elektrolytzersetzung zu reduzieren, ist die Verwendung von Additiven. Diese können in ihrer Funktion in zwei Arten eingeteilt werden: SEI-Additive zur Verminderung reduktiver Elektrolytzersetzung und Redox-Shuttle-Additive zu Reduzierung oxidativer Elektrolytzersetzung.

SEI-Additive

Diese Additive sind in der Lage die Eigenschaften der SEI bezogen auf Diffusionswiderstand, chemische und thermische Stabilität, Löslichkeit im Elektrolyten, mechanische Stabilität und Lithium-Konsum zu verbessern. Damit diese Additive ein wirkungsvolle SEI aufbauen können, müssen sie folgende Eigenschaften aufweisen [40]:

- Chemische Stabilität im Elektrolyten
- Höheres Reduktionspotential als die Lösungsmittel und das Leitsalz. Somit reagieren sie auf der Anode früher als der eigentliche Elektrolyt
- Ausreichend hohe oxidative Stabilität um eine unerwünschte Filmbildung auf der Kathode zu verhindern
- Möglichkeit zur Polymer-Bildung (Additive mit C=C-Bindungen) hat oftmals einen positiven Effekt
- Funktionelle Gruppen, die den Lösungsmitteln ähnlich sind um eine gute Löslichkeit im Elektrolyten zu gewährleisten

Das meist verwendete SEI-Additiv für Graphit-Anoden stellt Vinylencarbonat (VC) dar. Es ist in der Lage durch Polymerisation einen stabilen Film auf Graphit zu bilden. Eine oxidative Polymerisation auf der Kathode ist jedoch ebenfalls vorstellbar (Abbildung 2.11). Dabei muss der Start der Polymerisation nicht zwingend von einer Reduktion des VC ausgehen, sondern kann auch durch andere Radikale initiiert werden.

Redox-Shuttle-Additive

Diese Additive sollen vor oxidativer Elektrolytzersetzung schützen. Ihr Oxidationspotential ist geringer als das des Elektrolyten. Sie reagieren dadurch

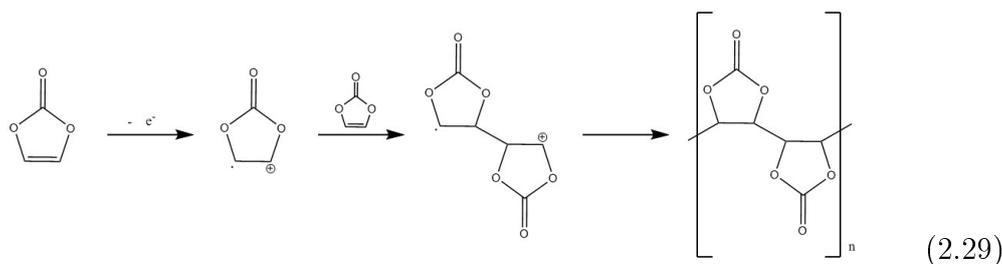
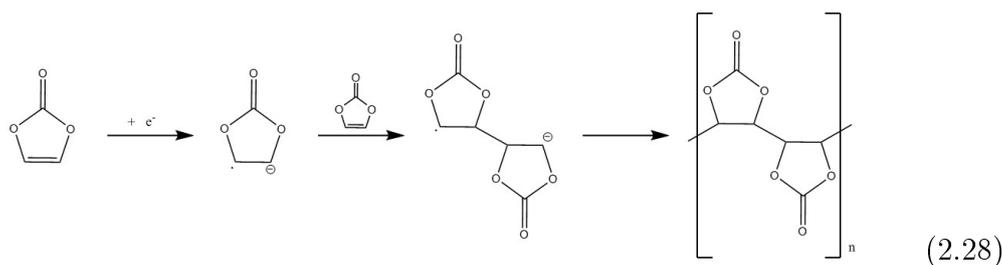


Abbildung 2.11: Mechanismus der VC-Polymerisation: 2.28 reduktiv und 2.29 oxidativ

beim Erreichen von hohen Zellspannungen oxidativ auf der Kathodenseite bevor Elektrolytzerersetzung einsetzt. Die Oxidation sollte dabei reversibel sein. Das bedeutet, dass das Oxidationsprodukt bei der nächsten Entladung der Zelle auf der Anode wieder zur Ausgangsspezies reduziert wird. Da meist keine vollständige Reversibilität gegeben ist, werden Redox-Shuttle-Additive im Laufe des Zellbetriebs verbraucht. Deshalb werden diese Additive meist nur als Überladungsschutz verwendet. Das bedeutet das Oxidationspotential wird so gewählt, dass bei normalem Betrieb keine Reaktion des Additivs stattfindet, und die Oxidation nur bei ungewolltem Überladen und daraus resultierendem hohen Kathodenpotential eintritt.

2.6 Gaschromatographie und Headspace-Injection

Die Methodik der Gaschromatographie findet seit Jahren in vielen Gebieten der Chemie Anwendung. Auf eine ausführliche Beschreibung der Theorie der Gaschromatographie wird deshalb in dieser Arbeit verzichtet. Die Theorie kann der einschlägigen Literatur entnommen werden [41, 42, 43].

Ein genaueres Augenmerk sollte jedoch auf die Injektion gelegt werden, da während dieser Arbeit eine weniger übliche Injektionsmethode verwendet wurde.

Standardmäßig erfolgt die Injektion des Analyten in den Gaschromatographen manuell oder automatisch mittels einer Spritze durch ein Septum in den Injektor. Dabei kann der Analyt sowohl als Gas (bis zu wenigen Millilitern) oder in flüssiger Form injiziert werden. Der Injektor befindet sich dabei meist auf einem hohen Temperaturniveau um ein Kondensieren des Gases zu verhindern bzw. die Verdampfung der Flüssigkeit zu gewährleisten. Im Injektor befindet sich außerdem ein filterndes Medium (Glaswolle), um die nicht flüchtigen Substanzen in der Probe aufzufangen und deren Kontakt mit der Säule zu verhindern. Weiterhin besteht die Möglichkeit im Injektor eine Temperaturrampe vorzugeben (CAP-Injektor), um Komponenten mit stark unterschiedlichen Siedepunkte bereits bei der Injektion zu trennen. Außerdem ist es bei Verwendung eines Split-Splitless-Injektors möglich, die Probe zu teilen und den Analyten damit in einer geringeren Konzentration auf die Säule zu bringen.

Die Nachteile der direkten Injektion sind:

- Verschmutzung des Injektors und der Säule, durch nichtflüchtige Substanzen kann nicht ausgeschlossen werden
- thermisch instabile Substanzen (z.B. LiPF_6) können sich im Injektor zersetzen, insbesondere durch die erhöhte Oberfläche der Glaswolle

Ebenfalls möglich ist es, den gasförmigen Analyten in einer Probenschleife aufzufangen bzw. auf einem Adsorbens (Trap) aufzukonzentrieren. Diese Methoden werden für Online-Messungen verwendet und falls große Mengen an Gas zu Verfügung stehen. Dies ist bei kleinen Batteriezellen jedoch nicht der Fall.

Eine weitere Möglichkeit ist die sogenannten Headspace-Injektion (HS) oder Dampfraum-Analyse. Hierbei wird der Analyt (flüssig oder fest) in einem gesonderten, abgeschlossenen Gefäß (HS-Vial) erhitzt. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht der Analyten zwischen Gasphase und Flüssig- bzw. Festphase in Abhängigkeit seines Dampfdrucks und Siedepunkts ein. Für verdünnte Analyten und ideale Gase kann dieses Gleichgewicht mit dem Gesetz von Raoult

berechnet werden.

Dies kann sowohl Nachteil als auch Vorteil dieser Methode sein: Nachteilig ist, dass es eine Quantifizierung erschwert bzw. unmöglich macht, da die Gasphase nicht direkt die Zusammensetzung des flüssigen oder festen Elektrolyten wiedergibt und Salze in der Lösung die Zusammensetzung im Dampfraum auf nicht berechenbare Weise verändern können. Außerdem werden schwer flüchtige Analyten nur zu kleinen Teilen in den Gaschromatographen transferiert. Dies zeigt sich jedoch als Vorteil wenn die zu analysierenden Substanzen zu den leichter flüchtigen Komponenten in der Probe zählen. Sie befinden sich dann in der Gasphase zu höheren Anteilen als in der Flüssigkeit. Der für die Analyse von Batterieelektrolyten wichtigste Vorteil ist jedoch dass mit dieser Methode verhindert wird, dass LiPF_6 in den Injektor gelangt. Bei den hohen Temperaturen des Injektors würde es sich vollständig zu LiF und PF_5 zersetzen, wobei letzteres gasförmig vorliegt und hoch korrosiv auf Silicium- bzw. Kohlenstoff-basierte Säulen wirkt.

Der Headspace-Injektor kann an den Split-Splitless-Injektor gekoppelt werden, oder direkt „on column“ mit der Säule verbunden werden. Im zweiten Fall verliert man die Möglichkeit die Probe zu splitten.

Gaschromatographie wurde bereits von einigen Arbeitsgruppen zu Analyse von Batterie-Elektrolyten verwendet [28, 44, 45, 46, 36, 47, 48, 49]. Dabei wurden meist direkt die entstehenden Gase analysiert oder der Elektrolyt in stark verdünnter Form klassisch injiziert. Eine Form von Headspace-Analyse wurde erstmals von Gachot et al. 2010 an Batterieelektrolyten angewandt [26]. Auch Terborg et al. verwendete 2014 Headspace-Analyse zur Untersuchung der üblichen, in Lithium-Ionen-Batterien verwendeten, Carbonate.

3 Methoden und Experimentelles

3.1 Pouchzellen

Für die Forschung werden verschiedene Typen von Zellen verwendet. Die drei am meisten eingesetzten Typen sind T-Zellen (Abbildung 3.1a), Knopfzellen (Abbildung 3.1b) und Pouchzellen. T-Zellen sind 3-Elektroden-Zellen und können sowohl als Voll- als auch als Halbzellen verbaut werden. Mit einer Elektrodenfläche von $1,131 \text{ cm}^2$ benötigen sie wenig Elektrodenmaterial. Allerdings beinhalten sie auch nur wenige μl Elektrolyt, welcher zusätzlich schwer aus dem Separator extrahierbar ist. Damit scheiden sie als Forschungszellen für Gaschromatographie (GC)-Messungen an gealtertem Elektrolyten aus. Gleiches gilt für Knopfzellen. Deshalb wurden für die Alterung der zu untersuchenden Elektrolyte in erster Linie Forschungs-Pouchzellen verwendet.

Forschungs-Pouchzellen

Die Elektroden für die Pouchzellen wurden aus einem breiten Elektrodenband gestanzt bzw. mit Hilfe eines Ytterbium Pulsed Fiber Laser ausgeschnitten. Die Parameter des Lasers müssen für jede Beschichtung angepasst werden, abhängig von Aktivmaterial, Beschichtungsdicke und Ableiterfolie. Leistung und Geschwindigkeit des Lasers müssen so eingestellt werden, dass ein vollständiger Schnitt erfolgt, der Abbrand an der Kante jedoch möglichst gering bleibt um Verlust an Aktivmaterial und Kondensation von verdampftem Material möglichst gering zu halten. Um zweiteres zusätzlich zu minimieren herrschte eine ständige Absaugung nach oben und unten während dem Lasern. Die festen Laserparameter sind Tabelle 3.1 zu entnehmen. Angepasst wurden Frequenz, Leistung und Vorschubgeschwindigkeit des Laserstrahls.

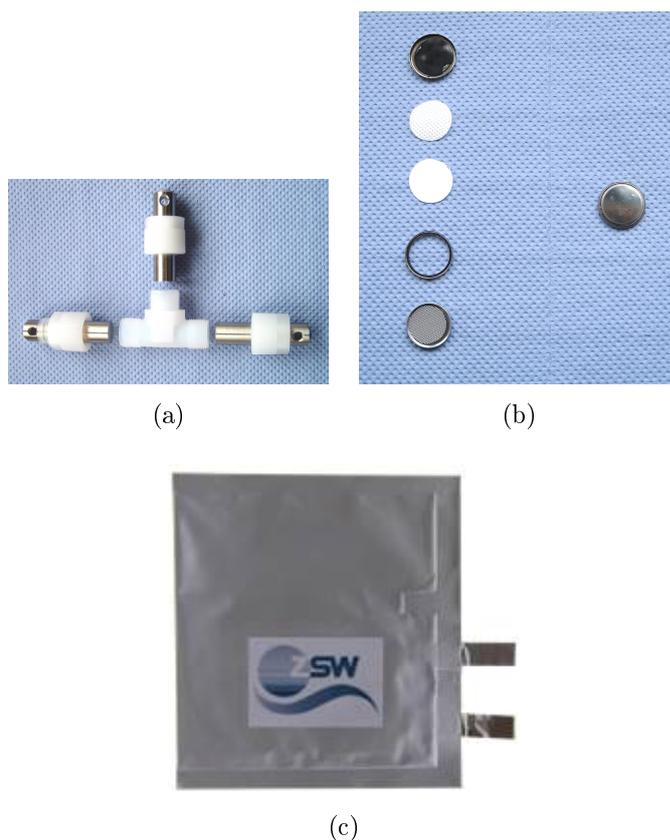


Abbildung 3.1: a,b: T-Zelle, c: Pouchzelle

Die Pouchzellen wurden als Bi-Zellen von Hand gewickelt. Die Standard-Zelle besteht aus einer beidseitig beschichteten Anode in der Mitte und zwei beidseitig beschichteten Kathoden außen (K-A-K). In selteneren Fällen wurden die Zellen A-K-A gebaut bzw. außen nur einseitig beschichtete Elektroden verwendet. Die Anode sollte in jedem Fall in Breite und Länge größer als die Kathode sein um zu verhindern, dass das blanke Kupfer der Stanzkante direkt an der Kathode liegt. Die Dimensionen der Elektroden sind: Anode 65x40 mm und Kathode 63x38 mm.

Nach dem Wickeln des Stapels wurden die Ableiterfahnen mittels Ultraschallschweißens kontaktiert, der Stapel in Pouchbag-Folie plaziert und an den Rändern (mit Ausnahme einer Kante) versiegelt. Diese unaktivierten Zellen wurden 16h bei 80°C getrocknet, in einer mit Argon gefüllten Glovebox mit 1,5 ml Elektrolyt befüllt und die letzte offene Kante versiegelt. Die untersuchten

Tabelle 3.1: Feste Parameter des Ytterbium Pulsed Fiber Laser

Nennleistung	100W pulsed
Wellenlänge	1070 nm
max. Pulsenergie	2 mJ
max. Frequenz	50 kHz
Pulsdauer	500 ns

Tabelle 3.2: Bezeichnung der untersuchten Elektrolyte, ihrer Zusammensetzung (im Massenverhältnis) und Anteile an Additiven (%-vol.)

LP10-VC02	1M LiPF ₆ in EC:ECM (3:7)
LP10-VC01	1M LiPF ₆ in EC:ECM (3:7) + 1% VC
LP10-VC02	1M LiPF ₆ in EC:ECM (3:7) + 2% VC
LP10-VA02	1M LiPF ₆ in EC:ECM (3:7) + 2% VA
LP10-AMC2	1M LiPF ₆ in EC:ECM (3:7) + 2% AMC
LP3	1M LiPF ₆ in EC:ECM (1:1)
LP30	1M LiPF ₆ in EC:DCM (1:1)
LP30-VC02	1M LiPF ₆ in EC:DCM (1:1) + 2% VC
LP9	1M LiPF ₆ in EC:DCM:EA (1:1:1)
LP9-VC02	1M LiPF ₆ in EC:DCM:EA (1:1:1) + 2% VC

Elektrolyte und ihre Zusammensetzungen sind in Tabelle 3.2 gelistet.

Die Prozessschritte des Pouchzellen-Baus und das Schema des Zellwickels sind in Abbildung 3.2 und 3.3 dargestellt. Die Prozessschritte bis zum Schneiden/Stanzen wurden nicht selbst durchgeführt, da in den meisten Fällen kommerziell erhältliche und fertig beschichtete Elektroden verwendet wurden. Die Entgasung wurde nicht durchgeführt, da Gasentwicklung bei den nur 3-lagigen Forschungspouchzellen vernachlässigt werden kann.

Referenzelektrode

Für die Zellen mit Referenzelektrode wurde eine Nickel/Kupfer- Ableiterfahne mit metallischem Lithium versehen und zwischen Separator und Anode in den Elektrodenstapel eingebracht (siehe Schema Abbildung 3.4). Die Referenzelek-



Abbildung 3.2: Prozessablauf des Bau von Pouchzellen [50]

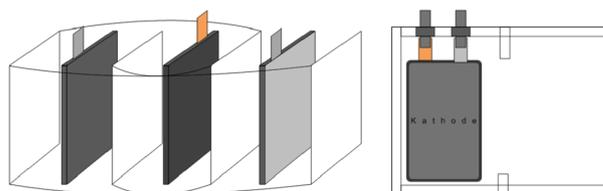


Abbildung 3.3: Wickelschma [50]

trode muss zusätzlich mit einer Tasche aus Separator umwickelt sein, um einen direkten Kontakt zur Anode zu vermeiden. Der Ableiter wurde mit Kaptonband abgeklebt, um einen Kontakt der beiden Ableiterfahnen zu verhindern.

Größere Pouchzellen

Des Weiteren wurden Pouchzellen mit mehr als drei Lagen und einer Gesamtkapazität von bis zu 2Ah untersucht. Das Wickeln dieser Zellen wurde mit einer automatischen Stapel-Wickel-Einheit durchgeführt. Um eine starke Deformation des Pouchbags und den daraus resultierenden starken Druck auf die Stapelkanten zu verhindern, wurde der Pouchbag „tiefgezogen“. Das bedeutet es wurde eine passende Vertiefung in den Pouchbag gepresst in die der Elektrodenstapel gelegt werden konnte. Die Pouchzellen wurden mit Gassack formiert, anschließend im leichten Vakuum entgast und der Gassack durch siegeln und abtrennen entfernt.

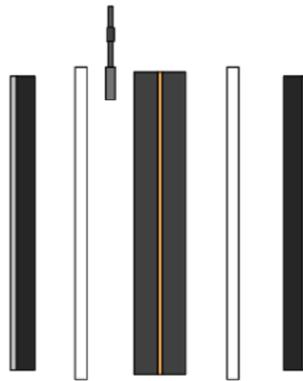


Abbildung 3.4: Zelle mit Referenzelektrode [50]

Verwendete Elektrodenbeschichtungen

Entscheidend für die elektrochemische Performance und Alterungsrate der Zellen sind neben den verwendeten Aktivmaterialien auch die Balancierung der Zelle. Diese ist von der Flächenbelegung bzw. Flächenkapazität von Kathode und Anode abhängig. Die genaue spezifische Flächenkapazität der einzelnen verwendeten Elektroden ist in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Elektrodenoberfläche

Des Weiteren war für die folgenden Untersuchungen auch die Oberfläche der Graphit-Anoden von Interesse. Die Oberfläche wurde mit Hilfe der BET-Methode durch Aufnahme einer Adsorptionsisothermen bestimmt. Als Adsorptionsgas wurde Stickstoff verwendet. Als Messgerät wurde eine Sorptomatic 1990 Thermo Electron S.p.A. verwendet. In Tabelle 3.3 ist die aus den BET-Messungen berechneten Oberfläche einer doppelseitig beschichteten Anode angegeben.

Tabelle 3.3: Theoretische Flächenkapazität und BET-Oberfläche (soweit gemessen) der Elektroden

Elektrode	Abkürzung	Flächenkapazität [mAh/cm²]	BET-Oberfläche [m²/Zelle]
Graphit-Saehan	G-S	5,38	0,59
Graphit-S01	G-S01	3,27	0,63
Graphit-S02	G-S02	5,00	0,94
Graphit-S03	G-S03	5,93	0,75
LTO-V	LTO	2,50	
LTO-130117	LTO-Z1	4,41	2,34
NMC-Saehan	NMC-S	4,98	1,02
NMC-S01	NMC-S01	4,94	
NMC-S02	NMC-S02	4,12	
NMC-121127	NMC-Z1	0,70	
NMC-120627	NMC-Z2	4,74	
LFP-S01	LFP	2,42	
LMNO	LMNS	1,68	

3.2 Elektrochemie

Die elektrochemische Alterung der Zellen wurde an einem Galvanostat der Firma BaSyTec durchgeführt. Zwischen Aktivieren der Zelle und Starten der Messung wurde mindestens zwei Stunden gewartet, um eine vollständige Verteilung des Elektrolyten zu gewährleisten. Die Nominalkapazitäten der Zellen wurde aufgrund der anodischen Überbalancierung immer auf die Kathodenkapazität berechnet.

Zur besseren Ausbildung der SEI wurde jeder Alterungstest mit einer Formierung über 2 Zyklen mit einer C-Rate von 0,2C begonnen. Um die Zellen mit verschiedenen Alterungsplänen vergleichbar zu halten, wurden möglichst viele Parameter konstant gehalten: Zeit=500h, Abschaltstrom beim Nachladen = 0,05C, verwendete C-Raten: 0,05C; 0,2C; 0,5C; 1C; 2C, Temperatur: Raumtemperatur (25-27°C). Vor dem Öffnen wurden die Zellen entladen, um einen hohen Stromfluss, und damit einhergehender Elektrolytzersetzung, bei einem internen Kurzschluss während des Öffnens zu verhindern.

Vor und nach der elektrochemischen Alterung wurde der Innenwiderstand mittels eines Multimeters gemessen.

3.3 Präparation

Zur Entnahme des Elektrolyten wurden die Pouchzellen in eine Argon-befüllte Glovebox transferiert. Die Zellen wurden mittels zweier Aluminiumplatten gepresst, um möglichst viel Elektrolyt aus dem Separator zu extrahieren. In den überstehenden Gassack wurde ein Loch geschnitten und der Elektrolyt in einem extra Glas aufgefangen. Von dort wurden definierte Volumina (Standard: 50 µl) in die 22 ml Headspace-Vials gegeben. Es wurde eine 100 µl Kolbenhubpipette verwendet. (Fehler: R=2,8%, VK=0,8%) Die Vials wurden in der Glovebox mit teflonbeschichteten Septen verschlossen. Dabei ist darauf zu achten dass der Glovebox-Überdruck beim Verschließen nicht stark variiert ($1 \pm 0,1$ mbar Überdruck).

Bei den Messungen der Gasung wurde eine Septum mit doppelseitigem Klebeband auf den Gassack geklebt und der Gassack mit einer 1 ml Glasspritze über das Septum angestochen.

Für die weitere Analytik wurde die Pouchzelle in der Glovebox vollständig geöffnet, der Stack aufgewickelt und die Elektroden in DMC geschwenkt um den Elektrolyten, insbesondere das Leitsalz, abzuwaschen.

Für die DSC-Messungen wurden den Elektroden zwei Stanzlinge entnommen und in einem Aluminium DSC-Tiegel versiegelt. Der Tiegel wurde kurz vor dem Einbringen in den DSC-Ofen angestochen um simultane TG- und MS-Messungen zu ermöglichen.

3.4 Headspace-Injektion

Zur Headspace-Injektion wurde ein Autosampler des Typ HS40 der Firma PerkinElmer verwendet. Der Autosampler wurde über einer deaktivierten Silica-Transferkapillare direkt mit dem Injektor des Gaschromatographen verbunden. Die Headspace Injektionsmethode wurde gewählt, um den Kontakt des LiPF_6 -Leitsalzes und seinen salzartigen Zersetzungsprodukten mit der Säule zu verhindern bzw. eine starke Zersetzung des LiPF_6 zu unterdrücken (siehe Kapitel 2). Für die Headspace-Injektion von LiPF_6 -haltigem Elektrolyt mit dem Standard-Lösungsmittel wurde eine optimale Methode entwickelt. Die Parameter, die angepasst werden mussten, sind in Tabelle 3.4 aufgeführt und ihre Auswirkungen sind im folgenden erklärt:

Thermostatisiertemperatur

Die Thermostatisiertemperatur sollte so hoch wie möglich gewählt werden, um auch schwerflüchtige Komponenten in möglichst großem Anteil in die Gasphase zu überführen. Die Temperatur muss jedoch niedrig genug sein um folgende Effekte zu verhindern:

- Zu großer Anteil an leichtflüchtigen Lösungsmitteln in der Gasphase und damit ein starkes Überladen der Säule
- Überdruck im Vial bei größeren Mengen Elektrolyt ($P_{max} = 8\text{bar}$)
- Zersetzung des Analyten. Insbesondere die Leitsalzzersetzung zu gasförmigem PF_5 , OPF_3 und HF soll vermieden werden. Reines LiPF_6 zersetzt sich thermisch erst bei über 180°C [51, 52]. Wie eigene DSC-Messungen zeigten, kann die Zersetzung von LiPF_6 in Verbindung mit Lösungsmittel

bzw. Elektroden bereits bei 120°C beginnen. Deshalb wurde als Thermostatisiertemperatur 80°C gewählt.

Um ein Kondensieren des Analyten im Transferbereich zum Gaschromatographen zu verhindern, wurde die Injektionsnadel auf 90°C und die Transferkappillare auf 120°C gehalten.

Thermostatisierdauer

Die Zeit mit der sich die Probe zum Thermostatisieren im Ofen befindet, sollte möglichst kurz sein, um dadurch die Messdauer kurz zu halten und die Zersetzung des Analyten zu minimieren. Sie muss jedoch ausreichend lange sein, um das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Flüssigkeit zu erreichen. Nur so können vergleichbare Messungen gewährleistet werden. In einer Versuchsreihe wurde die Zeit so lange erhöht bis die Peakflächen in den Chromatogrammen konstant blieben. Die verwendete Standard-Thermostatisierzeit wurde auf 20 Minuten gesetzt.

Injektionszeit und -druck

Die Menge an injiziertem Gasvolumen wird durch die Injektionszeit und den im Vial herrschenden Druck bestimmt. Die Menge an injiziertem Analyten sollte groß genug sein, um auch geringe Mengen von schwerflüchtigen Zersetzungsprodukten zu detektieren. Eine längere Injektionszeit führt jedoch zu einer Peakverbreiterung. Erhöht man den Druck im Vial durch Zuspritzen von Trägergas, kann mehr Analyt in kurzer Zeit injiziert werden. Diese Option wird unter dem Namen high-pressure-injection geführt. Der Injektionsdruck wurde auf 175 kPa (Säulendruck: 125 kPa) gesetzt, die Injektionszeit auf 12 s.

Parameter zur Analyse der Haupt-Lösungsmittel

Die eben beschriebenen Parameter wurden mit dem Ziel ermittelt, Komponenten, die in kleinen Konzentrationen vorliegen (<5%), mit möglichst hoher Empfindlichkeit erfassen zu können. Die leichtflüchtigen Hauptlösungsmittel (EA, DMC, EMC) werden in diesem Fall in so großer Menge injiziert, dass sie die Säule überladen und die eingestellte Detektionsgrenze des FID-Detektors überschreiten. Diese Peaks sind im Chromatogramm stark verrauscht oder abgeschnitten und können nicht mehr zur Quantifizierung oder zu adäquaten

Tabelle 3.4: Parameter der Headspace-Injection

	Standard-Methode	Hauptkomp.-Methode
Thermost.-Temperatur	80°C	60°C
Thermostat.-Dauer	20 min	20 min
Injektionsdruck	175 kPa	175 kPa
Injektionszeit	12 s	6 s

Vergleichen verwendet werden. Für die Fälle, in denen explizit die Konzentration der Hauptkomponenten Ziel der Detektion war, wurde deshalb ein weiterer Parametersatz mit geringerem Injektionsvolumen des Analyten ermittelt. Diese sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

3.5 Gaschromatographie und Auswertung

Gaschromatographie

Die Transferkapillare des HS-Injektors wurde direkt an den GC-Injektor gekoppelt. Um Kondensation im Injektor zu verhindern, wurde dieser während der Messung auf 300°C gehalten. Der Split am Injektor wurde auf 20 ml/min eingestellt.

Als Trennsäule wurde eine mittelpolare Elite-624 verwendet: 94% Dimethylpolysiloxan, 6% Cyclopropylphenyl-Reste, 60 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser.

Das Temperaturprogramm und der Fluss (bzw. Druck) während der Chromatographie bestimmen die Trennung der einzelnen Komponenten. Dabei müssen folgende zwei Hauptaspekte beachtet werden:

- Das Temperaturprogramm sollte so gewählt werden, dass es zu möglichst keiner Peaküberlappung kommt, da die Quantifizierung der Peaks in dieser Arbeit immer mit den Daten des Flammenionisationsdetektor (FID) ausgeführt wurde, und damit der Vorteil des Massenspektrometers (MS), nur einzelne Massen zu betrachten, nicht zur Verfügung stand.
- Je höher der Säulendruck und damit der Fluss, desto kürzer die Messung. Die Messung sollte im Allgemeinen möglichst kurz gehalten werden, da

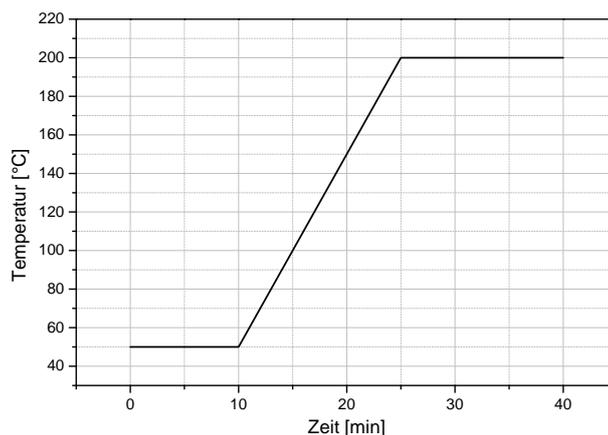


Abbildung 3.5: GC-Temperaturprogramm

mit höherer Retentionszeit eine Peakverbreiterung eintritt und sich damit das S/N-Verhältnis verschlechtert. Falls eine Peaktrennung durch das Temperaturprogramm nicht vollständig möglich ist, muss der Fluss jedoch verringert werden. Außerdem darf der Fluss im Fall eines angeschlossenen Massenspektrometers als Detektor bestimmte Grenzwerte (in diesem Fall 3 ml/min) nicht überschreiten, da andernfalls die Last auf der Turbopumpe zu hoch ist, bzw. das angestrebte Vakuum nicht aufrecht erhalten werden kann.

Das Standard-Temperaturprogramm während der Chromatographie wurde wie folgt vorgegeben:

50°C/10 min - Temperaturerhöhung 50->200°C mit 10°C/min - 200°C/15 min (siehe Abbildung 3.5)

Der Säulendruck wurde isobar auf 105 kPa gehalten. Damit wurde ein Fluss von 2,55 ml/min (bei 50°C) erreicht.

Durch hohe Temperaturen und aggressive Komponenten (wie z.B. HF) entsteht sogenanntes „Säulenbluten“. Das bedeutet, dass sich die stationäre Phase thermisch oder chemisch zersetzt und aktive Gruppen von der Säule gespült werden. Die Säule verliert dadurch an Trennleistung. Dies macht sich durch eine Verschiebung der Peaks, meist zu kleineren Retentionszeiten, bemerkbar. Der Zustand der Säule wurde durch Messen eines Standards regelmäßig überprüft. Als Standard wurde ein selbst hergestelltes Gemisch folgender Zusammensetzung verwendet (Angabe in %-vol.): 94% DMC, 1% Ethanol, 1%

Tabelle 3.5: Parameter des Massenspektrometers

Parameter	Wert
Inlet Temp.	200 °C
Source Temp.	200°C
Elektronenenergie	70 eV
Massenbereich	20-300 amu
Scantime	0,8 s
Inter Scan Delay	0,015 s

Aceton, 1% Isopropanol, 1% Toluol, 1% Hexan, 1% 2-Ethyl-1-hexanol

Detektion

Detektiert wurde simultan mittels Flammenionisationsdetektor (FID) und Massenspektrometer (MS). Dazu wurde die Säule am Ende mittels eines T-Stücks gesplittet und mit passender Restriktion, um das Vakuum im MS auszugleichen, in die Detektoren geführt.

Aufgrund der höheren Linearität und Empfindlichkeit (in Bezug auf das verwendete MS) wurde die FID-Spur für die Quantifizierung verwendet.

Ein FID misst die Leitfähigkeit einer Knallgasflamme. In der Flamme werden organische Substanzen thermisch ionisiert. Die bei der Ionisierung freiwerdenden Elektronen werden von einer Sammelelektrode eingefangen und als Spannungssignal an den Schreiber weitergegeben. Der FID kann in erster Linie organische Substanzen detektieren. Schlecht ionisierbare Komponenten, wie z.B. Permanentgase, geben kein Signal. Da sich alle organischen Moleküle in ihrer Ionisierbarkeit und der Menge an freigesetzten Elektronen unterscheiden, ist eine Linearität der Signale unterschiedlicher Substanzen nicht gegeben. Gut detektierbar sind Moleküle mit vielen C-H- und C-C-Bindungen. Der verwendete FID wurde mit Wasserstoff aus einem H₂-Generator und trockener Druckluft gespeist.

Die Parameter des Massenspektrometers sind Tabelle 3.5 zu entnehmen.

Da die Detektion mit dem MS vorwiegend für der Identifizierung neuer Signale verwendet wurde, wurde nur im SCAN-Modus und nicht im SIM-Modus

gemessen. Außerdem wurden im Messprogramm für das MS Solvent Delays für Luft und leichtflüchtige Hauptkomponenten festgelegt. Das bedeutet dass in den Zeiten in denen der Luft-Peak und die Hauptkomponenten erwartet wurden das Filament des MS ausgeschaltet wurde, um dieses vor Korrosion durch Sauerstoff oder hohe Mengen an Lösungsmittel zu bewahren.

Auswertung

Die Signale in den Chromatogrammen wurden mit Hilfe der TurboMass-Software und der National Institute of Standards and Technology (NIST)-Datenbank identifiziert und mit Hilfe der TotalChrom-Software integriert. Neue Komponenten wurden bei einem Match >800 mit der Datenbank und zusätzlichem manuellem Vergleich der Spektren als „sicher identifiziert“ gewertet. Bei Komponenten die nicht mit Hilfe der NIST-Datenbank identifiziert werden konnten, wurde denkbare, zum Spektrum passende Moleküle manuell ermittelt. Die Werte des reinen Elektrolyten wurden abgezogen. Da der Elektrolyt auch in der Flasche einer geringen Alterung unterliegt, wurde der Ausgangselektrolyt beim Öffnen der Flasche und in weiteren regelmäßigen Abständen gemessen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Validierung der Methode und Analyse des Ausgangselektrolyten

4.1.1 Validierung der Methode

Um einer Vorstellung der Reproduzierbarkeit der durchgeführten Messungen zu bekommen wurden Mehrfachmessungen an reinem Elektrolyten durchgeführt. Fehler im Ergebnis können in folgenden Schritten entstehen:

- a) Pipettierfehler (s. 3.3): Insbesondere bei vollständig verdampfenden Komponenten fällt ein Fehler im Probenvolumen ins Gewicht
- b) Verunreinigungen beim Präparieren: Insbesondere Salze und Feststoffe können den Dampfdruck einzelner oder aller Komponenten beeinflussen
- c) Undichtigkeit des Headspace Vials
- d) Fehler der Säule: Schwankungen in der Messung durch Verunreinigungen im Trägergas und durch Alterung der Säule
- e) Fehler des FID-Detektors: Bei sehr hohen Proben-Konzentrationen steigt der Fehler in der Linearität des Detektors
- f) Undichtigkeiten am Gaschromatographen: führt zu erhöhtem Rauschen im MS-Signal und damit zur erschwerten Identifizierung
- g) Starke HF-Entwicklung: führt zu starkem Säulenbluten und damit zu einer erhöhten Basislinie im FID und MS
- h) Die beiden letzten Punkte erhöhen den Fehler bei der Integration: besonders für geringe Analytkonzentration führt eine Erhöhung der Basislinie zu einem schlechteren Rauschen-Signal-Verhältnis

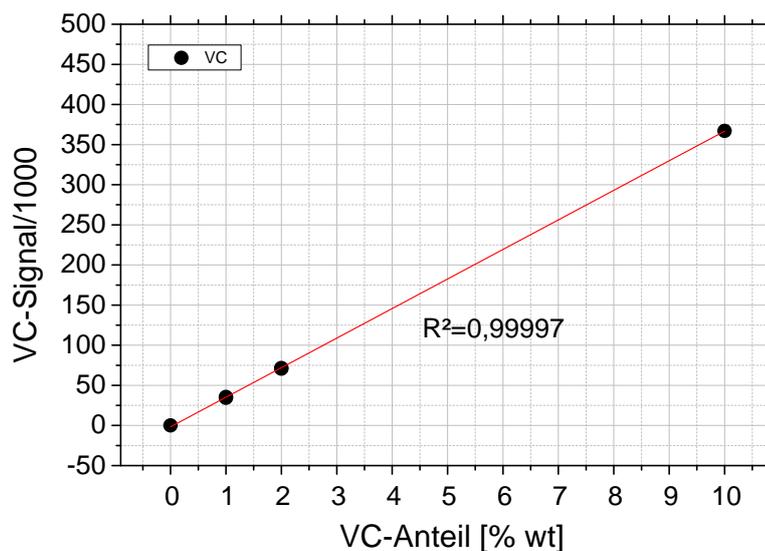


Abbildung 4.1: Flächen des VC-Peaks von Elektrolyten mit unterschiedlichem VC-Gehalt

Da alle Fehlerquellen nebeneinander auftreten, kann nur sehr schwer ein allgemeiner Fehlerwert bestimmt werden. Die vielen durchgeführten Messungen zeigen, dass zum einen die Punkte b und e-g den größten Teil zur Signalschwankung beitragen, zum anderen leichtflüchtige Substanzen meist die höchsten Fehler aufweisen. Bei Messungen der frischen Elektrolyte sind die Fehler meist deutlich geringer, da Fehler durch Punkt b) nicht auftreten. Unter Berücksichtigung der Konzentrationen in denen die Komponenten in den Proben vorkommen ergibt sich folgende allgemeine Fehlerabschätzung der Analyten:

Formiate, Alkohole:	< 20%
Acetate, DMC, EMC:	< 10%
DEC, VC, EC:	< 5%

Da kommerzielle Elektrolyte mit verschiedenen definierten VC-Gehalten zu Verfügung standen, wurde die Linearität des FID-Detektors anhand des VC-Signals verifiziert. In Abbildung 4.1 sind die Messwerte für die Elektrolyte LP10, LP10-VC01, LP10-VC02 und LP10-VC10 mit den entsprechenden VC-Anteilen zu sehen. Die Messwerte geben eine sehr gute Linearität über diesen Konzentrationsbereich wieder. Das Bestimmtheitsmaß beträgt $R^2=0,99997$.

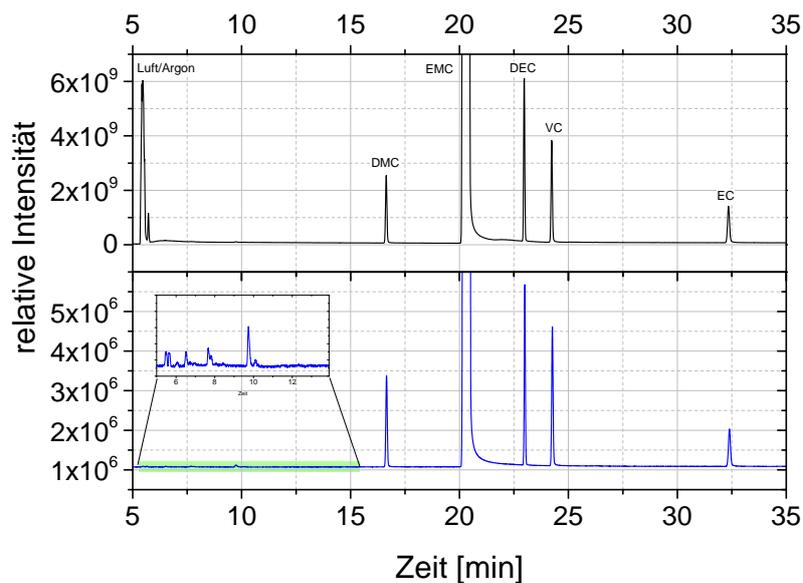


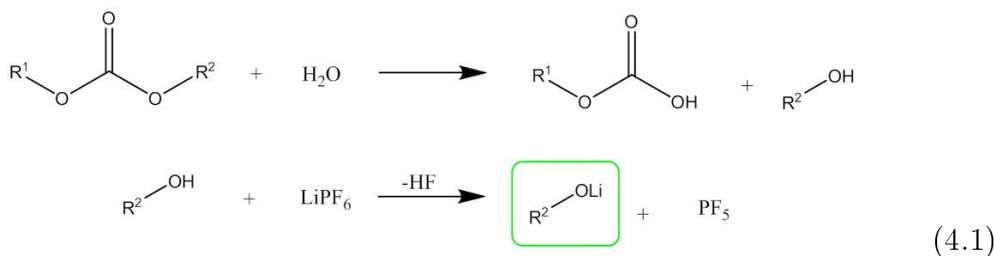
Abbildung 4.2: Chromatogramme von reinem LP10-VC02 Elektrolyten. Oben: MS-Signal, unten: FID-Signal

4.1.2 Headspace-GC von Standardelektrolyten

In Abbildung 4.2 sind Chromatogramme einer Messung des Standardelektrolyten LP10-VC02 (1M LiPF_6 in EC:DMC +2% VC), aus einer neu geöffneten Flasche, unter Verwendung der ausgearbeiteten Methode dargestellt.

Die Ausgangskomponenten EMC, VC und EC sind eindeutig als große Peaks zu erkennen. Aufgrund der in 3.5 beschriebenen fehlenden Vergleichbarkeit der Komponenten untereinander können die Verhältnisse der Peakflächen nicht mit den Verhältnissen der Partialdrücke der Substanzen im Vial gleichgesetzt werden. Ein Unterschied zwischen den Peakverhältnissen in den beiden Chromatogrammen aufgrund der verschiedenen Detektoren ist bei diesen Komponenten bei detaillierter Betrachtung ebenfalls zu erkennen. Es kann somit aus den Chromatogrammen keine direkte Aussage über die Zusammensetzung des Analyten gemacht werden. Zur genauen Quantifizierung müsste für jede einzelne Substanz in der jeweiligen Elektrolytmischung eine eigene Kalibrierung durchgeführt werden. Da dies sehr aufwendig ist, wurden die Komponenten nicht quantifiziert, sondern die Peakflächen der einzelnen Messungen direkt miteinander verglichen.

Neben den zu erwartenden Substanzen sind auch DMC und DEC deutlich zu erkennen. Die Umesterungsprodukte der organischen Carbonate (siehe 2.4.3) sind also bereits in frisch geöffneten Elektrolytflaschen vorhanden. Als Auslöser für diese Alterung sind aller Wahrscheinlichkeit nach Spuren von Wasser verantwortlich. Nach folgenden Gleichungen können sie durch Reaktion mit Solvent und Leitsalz zu Alkoholaten führen:



Es ist zu erwarten, dass die Lithiumalkoholate, aufgrund ihres größeren nukleophilen Charakters, und nicht die entsprechenden Alkohole die Reaktanden der Umesterung sind. Dies konnte auch durch GC-Messungen an Lagerungstest von EMC bei Anwesenheit von Alkohol bzw. Lithialkoholaten bestätigt werden (siehe Abbildung 4.3).

Die kleinen Peaks bei kleinen Retentionszeiten in den Chromatogrammen der Abbildung 4.2 können zum einen weiteren Zersetzungsprodukten (Alkohole, Acetate, Formiate) zugeordnet werden. Zum anderen konnte bei vielen Messungen eine Art Säulenbluten der Transferkapillare, verursacht durch HF, erkannt werden. Die Transferkapillare von Headspace-Autosampler zum GC ist eine mit Methylgruppen desaktivierte Silica-Säule. Wird HF aus dem Gasraum der Probe auf die Säule injiziert, so reagiert es mit der nach wie vor hohen Oberfläche der Transferkapillare. Es entstehen leichtflüchtige fluoridierte Organosilane der Form $\text{Si}(\text{CH}_3)_y\text{F}_x$ ($x+y=4$). Am häufigsten konnten $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}_1$ (7,55 min) und $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}_2$ (6,47 min) detektiert werden. Auch wenn die Peakflächen dieser beiden Verbindungen starken Schwankungen unterlagen, so können sie doch als Hinweis auf den HF-Gehalt im Elektrolyten und damit auf die Höhe der Leitsalzzersetzung genutzt werden. Bei hohen Mengen an FMe_3Si fällt der Peak mit dem Methanol-Peak (7,64 min) zusammen. Das diese Silanderivate in den Chromatogrammen scharfe Peaks ergeben und nicht über den Anfang oder die gesamte Basislinie verteilt sind, zeigt dass das HF bereits

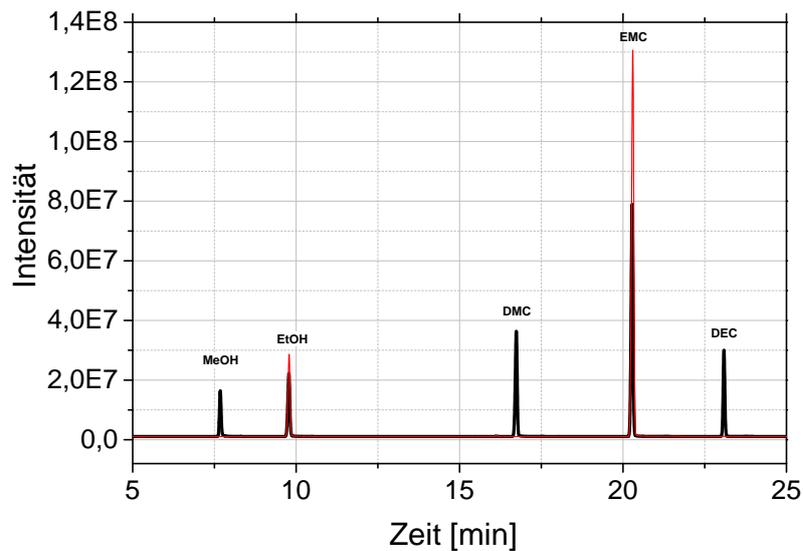


Abbildung 4.3: Chromatogramme von EMC nach 3-tägiger Lagerung bei Anwesenheit von 10% Ethanol (rot) bzw. 5% Lithiummethanolat und 5% Lithiummethanolat (schwarz)

in der Transferkapillare abreagiert und nicht in der eigentlichen Säule. Dieser Sachverhalt ist essentiell für die Schonung der Säule.

4.1.3 Alterung des Elektrolyten bei Lagerung und erhöhten Temperaturen

Wie in den folgenden Kapiteln zu sehen sein wird, wurde die Elektrolytalterung bzw. Elektrolytzersetzung in Lithium-Ionen-Zellen in den meisten Fällen an Langzeittests über 500 Stunden untersucht. Da der Elektrolyt offensichtlich bereits ohne äußere Einwirkungen altert, war es essentiell diese Alterung genauer zu bestimmen, um bei den eigentlichen Tests zwischen kontinuierlich auftretenden Reaktionen und den durch elektrochemisches oder katalytisches Einwirken der Elektroden induzierten Reaktionen zu unterscheiden.

In Abbildung 4.4 ist die Auswertung des Standardelektrolyten LP10-VC02 nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Aufgetragen sind die normierten Peakflächen. Im Folgenden bedeutet normiert, dass die Peakflächen der entsprechenden Substanzen vor der Lagerung von den Peakflächen

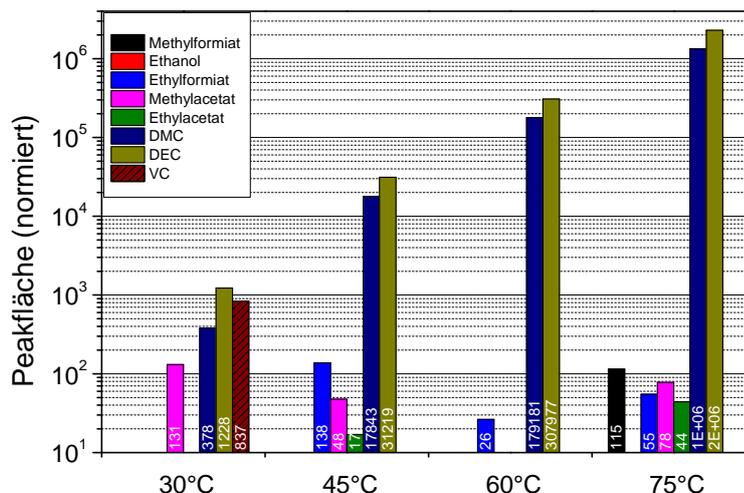


Abbildung 4.4: Auswertung der Chromatogramme des LP10-VC02-Elektrolyten nach 236h Lagerung bei definierten Temperaturen

der aktuellen Messung abgezogen wurden, um ausschließlich die Entstehung bzw. Zersetzung der betrachteten Komponenten während der Testzeit darzustellen. Schraffierte Balken bedeuten dabei immer einen negativen Wert, also eine geringere Peakfläche verglichen mit dem Ausgangselektrolyten und damit eine Zersetzung der Substanz. Werte unter 500 sind nicht zuverlässig, da sie aufgrund ihres geringen Signal/Rauschen-Verhältnisses eine zu hohe Fehler-schwankung aufweisen.

Deutlich zu erkennen ist, dass während der Lagerung die in 2.4.3 beschriebenen Umesterungsprodukte DMC und DEC entstehen. Weitere Nebenprodukte sind nur in Spuren vorhanden. Bei einer Umesterung von EMC wären an sich gleiche Mengen an DMC und DEC zu erwarten. Dies würde, unter Berücksichtigung der Dampfdrücke, in einer HS-GC-Analyse ein Peakverhältnis von DMC:DEC=4,8:1 bedeuten. Den Ergebnissen der Messungen nach entsteht jedoch deutlich mehr DEC als DMC. Denkbare Gründe hierfür sind:

- Das Ethanolat-Anion besitzt aufgrund des leicht stärkeren +I-Effekts einen höheren nukleophilen Charakter verglichen mit dem Methanolat-Anion. Es reagiert somit schneller mit einem weiteren EMC zu DEC

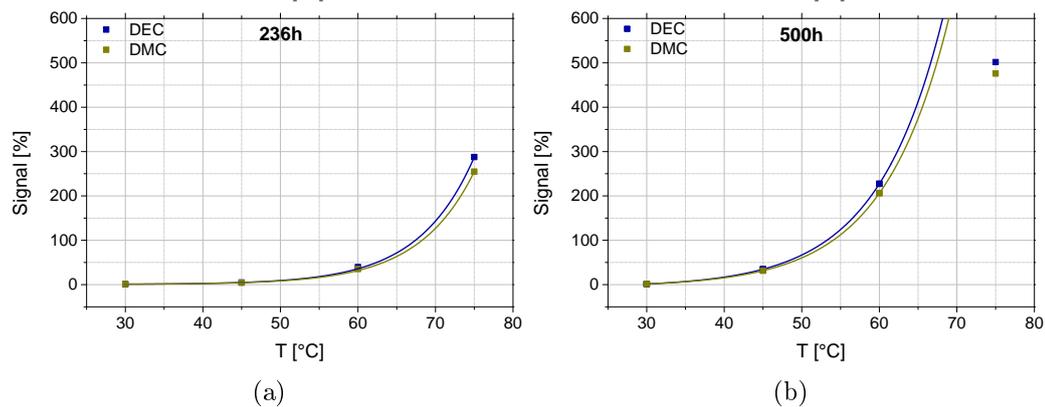


Abbildung 4.5: Bildung von DMC und DEC nach (a) 236h und (b) 500h Lagerung im Vial

(siehe Reaktionsgleichungen 2.19 und 2.20)

- Ethanol ist aus dem gleichen Grund eine schlechtere Abgangsgruppe. Bei der Reaktion von Methanolat oder Ethanolat ist das Produkt mit der höheren Anzahl an Ethoxygruppen bevorzugt.

Erhöhte Temperaturen führen also zu einer nicht unerheblichen Menge an Umesterungsprodukten und damit einer Änderung der Elektrolytzusammensetzung, was wiederum eine Änderung in Viskosität und Leitfähigkeit bedeutet. Eine Quantifizierung mittels Kalibrierreihe ergibt nach 236h für DMC folgende Werte: 0,06% (45°C), 0,70% (60°C) , 5,23% (75°C). Eine Zersetzung bzw. Polymerisation von VC findet nicht statt.

In Abbildung 4.5 sind die Umesterungsprodukte DMC und DEC nach Lagerung über 236h und 500h als Vielfaches ihres Ausgangswertes in Abhängigkeit der Lagertemperatur aufgetragen. Es besteht eindeutig ein exponentieller Zusammenhang.

Beim Vergleich der Messungen fallen folgende Sachverhalte auf:

- Bei einer Verlängerung der Lagerzeit von 236h auf 500h, also um einen Faktor von 2,12, ist ebenfalls eine Erhöhung der Umesterungsprodukte um 2,12 zu erwarten. Die Werte nach 500h sind für die Temperaturen 30°C-60°C jedoch deutlich höher (siehe Tabelle 4.1). Dies bedeutet dass

Tabelle 4.1: Faktor der Zunahme von DMC und DEC bei längerer Zeit und Erhöhung der Temperatur

Temperatur	DMC	DEC	Temp.-Änderung	DMC	DEC
30°C	3,5	2,4	30°C -> 45°C	63,1	52,0
45°C	6,2	6,3	45°C -> 60°C	6,7	6,7
60°C	5,6	5,8	60°C -> 75°C	2,2	2,3
75°C	1,6	1,7			

(a) Erhöhung der Zeit (236h -> 500h)

(b) Erhöhung der Temperatur

während der Zersetzung Nebenprodukte entstehen, welche die weitere Umesterung beschleunigen. Da die Umesterung vermutlich über Alkoholate als Zwischenprodukt verläuft und selbige bei der Reaktion nicht verbraucht werden (siehe Gleichungen 2.19 und 2.20) sondern nur ihren Rest ändern, erhöht ein Anstieg der Alkoholatkonzentration auch die Menge an Umesterungsprodukten. Es scheint sich demnach auch beim zeitlichen Verlauf um einen exponentiellen Anstieg zu handeln.

Zusätzlich wird in der Literatur von einer katalytischen Wirkung von PF_5 bei der Umesterung gesprochen. Eine kontinuierliche thermische Leitsalz-zersetzung kann damit auch eine anwachsende Umesterung initiieren.

- Bei Temperaturen über 45°C wird der Faktor der DMC- und DEC-Zunahme jedoch wieder geringer. Bei 75°C ist der Faktor sogar unter dem zu erwartenden 2,12. Es hat den Anschein, als wenn sich die Konzentration von DMC und DEC einem Gleichgewicht nähert, und die Konzentrationszunahme mit der Zeit verringert.
- Bereits bei der Temperaturerhöhung von 30°C auf 45°C ist ein starker Konzentrationszuwachs der Umesterungsprodukte zu verzeichnen. Die Umesterung kann also bereits von Temperaturen leicht oberhalb der Raumtemperatur gefördert werden. Da in größeren Zellen Temperaturen bis 80°C erreicht werden können [53] ist die Änderung der Elektrolytzusammensetzung für kommerzielle Zellen durchaus von Relevanz.

Mit den Daten des zeitlichen Verlaufs der Umesterung lassen sich des Weiteren Raten für die Umesterung bestimmen. Die Rate der Umesterung ist die

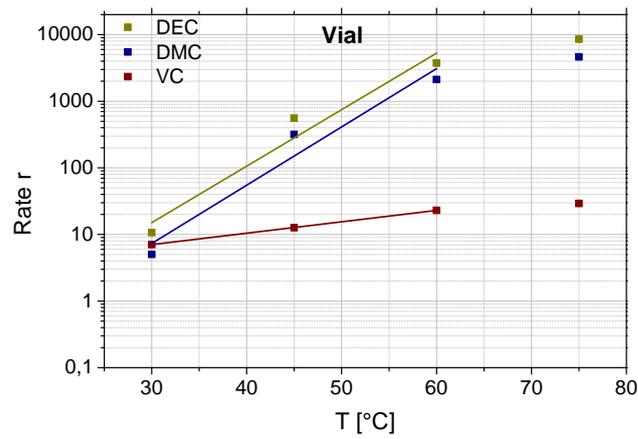
Steigung der Regression der Peakflächen aufgetragen gegen die Zeit. In Abbildung 4.6 sind die Raten der Umesterungsreaktion für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Eindeutig zu erkennen ist, dass die Reaktionsraten für die Lagerung im Glas-Vial deutlich höher ist als bei der Lagerung im Pouchbag. Zum einen wäre denkbar, dass die Glasoberfläche der Vials diese Reaktionen katalysiert, zum anderen könnten Nebenprodukte aus der Leitsalzzersetzung mit Siliciumdioxid-Spezies die Umesterungsreaktion beschleunigen. Einer Lagerung von Elektrolyt in Glasbehältern ist somit abzuraten.

Ein Vergleich der Umesterungsraten des im Pouchbag gelagerten Elektrolyten mit dem Elektrolyten aus der zyklisierten Pouchzelle zeigt, dass zweiterer bei Temperaturen $<60^{\circ}\text{C}$ deutlich höhere Werte annimmt. Dies bestätigt, dass die elektrochemische Belastung des Elektrolyten einen weiteren Reaktionsweg für die Umesterung ermöglicht bzw. die Umesterung durch Bereitstellung von höheren Konzentrationen an Alkoholaten deutlich beschleunigt. Dieser Reaktionsweg scheint unabhängig von der Temperatur zu sein.

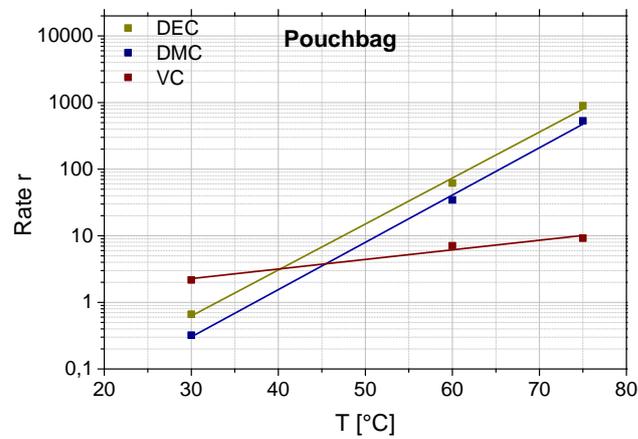
Da diese zusätzlichen Erhöhung der Alkoholatkonzentration immer unter Verbrauch von Lithium und Solvent abläuft (siehe 2.4.1 und 2.4.2) kann ein Konzentrationsanstieg von DMC und DEC Hinweise auf das Ausmaß der Zellalterung geben. Bei 60°C sind die Raten in der zyklisierten Zellen nur noch geringfügig höher, was bedeutet dass die thermisch induzierte Umesterung an Dominanz gewinnt. Zellen bei 75°C konnten nicht zum Vergleich herangezogen werden, da sie aufgrund anderer Alterungseffekte ihr End of Life (EOL) zu schnell erreichten.

4.1.4 Alterung des Elektrolyten auf metallischem Lithium

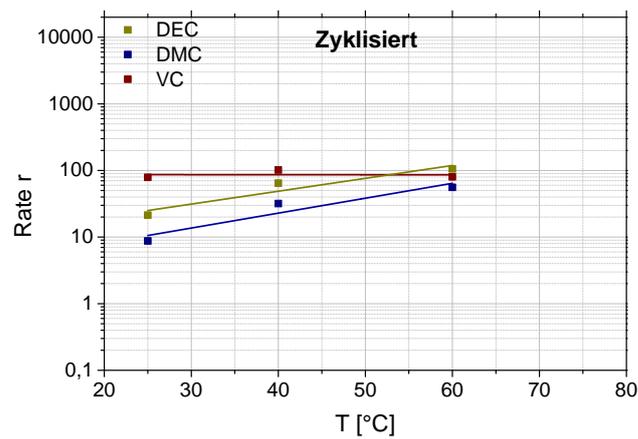
Um den Einfluss von metallischem Lithium, z.B. als Plating in einer Vollzelle, auf die stromlose Elektrolytzersetzung zu simulieren, wurde dem Elektrolyten in weiteren Lagerungsexperimenten Lithiummetall zugegeben. Bei Raumtemperatur konnten keine Unterschiede zur normalen Elektrolytzersetzung detektiert werden. Bei 60°C sind jedoch deutliche Abweichungen zu sehen (siehe Abbildung 4.7):



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.6: Raten der Umesterung zu DMC und DEC in Abhängigkeit der Temperatur

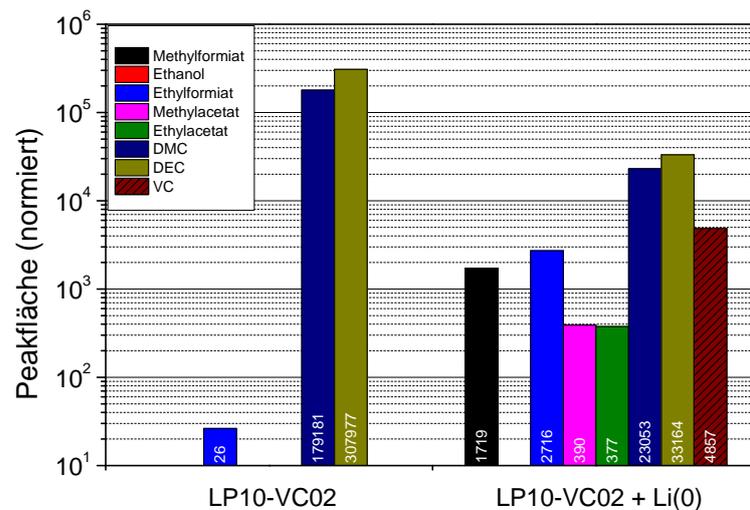


Abbildung 4.7: Elektrolytzersetzung bei Lagerung auf 60°C über metallischem Lithium

- Es tritt eindeutig VC-Zersetzung auf. Vermutlich polymerisiert es an der Lithiumoberfläche
- Die Zersetzungsprodukte DMC und DEC sind reduziert. Möglicherweise reagieren Zwischenprodukte der Umesterungsreaktion mit dem metallischen Lithium
- Es entstehen deutlich höhere Mengen an Acetaten und Formiaten.

Zum einen ist damit gezeigt, dass auf metallischem Lithium auch ohne zusätzliches elektrisches Potential der Elektrolyt reagiert. Die VC-Polymerisation ist dabei von Vorteil, da sie die Oberfläche des Lithium passivieren kann. Zusätzliche Zersetzung, besonders von leichtflüchtigen Formiaten und Acetaten kann jedoch zu Druckanstieg und schädlichen Nebenprodukten führen und ist somit nach Möglichkeit zu vermeiden. Dieses Verhalten verhindert außerdem, die VC-Zersetzung an Halbzellen zu untersuchen, da die Lithium-Gegenelektrode mit ihrem konstanten Potential zwar eine gute Interpretation der elektrochemische Kurve der Arbeitselektrode erlaubt, die VC-Zersetzung jedoch durch Polymerisation auf dem Lithium stark beeinflusst.

Entgegen der Erwartungen nimmt die Konzentration von DMC und DEC bei

Anwesenheit von metallischem Lithium ab. Eine mögliche Begründung ist, dass Spuren von Wasser an der initialen Entstehung der Alkoholate beteiligt ist. Im Lagerungstest mit metallischem Lithium steht dieses Wasser aufgrund von sofortiger Reaktion mit dem Lithium nicht mehr zur Verfügung.

4.1.5 Zusammenfassung Kapitel 4.1

In diesem Kapitel wird zuerst die Basisanalytik der entwickelten Headspace-GC-Methode vorgestellt. Es wurden hierbei die Messungen am ungealterten Standardelektrolyten gezeigt und die Möglichkeiten, Grenzen und Fehlerabschätzungen der HS-GC-Analysen diskutiert.

Des Weiteren wird die Beobachtung der Alterung des Elektrolyten ohne elektrochemische Einwirkung beschrieben. Hierbei wurde der Elektrolyt nach Lagerung in Abhängigkeit der Zeit, der Temperatur und der Anwesenheit von metallischem Lithium untersucht.

Als Anhaltspunkt der Alterung wurde der Fokus auf die Umesterungsprodukte des EMC und der Zersetzung des Additivs VC gelegt. Die Ergebnisse zeigen eine deutlich steigende Alterungsrate bei Temperaturerhöhung von Raumtemperatur bis 75°C in Abhängigkeit der Lagerungszeit. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass VC bei Temperaturen über 60°C und bei Anwesenheit von metallischem Lithium auch ohne elektrochemische Einwirkung polymerisieren kann, ohne Li(0) jedoch als stabil über den gesamten untersuchten Temperaturbereich angesehen werden kann.

4.2 Elektrolytzersetzung während der Formation

Während der Formation wird die in 2.4.1 beschriebene SEI aufgebaut, da während des ersten Zyklus zum ersten mal das Zersetzungspotential des Elektrolyten erreicht wird. Neben der chemischen Natur des Elektrolyten (Solvent und Leitsalz) und der Elektroden, der Morphologie der Elektroden und der erreichten Potentiale haben vor allem Additive einen großen Einfluss auf den Aufbau und die Stabilität der SEI. Dabei muss die SEI im Aufbau gut ionenleitend sein, um den Innenwiderstand der Zelle nicht zu stark zu erhöhen, elektrochemisch stabil, um weitere Elektrolytzersetzung zu hemmen und thermisch stabil um die Sicherheit der Zelle nicht zu reduzieren. Dazu ist es von Interesse, den genauen Ablauf der SEI-Bildung während der Formation genauer zu kennen. Im Folgenden wurden mit Hilfe von GC-Analysen die Veränderungen des Elektrolyten beobachtet und durch Aufnahme von elektrochemischer Kurven die SEI-Bildung analysiert.

Bei den folgenden Auftragungen der Peakflächen wurden immer die normierten Werte verwendet. Um ein homogenes Wachstum der SEI zu ermöglichen und hohe Überspannungen, welche zu schnellen Potentialveränderungen an den Elektroden führen können zu vermeiden, wird die Formation bei geringen Stromdichten ausgeführt. Im Fall der folgenden Messungen wurden die Zellen bei einer vollständigen Formation standardmäßig zwei Zyklen mit einer C-Rate von C/5 geladen und entladen.

4.2.1 Detaillierte Interpretation des Spannungsverlaufs während der Formation

In Abbildung 4.8 ist zu sehen dass bereits während der Formation eindeutig Elektrolytzersetzung erfolgt. Bei dieser Abbildung ist darauf zu achten, dass die Werte für die Hauptsolventien EMC (LP10) bzw. DMC (LP30) nur einen groben Richtwert darstellt, da diese Komponenten die Säule überladen haben und die Peak-Maxima außerhalb der Detektionsgrenze lagen. Da bei kleiner werdender Konzentration die Peakhöhe stärker abnimmt als die Peakbreite

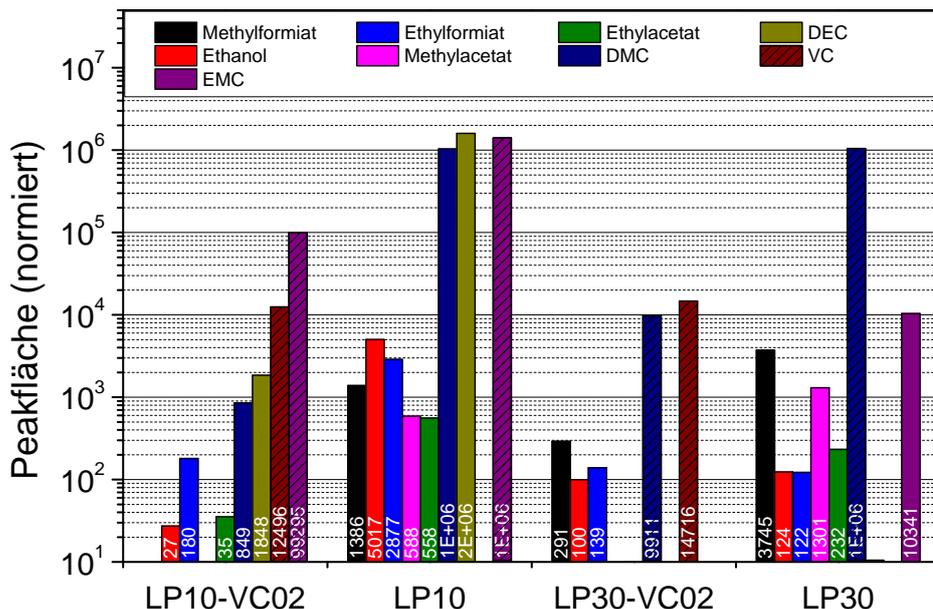


Abbildung 4.8: Elektrolytzersetzung des LP10- und LP30-Elektrolyten jeweils mit und ohne VC während der Formation einer NMC-S01/G-S03-Zelle. Raster in den Balken steht für ein negatives Vorzeichen der Werte, also einem Konsum der Komponente

sind die gemessenen Werte für eine starke Konzentrationsabnahme zu gering.

Bei den Elektrolyten ohne VC nimmt die Konzentration der Hauptkomponenten EMC (LP10) bzw. DMC (LP30) während der Formation deutlich ab. Dafür konnten im Fall des LP10-Elektrolyten hohe Mengen an den Umesterungsprodukten DMC und DEC detektiert werden. Der LP30-Elektrolyt weist eine hohe Menge an EMC auf. In beiden Fällen enthält der Elektrolyt bereits nach Formation erkennbar Anteile von leichtflüchtigen Zersetzungsprodukten wie Alkohole, Formiate und Acetate.

Im Vergleich zu den VC-freien Elektrolyten zeigen die Zellen mit 2% VC, LP10-VC02 und LP30-VC02, dass das Additiv die Elektrolytzersetzung maßgeblich hemmt: Leichtflüchtige Zersetzungsprodukte sind nicht mehr, oder nur noch in Spuren unterhalb der Fehlergrenze zu erkennen. Die Konzentrations-

abnahme der Hauptsolventien ist ebenfalls nur noch marginal. In den Zellen beider Elektrolyte werden ähnliche Mengen an VC zersetzt. Die Abnahme an VC im Elektrolyten entspricht in beiden Fällen ca. 18% der zur Verfügung stehenden Menge an VC.

Die Bildung der SEI kann in Teilen auch in der Spannungskurve des ersten Ladezyklus mitverfolgt werden. Da die Änderungen im Spannungsverlauf nur minimal sind, ist es oftmals nötig die Ableitung zu betrachten. In Abbildung 4.9 (unten) ist der differentielle Plot der Ladekurve einer NMC-S03/G-S01-Zelle abgebildet. Die Auftragung zeigt die Ableitung der Ladekapazität nach der Zellspannung. Während die beginnende Interkalation/Deinterkalation in/aus den Elektroden zu einem kontinuierlichen Anstieg der Ableitung führt, sind in der Kurve vier zusätzliche Peaks im Bereich von 1,0-3,1V Zellspannung zu erkennen (Beschriftet mit 1-4). Peaks in der dQ/dU -Auftragung bedeuten ein zeitlich begrenztes Abflachen in der Spannungskurve und weisen damit auf eine zusätzliche, bei diese Spannung auftretende, Reaktion hin. In den Spannungskurven der Zelle und der Potentialkurve der Anode (Abbildung 4.9 oben) sind die Bereiche in denen die Peaks auftreten farblich markiert. Beginn und Ende der Peaks wurden mittels 2. Ableitung bestimmt.

In Abbildung 4.10 sind die dQ/dU -Auftragungen der ersten Ladekurve von NMC-S01/G-S03-Zellen mit verschiedenen Elektrolyten dargestellt. Abbildung 4.10b-e zeigen die Vergrößerung der für die Formation interessanten Bereiche. Zur Darstellung der Kurven in dieser Abbildung wurden die Rohdaten mit einem gleitenden Durchschnitt über 40 Punkte geglättet. Die in Abbildung 4.10 hervorgehobenen Bereiche entsprechen den vergrößerten Spannungsbereichen und den Peaknummern aus Abbildung 4.9.

Bereich 1

Peak Nr. 1 tritt bei allen Zellen auf, unabhängig vom VC-Gehalt oder den Lösungsmitteln. Während Peak 1 (Max. 1,22V, Abb. 4.10b) befindet sich die Anode noch deutlich oberhalb der Zersetzungspotentiale aller Elektrolytkomponenten. Es wären 3 kapazitive Reaktionen denkbar:

- Zersetzung von Rest-N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), welches als Lösungs-

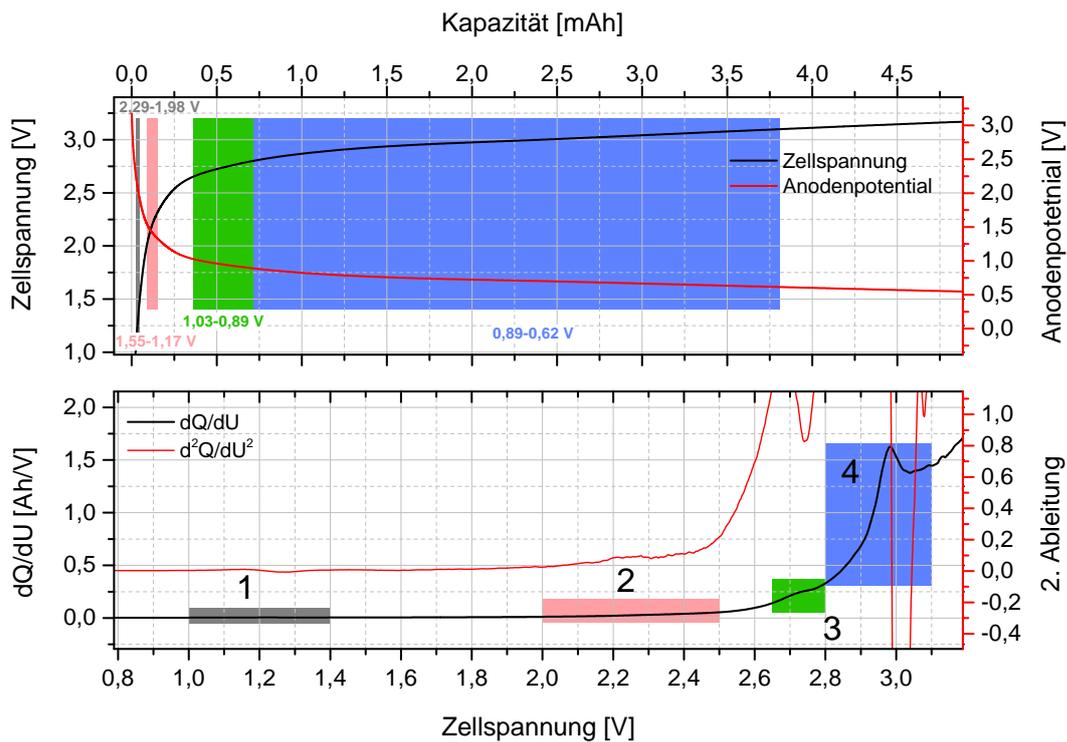


Abbildung 4.9: Spannungskurve einer NMC-S01/G-S03-Zelle mit Referenzelektrode, entsprechendes Anodenpotential (vs. Li/Li⁺) und die 1. und 2. Ableitung des Kapazitätsverlaufs nach der Zellspannung

mittel bei der Elektrodenbeschichtung verwendet wird und bei der Trocknung nicht verdampft wurde

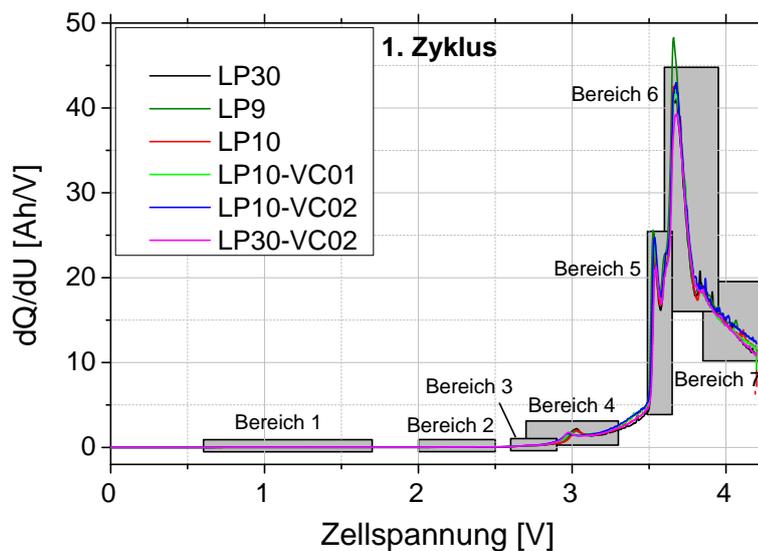
- Adsorption von Lithium an die Graphit-Oberfläche, bzw. an aktivere Kanten und Ecken der Kristallite
- Zersetzung von Wasser bei unzureichender Trocknung

Da NMP über einen weiten Spannungsbereich elektrochemisch stabil ist [54] und der Peak in Form und Position bei unterschiedlichen Graphit-Anoden (mit unterschiedlicher Oberfläche) ähnlich ist, ist Wasserzersetzung am wahrscheinlichsten. Um dies zu verifizieren wurden zum einen die Elektroden stärker getrocknet (120°C/48h), zum anderen Zellen vermessen deren Elektrolyt mit Wasser versetzt war. Die Änderungen von Peak 1 sind eindeutig in Abbildung 4.11 zu sehen. Im Fall der Zelle mit vorgetrockneten Elektroden (orange) ist der Peak praktisch nicht mehr vorhanden. Bei den Zellen mit wasserhaltigem Elektrolyt steigt der Peak ab 5000ppm H_2O stark an. Dies sind starke Indizien, dass es sich hierbei um die reduktive Zersetzung von Wasser handelt. Allerdings scheint es sich bei dieser Nebenreaktion ausschließlich um Zersetzung von auf der Anode adsorbiertem Wasser zu handeln, welches durch sanftes Trocknen nicht aus den Poren entfernt werden kann, da die hauptsächliche Zersetzungsreaktion von Wasser erst ab einer Zellspannung $>1,6V$ abläuft. Dass es sich um Reduktion des Wassers handelt, zeigt der Spannungsverlauf der Zelle mit vorgetrockneter Anode (magenta, kein Vortrocknen der Kathode). Hierbei ist Peak 1 ebenfalls fast verschwunden.

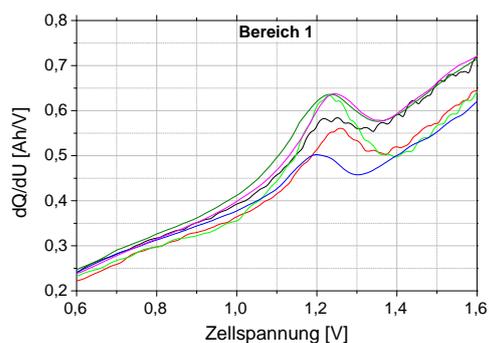
Bereich 2

Peak bzw. Schulter Nr. 2 wird in der Literatur von El Ouatani et al. beschrieben [55]. Durch Messungen von Zellen mit Elektrolyten der Zusammensetzung 1M $LiPF_6$ in EC:DEC:DMC 2:1:2 mit und ohne Zusatz von VC bzw. 1M $LiPF_6$ in reinem VC schreibt er diesem Peak die VC-Polymerisation zu.

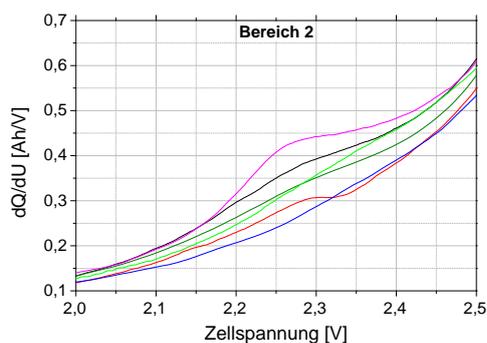
Die hier beschriebenen Ergebnisse widersprechen dieser Behauptung jedoch. Die Zelle mit dem DMC- und VC-haltigen LP30-VC02-Elektrolyten zeigt den gleichen Verlauf wie die Messung von El Ouatani. Jedoch sind auch in der Zelle mit den VC-freien LP30- und LP9-Elektrolyten eindeutig ebenfalls Schultern zu sehen, wenn auch weniger ausgeprägt (Abbildung 4.10c). Wäre diese Reak-



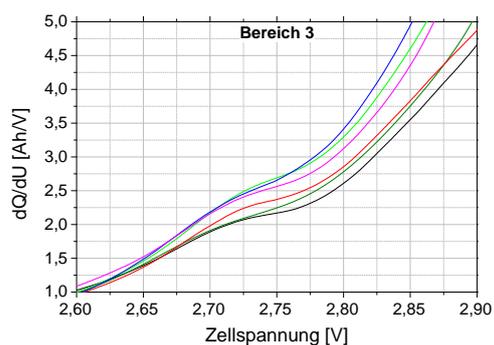
(a)



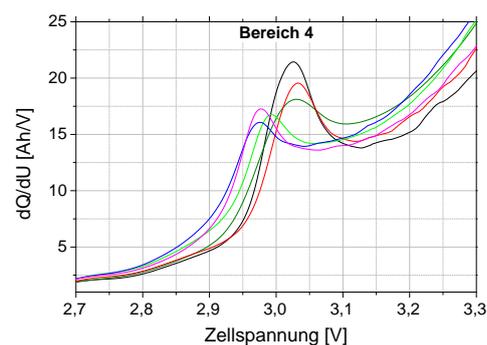
(b)



(c)



(d)



(e)

Abbildung 4.10: dQ/dU -Auftragungen der ersten Ladekurve von NMC-S03/G-S01-Zellen mit verschiedenen Elektrolyten und deren Vergrößerung bestimmter Spannungsbereiche

tion ausschließlich der VC-Polymerisation zuzuweisen dürfte in diesen Fällen keine Schulter auftreten.

Die Zelle mit LP10-VC02-Elektrolyt zeigt ebenfalls keine Schulter womit man eine starke, in diesem Potentialbereich lokalisierte VC-Reaktion ausschließen kann. Die Zellen mit LP10-VC01 und dem VC-freien LP10-Elektrolyten zeigen jeweils eine leichte Schulter.

Es lässt sich somit die Änderung der Form und Intensität dieser Schulter nicht direkt mit der Zusammensetzung des Elektrolyten oder dem Additiv korrelieren. Viel wahrscheinlicher handelt es sich dabei um die Reduktion des im Elektrolyten enthaltenen Wassers. Der Grad der Verunreinigung mit Wasser kann wiederum zwischen den Flaschen der Ausgangselektrolyte und deren Verwendungsalter nach Öffnung variieren.

Auffällig ist jedoch, dass insbesondere die Elektrolyte mit DMC als Solvent eine stärkere Schulter zeigen. Da DMC polarer als EMC und damit hygroskopischer ist, ist für diese Elektrolyte eine schnellere bzw. stärkere Wasser-Verunreinigung zu erwarten. Dass das DMC selbst nicht Grund für diese Nebenreaktion ist, wurde durch Zusatz von DMC in eine LP10-VC02-Zelle überprüft. Es trat in diesem Fall keine stärkere Schulter auf. Dass Wasserverunreinigung im Elektrolyten innerhalb dieses Spannungsbereichs reagiert zeigen auch die Messungen der wasserhaltigen Elektrolyte (Abbildung 4.11). Bereits bei 500 ppm zugesetztem Wasser verläuft der Anstieg in der Ableitung ab 1,8 V etwas steiler. Bei den Kurven der Zellen mit 0,5% bzw. 5% H_2O beginnt diese Reaktion bereits früher und deutlich stärker.

Bereich 3

Schulter Nr.3 ist in jeder der dargestellten Kurven zu erkennen. Auch in Form und Ausprägung ist sie in allen Kurven ähnlich. Auffällig unterschiedlich ist jedoch der Kurvenverlauf nach der Schulter. Die Zellen mit den VC-haltigen Elektrolyten verlaufen nach der Schulter deutlich steiler. Bei Verwendung von Elektrolyt mit 10% VC beginnt der Anstieg sogar schon früher (siehe Abbildung 4.12). Das bedeutet das die Interkalationsreaktion bereits bei kleineren Zellspannungen stärker zunimmt. Da alle Zellen von der gleichen Ausgangssituation gestartet sind und sich auf dem selben State of Charge (SOC) befinden, sollten etwaige Diffusionsüberspannungen im Elektrolyten und Aktivmaterial

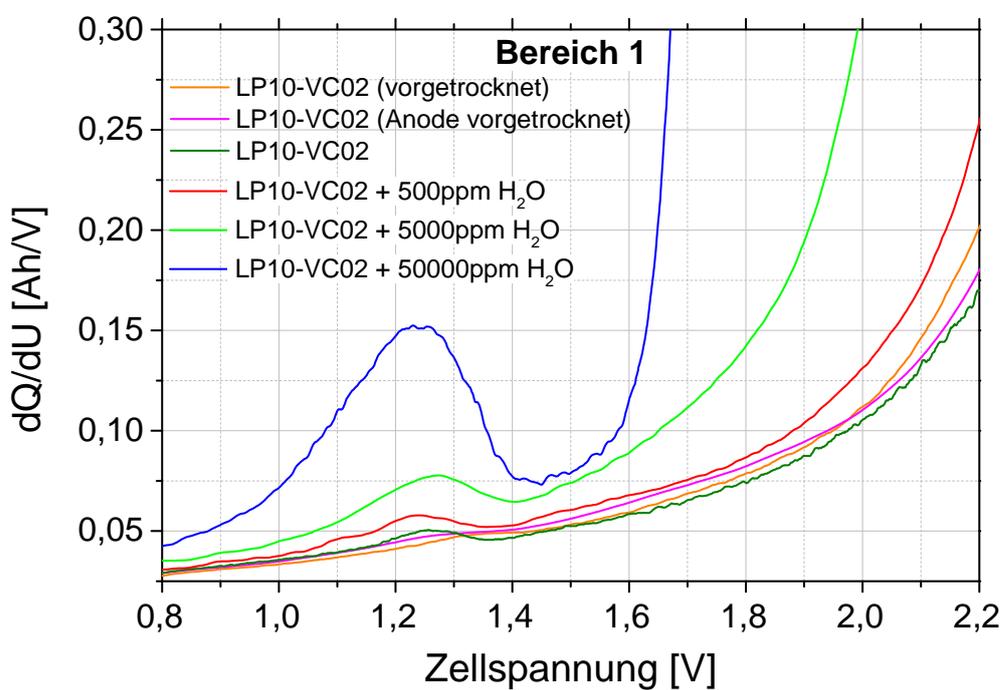


Abbildung 4.11: dQ/dU -Auftragungen des Spannungsbereichs 1 von NMC-S03/G-S01-Zellen mit zugesetztem Wasser

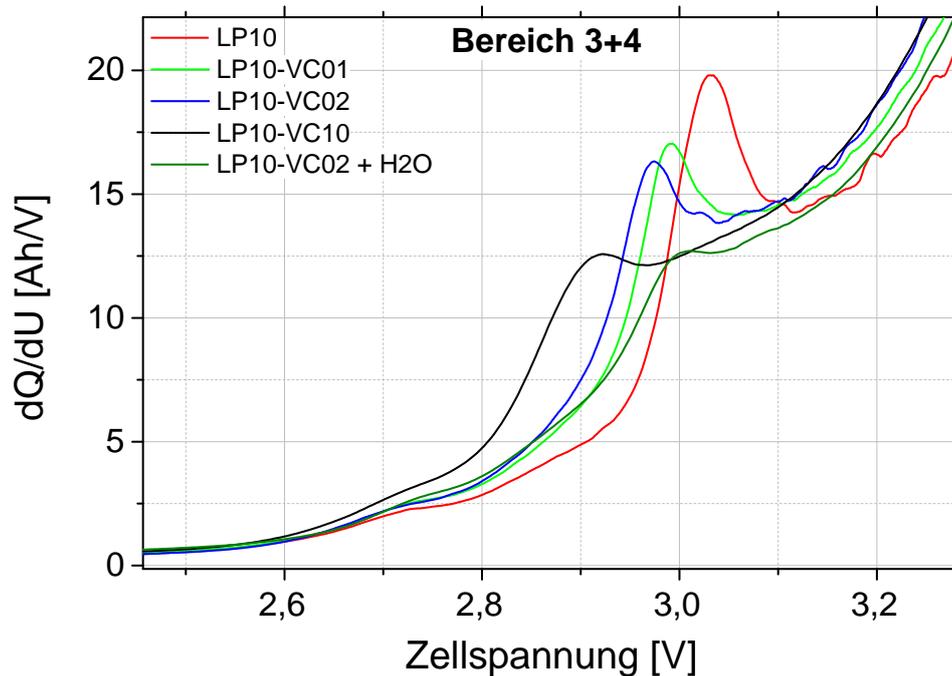


Abbildung 4.12: dQ/dU -Auftragungen des Spannungsbereichs 3-4 von NMC-S03/G-S01-Zellen mit unterschiedlichem VC-Gehalt bzw. mit zugesetztem Wasser

bei jeder Zelle gleich sein. Der größte Einfluss auf die herrschende Zellspannung ist an diesem Punkt der Beitrag der Diffusionsüberspannung durch die bis zu diesem Zeitpunkt gebildeten SEI. Ein steilerer Anstieg der dQ/dU -Kurven für die VC-haltigen Elektrolyte bedeutet in diesem Fall dass die durch VC-Polymerisation gebildete SEI einen deutlich geringeren Widerstand für die Li^+ -Ionen-Diffusion aufweist.

Bereich 4

Peak Nr. 4 ist die Nebenreaktion mit dem größten Konsum an Ladung. Da sie stark ausgeprägt ist und in allen Zellen auftritt, ist eine Reaktion unter Beteiligung von EC, welches ebenfalls als guter SEI-Bildner gilt, zu vermuten. Dennoch sind Unterschiede in Peakfläche und Position zwischen den Zellen mit unterschiedlichem Elektrolyt zu erkennen. Im Fall der VC-freien Elektrolyten liegt das Peakmaximum um ca. 60 mV höher verglichen mit den Elektrolyten mit 2%VC. Dies ist wiederum auf den geringeren Widerstand der VC-SEI zu-

rückzuführen.

Des Weiteren beinhalten die Peaks bei den VC-haltigen Elektrolyten deutlich weniger Ladung. Es ist also davon auszugehen dass die mit Hilfe von VC gebildete SEI bereits vollständiger bzw. bereits elektrisch isolierender aufgebaut ist, womit ein weiteres Aufwachsen gehemmt wird. Bei der Messung einer Zelle, welcher 500ppm H_2O zugesetzt wurden, wird Peak Nr. 4 fast vollständig unterdrückt (Abbildung 4.12). In diesem Fall ist davon auszugehen, dass die SEI durch einen hohen Anteil an $LiOH$ und Li_2CO_3 einen starken anorganischen Charakter aufweist und durch ihre geringe elektrische Leitfähigkeit weiter Reduktionsreaktionen und damit ein weiteres Aufwachsen der SEI verhindert.

Bereich 5-7

Die Bereiche 5, 6 und 7 spiegeln die Interkalationsstufen des Graphit wieder. Da die NMC-Kathode einen kontinuierlichen Potentialanstieg hat, trägt sie nur schwache Änderungen zur Kurve der Ableitung bei. Graphit hingegen interkaliert in drei Potentialstufen, welche in der Ableitung als Peaks zu sehen sind.

4.2.2 VC-Zersetzung während der Formation

Da, wie eben beschrieben, die VC-Polymerisation nicht direkt einer Änderung der Spannungskurve, und damit einem bestimmten Spannungsbereich zugeordnet werden kann, wurden weitere Formationsversuche zur genaueren Untersuchung des VC-Verhaltens durchgeführt.

Dazu wurden weitere Zellen jeweils nur einmalig bis zu einer definierten Cut-Off-Spannung mit einer Stromdichte von 0,2C geladen und nach einer kurzen constant voltage (cv)-Phase ($I < 0,1C$ und max. 10min), um möglichen Reaktionen genügend Zeit zu geben vollständig abzulaufen, auf 2 Volt entladen (siehe Tabelle 4.2). 24 Stunden Pause vor Öffnen der Zelle gewährleistete einen ausreichenden Konzentrationsausgleich im Elektrolyten. Für diese Messungen wurden LFP/G-S01-Zellen verwendet. Wegen dem unterschiedlichen Potentialverlauf der Kathode erscheinen die Peaks in diesem Fall etwas früher, verglichen mit den NMC-S01/G-S03-Zellen. Das Anodenpotential bei dem die zusätzlichen Reaktionen ablaufen ist jedoch vergleichbar (siehe Abbildung 4.13).

In Abbildung 4.14a ist die Abnahme an VC in den Zellen mit unterschiedli-

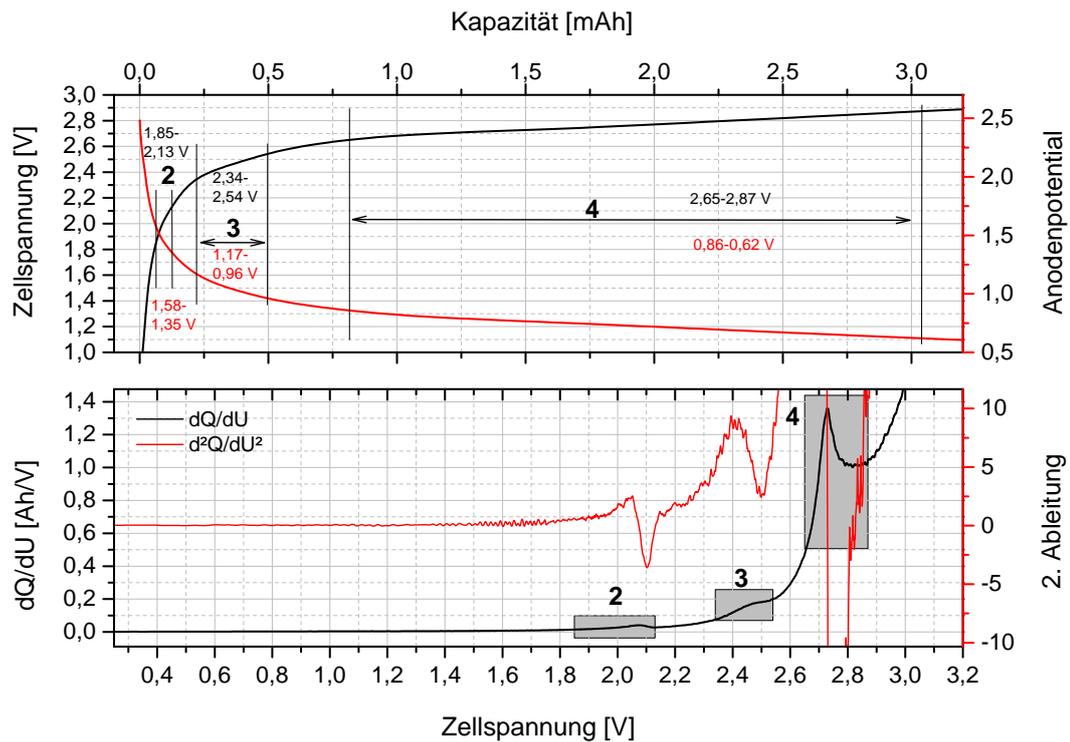
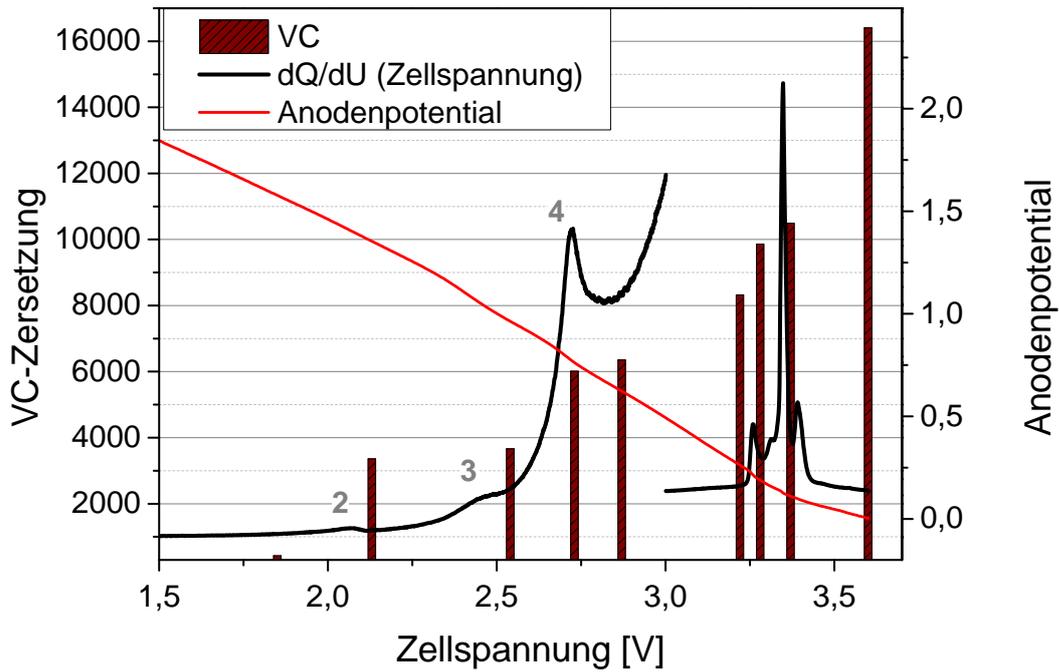


Abbildung 4.13: Anodenpotential und differentieller Plot einer LFP/G-S01-Zelle. Menge der VC-Zersetzung in LFP/S-01-Zellen nach Anladen bis zu definierten Zellspannungen

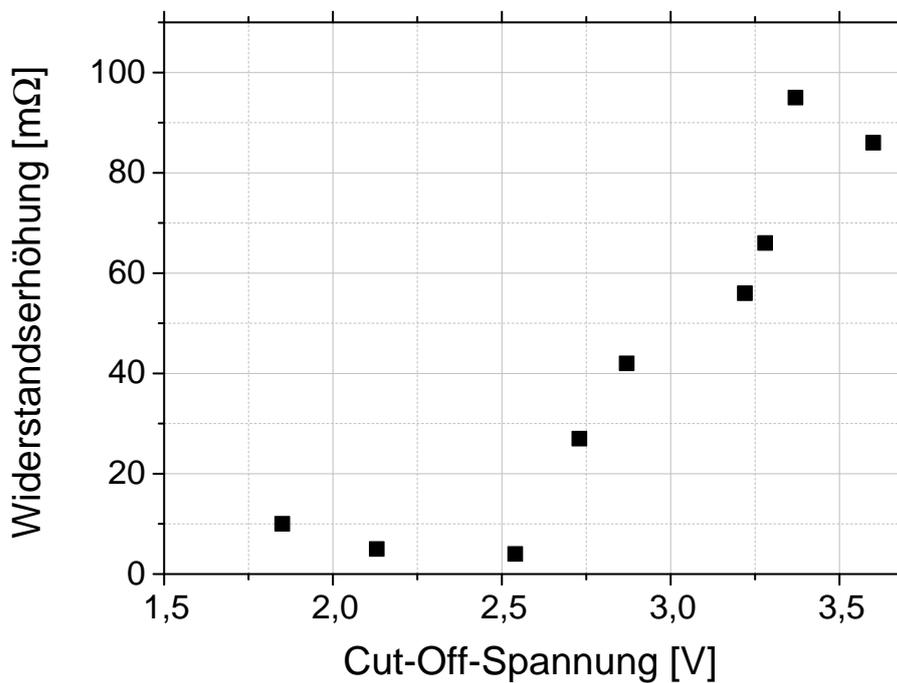
chem Ladegrad dargestellt. Zu Veranschaulichung wurden die dQ/dU -Kurve und das Anodenpotential hinter die Daten gelegt. Zelle Nummer 9 wurde einer vollständigen Formation über zwei Zyklen bis 3,6 V unterzogen.

Bis zu Beginn von Peak Nr. 2 bei 1,85V findet praktisch keine VC-Zersetzung statt. Die bis dahin fließende Ladung ist der Polarisierung, dem Aufbau der Doppelschicht bzw. wie zuvor beschrieben der Reduktion von adsorbiertem Wassers zuzuschreiben. Der erste erkennbare VC-Konsum tritt während Peaks Nr. 2 der Ableitung, zwischen 1,85 V und 2,13 V Zellspannung auf. Mit der zuvor beschriebenen H_2O -Reduktion geht demnach auch VC-Polymerisation einher. An sich befindet sich das Anodenpotential in diesem Bereich zwar noch oberhalb des in der Literatur angegebenen Zersetzungspotential von 1,2 V, aber wie in Kapitel 2.5 beschrieben, kann die Polymerisation auch von anderen, früher gebildeten Radikalen gestartet werden.

Im Spannungsbereich von Schulter Nr. 3 nimmt der Wert für zersetztes VC



(a)



(b)

Abbildung 4.14: a) Anodenpotential und differentieller Plott einer LFP/G-S01-Zelle. Relative Menge der VC-Zersetzung in LFP/S-01-Zellen nach Anladen bis zu definierten Zellspannungen. b) Anstieg des Innenwiderstands nach partieller Formation

Tabelle 4.2: Cut-Off-Spannungen der teilgeladenen Zellen und deren erreichtes Anodenpotential

Zelle	Cut-Off-Spannung [V]	Anodenpotential [V]	VC-Zersetzung [%]
1	1,85	1,58	0,6
2	2,13	1,35	4,7
3	2,54	1,16	5,1
4	2,73	0,77	8,4
5	2,87	0,62	8,9
6	3,22	0,27	11,6
7	3,28	0,19	13,8
8	3,37	0,11	16,7
9	3,60 (2x)	0,00	22,9

nur wenig zu. Weiteres VC wird während Peak Nr. 4 polymerisiert. Dass sich die Menge der VC-Zersetzung am Peakmaximum und am Ende des Peaks kaum unterscheiden, obwohl eine ähnlich große Menge an Ladung verglichen zu Peakanfang -> Peakmaximum geflossen ist, zeigt dass auch dieser Peak nicht vollständig der VC-Zersetzung zugewiesen werden kann. Ab einer Zellspannung von 2,6 V, und insbesondere in Spannungsbereich von Peak Nr. 4 tritt eine zusätzliche Reaktion zur VC-Polymerisation auf. Dies zeigt die Betrachtung der Innenwiderstände der Zelle (Abbildung 4.14b). Da alle Zellen wieder vor dem Messen des Innenwiderstands vollständig entladen wurden ist der Einfluss des SOC auf den Widerstand eliminiert und der gemessene Widerstandszuwachs der SEI zuzuschreiben. Im Bereich bis zu Beginn von Peak Nr. 4, in dem ausschließlich VC-Polymerisation und Reduktion von geringen Mengen Wasser stattfindet, ist kein Anstieg des Innenwiderstands zu verzeichnen. Während des Peaks steigt er jedoch erkennbar an. Dies spricht wiederum dafür, dass in diesem Spannungsbereich der SEI Zersetzungsprodukte vom Solvent oder Salz (vermutlich in erster Linie EC) hinzugefügt werden, welche den Widerstand gravierender erhöhen als polymerisiertes VC.

Im weiteren Ladeprozess der Zelle oberhalb von 3 V Zellspannung wird kontinuierlich weiteres VC zersetzt.

Der Aufbau der SEI unter Polymerisierung von VC ist also keine einmalige Reaktion, die auftritt, sobald die Anode dessen Zersetzungspotential erreicht, sondern es findet ein kontinuierlicher Aufbau der SEI über den gesamten ersten Zyklus statt. Eine Zersetzung von EC wird dabei zwar gehemmt aber nicht vollständig unterdrückt. Ein Vergleich von Zellen nach einem und zwei Formationszyklen zeigt jedoch nur noch marginale Unterschiede in der VC-Konzentration. Der Aufbau der SEI ist demnach nach dem ersten Zyklus, bei dem die Anode ihren gesamten Potentialbereich einmal erreicht hat, abgeschlossen.

4.2.3 Einfluss der Anodenoberfläche

Nach dem heutigen Wissensstand wird die SEI zwar verstärkt an der Oberfläche der Beschichtung, im Allgemeinen aber an der gesamten Oberfläche aller Partikel gebildet. Bei einer größeren Oberfläche muss damit mehr SEI gebildet werden. Dementsprechend ist eine Abhängigkeit der Elektrolytzersetzung von der Oberfläche zu erwarten. Die absolute Oberfläche ist zum einen natürlich von der Schichtdicke, also der Menge an Material auf der Elektrode abhängig und zum anderen von der Porosität. Letztere wird einerseits von der Partikelgröße und andererseits von der Stärke der Kalandrierung beeinflusst.

Die Relevanz der Oberfläche wurde genauer untersucht indem man Zellen Anoden unterschiedlicher Beschichtung verglichen hat. Der prozentuale Anteil an verbrauchtem VC ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Die gemessenen Elektrolyte stammten aus Zellen nach Formation von 2 Zyklen bei 0,2C bezogen auf die Kathode. Die Flächenkapazitäten und berechneten BET-Oberflächen sind Tabelle 3.3 zu entnehmen.

Die Menge an konsumiertem VC nimmt eindeutig für Zellen mit Anoden kleinerer Oberfläche ab. Normiert man die VC-Zersetzung auf die BET-Oberfläche, so bekommt man annähernd gleiche Werte für die Zellen mit den Anoden G-S02 und G-S03. Die Zellen mit G-S-Anoden weisen trotz Normierung einen geringeren Wert auf. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass diese Anoden aus einer anderen, älteren Charge stammen und sich vermutlich in der Zusammensetzung, Herstellungsweise und damit auch der Kinetik unterscheiden. Dieser

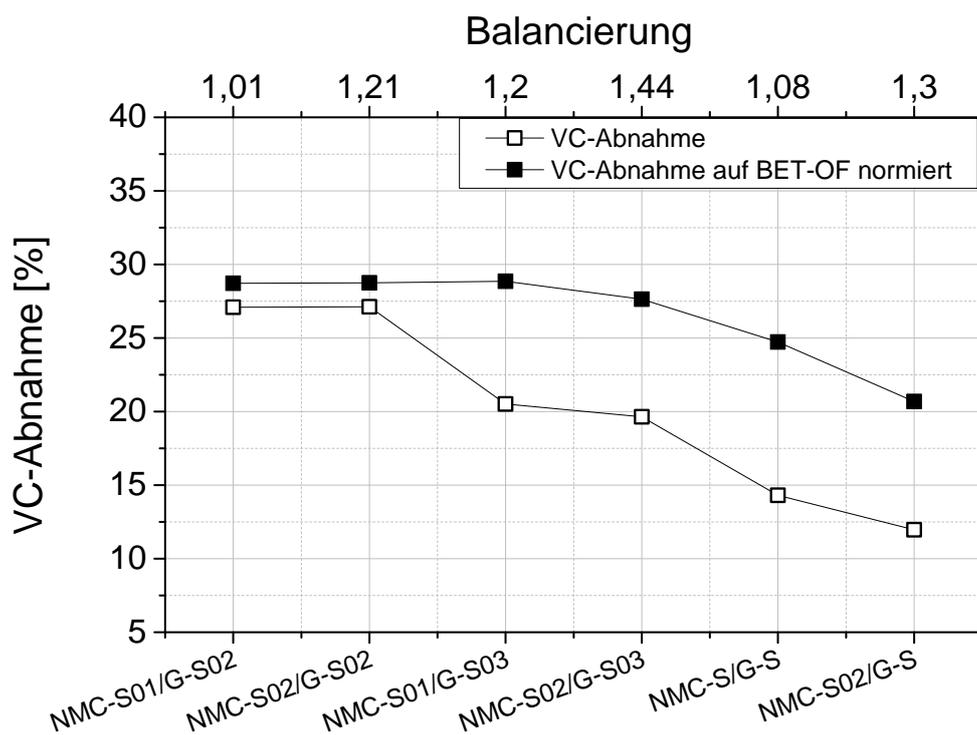


Abbildung 4.15: VC-Zersetzung während der Formation in NMC-Graphit-Zellen mit unterschiedlichen Balancierungen und Einfluss der BET-Oberfläche der Anode

Effekt ist auch bei der elektrochemischen Alterung durch Zyklisieren zu beobachten und wird in Kapitel 4.4.2 genauer diskutiert.

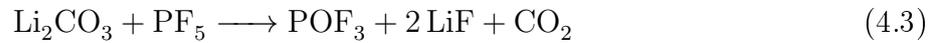
Vergleicht man die Zellen mit gleicher Anode, erkennt man bereits die Auswirkung von Balancierung bzw. Stromdichte auf die VC-Zersetzung. Je höher die Überbalancierung bzw. je niedriger die Stromdichte ist, desto weniger VC wird konsumiert. Auf diesen Sachverhalt wird ebenfalls in Kapitel 4.4.2 genau eingegangen.

4.2.4 Thermische Stabilität der SEI

Eine genaue Bestimmung der Dicke, des Aufbaus und der Zusammensetzung der SEI ist bis heute noch nicht gelungen. Neben verschiedenen oberflächensensitiven Analysemethoden wurden in der Literatur DSC-Messungen als Methode zur Charakterisierung der SEI beschrieben [56, 57, 58, 59]. Die thermische Zersetzung der SEI ist bei getrockneten Graphit-Elektroden sehr gut als exothermer Peak zu erkennen. Literaturbekannt ist, dass sich die SEI bei Temperaturerhöhung zu einer sogenannten sekundären SEI zersetzt [60], welche wiederum bei höherer Temperatur mit dem Lithium im Graphit reagiert. Diese beiden exothermen Peaks können bei Anwesenheit von Elektrolyt eine dritte stark Exothermie durch Reaktion von LiC_6 mit dem Solvent und damit einen Thermal Runaway induzieren.

Die beiden exothermen Peaks der SEI-Zersetzung sind auch bei den hier untersuchten entladenen Graphit-Anoden bei 120°C bzw. 140°C gut zu erkennen (Abbildung 4.16). Des Weiteren konnten mehrere Arbeitsgruppen [61, 62, 47] zeigen, dass sich sowohl Li_2CO_3 als auch RCO_2Li und dessen Dicarbonat bei Temperaturen über 100°C zersetzen. Bei Anwesenheit von $LiPF_6$ geschieht dies bereits ab 70°C. Li_2CO_3 , $ROCO_2Li$ und $LiO_2COCH_2CH_2OCO_2Li$ werden als Hauptanteile im anorganischen Teil der SEI vermutet. Die thermische

Zersetzung erfolgt durch Decarboxylierung unter Freisetzung von CO_2 :



Polyvinylencarbonat hingegen, welches nicht als Salz vorliegt, kann als thermisch stabil angesehen werden. Dies ist eine Annahme, die auf interne DSC-Messungen von reinem VC basiert. Reines VC zersetzt sich dabei erst ab einer Temperatur von $350^\circ C$. DSC-Messungen zeigen ebenfalls, dass die verwendeten organischen Carbonate auch bei Anwesenheit des Leitsalzes $LiPF_6$ bis über $200^\circ C$ stabil sind. Da sich Polyvinylencarbonat von den Carbonat-Monomeren chemisch nicht stark unterscheidet ist von einer Zersetzung des Polymers unter $150^\circ C$ ist nicht auszugehen.

In Anbetracht dessen, kann der Energieinhalt des ersten exothermen Peaks und die Menge an freigesetztem CO_2 als ein Maß für den anorganischen Anteil der SEI angesehen werden.

Wie in Abbildung 4.16 deutlich zu erkennen ist, weist die Anode nach Formation mit dem LP10-VC02-Elektrolyten die geringste Exothermie auf und setzt die kleinste Menge an CO_2 frei. Dies unterstützt die im vorherigen Kapitel aufgestellte Vermutung, dass die durch VC-haltigen Elektrolyten aufgebaute SEI zwar anorganische Anteile, welche durch Solvent-Reduktion entstehen, besitzt, ihr organischer Anteil jedoch aufgrund der großen Menge an Polyvinylencarbonat deutlich größer ist als bei den VC-freien Elektrolyten.

Ebenfalls auffällig ist, dass die thermische Reaktion der sekundären SEI im Fall des Elektrolyten mit VC-Additiv einen deutlich späteren Onset aufweist, wohingegen der erste exotherme Peak bei den VC-freien Anoden direkt in den zweiten exothermen Peak übergeht. Dies zeigt ebenfalls dass ein großer Unterschied in der chemischen Natur dieser beiden Arten von SEI herrscht.

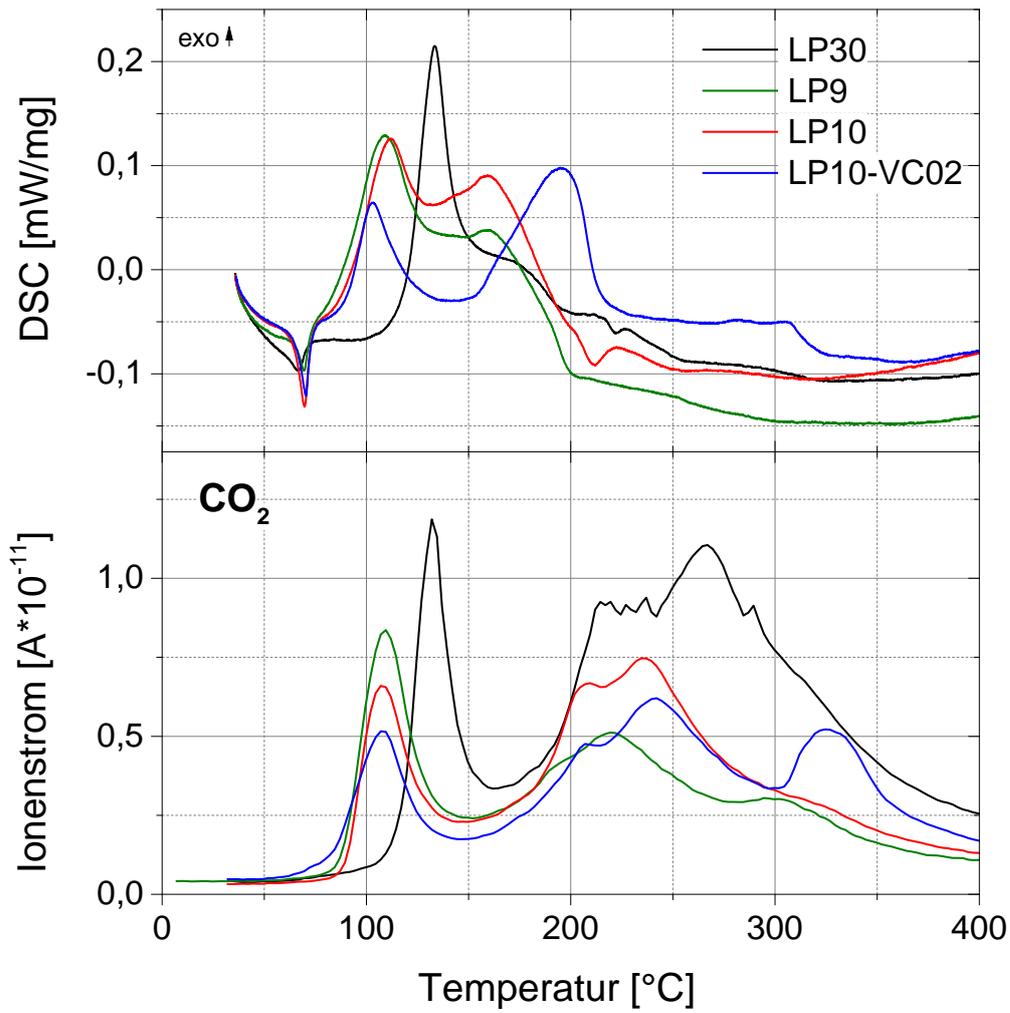


Abbildung 4.16: DSC-Kurven von formierten Graphit Anoden und simultane CO_2 -Freisetzung während den DSC-Messungen

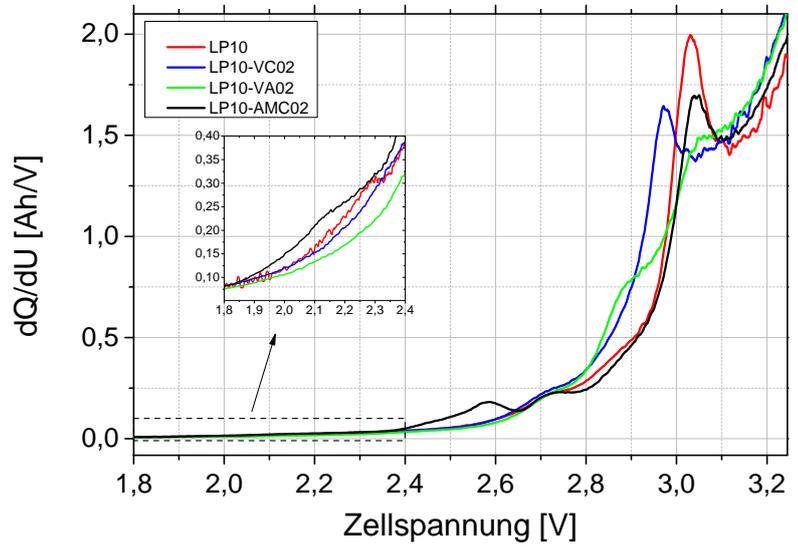
4.2.5 Weitere Additive

VC ist bis heute das populärste SEI-Additiv für Lithium-Ionen-Batterien mit Graphit-Anoden. Es wurden im Zuge der Elektrolytforschung jedoch eine Vielzahl weiterer Additive diskutiert. Die Arbeitsgruppe um Yoshitake zeigte dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Energie des LUMO eines Additivs und dessen Zersetzungspotential besteht [63]. Aus diesen Berechnungen und den in 2.5 beschriebenen Voraussetzungen für SEI-Additive stellten sie einige weitere potentielle Additive vor. Die Qualität dieser Additive wurde anhand ihrer Fähigkeit, die Graphit-Anode vor PC-Co-Interkalation zu schützen, bewertet. Zwei in dieser Hinsicht vielversprechende Additive waren Vinylacetat (VA) und Allylmethylcarbonat (AMC). In ihrer Molekülstruktur ähneln sie den bereits verwendeten Solventien EA und EMC, besitzen jedoch ungesättigte C=C-Bindungen welche sie zur Polymerisation befähigen. Laut Abe et al. liegt das Reduktionspotential beider Additive bei ca. 0,9 V vs. Li/Li^+ [40].

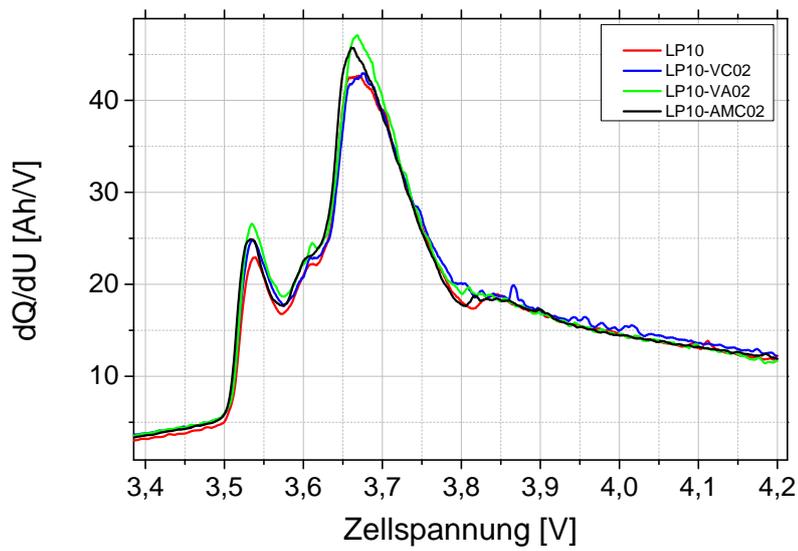
Um zu untersuchen ob die anderen Additive während der Formation ähnlich wie mit VC reagieren, oder ob sie auf andere Art und Weise in der Spannungskurve zu erkennen sind, wurden NMC-S01/G-S03-Zellen mit VA- und AMC-haltigem Elektrolyt versetzt und formiert. In Anlehnung an den LP10-VC02-Elektrolyten wurde ebenfalls LP10-Elektrolyt mit jeweils 2% (vol.) der Additive verwendet.

In Abbildung 4.17a sind die Ableitungen der Spannungskurven bis 3,2 V der Zellen aufgetragen. Zum Vergleich sind zusätzlich die Kurven der Zellen ohne Additiv und mit VC-Additiv zu sehen.

Peak Nr.1 (nicht aufgetragen) wird von den Additiven nicht beeinflusst. Schulter Nr. 2 ist nur bei dem AMC-haltigen Elektrolyt schwach zu erkennen. Möglicherweise ist dies bereits der Beginn der AMC-Polymerisation neben der dort vermuteten Reduktion von Wasser. Bei 2,4 V Zellspannung beginnt deutlich eine starke Nebenreaktion des AMC-haltigen Elektrolyt. Da bei den weiteren Zellen keine Änderung zu sehen ist, kann dies nur eine Nebenreaktion unter Beteiligung von AMC sein. 2,4 V Zellspannung entspricht laut der Zellen mit Referenzelektrode (Abbildung 4.9) einem Anodenpotential von 1,20 V. Das zeigt dass die AMC-Zersetzung bereits früher beginnt als von Abe et al. angegeben. Es ist jedoch zu beachten dass die Messungen dieser Arbeitsgruppe an



(a)



(b)

Abbildung 4.17: dQ/dU -Plot des 1. Zyklus von NMC-S01/G-S03-Zellen mit LP10-Elektrolyt mit verschiedenen Additiven

einer Graphitelektrode gemessen wurde, welche sich in Graphitisierungsgrad, Partikelgröße und Morphologie von der hier verwendeten unterscheidet.

Das erste abweichende Verhalten der VA-Zelle ist ab 2,8 V Zellspannung zu erkennen. Dies entspricht 0,85 V Anodenpotential und damit dem in der Literatur angegebenen Wert. Die zusätzliche VA-Reaktion ist bezogen auf die Fläche im dQ/dU -Plot in einer ähnlichen Größenordnung wie die AMC-Reaktion.

Beide Additive haben erheblichen Einfluss auf den Hauptzersetzungspeak Nr. 4. Der Peak im AMC-haltigen Elektrolyten erscheint bei der gleichen Zellspannung wie bei dem Additiv-freien Elektrolyten LP10. Er ist jedoch weniger ausgeprägt. Dies bedeutet, dass die von AMC ausgebildete SEI einen zu einem höheren Widerstand, verglichen mit VC, führt, die EC Zersetzung aber in ähnlichem Ausmaße hemmt. Im Fall von VA wird die EC-Zersetzung fast vollständig unterdrückt. Auf den weiteren Verlauf des ersten Ladezyklus haben die Additive keinen eindeutigen Einfluss (Abbildung 4.17b).

Dass die im beiden Fällen der Elektrolyten mit VA und AMC eine so deutliche zusätzliche und stark Ladung konsumierende Reaktion zu beobachten ist, weist darauf hin, dass es sich hier nicht wie bei VC um eine Polymerisation handelt, sondern mehr um eine elektrochemische Zersetzung. Die Stabilität der von VA und AMC gebildeten SEI und deren Einfluss auf die Zyklenstabilität wird in 4.4.8 genauer diskutiert.

4.2.6 Zusammenfassung Kapitel 4.2

Die Bildung der SEI, ein für die Stabilität der Anode entscheidender Prozess, läuft vorwiegend während des ersten Zyklus der Formation ab. Die Entstehung der SEI beruht dabei auf Zersetzung von Leitsalz, Solvent und insbesondere von SEI-Additiven. Diese Zersetzungen sind als Nebenreaktionen teilweise im Spannungsverlauf zu sehen und können durch die schrittweise Analyse des Elektrolyten beobachtet werden.

Bei den verwendeten Elektrodenkombinationen konnten in den Spannungscurven explizit 4 einzelne Nebenreaktionen mit Ladungsverbrauch beobachtet werden. Zu Beginn dieses Kapitels werden diese Reaktionen diskutiert. Durch Einsatz verschiedenartiger Elektrolyte konnte dabei zwischen der Reduktion von adsorbiertem Wasser, Wasser im Elektrolyten und Solventreaktionen unterschieden werden. Insbesondere wird der Einfluss des Vortrocknens

von Elektroden auf den Spannungsverlauf gezeigt. Des Weiteren sind die Phasen der VC-Zersetzung während des ersten Ladezyklus, basierend auf schrittweisen GC-Analysen, dargestellt. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass die VC-Zersetzung ein kontinuierlicher Prozess über den gesamten Ladevorgang darstellt und es sich um keine einmalige Reaktion bei bestimmtem Anodenpotential handelt.

Weiterhin wird gezeigt, dass die Erhöhung der Anodenoberfläche einen zu einem entsprechend höheren VC-Konsum führt.

Dass sich die Natur der SEI in Abhängigkeit der Solventspezies und der Anwesenheit von Additiven verändert, wird anhand von DSC-Messungen dargelegt. Insbesondere die durch VC-Polymerisation aufgebaute SEI führt hierbei zu einer erhöhten thermischen Stabilität.

Auf Basis dieser Ergebnisse wird außerdem der Einfluss von zwei zusätzlichen Additiven, Vinylacetat und Allylmethylcarbonat, diskutiert. Die Analyse des ersten Ladeverlaufs unter Verwendung dieser Additive zeigt, dass sie, im Gegensatz zu VC, trotz Doppelbindung weniger effektiv polymerisieren und zu starker Elektrolytzersetzung unter Ladungsverbrauch neigen.

4.3 Elektrochemische Elektrolytalterung - Potentialabhängigkeiten

Nach der in 4.2 beschriebenen Elektrolytzersetzung zum Aufbau der SEI während der Formation, tritt während der anschließenden elektrochemischen Belastung in jeder Zelle weitere Elektrolytzersetzung auf. Das Ausmaß, die Art und der Ort dieser Reaktionen ist von vielen Faktoren abhängig. Ein im höchsten Maße ausschlaggebender Faktor ist das minimale bzw. maximale erreichte Potential auf Anoden- und Kathodenseite. Im Folgenden wird der Einfluss dieser Potentiale auf die Elektrolytzersetzung bei Lagerung und Zyklisieren diskutiert.

Im Folgenden wird der Fokus in den chromatographischen Analysen zum einen auf den Verbrauch von VC gelegt, zum anderen auf die Entstehung von DMC und DEC.

Wie bereits mehrfach erläutert (2.4.1, 4.1.2) entstehen die Nebenprodukte DMC und DEC durch Umesterungsreaktionen von EMC. Die Reaktionspartner des EMC sind hierbei Lithiummethanolat oder Lithiumethanolat wobei eben genau diese beiden auch Reaktionsprodukte sein können. Es entsteht damit ein Kreislauf, der zu einer kontinuierlichen Umesterung von EMC führt. Dieser Kreislauf ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Eine vermehrte Entstehung der Alkoholate (durch die dargestellte Reduktionsreaktion, oder aber mögliche weitere Reaktionen) führt zu einer Beschleunigung dieses Kreislaufs. Damit führt also auch eine geringe Zunahme an EMC-Zersetzung zu einer starken Erhöhung von DMC und DEC. Durch die Analyse dieser Umesterungsprodukte können damit Rückschlüsse über die Zersetzung des Hauptlösungsmittels EMC gezogen werden.

4.3.1 Elektrochemische Elektrolytalterung unter Flow-Charge-Belastung

Unter Flow-Charge-Lagerung versteht man die Lagerung bei einer definierten Zellspannung, wobei die Zelle kontinuierlich geladen oder entladen wird um die vorgegebene Zellspannung zu halten. Da diese Flow-Charge-Lagerungen übli-

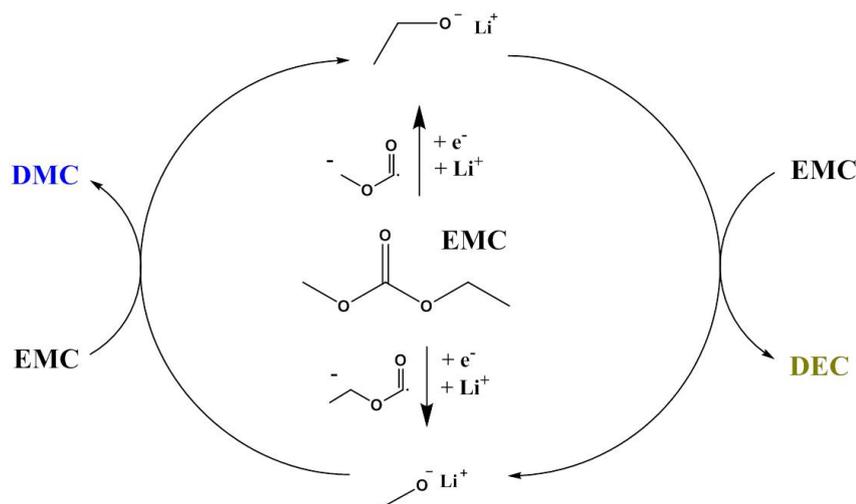


Abbildung 4.18: Kreislauf zur Umesterung von EMC nach initialer Reduktion

cherweise bei höherem SOC durchgeführt werden, ist der Elektrolyt also die gesamte Lagerungszeit hohen Kathodenpotentialen und niedrigen Anodenpotentialen ausgesetzt. Eine bei diesen Potentialen ablaufende Elektrolytreaktion kann somit kontinuierlich während der gesamten Lagerung ablaufen. Während beim Zyklieren die kritischen Potentiale oftmals nur kurz in jedem Zyklus erreicht werden, ist es mit der Flow-Charge-Lagerung möglich in kürzerer Zeit eine höhere Elektrolytzersetzung zu provozieren.

Potentialeinflüsse im NMC-Graphit-System

Für die im Folgenden dargestellten Untersuchungen mit Flow-Charge Belastung wurden NMC-S/G-S-Zellen verwendet. Die Zellen wurden langsam (0,2C) bis zu definierten Zellspannungen geladen und durch einen 500 h langen cv-Schritt bei diesem Potential gehalten. Vor dem Öffnen wurden die Zellen entladen.

Da metallisches Lithium als Referenzelektrode die Elektrolytzersetzung insbesondere bei langen Testzeiten stark beeinflussen kann, wurden die entsprechenden Elektrodenpotentiale im cv-Schritt nicht bei jeder Test-Zelle gemessen, sondern stellvertretend durch eine Zelle mit Referenzelektrode ermittelt. Die Spannungs- und Potentialkurven sind in Abbildung 4.19 (unten) abgebildet. Da sich die Referenzelektrode möglichst nahe an der Oberfläche der zu untersuchenden Elektrode befinden sollte, sie sich aber nur auf einer Seite des Separators, und damit nur nahe einer der beiden Elektroden befinden kann,

ist es nicht möglich, das Anoden- und Kathodenpotential mit einer Referenzelektrode gleichzeitig zu messen. Das Kathodenpotential kann jedoch bei einer Messung des Anodenpotential berechnet werden: $U_{Zelle} = U_{Kathode} + U_{Anode}$.

Des Weiteren muss man sich bewusst sein, dass die Lithium-Referenzelektrode eine Pseudo-Referenzelektrode darstellt, da ihr Potential von der Lithium-Ionen-Konzentration im Elektrolyten abhängt. Während des Ladens und Entladens der Zellen kann die Li^+ -Konzentration an den Elektroden aufgrund der sich ändernden Kinetik der Elektroden während dem Interkalations- und Deinterkalationsprozesses gravierend variieren. Da sich die Konzentrationsschwankungen von Li^+ an der Anode und der Kathode, und damit die gemessenen Potentiale während des Ladens deutlich unterscheiden können, wurden die beiden Potentiale separat gemessen und verglichen. Wie in Abbildung 4.19 zu sehen ist, unterscheidet sich das gemessene vom aus der Messung des Anodenpotential als berechneten Kathodenpotential während des constant current (cc)-Ladens. Während der langen Lagerung bei konstantem Potential sollte sich jedoch auch eine konstante Li^+ -Konzentration im Elektrolyten einstellen, weshalb die Referenz-Elektrode nicht mehr schwankt und das gemessene und berechnete Kathodenpotential zusammenfällt.

Wie in Abbildung 4.19 (unten) zu erkennen ist, sinkt das Anodenpotential während der cc-Schritte deutlich ab und relaxiert dann mit abnehmender Stromdichte in den cv-Schritten auf einen konstanten Wert. Das erste Mal unterschreitet die Anode das Potential von 0 V vs. Li/Li^+ bei einer Zellspannung von 4,0 V, steigt im cv-Schritt jedoch wieder auf einen Wert deutlich über 0 V. Ab einer Zellspannung von 4,1 V und höher relaxiert die Anode immer wieder relativ schnell auf ca. 0 V. Bei diesem Anodenpotential ist davon auszugehen, dass neben der Lithium-Interkalation auch Lithium-Plating auftreten kann. Da die Anoden ab 4,1 V immer wieder auf 0 V vs Li/Li^+ relaxiert entspricht in diesen Fällen das Kathodenpotential während der Flow-Charge-Lagerung der Zellspannung.

Die GC-Analysen der Elektrolyte aus den Zellen mit unterschiedlicher Flow-Charge-Spannung sind im oberen Graphen der Abbildung 4.19 aufgeführt. Es

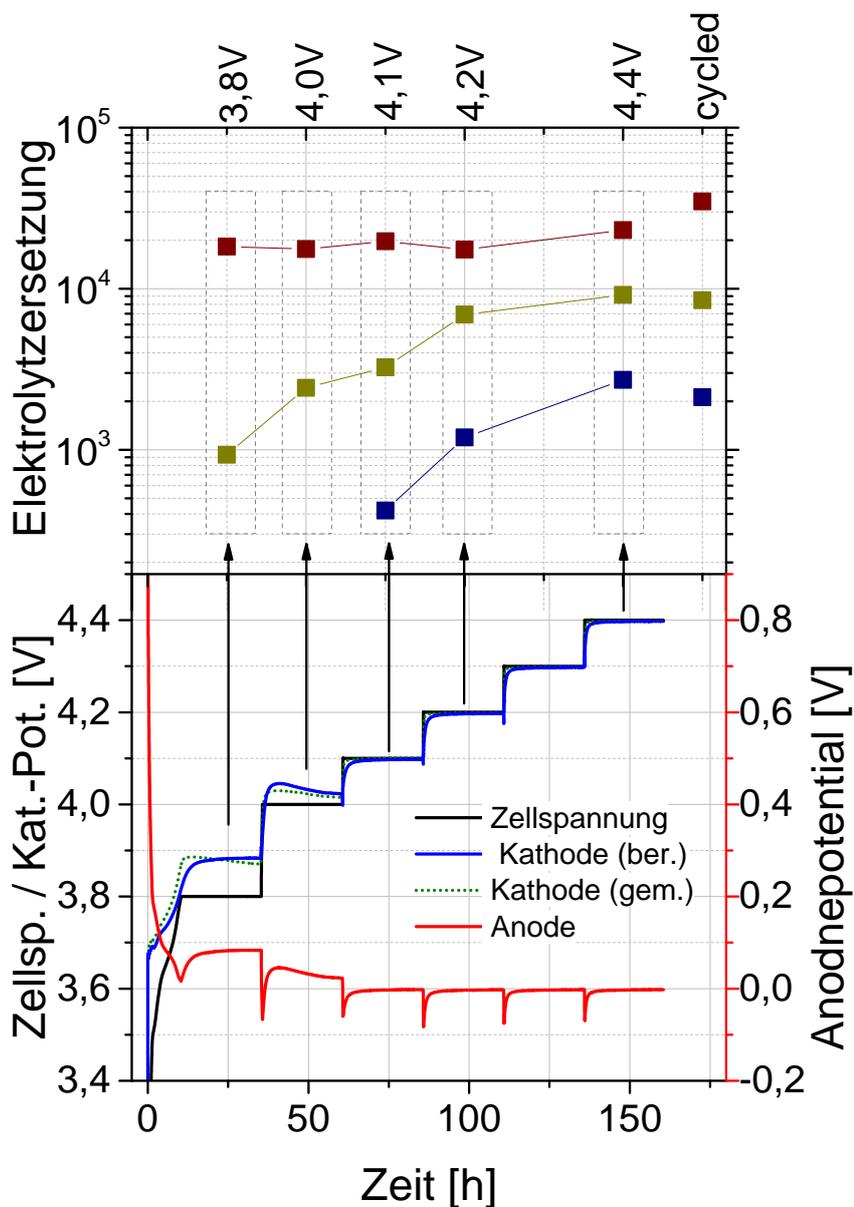


Abbildung 4.19: Unten: NMC-S/G-S-Zelle mit Lithium-Referenzelektrode: Gemessene Zellspannung und Anodenpotential. Daraus berechnetes Kathodenpotential und mit einer weiteren Zelle gemessenes Kathodenpotential. Oben: GC-Analysen aus NMC-S/G-S-Zellen nach 500 h Flow-Charge-Lagerung bei angegebener Flow-Charge-Spannung bzw. nach Zyklieren (1C/1C, 3-4,2V). Blau: DMC, Gelb: DEC, Rot: VC

ist zu erkennen, dass der Verbrauch von VC bei den Zellen bis 4,2 V Flow-Charge-Spannung vergleichbar ist. Erst durch die Lagerung bei 4,4V ist ein leicht höherer VC-Konsum zu verzeichnen. Der Anteil des abreagierten VC (25-28%) ist ca. 1,5 mal höher als der während der Formation dieser Zellart verbrauchte Anteil an VC (16-17%). Dies kann höchstwahrscheinlich einer oxidativen Zersetzung des VC zugeschrieben werden, da die Anode durch die SEI passiviert ist und eine Zerstörung der SEI aufgrund der fehlenden Volumenarbeit nicht zu erwarten ist. Diese langsame Oxidation tritt demnach nur auf, da die eigentlich bevorzugte Reaktion beim Laden, die Deinterkalation von Lithium, zum Erliegen kommt. Deshalb ist eine starke oxidative Zersetzung von VC während dem Zyklieren im normalen Spannungsbereich nicht zu erwarten.

Der Anteil an entstandenem DMC und DEC hingegen steigt bei Lagerspannungen von über 4,1V mit höheren Spannungen merklich an. Dies scheint nicht von der Anode verursacht zu werden, da

- sich die Anoden bei allen dargestellten Zellen immer auf dem ähnlichen Potential (0 V oder höher) befindet
- sich damit ihre SOCs nicht oder nur marginal unterscheiden
- eine Änderung der SEI (z.B. Wachsen oder Neubildung nach Beschädigung) in erster Linie auch einen erhöhten VC-Verbrauch nach sich ziehen würde, was nicht der Fall ist

Es ist also davon auszugehen, dass die zusätzliche Bildung von DMC und DEC durch oxidative Elektrolytzersetzung an der Kathode hervorgerufen wird. Ab einer Zellspannung von 4,4V scheint vermehrt VC von der Oxidation betroffen zu sein. Jedoch ist es eindeutig, dass das auf der Kathode zersetzte VC die Elektrolytzersetzung nicht so effektiv unterdrücken kann, wie es auf der Anode der Fall ist.

Die zyklisierte Zelle weist einen höheren VC-Verbrauch auf. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die SEI durch mechanische Arbeit gebietsweise zerstört wird und neu gebildet werden muss, zum anderen dass Lithium-Plating und dessen Auflösung kontinuierlich neue Oberfläche schafft. Auch die leicht niedrigeren Werte von DMC und DEC sind nachvollziehbar, da in dieser Zelle

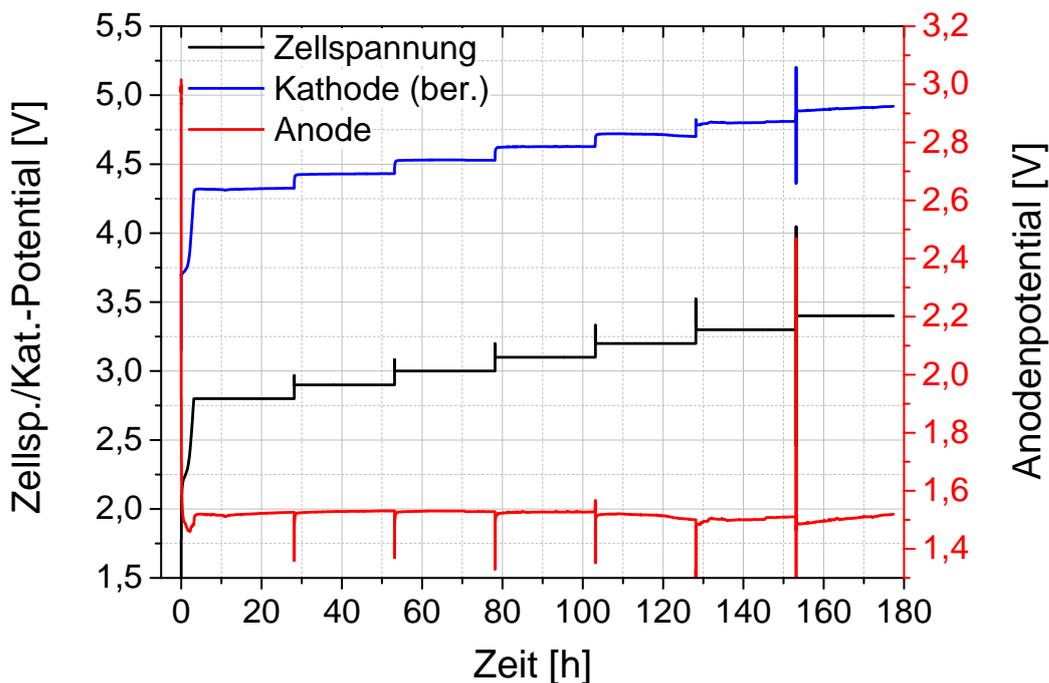


Abbildung 4.20: NMC-Z1/LTO-Z1-Zelle mit Lithium-Referenzelektrode: Gemessene Zellspannung und Anodenpotential und daraus berechnetes Kathodenpotential

deutlich weniger lange hohe Kathodenpotential herrschten die eine oxidative Zersetzung begünstigen würden.

Erhöhte Kathodenpotentiale: NMC-LTO-System

Um die oxidativen Reaktionen auch bei noch höheren Kathodenpotentialen zu untersuchen wurden des Weiteren NMC-LTO-Zellen untersucht. In der Elektrodenkombination NMC-Z1/LTO-Z1 war dabei die Anode stark überbalanciert (Balancierung: 6,3). Dies hatte zum Ziel, dass bei höheren Flow-Charge-Spannungen ausschließlich das Kathodenpotential erhöht wird, die Anode nicht überladen und im Gegensatz zu Graphit, Plating verhindert wurde. Wie in Abbildung 4.20 zu sehen ist, bleibt das Potential die LTO-Anode unabhängig vom der Abschaltspannung über 1,5 V vs. Li/Li⁺.

Da das Plateau von LTO oberhalb des Zersetzungspotentials von VC und den organischen Karbonaten liegt, ist theoretische keine Elektrolytzersetzung auf LTO zu erwarten. Es wird jedoch bereits in der Literatur beschrieben dass

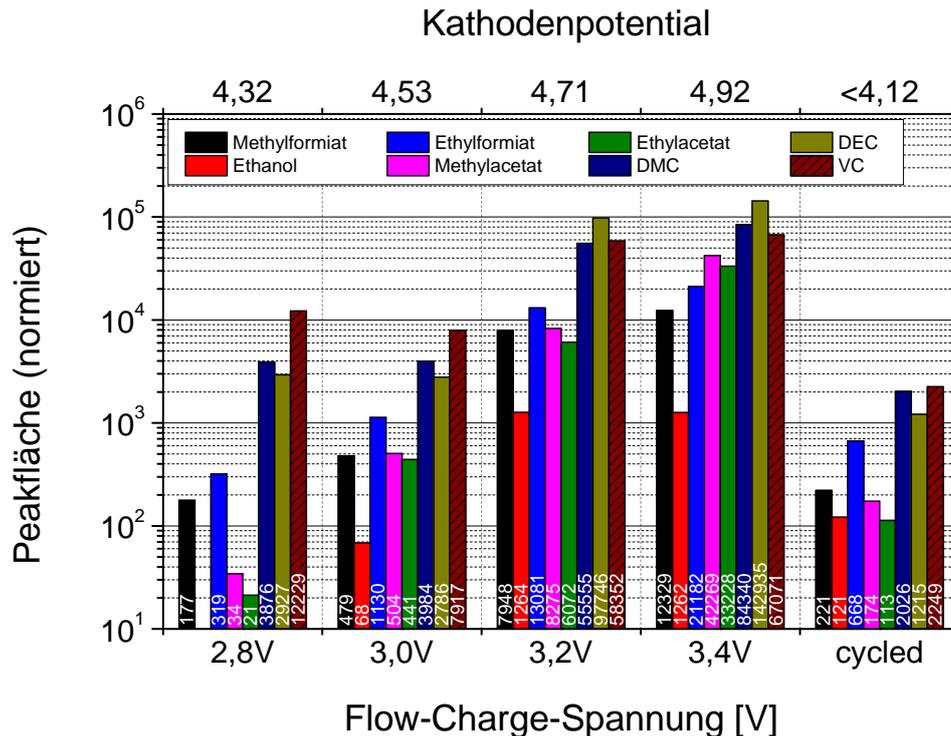


Abbildung 4.21: GC-Analysen aus NMC-Z1/LTO-Z1-Zelle nach 500 h Flow-Charge-Lagerung bei angegebener Spannung bzw. nach Zyklieren (1C/1C, 1,0-3,0V)

es zu einer leichten Filmbildung auf LTO kommen kann [55]. Wie an der zyklierten Zelle in Abbildung 4.21 zu sehen ist, ist der Konsum an VC zwar vorhanden, aber sehr gering (3,2%).

Wie bereits bei den NMC-Graphit-Zellen zu sehen war, führt ein Kathodenpotential von 4,4V nur zu einer leichten Erhöhung der VC-Zersetzung.

Erhöht man die Lagerungsspannung weiter, so ergibt sich ab 4,7 V Zellspannung ein Sprung in der Elektrolytzersetzung: Bei der Lagerung bei 4,7 V werden 83% des VC oxidativ zersetzt, bei 4,9 V fast das gesamte vorhandene VC. Die Nebenprodukte DMC und DEC entstehen ebenfalls in großen Mengen, genauso wie die leichtflüchtigeren Zersetzungsprodukte, welche auch von der Elektrolyt-Reduktion bekannt sind.

Tiefe Anodenpotentiale: NMC-LTO-System

Untersucht man den Elektrolyten aus gelagerten Zellen mit unterdimensionierter LTO-Anode, so zeigt sich, dass sich VC bei geringeren Anodenpotentialen

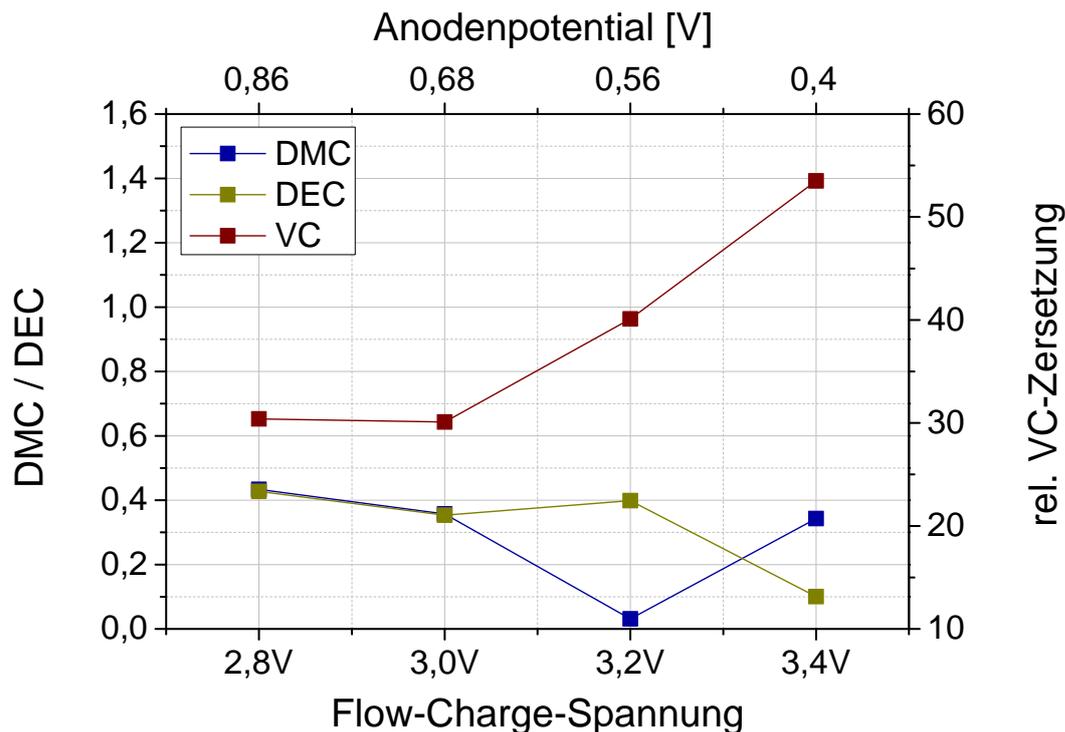


Abbildung 4.22: GC-Analysen aus NMC-Z2/LTO-Z1-Zelle nach 500 h Flow-Charge-Lagerung bei angegebener Spannung

auch auf LTO zersetzen kann.

In Abbildung 4.22 sind die GC-Messungen von NMC-Z2/LTO-Z1 dargestellt (Balancierung: 0,93). Beim Überladen einer LTO-Anode fällt ihr Potential stark und schnell ab. Die erreichten Anodenpotential im Flow-Charge-Schritt der zur Überprüfung gebauten Zelle mit Referenzelektrode sind ebenfalls in Abbildung 4.22 angegeben. Die Kathode erreicht in keiner der Zellen ein höheres Potential als 3,8 V. Von den großen Mengen an verbrauchtem VC kann demnach wenn überhaupt, nur ein kleiner Teil durch oxidative Zersetzung verschuldet sein. Der Großteil ist einer anodischen Zersetzung auf LTO zuzuschreiben. Der höhere VC-Konsum verglichen mit den NMC-Graphit-Zellen ist auf die deutlich höhere Oberfläche des LTO zurückzuführen. Ein Anstieg an DMC und DEC ist nicht zu verzeichnen. Dies war auch nicht zu erwarten, da in keiner der Zellen ein erhöhtes Kathodenpotential vorherrscht. Es zeigt auch, dass die schützende Wirkung von VC nicht nur auf Graphit, sondern auch auf LTO zum Tragen kommt.

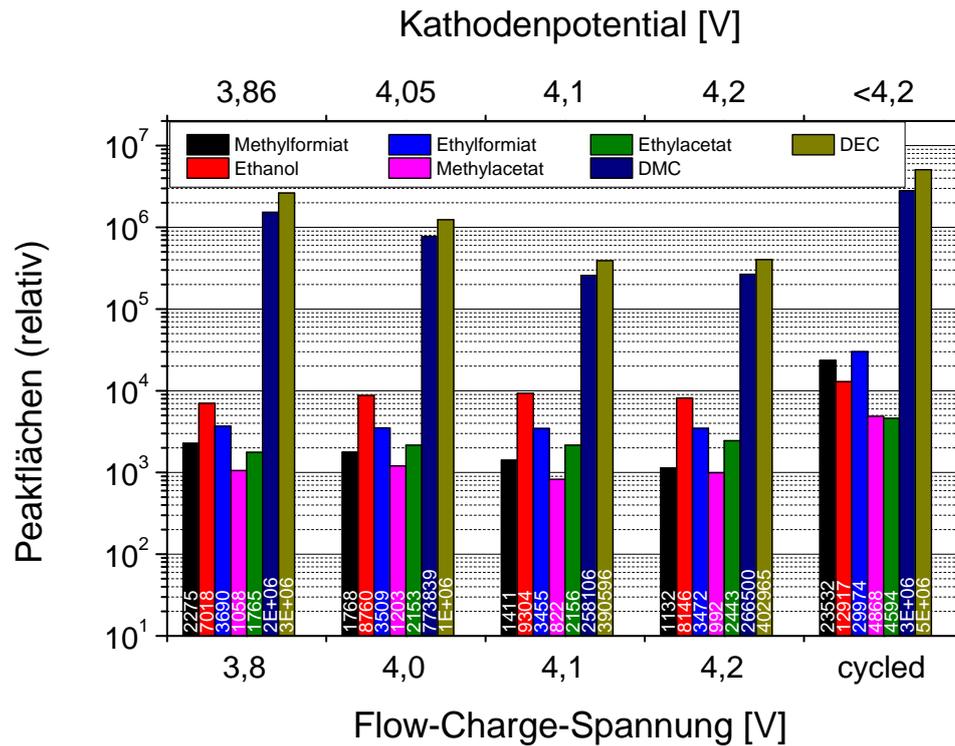


Abbildung 4.23: GC-Analysen aus NMC-S/G-S-Zelle mit LP3-Elektrolyt nach 500 h Flow-Charge-Lagerung bei angegebener Spannung

4.3.2 Einfluss von VC auf die Elektrolytzersetzung während der Flow-Charge-Belastung

Der Einfluss von VC wird deutlich wenn man die Messungen der Zellen mit dem VC-freien Elektrolyten LP3 betrachtet (Abbildung 4.23). Verglichen mit dem VC-haltigen Elektrolyt ist in diesem Fall die Menge der entstandenen Umesterungsprodukte DMC und DEC um das bis zu 1000fache höher. Auch die leichtflüchtigen Zersetzungsprodukte, insbesondere Ethanol, wurden in einem größeren Anteil detektiert. Da sich der Anteil letzterer bei einer Variation der Lagerungsspannung kaum verändert, kann davon ausgegangen werden dass sie in erster Linie durch anodische Zersetzung entstehen und deshalb kaum vom Kathodenpotential beeinflusst werden.

Überraschenderweise nimmt die Menge an DMC und DEC mit höherer Lagerspannung ab. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die an der Anode entstehenden Alkoholate, Lithiumethanolat und Lithiummethanolat, während der Lagerung zur Kathode diffundieren, dort, je nach Höhe des Kathodenpotenti-

als, zunehmend oxidiert werden und damit nicht mehr zu weiterer Umesterung am EMC beitragen. Durch Filmbildung von VC auf der Kathode wird dies bei den Zellen mit VC-haltigem Elektrolyt gehemmt.

Eindeutig ist jedoch, dass auch bei der Lagerung die Additiv-frei gebildete SEI nicht in der Lage ist eine kontinuierliche Elektrolytzersetzung zu verhindern. Die Elektrolytzersetzung des VC-freien LP3 bei zyklisierten Zellen ist nochmals stärker verglichen mit den gelagerten Zellen. Im Gegensatz zu den VC-haltigen Zellen gilt dies für alle Komponenten. Neben der zuvor beschriebenen zusätzlichen Zersetzung zur Heilung der SEI könnte auch der andere Aufbau der SEI ein Grund für die hohe Zersetzung sein. Ist die VC-freie SEI durchlässiger für Lösungsmittel, so wird sich dies beim Zyklisieren wesentlich stärker bemerkbar machen als beim Lagern, da in diesem Fall Solvent-Moleküle die Elektrodenoberfläche nicht nur durch Diffusion erreichen, sondern auch als Solvathülle des Lithium-Ions an die Oberfläche mittransportiert werden.

4.3.3 Potentialabhängigkeit der Elektrolytzersetzung während des Zyklisieren

Bei der Alterung durch Zyklisieren erschafft man ein weit weniger definiertes System als bei der Lagerung unter Flow-Charge-Bedingungen. Es herrscht keine konstante Zellspannung und damit auch keine konstanten Potentiale und die, oftmals entscheidenden, Maximalpotentiale werden nur einen Bruchteil der Messzeit erreicht. Des Weiteren steht die Elektrolytzersetzung beim Zyklisieren immer in Konkurrenz zur Lithium-Interkalation/Deinterkalation bzw. Abscheidung/Auflösung, welche in der Regel bevorzugt ist. Diese Bedingungen sollten die Elektrolytzersetzung in einer zyklisierten Zellen im Gegensatz zur einer Zelle bei Flow-Charge-Lagerung verringern.

Das Zyklisieren einer Zelle führt normalerweise jedoch zu einer Erhöhung der Elektrolytzersetzung. Ein Grund dafür ist, dass die Elektroden einer ständigen Volumenänderung unterworfen sind. Damit verändert sich auch die Oberfläche mit jedem Laden und Entladen der Zelle, was zu einem Aufbrechen des Films, insbesondere der SEI auf der Anode, führt. Dieser Effekt ist natürlich abhängig von der Volumenarbeit die die verschiedenen Aktivmaterialien wäh-

rend des Zyklisierens verrichten. LTO hat z.B. eine Volumenänderung von nur 0,2%, Graphit ca. 10% und Silizium-Metall-Anoden von bis zu 300% [64]. Zusätzlich wird durch Lithium-Abscheidung (Plating) neue Oberfläche generiert welche ebenfalls zu weiteren Filmbildung zur Verfügung steht und zusätzlich eine andere Morphologie als der Graphit bietet. Das Auftreten von Oplating ist in erster Linie von der Balancierung und der Stromdichte abhängig. Diese Einflüsse werden in Kapitel 4.4.2 genauer diskutiert.

Des Weiteren wird die Diffusion der Solventmoleküle durch die SEI erhöht, wenn diese nur unzureichend vom Li^+ abgestreift werden und von den Lithium-Ionen als Solvathülle mit durch die SEI an die Oberfläche transportiert werden. Aus diesem Grund kann es auch bei Solventspezies mit ähnlichem Zersetzungspotential zu unterschiedlichen Zersetzungsgeschwindigkeiten kommen: stärker solvatisierende Lösungsmittel werden in größerer Menge zur Oberfläche transportiert und zersetzt bzw. tragen mehr zum Aufbau/zur Verbreiterung der SEI bei [65].

Variation der Abschaltspannung und der C-Rate

In Abbildung 4.24 sind die Peakflächen des entstandenen DMC und DEC bzw. des verbrauchten VC nach Zyklisieren von NMC-Graphit-Zellen dargestellt. Beim Zyklisieren mit 0,2C (cc-cv) erreicht die Anode dieser Zellen, laut einer Kontroll-Zelle mit Referenzelektrode, selbst bei 4,2 V Abschalt-Zellspannung nur für kurze Zeit Werte unter 0 V. Es tritt demnach kein oder kaum Plating auf. Die GC-Messungen dieser Zellen zeigen dass der Anteil des konsumierten VC nahezu unabhängig von der Abschaltspannung ist. Erst bei einer Abschaltspannung von 4,2V ist ein leicht erhöhter VC-Konsum zu verzeichnen. Die Werte für VC sind außerdem vergleichbar mit den Werten aus den Flow-Charge-Zellen (Abbildung 4.19). Sie entsprechen dem VC-Verbrauch während der Formation plus eine geringe weitere VC-Zersetzung während des Lagerns bzw. langsamen Zyklisierens bei 0,2C. Die Umesterungsprodukte DMC und DEC hingegen steigen mit höherer Abschaltspannung an. Dies entspricht ebenfalls dem Trend der Flow-Charge-Zellen. Da sich auch in den zyklisierten Zellen die Anode, unabhängig von der Abschaltspannung, immer gleich lange unterhalb des Zersetzungspotentials von EMC und EC bewegt und keine massive Zerstörung der SEI zu erwarten ist, muss die der Anstieg von DMC und DEC

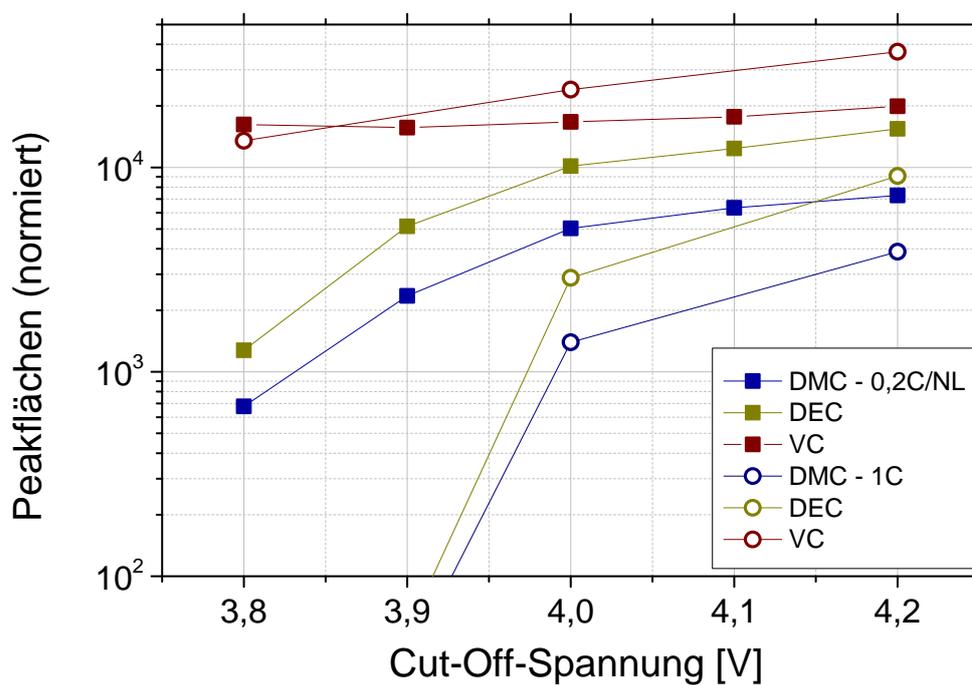


Abbildung 4.24: GC-Analysen aus NMC-S/G-S-Zelle mit LP10-VC02-Elektrolyt nach Zyklisieren für 500 h bei 0,2C bzw. 1C und verschiedenen Abschaltspannungen

auf kathodische Zersetzung zurückzuführen sein.

Die mit 1C zyklisierten Zellen zeigen für DMC und DEC den selben Trend: eine höhere Abschaltspannung führt zu einer Erhöhung der Umesterungsprodukte. Dass die Werte für bei den langsam zyklisierten Zellen allgemein deutlich höher liegen ist im Nachladeschritt (cv-Schritt) begründet. Durch das potentiostatische Nachladen befindet sich die Zelle, bezogen auf die gesamte Zeit, deutlich länger bei maximaler Zellspannung und damit maximalem Zellpotential.

Im Gegensatz zu den langsam zyklisierten Zellen, steigt bei den 1C-Zellen auch der VC-Verbrauch merklich an. Dies ist dem zunehmenden Plating zuzuschreiben, welches die SEI teilweise zerstört und neue, noch nicht passivierte Oberfläche generiert. Der Einfluss der Menge des Plating wird in 4.4 genauer diskutiert.

Einfluss von potentiostatischem Nachladen

Potentiostatische Ladeschritte während des Ladens vereinen die zuvor untersuchten Alterungsmethoden: die Zelle wird kontinuierlich geladen und entladen, wird jedoch durch den cv-Schritt eine längere Zeit auf erhöhten Potentialen gehalten. Während des potentiostatischen Nachladens fließt ein zunehmend geringerer Strom, was den Partikeln in den Elektroden mehr Zeit gibt den Lithiierungsgrad in den Partikeln zu homogenisieren und damit Überspannungen abzubauen. Die Elektroden werden damit homogener geladen und können eine höhere Kapazität erreichen, ohne ein Überladen der Zelle zu ermöglichen.

Da potentiostatisches Nachladen ein gängiges Verfahren ist um die Kapazität von Lithium-Ionen-Batterien vollständig auszunutzen, ist der Einfluss des Nachladeschritts auf die Elektrolytzersetzung und Zellperformance durchaus relevant.

In Abbildung 4.25 sind die Kapazitätskurven, der Spannungsverlauf (10. Zyklus) sowie die analysierte Menge an entstandenem DMC und DEC und zersetztem VC dargestellt. Die untersuchten NMC-Graphit-Zellen bestanden aus der Elektrodenkombination NMC-S01/G-S03.

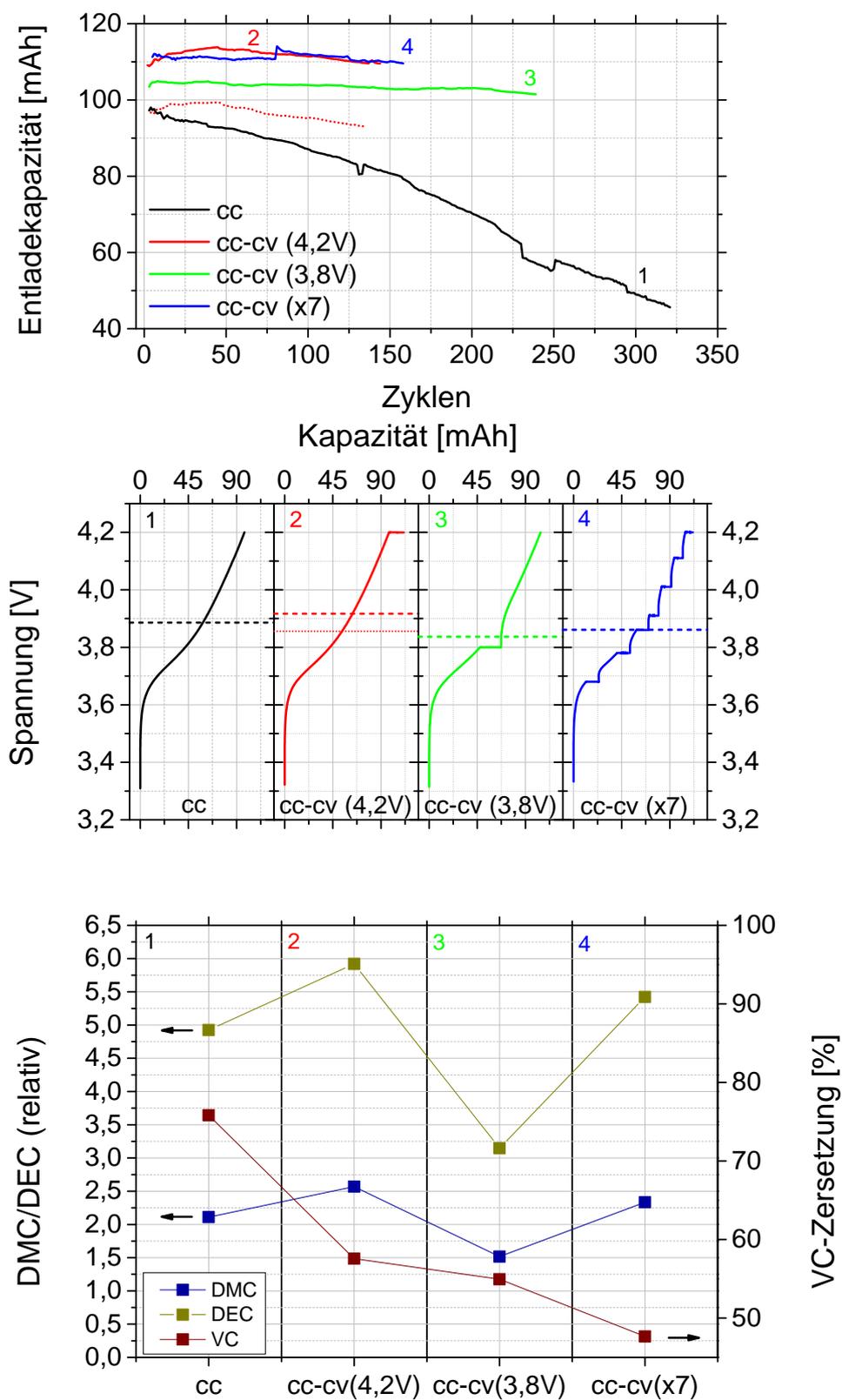


Abbildung 4.25: Kapazitätsverläufe, Spannungsverläufe des 10. Ladezyklus und Elektrolytanalysen von Zellen mit unterschiedlichen Ladeprotokollen

Die Zelle ohne potentiostatisches Nachladen (Zelle 1) zeigt mit Abstand den höchsten Kapazitätsverlust über den Alterungszeitraum. Für diese stärkere Alterung sind in diesem Fall drei Haupteffekte denkbar: Anstieg des Innenwiderstands, kontinuierlicher Lithiumverlust, z.B. durch irreversibles Plating, oder Verlust von aktivem Elektrodenmaterial. Zu beachten ist dabei, dass die letzteren beiden Effekte auch meistens zu einer Erhöhung des Innenwiderstandes führen. Da in den untersuchten Zellen, welche eine Balancierung von 1,20 aufweisen, außen liegend beidseitig beschichtete Kathoden verwendet wurden ist von Plating während dem Laden auszugehen.

Eine Erhöhung des Innenwiderstandes verschiebt die Spannungskurven zu höheren Werten. Die Zelle erreicht damit schon früher die Cut-Off-Spannung. Da in dieser Zellen kein cv-Schritt folgt, sinkt die Ladekapazität und damit auch die Entladekapazität. Die Bestimmung des Innenwiderstandes selbst ist nicht trivial, da er sich aus einer Summe verschiedener Widerstände zusammensetzt: Ohmscher Anteil, Charge-Transfer-Widerstand und den Widerständen der Diffusion von Li^+ -Ionen durch Elektrolyt, SEI und die Festkörperpartikel. Einen greifbaren Wert für den Effekt des Innenwiderstandes und die zuvor beschriebene Verschiebung der U-Q-Kurve gibt die mittlere Zellspannung (im Folgenden als U_m bezeichnet). Sie kann berechnet werden indem man die Leistung eines Ladezyklus durch die erreichte Kapazität dividiert: $U_m = P/C$. Der Mittelwert U_\emptyset der mittleren Ladespannungen aller Zyklen über den gesamten Alterungszeitraum ist in Abbildung 4.25 (Mitte) eingezeichnet (gestrichelte Linien) und in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Die Zelle mit cv-Schritt bei 4,2V (Zelle 2) hat wie zu erwarten einen höheren Wert für U_\emptyset , da sie bei 4,2V zusätzlich Ladung umsetzt. Betrachtet man jedoch den U_\emptyset -Wert dieser Zelle, der ausschließlich aus dem cc-Schritt berechnet wurde (gepunktete Linie), so liegt der Wert um ca. 30 mV niedriger verglichen mit Zelle 1. Das bedeutet, dass der Innenwiderstand von Zelle 1 während der Alterung ansteigt. Andererseits kann der Anstieg des Innenwiderstands allein nicht für diesen starken Kapazitätsverlust von über 50% bei Zelle 1 verantwortlich sein. Es ist davon auszugehen dass zusätzlich starkes Plating auftritt, welches nicht vollständig wieder aufgelöst werden kann und zu irreversiblen

Lithiumverlust führt. Da Lithium-Plating in jedem Zyklus frische Oberfläche erschafft, auf welcher VC neu polymerisieren kann, gibt der deutlich erhöhte Konsum an VC bei der Zelle 1 einen deutlichen Hinweis auf vermehrte Lithiumabscheidung. Der hohe Verluststrom ist ebenfalls eine Bestätigung dafür (Tabelle 4.3).

Des Weiteren kann übermäßiges Lithium-Plating und die daraus resultierende dicke SEI-Schicht zur Blockierung von Teilen der Anode führen. Können diese Bereiche der Anode von Li^+ -Ionen nur noch schwer erreicht werden, so werden die noch leicht zugänglichen Bereiche schneller lithiiert. Dadurch erreichen letztere Bereiche schon bei einem frühen SOC das Abscheidungspotential von Lithium was wiederum zu vermehrtem Plating führt. Dieser Kreislauf verursacht eine schnelle Alterung der Zelle. Der cv-Schritt bei Zelle 2 führt zu einer homogenen Ladungsverteilung und einer homogenen Lithiumabscheidung, verringert dadurch irreversibles Plating und vermindert eine Deaktivierung der Anode. Dadurch sinkt auch der VC-Konsum merklich.

Weiterhin ist auffällig dass die durch Elektrolytzersetzung induzierten Umesterungsprodukte bei Zelle 2 deutlich erhöht sind. Da, wie in 4.3.1 beschrieben, die Umesterungsprodukte in weiten Teilen der oxidativen Solvent-Zersetzung zuzuschreiben sind, ist dies bei Vergleich der mittleren Zellspannungen zu erwarten: Zelle 2 befindet sich, über den gesamten Alterungszeitraum gemittelt, längere Zeit bei höheren Zellspannungen was eine vermehrt oxidative Elektrolytreaktionen hervorruft.

Lädt man die Zelle nicht bei der Cut-Off-Spannung potentiostatisch nach, sondern bereits bei kleinerer Zellspannung, so kann man die mittlere Zellspannung senken. Bei Zelle 3 wurde der cv-Schritt bei 3,8 V eingefügt, was einem SOC von 45% entspricht. Die Entladekapazitäten der Zelle liegt mit 104 mAh zwischen den Zellen 1 und 2. Durch den cv-Schritt wird den Elektroden die Möglichkeit gegeben den bisher erreichten Lithiierungs- bzw. Delithiierungsgrad in den Partikeln zu homogenisieren. Dadurch wird ein vollständigeres Laden der Anode möglich und eine höhere Kapazität als Zelle 1 erreicht. Dies gilt jedoch nicht für das bei höheren Spannungen interkalierte Lithium. Deshalb bleibt die Kapazität ca. 6% unterhalb von Zelle 2. Die mittlere Zellspannung wird auf 3,84 V gesenkt, den niedrigsten Wert der untersuchten Zellen. Die

Tabelle 4.3: Ladeprotokoll, Verlustladung über die gesamte Alterung und mittlere Zellspannung U_{\emptyset} der untersuchten NMC-Graphit-Zellen

Ladeprotokoll	Verlustladung [mAh]	Mittlere Zellladespannung [V]
cc	146	3,89
cc-cv (4,2V)	112	3,92
cc-cv (3,8V)	77	3,84
cc-cv (x7)	102	3,86

GC-Analyse des Elektrolyten bestätigt die daraus resultierende Erwartung: Durch die geringe mittlere Zellspannung sinkt der Grad an oxidativer Elektrolytzersetzung und damit der Wert für DMC und DEC unter den Wert der anderen Zellen. Der VC-Konsum sinkt ebenfalls leicht, was dafür spricht, dass aufgrund des frühen cv-Schritts etwas weniger Plating auftritt als in Zelle 2. Bei Zelle 4 wurde ein Ladeprotokoll mit insgesamt sieben cv-Schritten angewandt (3,68/3,78/3,86/3,91/4,01/4,11/4,2 V). Verglichen mit Zelle 3 steigt U_{\emptyset} wieder, was zu einer vermehrten Solventzersetzung führt. Diese liegt jedoch nur knapp unter den Werten für Zelle 2 (trotz deutlich geringerer U_{\emptyset}), was die Vermutung nahelegt, dass selbst kurze Verweilzeiten bei hohen Spannungen zu mehr Solventzersetzung führen als lange Verweilzeiten bei etwas geringeren Spannungen. Der VC-Konsum von Zelle 4 sinkt im Vergleich mit den Zellen 2 und 3 nochmals merklich ab, was für einen sehr gleichmäßigen Ladevorgang der Anode spricht.

Alles in allem zeigen diese Resultate, dass zum Verringern von irreversiblen Plating potentiostatisches Nachladen unbedingt nötig ist. Legt man weiterhin Wert auf eine geringe Elektrolytzersetzung, so sollte das potentiostatische Nachladen bei niedrigeren Spannungen durchgeführt werden.

Hochvoltmaterialien und VC

Da nun auch beim zyklisieren leichte kathodische Zersetzung detektiert werden konnte wurde versucht zu noch höheren Kathodenpotentialen zu gelangen. Aus folgenden Gründen kann dies nicht mit NMC als Kathodenmaterial realisiert werden:

$LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$ besitzt eine theoretische Kapazität von 272 mAh/g [66]. Es kann jedoch nicht das gesamte Lithium ausgenutzt werden. Ein Teil des Lithium muss im Material verbleiben, da dieses andernfalls eine irreversible Änderung der Kristallstruktur erfährt, was wiederum zur Inaktivität des Materials führt. Um eine ausreichend hohe Zyklenstabilität zu erreichen, wird NMC üblicherweise bis zu einem Potential von 4,2 V bis max. 4,4 V vs. Li/Li⁺ geladen, was einem Delithierungsgrad von 53% bzw. 63% entspricht [67]. Praktisch kann damit eine max. Kapazität von 160 mAh/g abgerufen werden. Da das NMC-Material bei zu hohen Potentialen zu stark delithiert und damit zerstört wird ist es für Untersuchungen an Elektrolyten bei Potentialen über 4,4 V ungeeignet. LFP kann für diese hohen Potentiale ebenfalls nicht verwendet werden, da diese Kathoden bei diesen Potentialen bereits komplett geladen sind, damit kein Ladungsumsatz mehr stattfindet und sich die Zelle bei normalem zyklisieren nur wenige Sekunden auf der erwünschten Zellspannung befinden. Deshalb wurden Zellen mit einer zusätzliche Elektrodenkombination untersucht: HV-Spinell/Graphit-Zellen. Hochvolt Lithium-Mangan-Nickel-Spinell (LMNS)-Kathoden werden in einem Potentialbereich zwischen 4-5V zyklisiert.

Die Kapazitätsverläufe zweier Zellen mit VC-freiem LP10 und VC-haltigem LP10-VC02 Elektrolyten sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Die Zellen wurden einem Belastungstest unterzogen (0,5C/1C/2C/5C/0,5C) und danach mit 0,5C für 1000h zyklisiert. Während die VC-freie Zelle zwar eine schlechte Kinetik und einen relativ hohen Kapazitätsabfall zu Beginn zeigt, ist die Zelle mit VC-haltigem Elektrolyt bereits nach 3 Zyklen auf nahezu 0% SOH. Wie im Spannungsverlauf der ersten Zyklen zu sehen ist, wird dies durch einen massiven Anstieg des Innenwiderstands verursacht. Dadurch ergibt sich ein starker IR-Drop auf knapp über 4 V beim ersten Entladeschritt. Nach ca. 1/3 der erwarteten Entladekapazität erreicht die Zelle das Abschaltpotential von 4,0 V für das Entladen. Diese Ladungsmenge wird im 2. Zyklus zwar wieder eingeladen, die Entladekapazität dieses Zyklus beträgt dann aber bereits nur noch 1,3% der Initial-Ladepkapazität. Da dieser gravierende Anstieg des Innenwiderstandes in der VC-freien Zelle nicht zu beobachten ist, muss er von einer massiven Zersetzung von VC auf der HV-Spinell-Elektrode verursacht sein.

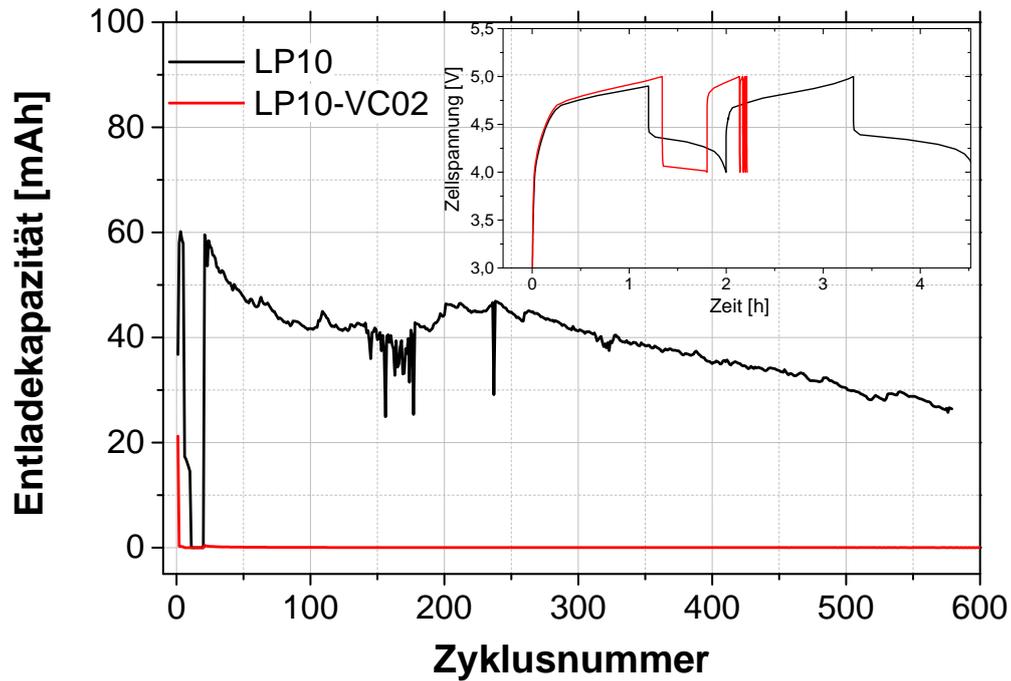


Abbildung 4.26: Kapazitätsverlauf und Spannungskurven der ersten Zyklen von HV-LMNSO/G-S-Zellen mit LP10 und LP10-VC02 Elektrolyten

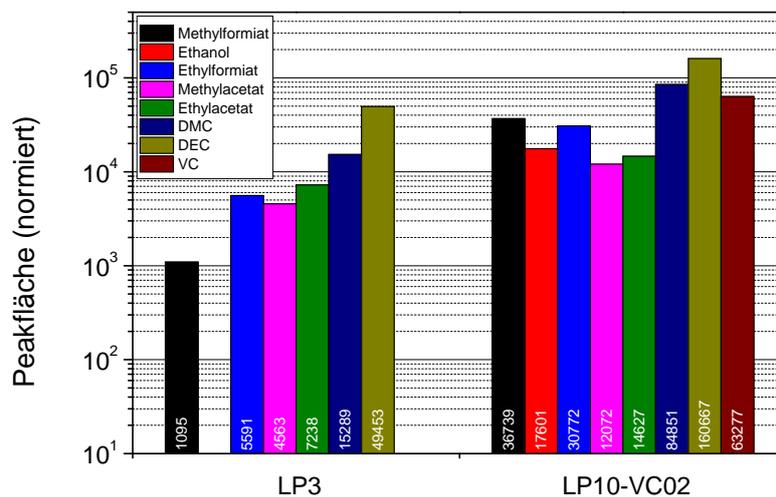


Abbildung 4.27: GC-Messungen des LP3 bzw. LP10-VC02-Elektrolyten aus HV-LMO/G-S-Zellen (1000h/0,5C)

Dies bestätigen auch die GC-Messungen des Elektrolyten nach der Alterung (Abbildung 4.27). Während der elektrochemischen Alterung wurden 90,3% des vorhandenen VC verbraucht. Da nur ein Bruchteil ($<2\%$) der Initialkapazität im weiteren Verlauf der Alterung in die Anode eingelagert wird, sind Plating oder übermäßig tiefen Anodenpotentiale nicht zu erwarten. Anodische VC-Polymerisation ist damit nur während des ersten Zyklus zum Aufbau der SEI zu erwarten ($\sim 14\%$). Die restlichen 76% werden auf der Kathode zersetzt, dem Spannungsverlauf nach bereits in den ersten Zyklen.

VC als Additiv ist demnach für Hochvolt-Lithium-Ionen-Batterien nicht verwendbar. Will man die SEI dennoch mit einem Additiv aufbauen, so muss ein Additiv mit hoher kathodischer Stabilität entwickelt werden. Ferner kann die Anode gegen eine Niedrig-Volt-Kathode oder gegen metallisches Lithium vorformiert werden. Dies hat jedoch den Nachteil, dass der Aufwand deutlich steigt und man auf die Fähigkeit der Additive zur Heilung während der Beanspruchung der Batterie verzichten muss. Überraschend ist weiterhin, dass die VC-frei Zelle eine unerwartet niedrige Elektrolytzersetzung zeigt. Dies passt jedoch in den Trend der Flow-Charge-Messungen bei verschiedenen Zellspannungen (siehe Abbildung 4.23) und unterstützt die dort beschriebenen Vermutungen.

4.3.4 Zusammenfassung Kapitel 4.3

Elektrolytzersetzung tritt auf wenn erstens freie Elektrodenoberfläche, an welcher der Elektronentransfer stattfinden kann, zur Verfügung steht und zweitens wenn der stabile Potentialbereich der Solventmoleküle unter- bzw. überschritten wird. Während Ersteres im folgenden Kapitel genauer diskutiert wird, wurde die Potentialabhängigkeit der Elektrolytzersetzung in diesem Kapitel untersucht.

Die Elektrodenpotentiale wurden in diesem Fall durch die Balancierung und die Wahl der Elektrodenmaterialien gesteuert. Dadurch konnten hohe Kathodenpotentiale bei konstanten Anodenpotentialen bzw. tiefe Anodenpotentiale bei niedrig bleibenden Kathodenpotentialen realisiert werden und somit der Einfluss der Potentiale in der Vollzelle getrennt untersucht werden.

Die Auswertung der elektrochemischen Daten in Kombination mit den GC-Analysen ergab verschiedene Erkenntnisse: Die auf Graphit durch VC- Poly-

merisation aufgebaute SEI ist in der Lage sowohl während der Lagerung der Zellen bei hohen Spannungen als auch beim langsamen Zyklisieren die anodische Elektrolytzersetzung weitestgehend zu unterdrücken. Im Gegensatz dazu wird an der Kathode kontinuierlich Solvent oxidativ zersetzt. Die Menge der Zersetzung steigt dabei mit Erhöhung des Kathodenpotential deutlich an. Erst beim Zyklisieren unter höherer Stromdichte ($>1C$) und damit einhergehendem Einsetzen von Plating und erhöhtem mechanischem Stress tritt vermehrt anodische Elektrolytzersetzung auf.

Deutlich werden diese Einflüsse insbesondere beim Zyklisieren mit potentiostatischem Nachladen. Zum einen reduziert das potentiostatische Nachladen den VC-Konsum, da die Zelle homogener geladen und damit Plating reduziert wird. Zum anderen erhöht potentiostatisches Nachladen bei der Ladeschlussspannung die Solventzersetzung. Dabei wurde wiederum gezeigt, dass letztere Elektrolytzersetzung reduziert werden kann, indem man das potentiostatische Nachladen bereits (vollständig oder teilweise) bei kleineren Zellspannungen durchführt.

Des Weiteren zeigen die Messungen dass auch VC bei Kathodenpotentialen ab 4,4 V einer langsamen, mit steigendem Potential beschleunigten, Oxidation an der Kathode unterliegt. Bei einem Kathodenpotential von 5,0 V (gezeigt an Hochvolt-Spinell-Kathoden) ist die oxidative VC Zersetzung so stark, dass die Kathode bereits im ersten Zyklus durch Filmbildung vollständig deaktiviert wird.

4.4 Einflüsse auf die Elektrolytzerersetzung während der Alterung durch Zyklisieren

Da, insbesondere in mobilen Anwendungen, das Hauptziel der Lithium-Ionen-Batterien ein häufiges Laden und Entladen der Zelle ohne zu hohen Verlust von Kapazität und Leistung ist, ist in diesen Anwendungen die Elektrolytstabilität während des Zyklisierens von vorrangigem Interesse. Neben dem in 4.3 beschriebenen Spannungsfenster, in dem die Batterie betrieben wird, gibt es noch viele weitere Einflüsse die sich auf die Elektrolytzerersetzung während des wiederholten Ladens und Entladens auswirken. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen kombiniert mit der Elektrolytanalytik in Bezug auf Variation der folgenden Parameter diskutiert:

- Beschichtung/Balancierung
- Elektrodenmaterialien
- C-Rate
- Temperatur
- Vinylencarbonat als Additiv

Falls nicht anders beschrieben wurden die Zellen in den kommenden Kapiteln nach folgendem Testplan elektrochemisch gealtert:

2 Zyklen Formation bei 0,2C/0,2C (Laden/Entladen), bei angegebener C-Rate für 500h zyklisiert, vor dem Öffnen entladen und min. 2 h pausiert. Die C-Raten sind jeweils auf die Kathodenkapazität bezogen. Als Elektrolyt wurde standardmäßig der VC-haltige LP10-VC02 verwendet.

4.4.1 Balancierung und Plating

Wie im Theorieteil und den vorherigen Kapiteln bereits beschrieben geht sowohl die initiale Bildung der SEI, als auch die kontinuierliche Neubildung des Films mit ständiger Elektrolytzerersetzung einher. Während die initiale SEI-Bildung eine eindeutige Abhängigkeit von der Anodenoberfläche zeigt und

während der Formation einmalig auftritt, führt eine ständige Erschaffung neuer, nicht gefilmter Oberfläche während des zyklisierens zu kontinuierlicher Elektrolytzersetzung. Diese neue Oberfläche kann zum Einen durch Zerstörung der anfänglichen SEI, aufgrund von deren Auflösung im Elektrolyten oder aufgrund von Rissbildung durch Volumenarbeit des Anodenmaterials entstehen. Zum Anderen wird neue Oberfläche durch Lithiumabscheidung generiert. Plating kann auftreten, wenn das Anodenpotential unter das Abscheidungspotential von Lithium, also entsprechend unter 0V vs. Li/Li⁺, fällt. Dies kann auf verschiedene Weise verursacht werden:

- Verarmung an Lithium-Ionen an der Anodenoberfläche. Dies tritt auf wenn die Kinetik der Anode schneller als die Kinetik der Kathode ist, bzw. der Li⁺-Iontentransport durch den Diffusionswiderstand des Elektrolyten gebremst wird. Nach der Gleichung von Nernst wird das Potential der Anode damit erniedrigt. Im Falle der Verarmung an Li⁺-Ionen muss jedoch kein Plating auftreten, da die thermodynamisch bevorzugte Interkalationsreaktion nach wie vor stattfindet. Selbs bei geringem Auftreten von Plating würde dieses abgeschiedene Lithium schnell in die Anode inseriert werden.
- Unzureichende Kinetik der Anode: Ist die Diffusion des Lithium in den Anodenpartikeln langsamer als der Antransport an Li⁺-Ionen, so ist der Ladegrad der Partikeloberflächen größer als der Gesamtladegrad der Anode und das Potential sinkt. Dieses Absinken wird durch ansteigenden Stromraten verstärkt. Können Teile der Anode durch Exfoliation, Co-Interkalation oder Blockierung durch einen unpassierbaren Film (SEI oder isoliertes Plating) nicht mehr an der Interkalation teilnehmen, so fließt für den übrigen Teil der Anode eine höherer Strom. Es kann somit auch zu lokalem Plating kommen.
- Erhöhung des IR-Drops: Ein Anstieg des ohmschen Widerstands, z.B durch Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit im Material oder der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten, verschiebt ebenfalls den Potentialverlauf der Anode zu kleineren Potentialen.
- Überladen der Anode: Haben die Partikel in der Anode ihren maximalen

Ladegrad erreicht, so sinkt das Anodenpotential weiter ab und es beginnt ab 0V vs Li/Li⁺ die Lithiumabscheidung.

Ein Mittel der Lithiumabscheidung entgegenzuwirken, ist die Erhöhung der Balancierung der Zelle. Dies bedeutet, dass die Anodenkapazität so viel höher als die Kathodekapazität gewählt wird, dass trotz dem Auftreten der eben beschriebenen Effekte das Anodenpotential nicht auf 0V vs. Li/Li⁺ fällt. Die Balancierung wird als Quotient der theoretischen Anoden- und Kathodenkapazität angegeben.

Da eine größere Anode, welche nicht vollständig ausgenutzt wird, jedoch auch immer eine Verringerung der volumetrischen und gravimetrischen Energiedichte der Zelle bedeutet, wird im kommerziellen Zellbau immer auf eine möglichst knappe Balancierung hingearbeitet. Dadurch ist das Auftreten von Plating in kommerziellen Zellen eher die Regel als die Ausnahme. Zwar kann gezielte Lithiumabscheidung, solange es wieder zum größten Teil aufgelöst wird, zu einer Verbesserung der Energiedichte führen, es ist jedoch zum Einen ein großes Sicherheitsrisiko und zum Anderen fördert es, wie in 4.1.4 und 4.3.3 bereits gezeigt, die Elektrolytzersetzung und damit die Alterung der Zelle. Letzteres wird im Folgenden diskutiert.

Für die folgenden Untersuchungen wurden NMC-Graphit Zellen mit verschiedenen Elektrodenkombinationen und daraus resultierenden unterschiedlichen Balancierungen verwendet. Die Daten dafür sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Dass bei den untersuchten Zellen Lithiumabscheidung auftritt ist an den Anoden nach der Zellöffnung zu sehen (Abbildung 4.28). Optisch kann jedoch keine quantitative Aussage getroffen werden, da sehr fein verteiltes Lithium mit dem Auge nicht sichtbar ist und die Lithiummengen in Bereichen mit starker Abscheidung nicht bestimmt werden können. Ein gewisser Trend lässt sich jedoch erkennen: Die Zellen 2 (4.28b) und 4 (4.28d), welche, wie später gezeigt wird, den größten Kapazitätsabfall aufweisen, zeigen optisch gesehen die meiste Lithiumabscheidung. Zelle 3 (4.28c) mit der besten Balancierung die geringste. Ebenfalls ersichtlich ist der Einfluss von Gasblasen in der Zelle. Durch zeitweilige Deaktivierung kreisrunder Bereiche durch Gasblasen erhöht sich die Stromdichte an deren Rändern und führt zu erhöhter kreisrunder Lithi-

Tabelle 4.4: Untersuchte Elektrodenkombinationen mit jeweiliger Flächenbelegung und der daraus berechnete Balancierung. Zellen mit gleicher Anode sind in gleichen Farbtönen markiert.

Nr.	Kathoden	Flächenb.		Balancierung	
		Kathode [mAh/cm ²]	Anode [mAh/cm ²]		
1	NMC-S02	4,12	G-S02	5,00	1,21
2	NMC-S01	4,94	G-S02	5,00	1,01
3	NMC-S02	4,12	G-S03	5,93	1,44
4	NMC-S01	4,94	G-S03	5,93	1,20
5	NMC-S	4,98	G-S	5,38	1,08
6	NMC-Z2*	4,58	G-S	5,38	1,18
7	NMC-S02	4,12	G-S	5,38	1,38

umabscheidung. Auf der Anode der LFP/G-S01-Zelle (4.28f) ist kein Plating zu erkennen. Dies wird in 4.4.4 genauer diskutiert.

Die Beobachtung und Quantifizierung von Lithiumabscheidung im laufenden Betrieb der Zelle ist nicht trivial. Will man das Auftreten von Plating bzw. das Absinken des Anodenpotentials unter 0V anhand der elektrochemischen Daten verfolgen, hat man zwei Möglichkeiten: Verwendung einer Referenzelektrode oder Detektion von charakteristischen Änderungen in der Zellspannung. Beide Möglichkeiten sind in Abbildung 4.29 anhand einer Zelle der Elektrodenkombination 2 dargestellt. Das Anodenpotential erreicht bei 75% des SOC die 0V-Grenze. Jedoch ist der Verlauf des Anodenpotentials nur bedingt aussagekräftig, da eine Elektrode mit metallischem Lithium nur eine pseudo-Referenzelektrode darstellt. Nimmt die Li⁺-Ionen -Konzentration an der Anodenoberfläche und damit auch an der Oberfläche der Referenzelektrode zu, wovon bei hohen Ladegraden auszugehen ist, so wird das Referenzpotential nach Nernst'scher Gleichung erhöht. Die Differenz zwischen Anodenpotential und Referenzpotential wird somit verringert. Das bedeutet dass für die Anode ein geringeres Potential gemessen wird als tatsächlich herrscht. Die Anode

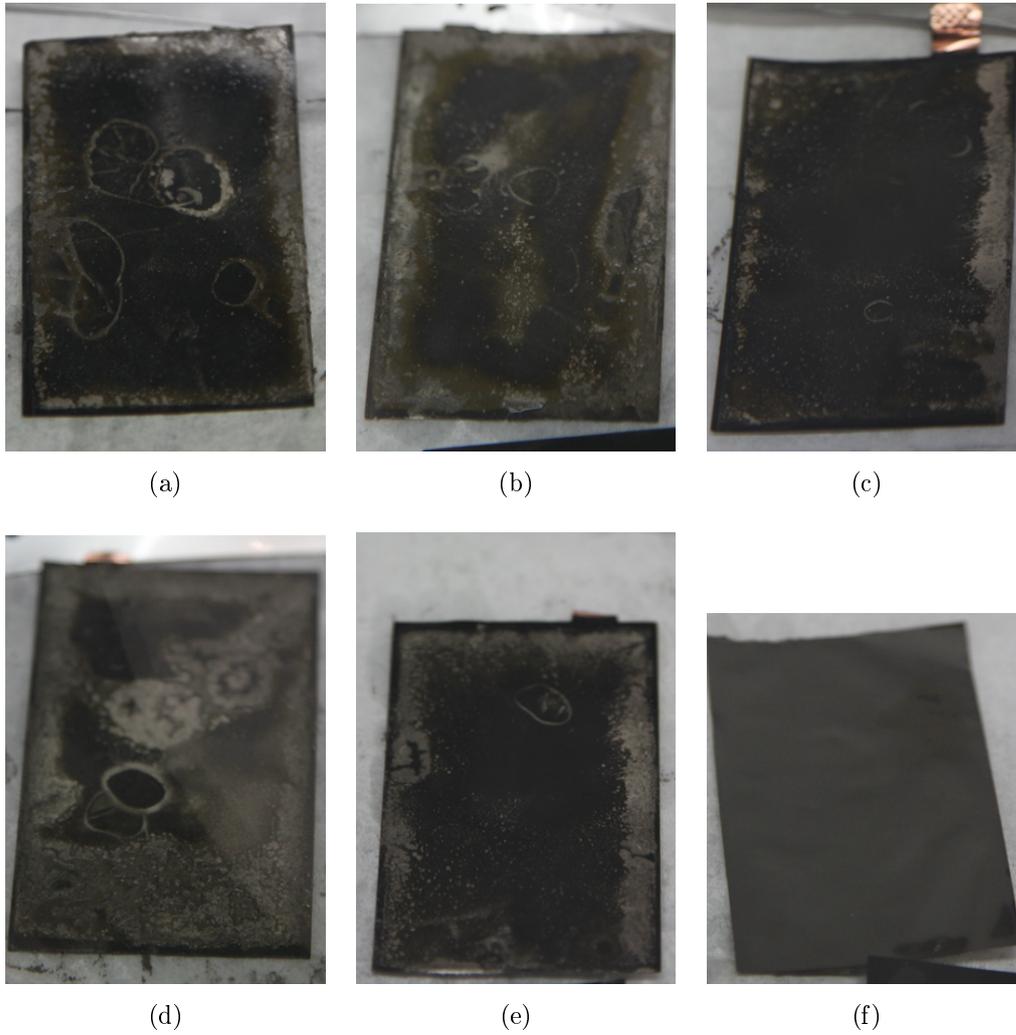


Abbildung 4.28: Aufnahmen eine Anodenseite aus gealterten Zellen. a)-d) sind aus den Zellen 1-4, e) aus Zelle 7 und f) aus einer LFP/G-S01-Zelle

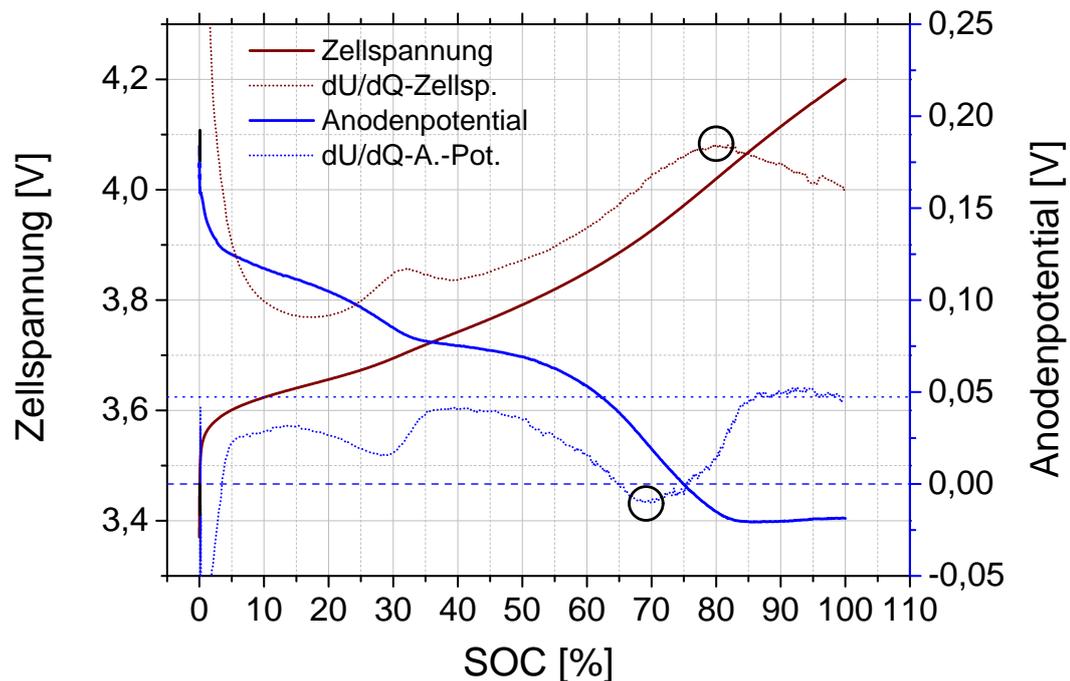


Abbildung 4.29: Zellspannung, Anodenpotential und deren Ableitungen beim Laden einer NMC/Graphit-Zelle mit 0,2C im 10. Zyklus

scheint früher unter 0V zu sinken. Dieses Verhalten konnte bereits mit Hilfe einer weiteren Referenzelektrode auf der inaktiven Rückseite der Zelle bei konstanter Li^+ -Konzentration gezeigt werden [68].

Ein starker Abfall des Anodenpotentials, wie es im dargestellten Potentialverlauf der Anode der Fall ist, müsste auch in der Zellspannung zu registrieren sein, solange die Kathode in diesem Zeitraum keine sprunghaften Potentialänderungen aufweist. Dies ist bei NMC nicht zu erwarten. In der Ableitung der Spannungskurven in Abbildung 4.29 ist eine Änderung der Steigung bei 80% des SOC zu erkennen. Ein lokales Maximum oder Minimum im Plot der Ableitung weist auf einen Wendepunkt in der Ursprungskurve hin. Demnach müsste der Wendepunkt des Plateauwechsels der Anode (69% SOC) bei gleichem SOC erscheinen wie das Maximum in der abgeleiteten Spannungskurve (80% SOC). Dies ist nicht der Fall: Das gemessene Anodenpotential scheint den Plateauwechsel zu einem deutlich früheren Zeitpunkt zu vollziehen als durch die Spannungskurve ermittelt.

Wie bereits zuvor angemerkt, gibt dieser Punkt nur einen Hinweis darauf, dass das Anodenpotential zu diesem Zeitpunkt das Potential ihrer letzten Interkalationsstufe verlässt und dementsprechend kurz vor dem Absinken auf 0V steht und Plating möglich wird. Es kann jedoch nicht behauptet werden, dass die ab diesem Punkt fließende restliche Ladung vollständig als metallisch abgeschiedenes Lithium umgesetzt wird. Nichtsdestotrotz erlaubt er eine grobe Abschätzung, wie viel Lithiumabscheidung auftritt.

In Abbildung 4.30 sind die Ableitungen der Spannungsverläufe der untersuchten Zellen mit verschiedener Balancierung bei einer Ladestromdichte von 0,05C aufgetragen. Zur Orientierung: die roten Kurven wurden mit kleinerer Anode, die blauen Kurven mit größerer Anode gebaut. Die Anode der grünen Kurve liegt von der Flächenkapazität dazwischen, stammt aber aus einer anderen Herstellungscharge, und wurde möglicherweise mit anderer Mischungs-, Beschichtungs- und Kalandrierungstechnik hergestellt. Die genauen Elektrodenskombinationen und die Balancierung ist Tabelle 4.4 zu entnehmen. Da nur der X-Achsenwert der Ableitungen von Interesse ist, wurden die Kurven der Übersichtlichkeit halber in y-Richtung versetzt. Die ermittelten Maxima sind mit Pfeilen angedeutet.

Setzt man den berechneten Anteil an der Ladekapazität welcher nach dem Plateauwechsel eingeladen wird (siehe Pfeile) mit der Balancierung in Relation, so ergibt sich ein guter linearer Zusammenhang (Abbildung 4.31). Dies bedeutet dass der Verlauf der Anodenpotentiale für die verschiedene Anoden vergleichbar ist und der Zeitpunkt an dem die Anode das Abscheidungspotential erreicht in erster Linie von der Kathodengröße und damit der Balancierung abhängt.

Bei höheren Stromdichten wird die Anode weniger homogen geladen. Das bedeutet dass Bereiche sowohl innerhalb der Anode als auch innerhalb der Anodenpartikeln unterschiedlichen Ladegrad aufweisen. Das dadurch entstehende Mischpotential weist keinen scharfen Plateauwechsel mehr auf. Der Wendepunkt kann somit nicht mehr aus der Spannungskurve bestimmt werden. Bereits bei einer C-Rate von 0,2C erhält man keinen interpretierbaren Verlauf der Spannungskurven mehr. Um die Messzeiten jedoch im Rahmen zu halten

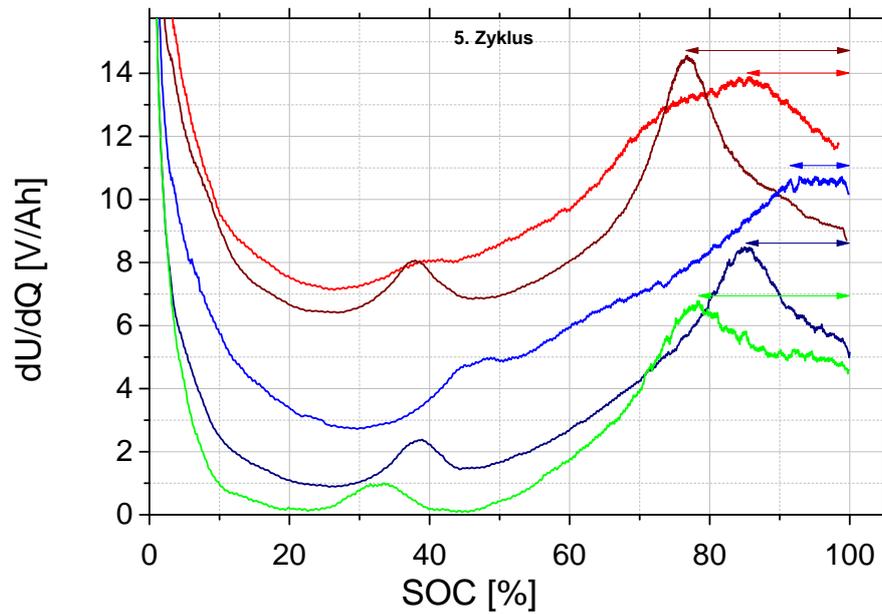


Abbildung 4.30: dU/dQ -Plots von NMC/Graphit-Zellen mit verschiedenen Elektrodenkombinationen

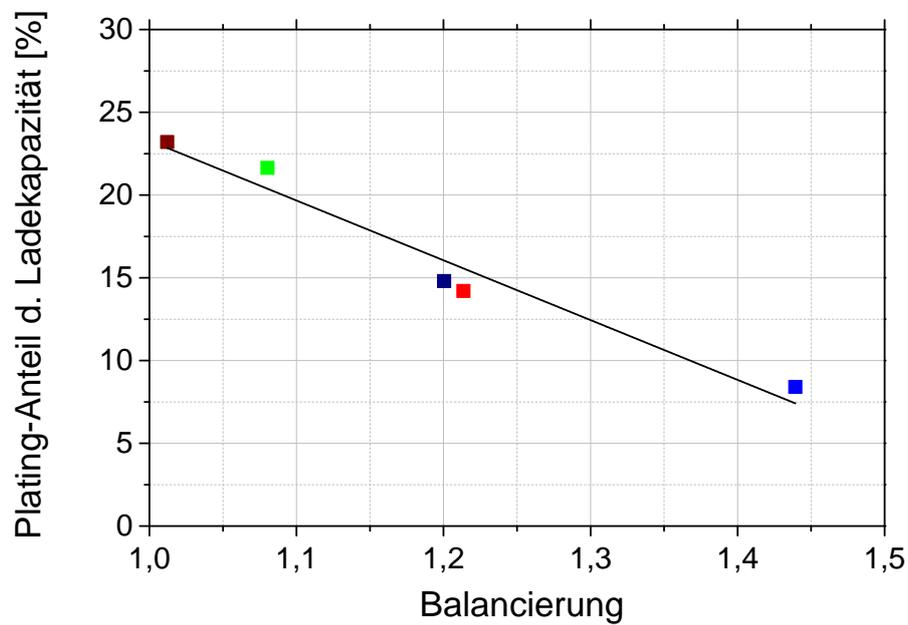


Abbildung 4.31: Auftragung der Balancierung gegen den in Abbildung 4.30 berechneten Anteil der Ladekapazität, in dem Plating auftritt

und eine schnellere Alterung zu erzwingen, wurden die Zellen hauptsächlich mit einer Stromdichte von 1C gealtert. Bei einer erhöhten C-Rate ist zu erwarten dass die Anode früher unter 0V vs. Li/Li⁺ fällt und eine erhöhte Menge an Lithium abgeschieden wird. Wie bereits zu Beginn des Kapitels beschrieben hat die Kinetik der Anode bei höheren Stromraten einen stärkeren Einfluss auf den Potentialverlauf. Da ein stärkeres Absinken der Anode aufgrund einer schlechteren Kinetik auch zu einem früheren Erreichen der Cut-Off-Spannung führt, kann man zum Vergleich verschiedener Anoden den Belastungstest betrachten.

In Abbildung 4.32 sind die erreichten Entladekapazitäten für die untersuchten Elektrodenkombinationen bei 0,2C/1C/2C, und normiert auf den die Kapazität des dritten Zyklus bei 0,2C, aufgetragen. Der Unterschied in der Belastung zwischen 0,2C und 1C ist relativ gering (<4,9%). Die Zellen mit der größeren Anode G-S03 weisen dabei eine etwas niedrigere Belastbarkeit auf. Dies ist auf die höhere Beschichtungsdicke und den dadurch längeren Diffusionsweg zurückzuführen.

Da diese Einflüsse wie gezeigt zu relativ geringen Unterschieden führen, kann also davon ausgegangen werden, dass sich der Punkt der Lithiumabscheidung bei höheren C-Raten bei allen Zellkombinationen prozentual um sehr ähnliche Werte zu kleineren SOCs verschiebt.

4.4.2 Einfluss der Balancierung auf die Elektrolytzersetzung

Nun da einige Zusammenhänge zwischen Balancierung bzw. Stromdichte und Lithiumabscheidung beschrieben wurden (4.4.1), war im nächsten Schritt der Effekt der Lithiumabscheidung auf die Elektrolytzersetzung von Interesse. Bei diesen Untersuchungen wurde der VC-haltige LP10-VC02-Elektrolyt verwendet. Dieser konnte unter den vorgegebenen Bedingungen für den ganzen Alterungszeitraum ausreichend VC liefern. Da die Abschaltspannung nicht variiert wurde, und die anodische Zersetzung der Hauptsolventien bei Anwesenheit von VC mittels GC nur sehr schwierig zu detektieren ist, wurde das Hauptaugenmerk auf die VC-Zersetzung gelegt.

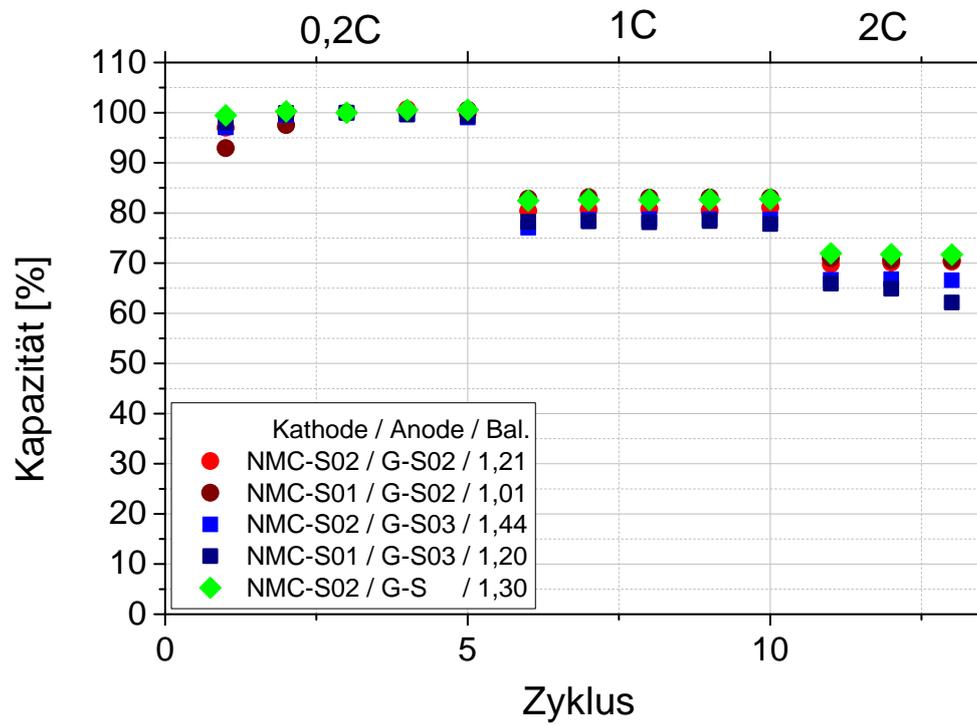


Abbildung 4.32: Belastungstest der NMC/Graphit-Zellen mit verschiedenen Elektrodenkombinationen

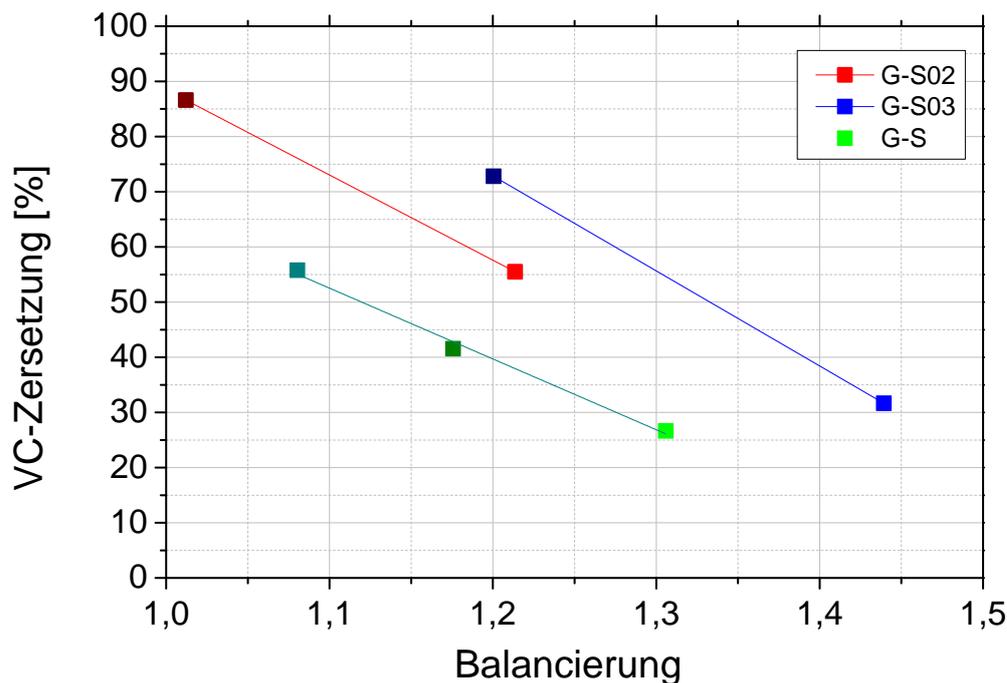


Abbildung 4.33: Auftragung des VC-Konsums verschiedener NMC/Graphit-Zellen gegen ihre entsprechende Balancierung. Gleiche Farbtöne entsprechen Zellen mit gleicher Anode.

In Abbildung 4.33 ist der VC-Konsum der Zellen mit verschiedenen Elektrodenkombinationen nach einer Alterung von 500h bei einer C-Rate von 1C dargestellt. Betrachtet man die Paarungen mit derselben Anode (gleicher Farbton: rot, blau, grün), so erkennt man dass alle drei Gruppen den selben Trend aufweisen: wird die Balancierung erhöht, sinkt die VC-Zersetzung bei allen Gruppen in einem vergleichbaren Prozentsatz. Bei den untersuchten Zellen steht die Balancierung, wie in 4.4.1 gezeigt, in linearem Zusammenhang mit dem Anteil an Lithiumabscheidung. Es kann damit bestätigt werden, dass eine Steigerung von Lithium-Plating zu einer Steigerung des VC-Konsums führt.

Ebenfalls deutlich ersichtlich ist jedoch dass sich der VC-Konsum zwischen den Gruppen mit gleicher Anode unterscheidet. Grund dafür kann, wie in 4.4.1 beschrieben, eine unterschiedliche Kinetik der Anoden sein, oder ein Einfluss der Oberfläche. Wie im Belastungstest in Abbildung 4.33 zu sehen ist zeigt die

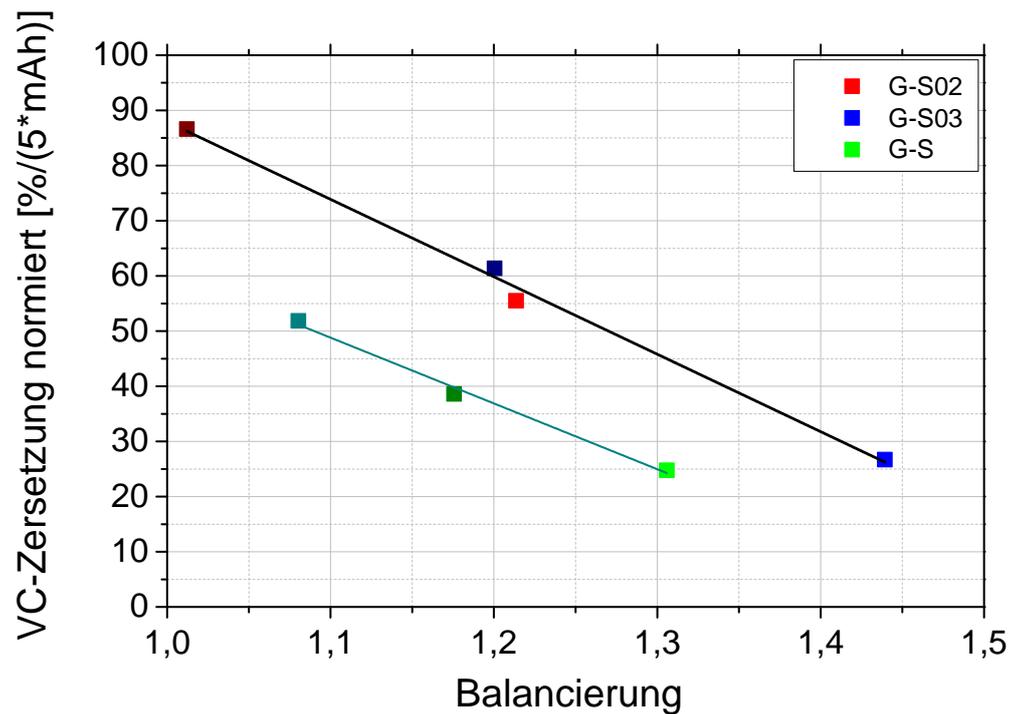


Abbildung 4.34: Auf die Flächenkapazität der Anode normierter VC-Konsum gegen die Balancierung der Zellen

G-S03-Anode aufgrund ihrer größeren Beschichtungshöhe eine etwas schlechtere Belastung verglichen mit der G-S02-Anode. Dies führt zu einem früheren Erreichen der 0V-Grenze des Anodenpotentials und zu vermehrtem Plating. Berücksichtigt man diesen Effekt und dividiert die Menge an zersetztem VC durch einen Faktor der die Unterschiede der Anoden widerspiegelt, nämlich der Flächenkapazität der entsprechenden Anode, so erhält man die in Abbildung 4.34 dargestellten Werte (die Anodenkapazitäten wurden zum besseren Vergleich wiederum auf die Kapazität der G-S02-Anode normiert).

Es ergibt sich dadurch eine sehr gute lineare Korrelation über alle 4 Zellen mit G-S02 bzw. G-S03 Anoden.

Die Zellen mit G-S-Anode sind jedoch nach wie vor zu wesentliche kleineren Werten versetzt. Da diese Beschichtung aus einer anderen Charge stammt, liegt die Vermutung nahe, dass diese Abweichungen durch unterschiedlichen Aufbau der Beschichtung zustande kommen.

Der Einfluss der gesamten Oberfläche der Elektrode ist nicht der Auslöser,

da in diesem Fall auch größere Unterschiede zwischen den Anoden G-S02 und G-S03 auftreten würden (siehe Tabelle 3.3). Außerdem wird Lithium in erster Linie auf der Oberfläche der Beschichtung und nicht in den Poren abgeschieden. Entscheidend ist demnach eher die Morphologie bzw. die Rauigkeit der Beschichtungs Oberfläche als die BET-Oberfläche in der Elektrode. Zwar ist es schwierig für Morphologieunterschiede Werte anzugeben, die Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen jedoch bereits deutliche Abweichungen im Aufbau der Oberflächen (Abbildung 4.35). Während zwischen den Anoden G-S02 und G-S03 nur marginale Unterschiede zu erkennen sind, zeigt die G-S-Anode eine deutlich andersartige Oberfläche.

4.4.3 Effizienz und Elektrolytzerersetzung

Die Balancierung der Zellen hat nicht nur einen Einfluss auf die Menge an Lithiumabscheidung und der eben beschriebenen resultierenden VC-Zersetzung sondern auch auf die Zyklenstabilität und Effizienz der Zelle.

In Abbildung 4.36 sind die Kapazitätsverläufe der untersuchten Zellen und deren Effizienz dargestellt. Eine genauere Korrelation von Kapazitätsabfall und Effizienz ist am Beispiel von zwei Zellen in Abbildung 4.37 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Stärke des Kapazitäts-Fading, dargestellt durch die Ableitung der Kapazitätskurve (gepunktet), denselben Verlauf wie die Effizienz aufweist: Ein zeitweise stärkerer Kapazitätsabfall spiegelt sich immer auch in einem Absinken der Effizienz wieder. Damit können Alterungseffekte, welche sich auf Laden und Entladen gleichermaßen auswirken würden, wie z.B. starker Anstieg des Innenwiderstandes, als dominierende Effekte der Alterung ausgeschlossen werden. Es muss sich um Alterungseffekte handeln, welche beim Laden Ladung umsetzen, die irreversibel verbraucht ist und beim Entladen nicht mehr abgerufen werden kann. Dazu können folgende Effekte zählen: Elektrolytreaktionen mit Lithium, irreversibles Plating oder Verlust von aktivem Material während des Ladens.

Eine Zerstörung des NMC-Aktivmaterials ist unwahrscheinlich. Die Kathoden wurden in keinem der Fälle überladen und es wurde immer der selbe Elektrolyt verwendet, so dass ein erhöhter Wassergehalt, welcher zu vermehrter

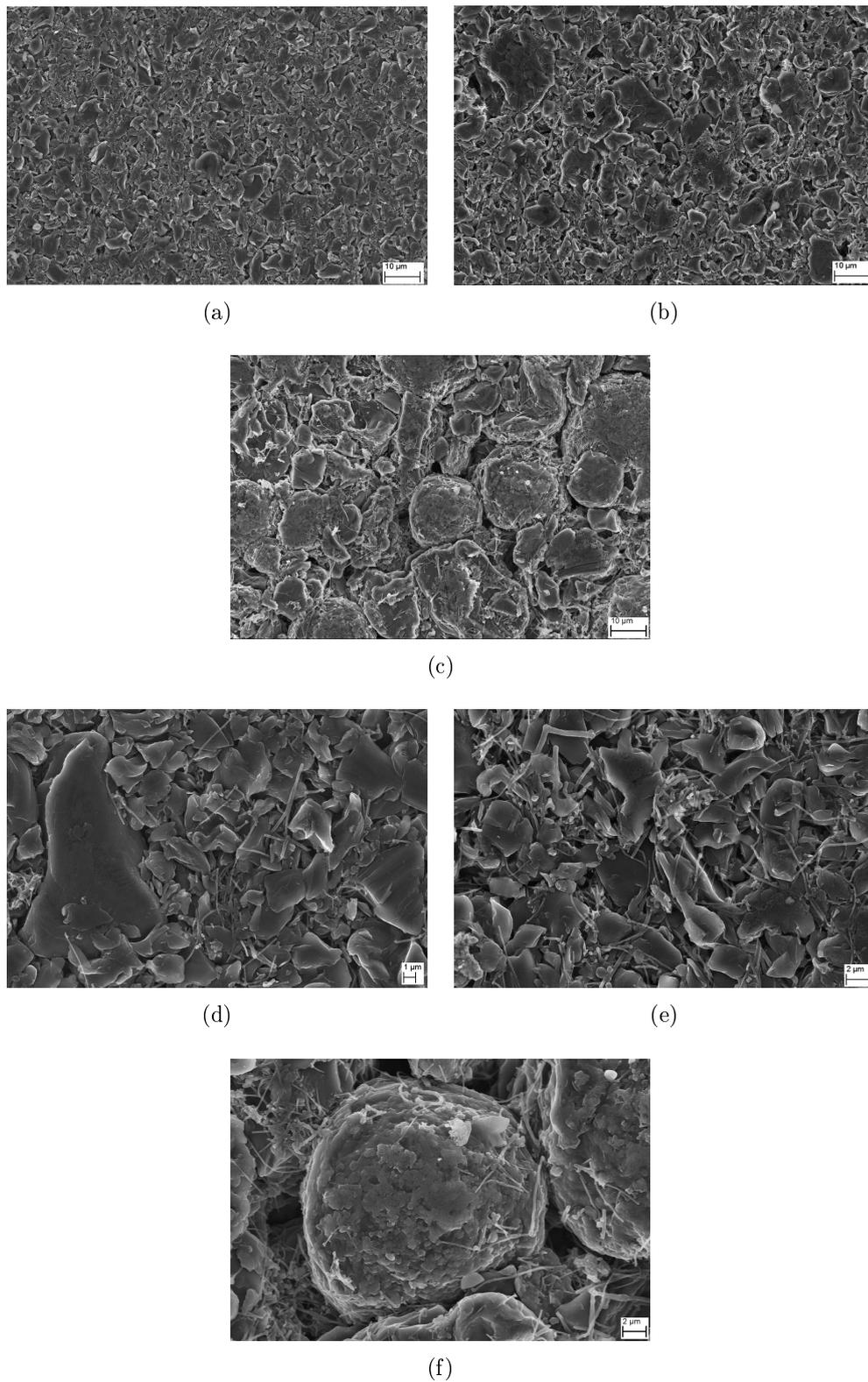


Abbildung 4.35: REM-Aufnahmen der drei verwendeten Graphit-Anoden in 3000-facher (a-c) und 10000-facher (d-f) Vergrößerung. Jeweils in der Reihenfolge: NMC-S01, NMC-S02, NMC-S

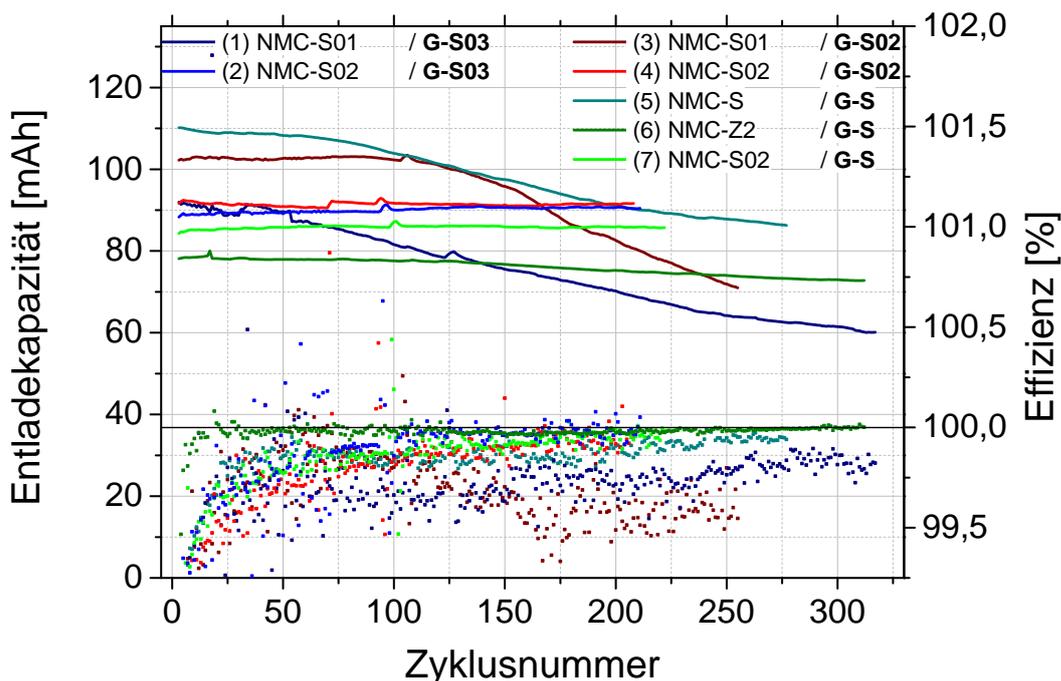


Abbildung 4.36: Verlauf der Entladekapazitäten und Effizienzen der untersuchten Zellen

Manganauflösung führt, ausgeschlossen werden kann. Ebenfalls ist bekannt, dass der verwendete LP10-VC02-Elektrolyt mit EC und EMC als Solvent bei Graphitelektroden nicht zur Co-Interkalation oder Exfoliation neigt. Die Elektrolytzersetzung wird bei Verwendung von VC-halten Elektrolyten und ohne Erreichen übermäßig hoher Kathodenpotentiale gering gehalten. Eine deutlich erhöhte Menge an Elektrolytreaktionen während des Zyklisierens tritt nur bei zusätzlichem Plating auf (siehe 4.3.3). Es bleibt somit die irreversible Lithiumabscheidung als Haupteffekt der Alterung.

Vergleicht man die Kapazitätsverläufe der Zellen 1 und 4 in Abbildung 4.36, so erkennt man dass die Zelle 1 sehr stabil läuft, während Zelle 4 einem starken Kapazitätsabfall unterliegt, und das obwohl sie eine ähnliche Balancierung von 1,21 bzw. 1,20 aufweisen. Wie bereits in Kapitel 4.4.2 ist der Wert der Balancierung, beim Vergleich von Zellen mit unterschiedlichen Anoden, nicht ausreichend um eine Aussage über die Menge des auftretenden Plating und die daraus resultierende VC-Zersetzung zu treffen, da die Kinetik und der Anteil

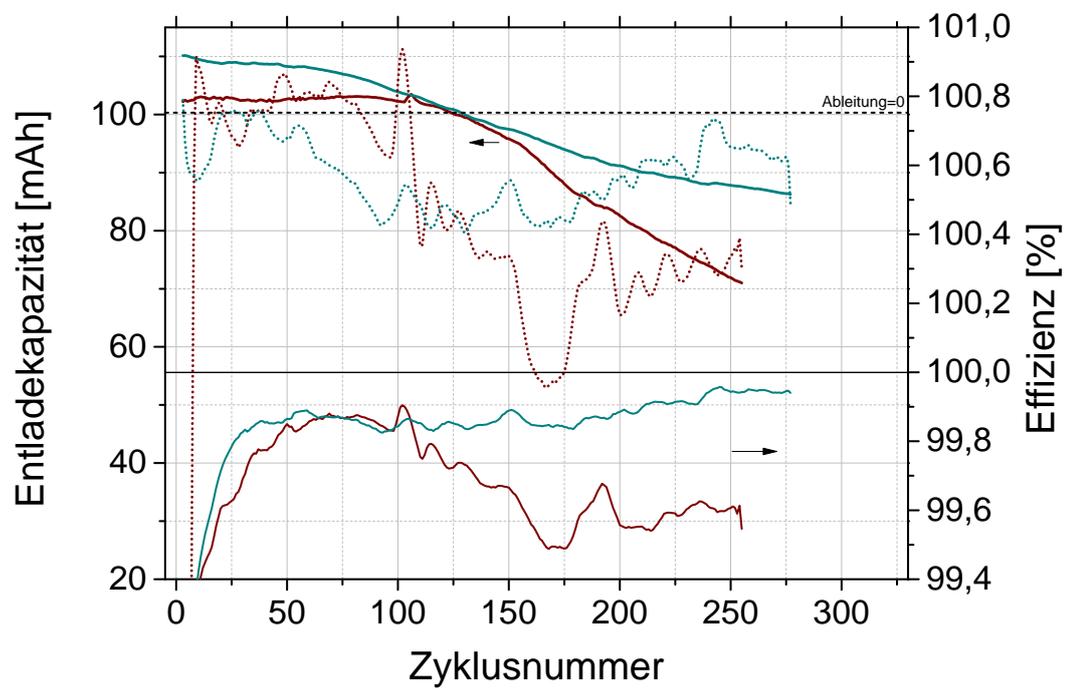


Abbildung 4.37: Entladekapazitäten zweier NMC/Graphit-Zellen und deren Ableitungen und Effizienzen während der Alterung über 500h

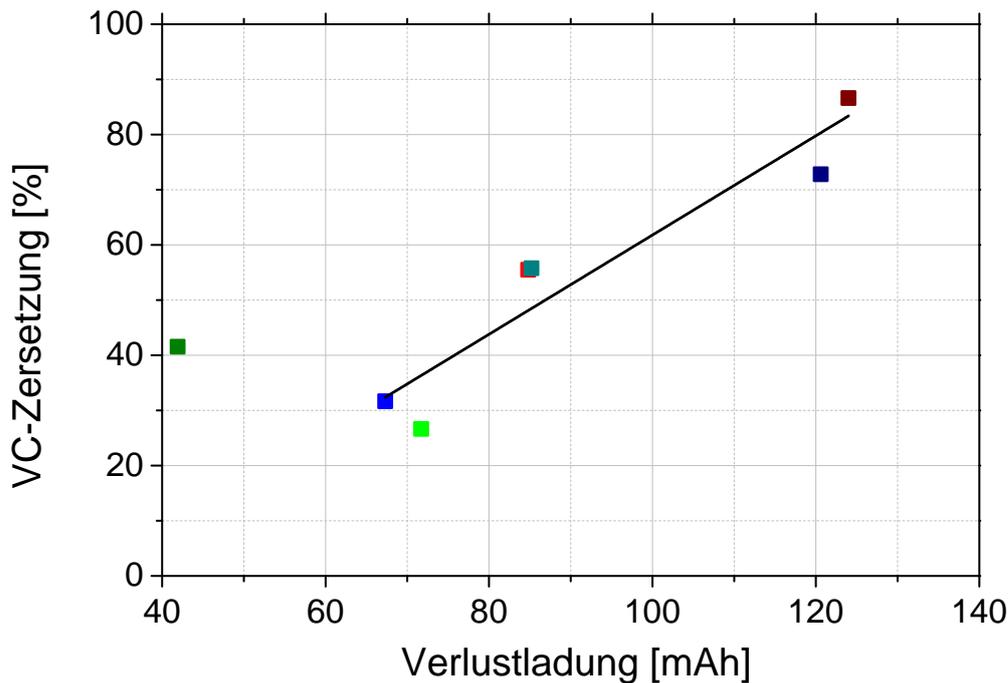


Abbildung 4.38: VC-Zersetzung in Abhängigkeit der irreversiblen Verluste

an irreversiblen Plating nicht berücksichtigt wird. Wesentlich aussagekräftiger über zweiteres ist die Effizienz.

Um der Effizienz über den gesamten Alterungszeitraum einen Wert zu geben, wurde der Verlust an Ladung über die 500 h berechnet, im folgenden als Verlustladung bezeichnet.

Die Verlustladung der untersuchten Zellen ist in Abbildung 4.38 in Korrelation mit dem VC-Verbrauch gesetzt. Ein linearer Trend über die dargestellten Zellen ist zu erkennen. Dies unterstützt die Vermutung, dass der Kapazitätsverlust vorwiegend durch erhöhtes Plating und damit einem erhöhten irreversiblen Anteil des Platings zuzuschreiben ist, welcher sich wiederum in einem erhöhten VC-Konsum zeigt.

Einzig die Zelle Nr. 6 fällt aus dem Trend. In diesem Fall wurde jedoch eine nicht kommerzielle, am ZSW einseitig beschichtete Kathode verwendet. Da durch die einseitige Beschichtung der Einfluss der Kathodenrückseite nicht zum tragen kommt, ist ein Vergleich mit den anderen Zellen schwierig.

Das der Kapazitätsabfall einem Lithiumverlust zuzuschreiben ist, lässt sich

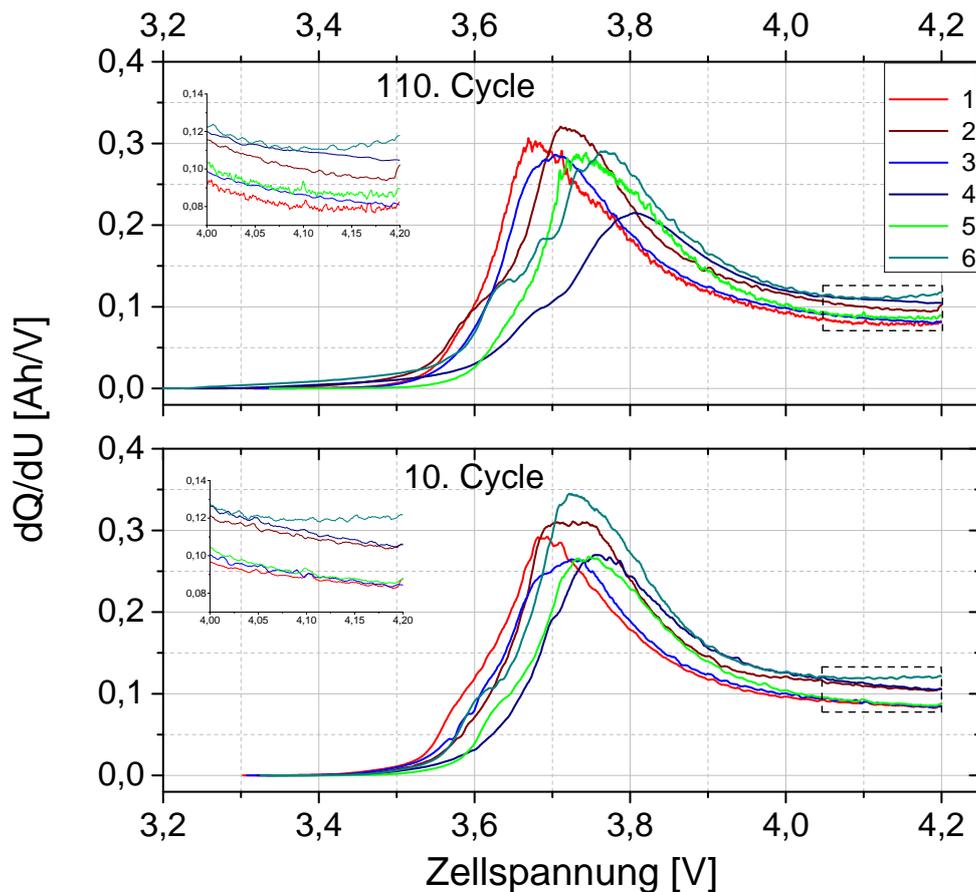


Abbildung 4.39: dQ/dU -Plots der Ladekurve der NMC/Graphit-Zellen bei 0,2C im 10. und 110. Zyklus

ebenfalls in den Potentialkurven erkennen. In Abbildung 4.39 sind die Ableitungen der Potentialkurven der untersuchten Zellen im 10. und 110. Zyklus dargestellt. Je höher der Wert der Ableitung desto mehr Ladung wird bei entsprechender Zellspannung umgesetzt. Erkennbar ist, dass sich die Maxima der Ableitungskurve für die Zellen 4 und 6 vom 10. auf den 110. Zyklus zu höheren Zellspannungen verschieben. Wie in Abbildung 4.36 zu sehen war unterliegen genau diese zwei Zellen im 110 Zyklus bereits einem starken Kapazitätsabfall. Würde es sich bei diesem Kapazitätsverlust um Zerstörung von Aktivmaterial handeln, so würde die Fläche unter der Ableitungskurve zwar abnehmen, die Peakposition würde sich jedoch nicht verschieben.

4.4.4 Einfluss der Stromdichte

Wie in 4.3.3 bereits angedeutet hat auch die Stromdichte einen starken Einfluss auf den VC-Konsum. In Abbildung 4.40 (links) ist die VC-Analytik für NMC-S01/G-S03-Zellen bei verschiedenen Stromdichten aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist, dass sich der VC-Verbrauch bei kleinen C-Raten bis $0,5C$ nur geringfügig ändert. Obwohl auch bei diesen geringen Stromdichten durch den Überschuss von Lithium aufgrund der Kathodenrückseite mit Plating zu rechnen ist, scheint es in wesentlich geringerem Maße aufzutreten. Zum einen, da durch die geringe Polarisierung das Anodenpotential wesentlich später unter das Abscheidungspotential fällt, zum anderen weil abgeschiedenes Lithium aufgrund des langsamen Ladens viel Zeit hat um direkt zu insertieren, sofern die Anodenpartikel noch nicht den vollen Ladegrad erreicht haben. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass die gesamte Anode homogener geladen wird und damit die Volumenarbeit weniger zum Tragen kommt.

Bei einer Stromdichte von $1C$ ist der VC-Konsum bereits bis zu doppelt so hoch, verglichen mit $0,5C$. Bei $2C$ wurde innerhalb der 500-stündigen Alterung das vorhandene VC fast vollständig verbraucht. Bei den Werten der Zellen bei $1C$ ist bereits zu erkennen, dass die Reproduzierbarkeit nicht immer gegeben ist. Es treten Abweichungen von bis zu 20% zwischen den Zellen auf. Zellen, die mit gleicher Stromdichte gealtert wurden, aber unterschiedliche VC-Zersetzung aufweisen, zeigen aber auch, aus den in 4.4.3 beschriebenen Gründen, eine geringere Verlustladung. Korreliert man den VC-Verbrauch mit der Verlustladung, ergibt sich ein vergleichbarer Trend wie bei den Messungen der Zellen unterschiedlicher Balancierung (4.38).

In 4.4.1 - 4.4.3 wurden ausschließlich Zellen nach Alterung bei $1C$ verglichen. Nimmt man nun zusätzlich Zellen bei weiteren Stromdichten dazu, ergibt sich der in Abbildung 4.41 (links) abgebildete Zusammenhang. In den vorherigen Kapiteln wurde bereits diskutiert wie der Unterschied im VC-Konsum zwischen den Zellen mit unterschiedlicher Elektrodenkombination zustande kommt. Nun ist zu erkennen, dass auch bei kleinen C-Raten ein deutlicher Unterschied zwischen den Zellen unterschiedlicher Balancierung auftritt. Da wie zuvor beschrieben die Menge an Lithiumabscheidung bei kleinen C-Raten bzw. die dadurch induzierte Menge an VC-Zersetzung deutlich geringer ist, sind

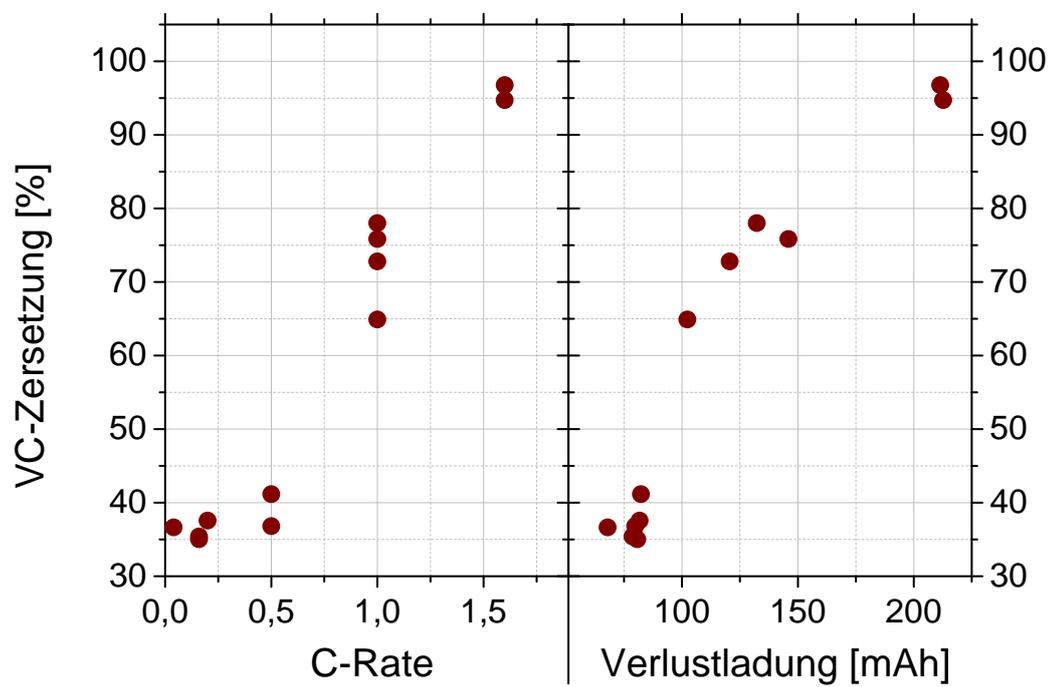


Abbildung 4.40: VC-Konsum in Abhängigkeit der C-Rate und der Verlustladung über die gesamte Alterung

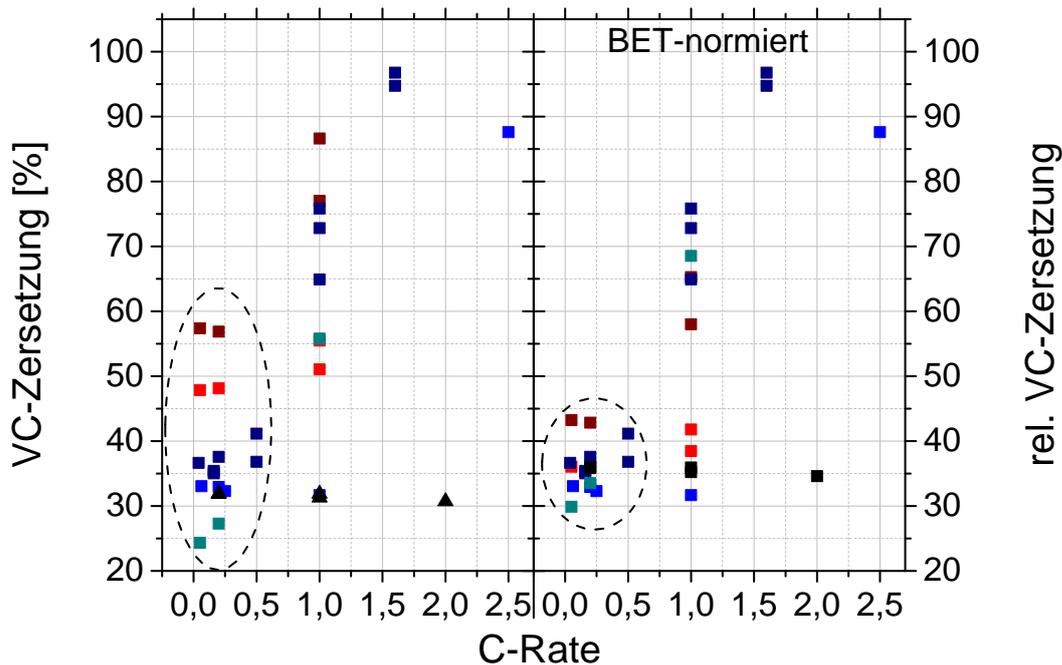


Abbildung 4.41: VC-Zersetzung in Zellen mit verschiedenen Elektrodenkombinationen bei unterschiedlichen C-Raten. links: prozentuale Abnahme, rechts: Wert der VC-Abnahme dividiert durch die BET-Oberfläche der Anode

solche großen Unterschiede nicht zu erwarten. Es kommt jedoch ein weiterer Effekt stärker zum Tragen: der Einfluss der gesamten Elektrodenoberfläche. Durch die geringere Stromdichte wird eine bessere Diffusion in der gesamten Anode gewährleistet. Die Anode wird homogener geladen und Partikel in Ableiternähe werden ähnliche schnell geladen wie die Partikel nahe der Kathode. SEI-Neubildung und Lithiumabscheidung ist also nicht, wie bei hohen C-Raten, an der Beschichtungsfläche dominierend sondern gleichmäßiger verteilt, auch in den Poren. Bestätigt wird das von der Auftragung in Abbildung 4.41: rechts. In diesem Graphen wurden die Anteile an zersetztem VC auf die Anoden-BET-Oberflächen normiert (relative BET-Oberfläche von G-S03 = 1). Die Werte bei kleinen C-Raten befinden sich nun alle in der gleichen Größenordnung, während die Werte für 1C und höher nach wie vor stark von der Balancierung und Elektrodenkombination abhängen.

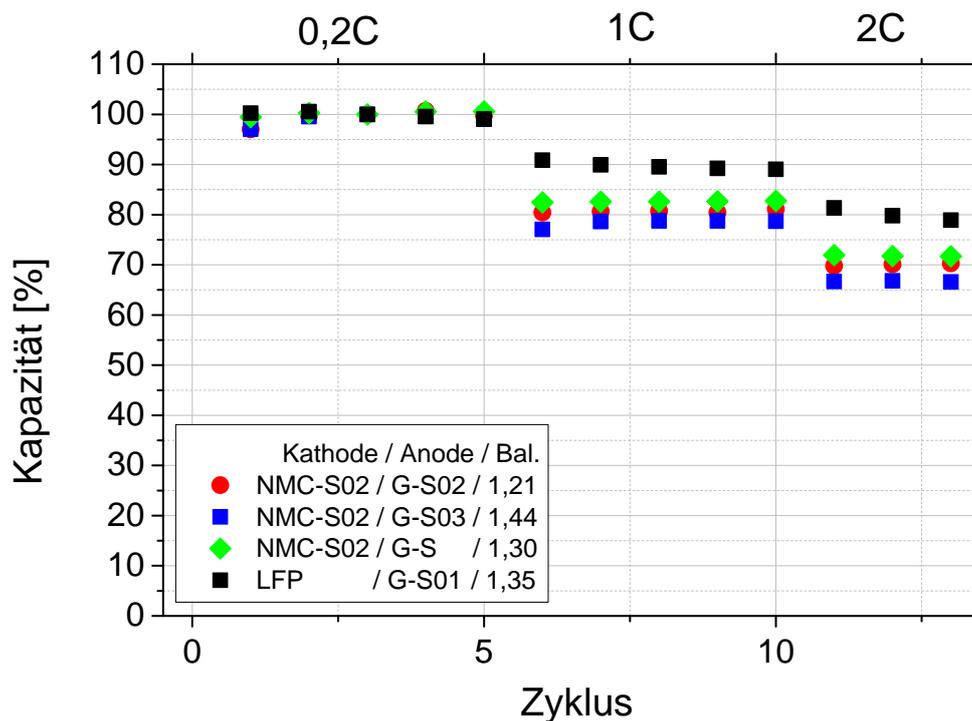


Abbildung 4.42: Belastungstest von Pouchzellen mit unterschiedlichen Elektrodenkombinationen

Ebenfalls interessant ist der Verlauf der LFP/G-S01-Zellen. Bei diesen Zellen, welche bei 1C noch kein Plating aufweisen ist der Anteil an zersetztem VC Stromdichten unabhängig. Dass bei dieser Elektrodenkombination, welche keine übermäßige anodische Überbalancierung aufweist (1,35), und ebenfalls mit doppelseitig beschichteter Kathode verbaut wurde, kein Plating auftritt ist der dünnen Beschichtung und damit der besseren Kinetik der Anode zuzuschreiben. Dies ist deutlich im Belastungstest zu erkennen (siehe Abbildung 4.42).

4.4.5 Elektrochemische Performance und Elektrolytzersetzung

Für die Korrelationen und Auswertungen in den vorherigen Kapiteln wurde von jedem Zelltyp eine Zelle mit reproduzierbarer und möglichst geringer Alterungsrate verwendet. Beim Bau von vielen Zellen weisen jedoch auch immer wieder einzelne Zellen eine erhöhte Alterung auf, obwohl sie unter den gleichen

Bedingungen gebaut und mit den selben Parametern zyklisiert wurden.

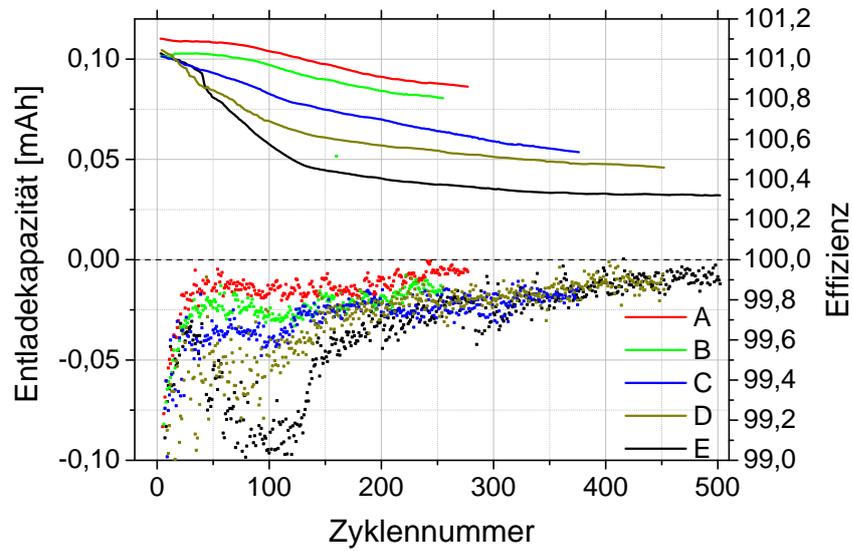
In Abbildung 4.43a sind die Kapazitätskurven und Effizienzen von NMC-S/G-S nach einer Alterung bei 1C über 500h abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sie sich sowohl in Startkapazität als auch Zyklenstabilität unterscheiden. Die Lade-Entlade-Effizienzen verhalten sich wie erwartet. Gründe für solche erhöhte Alterung können, wie in 4.4.1 bereits erwähnt, die Bildung von nicht entweichenden Gasblasen sein. Dies führt zur Deaktivierung einzelner Bereiche der Anode, was die Stromdichte für die noch aktiven Bereiche erhöht. Diese Bereiche werden höher polarisiert und schneller überladen. Es kommt dort vermehrt zu Lithiumabscheidung mit irreversiblen Anteil. Dies führt zum Kapazitätsverlust und, wie in den vorherigen Kapiteln ausführlich diskutiert, zu erhöhtem VC-Konsum (siehe Abbildung 4.43b). Wie schon im Falle der Variation von C-Raten und Balancierung lässt sich auch die Verlustladung mit dem VC-Verbrauch korrelieren.

Ist der reguläre VC-Konsum einer Zelle mit geringer Alterung bekannt, also die während der Formation und zur SEI-Heilung verbrauchte Menge an VC bekannt, so zeigen diese Resultate, dass allein durch die Analyse des Elektrolyten eine Abschätzung über den SOH der Zelle gemacht werden kann. Für eine genaue Bestimmung des SOH anhand der VC bzw. Solventzersetzung müssen jedoch noch mehr Zellen untersucht werden um einen exakteren Zusammenhang zwischen Kapazitätsverlust und Elektrolytzersetzung zu erfassen.

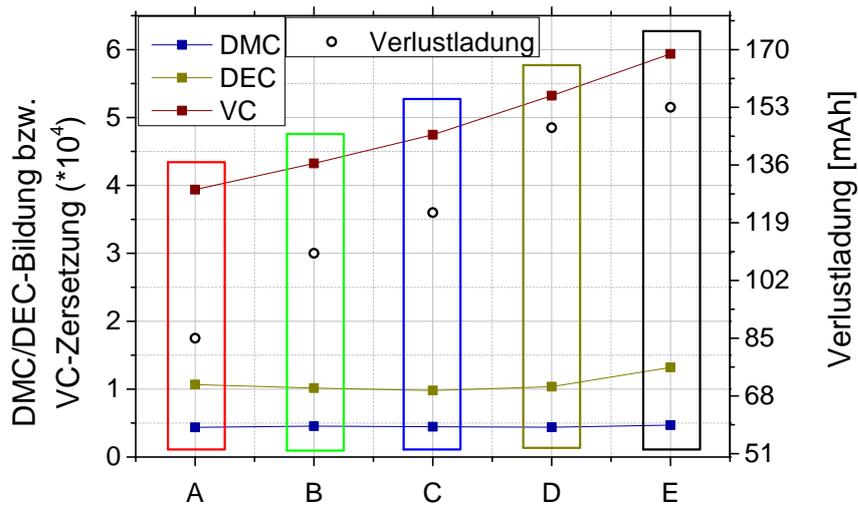
4.4.6 VC-Gehalt

Laut Literatur wird VC als SEI-Additiv verwendet, da es in der Lage ist eine stabilere SEI zu bilden. Es ist bekannt dass VC den Innenwiderstand zwar leicht erhöht, jedoch auch die Zyklenstabilität deutlich verbessert.

In Pouchzellen mit größeren Stapeln konnte genau dies gezeigt werden. In Abbildung 4.44a ist der Kapazitätsverlauf zweier 1,7Ah Zellen abgebildet. Die Zellen wurden aus 30 LFP-Kathoden und 31 G-S01-Anoden hergestellt. Nach der Formation wurden sie unter leichtem Vakuum entgast und der Gassack entfernt. Die Alterung erfolgte mit 1C (cc-cv) Laden und 1C (cc) Entladen. Die Zelle mit VC-haltigem Elektrolyt weist zu Beginn eine leicht niedrigere Entladekapazität auf. Dies ist dem erhöhten Innenwiderstand zuzuschreiben. Der nach der Formation gemessene Innenwiderstand betrug $24,1\text{m}\Omega$ bei der VC-



(a)



(b)

Abbildung 4.43: a) Kapazitätskurven und Effizienzen von NMC-S/G-S-Zellen unterschiedlicher elektrochemischer Performance nach Alterung über 500h. b) Entsprechende GC-Analysen der Elektrolyte und Verlustladung der Zellen während der gesamten Alterung

haltigen und $13,5\text{m}\Omega$ bei der VC-freien Zelle. Klar zu erkennen ist jedoch, dass die VC-freie Zelle einen wesentlich niedrigeren Zyklusstabilität aufweist. Zum Ende der Alterung ist der Innenwiderstand der VC-freien Zelle trotz geringerer Alterungsdauer höher ($1750\text{h} / 30,4\text{m}\Omega$) verglichen mit der VC-haltigen Zelle ($2020\text{h} / 22,2\text{m}\Omega$).

Dass dieser erhöhte Innenwiderstand, zumindest zum Teil, durch vermehrtes Filming und Elektrolytzersetzung zustande kommt unterstützt die Analyse der Elektrolyten (Abbildung 4.44b). Sämtliche Zersetzungsprodukte, insbesondere die Umesterungsprodukte DMC und DEC, sind im VC-freien Elektrolyten stark erhöht.

Der VC-Anteil in der Zelle mit LP10-VC02-Elektrolyt ist vollständig aufgebraucht. In Anbetracht dessen, dass in LFP-Forschungspouchzellen der 3,75-fache Überschuss an Elektrolyt herrscht, und nach 500h bereits 30% des gesamten VC verbraucht wurde, ist davon auszugehen dass in der 1,7Ah-Zelle die vollständige Umsetzung bereits nach einem Bruchteil des Alterungszeitraum eingetreten ist. Nichtsdestotrotz ist kein schlagartiges Absinken der Kapazität zu erkennen. Das VC wird in diesen Zellen, welche kein Plating aufweisen, also in erster Linie zum Aufbau der SEI benötigt und spielt bei der weiteren Langzeitalterung keine Rolle mehr.

Interessant sind ebenfalls die Werte des Hauptlösungsmittel EMC. Sie wurden in einer zusätzlichen Messung nach der Hauptkomponenten-Methode ermittelt und sind mit in die Auftragung in Abbildung 4.44b übernommen. Während bei der VC-haltigen Zelle lediglich 2% des EMC zersetzt werden, verringert sich das EMC-Signal bei der VC-freien Zelle um mehr als 50%. Auch wenn dieser Wert mit Sicherheit aufgrund der erhöhten Menge an gelösten salzartigen Zersetzungsprodukten fehlerbehaftet ist, so gibt er doch eine Vorstellung davon, wie sehr sich der Elektrolyt während der Zellalterung ändert.

Für die Forschungs-Pouchzellen (Bizellen) der Elektrodenkombination LFP/G-S01 ist das gleiche Verhalten bei An- bzw. Abwesenheit von VC zu erkennen (Abbildung 4.44c und 4.44d). Verwendet man den Standardelektrolyten mit einem geringeren Anteil an VC (1%), so weist die Zelle eine höhere Zyklusstabilität auf. Darauf basierend lässt sich vermuten, dass eine zu hohe

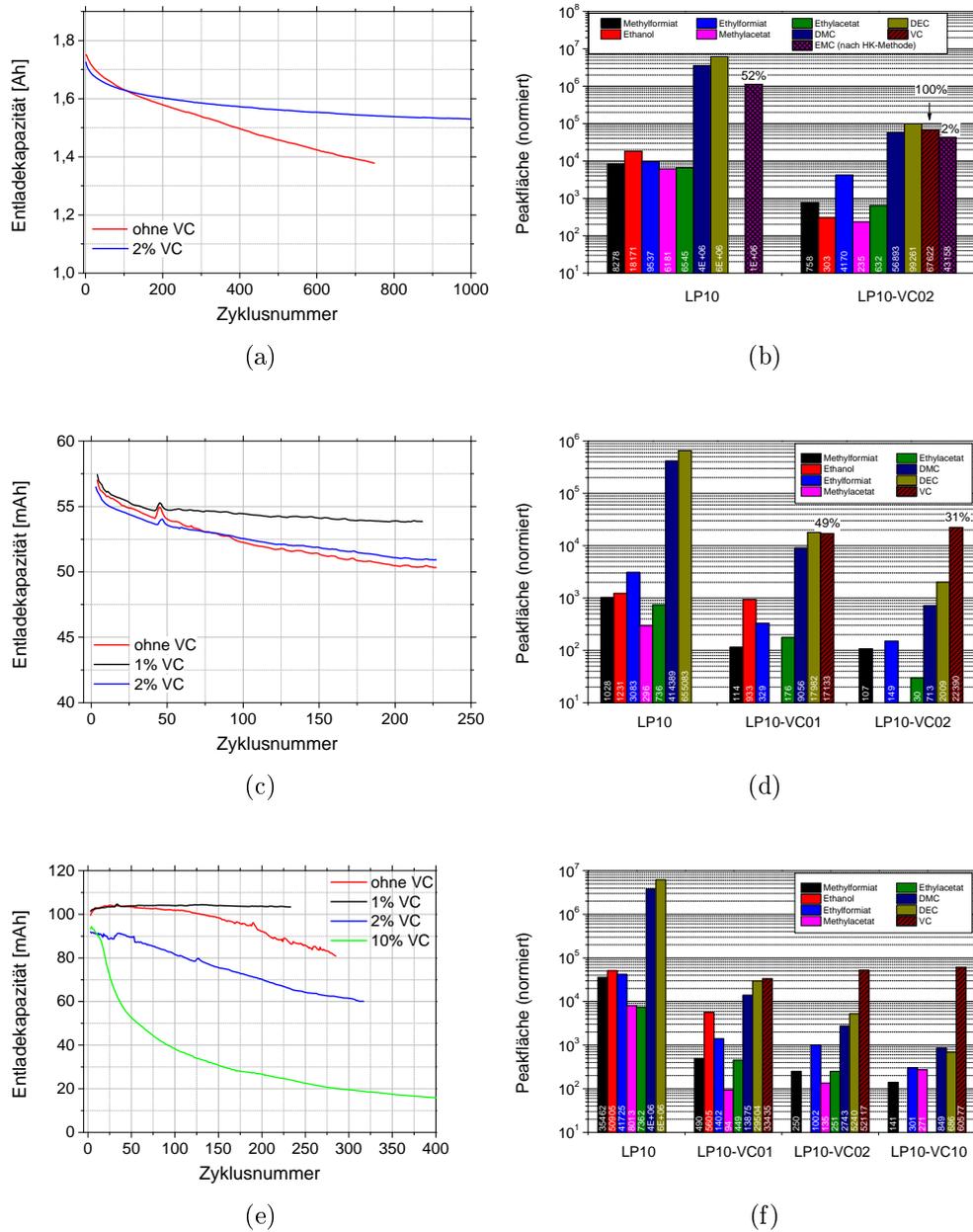


Abbildung 4.44: Kapazitätskurven und GC-Analysen von 1,7Ah LFP-Graphit-Pouchzellen (a,b), von LFP-Graphit-Forschungspouchzellen (c,d) und NMC-Graphit-Forschungspouchzellen (e,f).

Verfügbarkeit bzw. Konzentration an VC (aufgrund des Elektrolytüberschusses) neben der Erhöhung des Innenwiderstandes auch die Leistung der Zelle über die Dauer beeinträchtigen kann. Im Fall der Zelle mit 1% VC wurde, relativ auf den gesamten Elektrolyten bezogen, eine etwas kleiner Menge an VC zersetzt (49% von 1% $\hat{=}$ 0,49%) als im 2%-igen Elektrolyten (31% von 2% $\hat{=}$ 0,62%). Die weitere Elektrolytzersetzung, angezeigt durch den Anteil an DMC und DEC kann mit Hilfe von 1% VC weniger gut unterdrückt werden als bei 2% VC, jedoch immer noch deutlich besser verglichen mit dem VC-freien Elektrolyten.

Dass eine zu hohe Konzentration an VC schädlich für die Zelle ist, ergeben die Auftragungen in Abbildung 4.44e und Abbildung 4.44f. Hierbei wurden die Elektrodenkombination NMC-S01/G-S03 verwendet. Eine mögliche Erklärung für stark negativen Einfluss einer zu hohen VC-Konzentration ist der Mechanismus der VC-Zersetzung. Ein reduziertes (oder oxidiertes) VC-Molekül ist in der Lage mit weiteren VC-Molekülen zu polymerisieren. Liegen diese nur sehr verdünnt vor, bzw. ist die Andiffusion VC-Moleküle zu langsam, so steigt die Wahrscheinlichkeit einer Abbruchreaktion (z.B. Reaktion mit weiteren Radikalen oder weiterer Elektronenübergang). Sind jedoch ausreichend VC-Moleküle vorhanden so wird die Kettenlänge der Polymere deutlich größer. In der Literatur wird diskutiert, dass die Li^+ -Ionen mittels einen Knock-Off-Mechanismus durch die anorganische Schicht der SEI transportiert werden ([69]). Da der organische Teil der SEI über kein oder wenig gebundenes Lithium verfügt, müssen die Li^+ -Ionen ohne bewegliche Solvathülle durch diese Schicht diffundieren. Ein starkes Anwachsen dieser Schicht, was durch zu starke Polymerisation denkbar ist, würde den Diffusionswiderstand der SEI drastisch erhöhen. Ebenfalls eine Erklärung des starken Kapazitätsabfalls wäre eine zunehmende VC-Polymerisation auf der Kathode.

Unerwartet dagegen ist das Verhalten der weiteren Zellen in Abbildung 4.44e. Die VC-haltige Zelle zeigt von Beginn an eine deutlich geringere Entladekapazität, weist im Gegensatz zu den LFP-Zellen jedoch auch eine geringere Zyklenstabilität als der VC-freie Elektrolyt auf. Da die Unterschiede dieser zwei Elektrodenkombinationen manifoldig sind (z.B. Balancierung, Kathodenmaterial, Beschichtungsdicke) lassen sich nur Vermutungen anstellen. Eine Erklä-

rung ist, dass sofortige VC-Polymerisation auf abgeschiedenem Lithium den Anteil an irreversiblen Plating erhöht, da das metallische Lithium durch die Filmbildung schneller den Kontakt zur Beschichtung oder zu benachbartem Lithium verliert und damit elektrochemisch inaktiv wird.

Eindeutig ist, dass eine höhere VC-Konzentration die Solvent-Zersetzung zunehmend hemmt. Da DMC und DEC auch durch Oxidative Elektrolytzersetzung entstehen (Kapitel 4.3), ist die starke Verringerung ihrer Anteile bei zunehmender VC-Konzentration auch ein Indiz dafür, dass es zur Filmbildung bzw. Passivierung auf der Kathode kommt.

4.4.7 Tieftemperaturelektrolyt

Für den Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien in gemäßigten Klimazonen, wie z.B. Europa oder der USA, müssen die Batterien für mobile Anwendungen auch bei tiefen Temperaturen funktionstüchtig bleiben. Da die Viskosität der Standardelektrolyte bei tiefen Temperaturen stark zunimmt, was eine Abnahme der Leitfähigkeit und damit der Belastbarkeit nach sich zieht, werden oftmals spezielle Tieftemperaturelektrolyte verwendet. Diese beinhalten meist niedrigsiedende/niedrigviskose Lösungsmittel. Ein bekanntes und kommerziell verwendetes Lösungsmittel für Tieftemperaturelektrolyt ist Ethylacetat (EA) [70, 71, 72]. Im Folgenden wurde die Mischung aus 1M LiPF₆ in EC:DMC:EA (1:1:1), hier als LP9 bezeichnet, verwendet. Da LP9 im Gegensatz zu den bisher untersuchten Elektrolyten mit Ethylacetat (EA) einen Bestandteil enthält welcher nicht unter die organischen Carbonate fällt, aber trotzdem als stabil gilt, war dessen Verhalten während der Alterung von Interesse.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Analyse von Zellen mit LFP- bzw. NMC-Kathoden und VC haltigem bzw. VC-freiem Tieftemperaturelektrolyt bei Variation der Stromdichte vorgestellt.

Mit Hilfe von in definierten Verhältnissen selbst gemischten Elektrolyten konnten unter Einbezug der unterschiedlichen Dampfdrücke und durch rechnerischer Nivellierung der Einflüsse der Salze und der Säule, die Komponenten des gealterten Elektrolyte quantifiziert werden.

Es wurden LFP/G-S01 bei 1C bzw. 0,2C und NMC-S/G-S-Zellen jeweils mit

LP9 und LP9-VC02-Elektrolyten untersucht. In Tabelle 4.5 sind die auf den GC-Analysen der gealterten Elektrolyte basierenden berechneten Zusammensetzungen der Hauptkomponenten und der maßgeblichen Reaktionsprodukte aufgeführt. Dabei war die Summe der detektierten Anteile stets $< 100\%$. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen dass zusätzliche Zersetzungsprodukte mit geringem Dampfdruck selbst bei geringen Konzentrationen den Anteil aller anderen Komponenten in der Gasphase verringern. Außerdem ist damit zu rechnen dass durch Reaktionen unter Beteiligung von Lithium eine deutlich erhöhte Konzentration von Salzen im Elektrolyten entsteht. Durch Solvation dieser Salze wird der Partialdruck der Lösungsmittel gesenkt.

Diese Summe aller Anteile ist in Tabelle 4.5 aufgeführt, die Werte für die einzelnen Komponenten wurden jedoch für einen besseren Vergleichbarkeit auf eine Summe von 100% berechnet.

Ebendiese Werte der Zusammensetzungen sind in Abbildung 4.45a in einem Windrose-Diagramm dargestellt. Auf der linken Seite die LP9-Elektrolyte, auf der rechten Seite die VC-haltigen LP9-VC02-Elektrolyte.

Eindeutig zu erkennen ist, dass im VC-haltigen LP9-VC02 unabhängig von Stromdichte und Elektrodenkombination während der Alterung keine große Änderung auftritt. Ausschließlich die Konzentration von VC nimmt, wie zu erwarten, etwas ab. Ein Übersteigen des Initialanteils einzelner Komponenten nach der Alterung ist der Fehlerschwankung der Berechnung und der GC-Messung zuzuschreiben.

Bei den gealterten VC-freien LP9-Elektrolyten sind dagegen signifikante Veränderungen zu erkennen. Im den Elektrolyten der LFP-Graphit-Zellen sind während dem Zyklisieren 5-10% an Methylacetat und EMC auf Kosten von Ethylacetat und DMC entstanden. Im Fall der NMC-Graphit Zelle sogar knapp 20% beider Umesterungsprodukte.

Da bei keinem der untersuchten reinen Carbonat-Elektrolyten (LP10 und LP30) solche starken Veränderungen aufgetreten sind, muss das Ethylacetat als Auslöser dieser Reaktionen angesehen werden. Starke Zersetzung von EA führt daraufhin zu einer hohen Konzentration an Ethanolat, welches den in Abbildung 4.46 dargestellten Reaktionszyklus initiiert. Daraufhin laufen die Umesterungen selbstständig weiter. Die niedrige Summe der quantifizierten Anteile

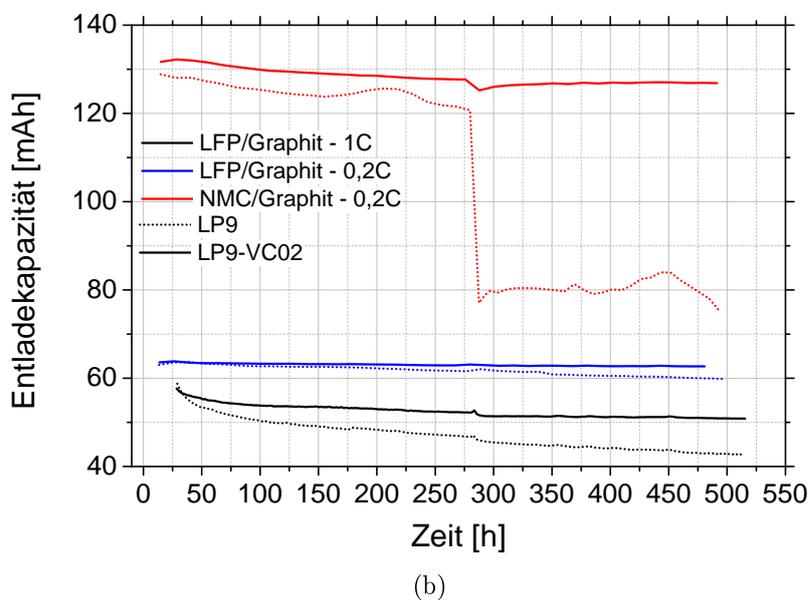
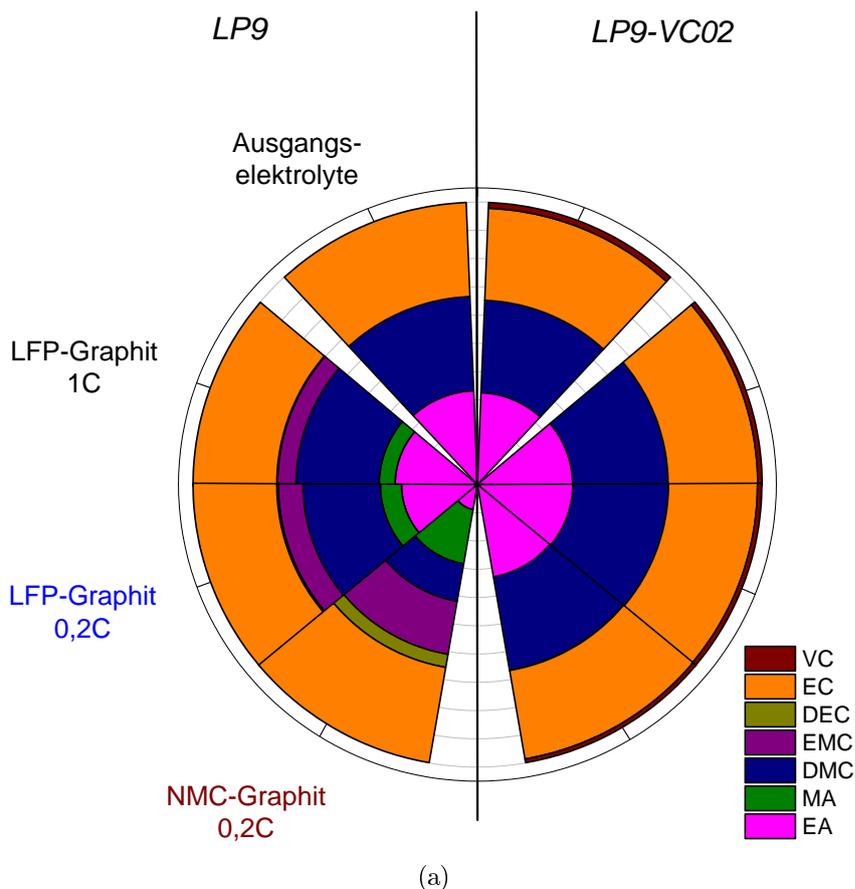


Abbildung 4.45: a) Basierend auf den GC-Analysen berechnete Zusammensetzungen von frischen (oben) und gealterten LP9 (linke Seite) und LP9-VC02 (rechte Seite) Elektrolyten. b) Entladekapazitäten der entsprechenden Zellen über 500h bei verschiedenen C-Raten

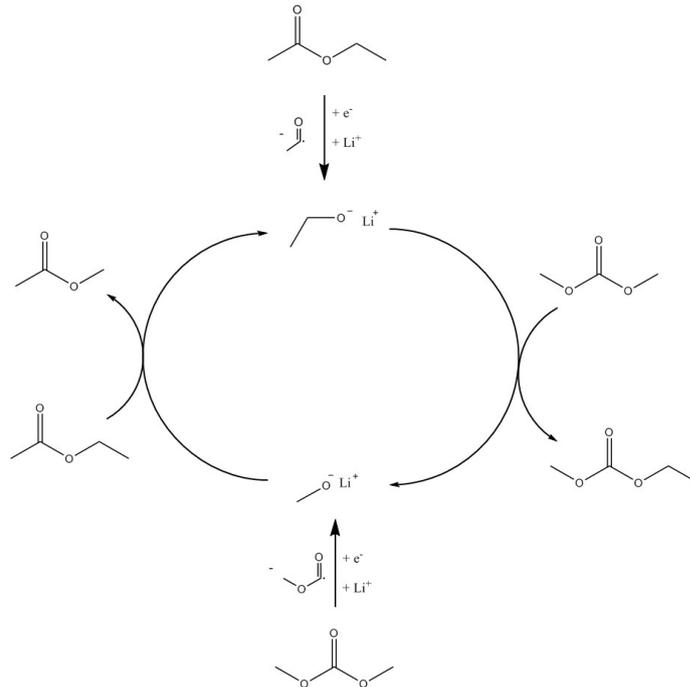


Abbildung 4.46: Reaktionskreislauf der Umesterungen durch Methanolat und Ethanolat nach initialer Reduktion von EA bzw. DMC

(siehe Tabelle 4.5) bestätigen ebenfalls dass eine hohe Menge an weiteren Zerstellungsprodukten, auch Salzen, vorliegen.

Für diese hohe Zersetzungsrate des EA sind folgende Ursachen denkbar:

- EA kann, aufgrund seiner kleineren Molekülgröße, leichter durch die SEI diffundieren. Dies ist unwahrscheinlich, da in diesem Fall das kleinere MA die SEI noch leichter durchwandern würde. Eine Konzentrationsverteilung wie im Fall der NMC-Graphit-Zelle, mit einem höheren MA- als EA-Anteil wäre damit nicht erreichbar.
- EA wird an der Kathode Oxidiert. Dies ist nur vorstellbar, wenn das Oxidationspotential von EA niedriger als das von MA liegt. Andernfalls wäre wiederum eine Zusammensetzung wie die der NMC-Graphit-Zelle nicht nachvollziehbar. Dies wäre jedoch eine Erklärung dafür, dass die EA-Zersetzung in der NMC-Zelle so viel höher als in den LFP-Zellen ist. Allerdings setzt das voraus dass VC die Kathode ausreichend passiviert um eine starke EA-Zersetzung zu unterdrücken. Da dies, wie in Kapitel

4.3 beschrieben, insbesondere bei den geringen Kathodenpotentialen von LFP, nicht der Fall ist, ist auch diese Ursache auszuschließen.

- EA beeinflusst den Aufbau der SEI und deren Stabilität bzw. erhöht deren Durchlässigkeit für Lösungsmittel. Die SEI mit EA scheint einerseits die Diffusion der Lithiumionen zu hemmen. Darauf deutet der starke Anstieg des Innenwiderstandes hin (Tabelle 4.5). Andererseits muss die Diffusion von Lösungsmittel durch ebendiese SEI erleichtert sein, um die hohe Zersetzung zu erlauben. Auch wenn, wie in Kapitel 4.2.2 dargestellt, in den elektrochemischen Kurven keine zusätzliche kapazitiv starke Reduktion des EA erkannt werden konnte, so ist diese Ursache doch die wahrscheinlichste.

Abermals wird außerdem der Einfluss des Plating auf die Elektrolytzersetzung deutlich. Die NMC-Graphit-Zellen, bei welchen von deutlich mehr Plating als bei den LFP-Graphit-Zellen auszugehen ist, zeigen einen deutlich stärkeren Umsatz von EA.

Der hohe Innenwiderstand und Verlustladung machen sich auch in der Zyklens stabilität bemerkbar. Bei allen Elektroden-Stromdichte-Kombinationen weisen die VC-haltigen Zellen eine deutlich höhere Zyklens stabilität auf (Abbildung 4.45b).

Tabelle 4.5: Berechnete prozentuale Zusammensetzungen der untersuchten Tieftemperaturelektrolyte und gemessene Verlustladung bzw. Anstieg des Innenwiderstandes der entsprechenden Zellen. Die Werte für die Anteile der Komponenten sind in % angegeben.

Elektrolyt	Elektroden (C-Rate)	Summe	EA	MA	DMC	ECM	DEC	EC	VC	Verlustladung [mAh]	ΔR_i [$m\Omega$]
LP9	ungealtert	100	33,3	0	33,3	0	0	33,3	-		
LP9-VC02	ungealtert	100	32,6	0	32,6	0	0	32,6	2,0		
LP9	LFP-G (1C)	88,5	28,9	5,6	29,2	6,5	0,3	29,4	-	9,5	425
	LFP-G (0,2C)	88,3	26,7	7,4	27,2	8,7	0,5	29,4	-	16,2	474
	NMC-G (0,2C)	88,8	9,0	19,5	13,5	19,0	4,7	34,2	-	204,1	1289
LP9-VC02	LFP-G (1C)	96,0	33,5	0	33,6	0	0	31,3	1,5	8,6	329
	LFP-G (0,2C)	93,9	33,5	0	33,5	0	0	31,5	1,5	14,1	379
	NMC-G (0,2C)	94,5	33,2	0	33,5	0,1	0	31,8	1,3	79,9	235

4.4.8 Weitere Additive

In Kapitel 4.2.5 wurde bereits der Einfluss von zwei weiteren Additiven, Allylmethylcarbonat und Vinylacetat, auf die Formation diskutiert. Im Weiteren wurde nun der Einfluss dieser Additive auf die Alterung der Zelle im Vergleich mit dem standardmäßig verwendeten VC untersucht. Für die Versuche wurden NMC-S01/G-S03-Zellen verwendet. Die Kapazitätskurven für die Alterung bei 1C (siehe Legende) und 0,2C (der jeweils hellere Farbton der gleichen Farbe) sind in Abbildung 4.47a dargestellt. Der Anteil des während der entsprechenden Alterung verbrauchten Additivs und die Peakflächen der Zersetzungsprodukte DMC und DEC sind in Abbildung 4.47b aufgetragen.

Betrachtet man die Werte für die Alterung bei 0,2C, wird deutlich, dass die Additive AMC und VA die Elektrolytzersetzung zwar, verglichen mit der additivfreien Zelle, etwas hemmen, sie jedoch nicht so effektiv unterdrücken können wie VC. Bei der Alterung mit 1C sind diese Werte bereits auf dem gleichen Level der Zelle ohne Additiv. Das bedeutet, dass die durch AMC und VA gebildete SEI nicht in der Lage ist den Elektrolyten von der Anode abzuschirmen. Ebenfalls zeigen die GC-Analysen, dass der Konsum an AMC und VA höher ist als der Verbrauch von VC. VA wird bereits während dem Zyklieren über 500 h bei 0,2C vollständig verbraucht, AMC zu ca. 60%. Bei einer Stromdichte von 1C sind der Konsum von AMC und VC vergleichbar. Das geringere Vermögen, die Elektrolytzersetzung zu unterdrücken ist also nicht in einer unzureichenden Polymerisation begründet. Es scheint eher dass der gebildete organische SEI-Film zu durchlässig für Solvent-Moleküle ist. Oder aber sie ist löslich im Elektrolyten und muss kontinuierlich neu gebildet werden.

Ein negativer Einfluss der beiden Additive bei kleinen C-Raten ist nicht zu verzeichnen. Bei einer Stromdichte von 1C bricht die VA-haltige Zelle jedoch nach ca. 80 h stark ein. Die Zelle mit AMC-Additiv hingegen weist sogar eine etwas bessere Zyklenstabilität auf als die VC-haltige Zelle. Die Effizienzen der AMC-haltigen Zelle liegen leicht unterhalb der VC-Zelle. Dies ist auf den zusätzlichen Ladungsverlust durch Elektrolytzersetzung zurückzuführen.

In Anbetracht dieser Ergebnisse, kann Vinylacetat nicht als geeignetes Additiv angesehen werden. Allylmethylcarbonat scheint vom Sichtpunkt der Elektrolytzersetzung weniger effektiv als VC zu sein, ist in Bezug auf die Zyklenstabilität, zumindest in Forschungspouchzellen, jedoch eine gute Alternative zu VC.

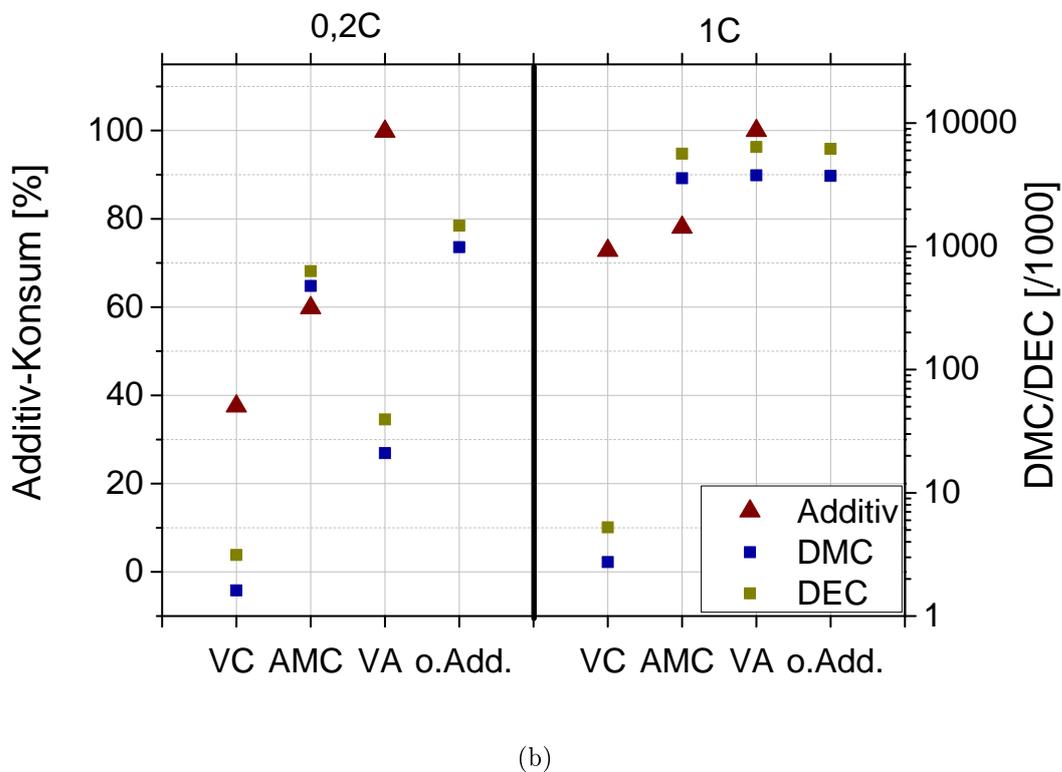
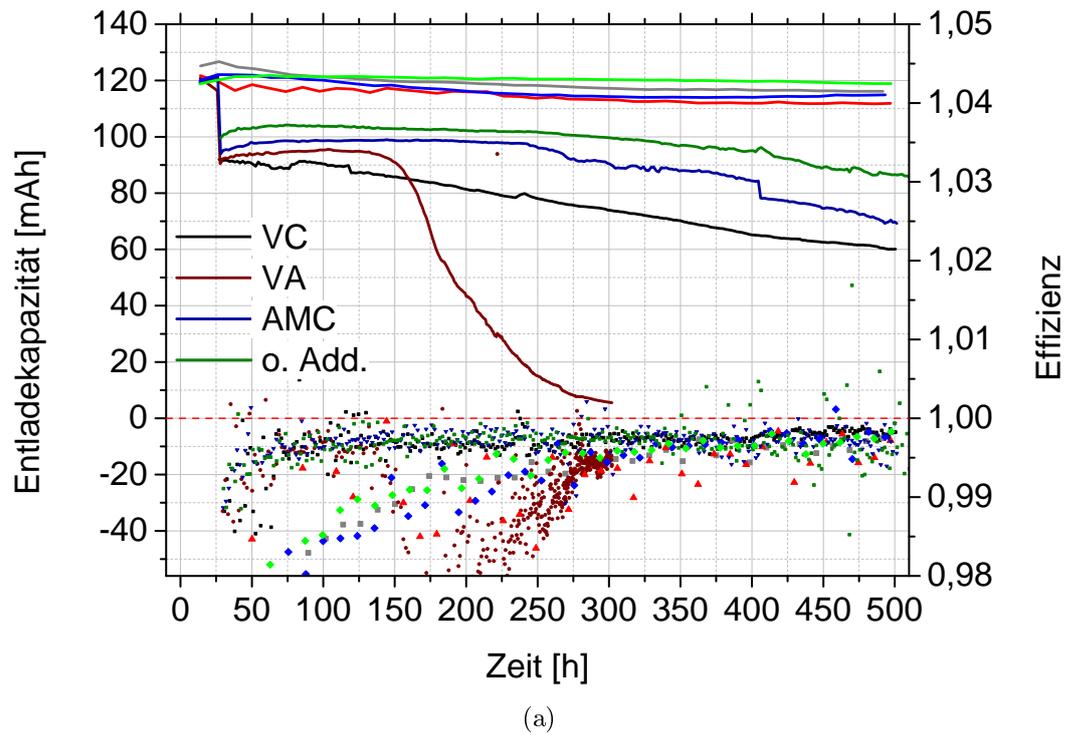


Abbildung 4.47: a) Kapazitätskurven und Effizienzen von NMC-Graphit-Zellen mit verschiedenen Additiven während der Alterung über 500h. b) Abnahme der Additive und Anstieg der Umesterungsprodukte während der Alterung

4.4.9 Zusammenfassung Kapitel 4.4

Um die Ursachen der Zellalterung und deren Auswirkungen genauer zu untersuchen, wurden Zellen verschiedener Balancierung vermessen. Dadurch konnte eine der dominierenden Ursachen der Alterung, die irreversible Lithiumabscheidung, gesteuert werden.

Zu Beginn wurde durch detaillierte Analyse der Potential und Spannungskurven der Zusammenhang zwischen Lithiumabscheidung und Balancierung in den untersuchten Zellsystemen dargestellt. Des Weiteren konnte der Zusammenhang zwischen Lithiumabscheidung und VC-Zersetzung eindeutig gezeigt werden. Es ergab sich hierbei ein linearer Zusammenhang, jedoch nur bei Verwendung derselben Anode. Ein Wechsel der Anoden zeigt den gleichen Trend mit einer Verschiebung der Werte.

Der VC-Konsum, welcher im direkten Zusammenhang mit der Lithiumabscheidung steht, wurde weiterhin mit der Stromdichte und dem Ladungsverlust während der Alterung korreliert. Hierbei zeigen die Messungen, dass bei geringen C-Raten die Oberfläche der Anode eine dominierende Rolle spielt, während bei hohen C-Raten ($\geq 1C$) der VC-Verbrauch vorwiegend durch die Balancierung beeinflusst wird.

Darüber hinaus konnte auch ein direkter Zusammenhang zwischen Kapazitätsverlust und VC-Konsum aufgezeigt werden. Dies ermöglicht es prinzipiell, durch Analyse des Elektrolyten Aussagen über den SOH einer Zelle zu geben, solange Elektrolytanalysen von Zellen mit bekannter Alterungsrate vorhanden sind.

Auch die Konzentration von VC im Elektrolyten hat Einfluss auf die Alterung einer Zelle. Die Untersuchung von Zellen mit verschiedenem VC-Gehalt zeigte, dass eine hoher VC-Anteil die Solventzersetzung zwar noch effektiver hemmt, jedoch zu einem signifikanten Kapazitätsabfall der Zelle führen kann. Zellen ohne VC weisen jedoch eine hohe Solventzersetzung, begleitet durch erhöhtes Kapazitäts-Fading auf. Die optimale Konzentration an VC in dem untersuchten Zellsystem scheint 1% (vol.) zu sein.

Die elektrochemische Elektrolytalterung wurde außerdem auch an Ethylacetathaltigem Tieftemperaturelektrolyt untersucht. Die Messungen zeigten dass selbst

bei geringer Stromdichte und ohne Auftreten von Plating der Tieftemperatur-elektrolyt während dem Zyklisieren drastisch verändert wird. Bis zu einem Viertel der Hauptsolventien EA und DMC werden während der Alterung in andere Ester und Carbonate überführt. Diese Veränderungen führen überdies zu hohen Kapazitätseinbußen.

Die in Kapitel 4.2 bereits beschriebenen Additive VA und AMC wurden ebenfalls einer zyklischen Alterung unterzogen. Die Messungen zeigen, dass keines der beiden Additive die Fähigkeit besitzt, die Elektrolytzersetzung in dem Maße zu hemmen wie es mit VC möglich ist. Während VA bei hohen Stromdichten zusätzlich zu einem starken Kapazitätsabfall führt, zeigen die Zellen mit AMC als Additiv hingegen sogar eine leicht bessere Performance als bei der Verwendung von VC.

5 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, die Elektrolyt- und Zellalterung mit Hilfe elektrochemischer Messungen und gaschromatographischer Analysen zu untersuchen. Mit dieser Intention wurde vorweg eine gaschromatographische Methode entwickelt, um eine aussagekräftige Analyse der zu untersuchenden Elektrolyten, bestehend aus Leitsalz und verschiedenen organischen Carbonaten bzw. Acetaten, zu gewährleisten. Dabei wurde zur Injektion die Headspace-Methode gewählt um auch eine Analyse von Elektrolyten mit dem korrosivem LiPF_6 -Leitsalz zu ermöglichen. Die Parameter des Headspacers, Gaschromatographen und der Detektoren wurden ermittelt um eine vollständige Trennung aller Komponenten und eine genügend hohe Empfindlichkeit zu erreichen, auch Komponenten im Spurenbereich zu detektieren. Dies ist im ersten Kapitel dargestellt.

Die Untersuchungen der Elektrolyte und Zellen wurden in vier Hauptthemen gegliedert:

- Validierung der Methode und Analyse des Ausgangselektrolyten (Kapitel 4.1)
- Elektrolytzersetzung während der Formation (Kapitel 4.2)
- Elektrochemische Elektrolytalterung - Potentialabhängigkeiten (Kapitel 4.3)
- Einflüsse auf die Elektrolytzersetzung während der Alterung durch Zyklieren (Kapitel 4.4)

Untersuchungen der kalendarischen Alterung der Elektrolyte bei verschiedenen Temperaturen ergaben, dass der Elektrolyt auch ohne elektrochemische

Einwirkung einer Alterung unterliegt. Die Umesterung der Solvent-Carbonate weist dabei einen exponentiellen Anstieg mit Erhöhung der Temperatur auf, wohingegen das SEI-Additiv VC bis 75°C stabil ist. Neben Alterungsdauer und Temperatur ist auch die Anwesenheit von metallischem Lithium entscheidend. Bei erhöhten Temperaturen polymerisiert VC ohne externe elektrochemische Initiierung auf metallischem Lithium.

Im zweiten Kapitel werden die Ergebnisse zu den Analysen der Elektrolytzersetzung während der Formation vorgestellt. Durch detaillierte Auswertung der Spannungskurven konnten verschiedene Spannungsbereiche ermittelt werden, in welchen, zusätzlich zur Interkalation von Li^+ -Ionen, Nebenreaktionen auftreten. Der Einsatz von Elektrolyten unterschiedlicher Zusammensetzung erlaubte dabei die Unterscheidung zwischen der Reduktion von adsorbiertem Wasser, Wasser im Elektrolyten und Solventreaktionen.

Das genaue Monitoring der VC-Zersetzung während des ersten Ladeschritts zeigte, dass es kein definiertes Potential gibt, bei dem die VC-Polymerisation vonstatten geht, sondern dass es sich vielmehr um einen kontinuierlichen Prozess über den gesamten ersten Ladevorgang handelt.

Dass eine Variation der Lösungsmittel und Additive den Aufbau der SEI beeinflusst und zu einer stark unterschiedlichen thermischen Stabilität führt konnte durch DSC-Messungen an formierten Anoden gezeigt werden. Die mit Hilfe von VC aufgebaute SEI weist dabei die kleinste Exothermie bei der thermischen Zersetzung auf, verglichen mit verschiedenen VC-freien Elektrolyten. Bei der Verwendung von Graphit Anoden bringt VC als Additiv also nicht nur Vorteile für die elektrochemische Performance, sondern auch in Punkto Sicherheit.

Weiterhin wurde die Elektrolytzersetzung während der elektrochemischen Alterung untersucht. Im dritten Kapitel lag dabei der Fokus auf dem Zusammenhang zwischen den Potentialen der einzelnen Elektroden und den Elektrolytreaktionen, sowohl während Flow-Charge-Lagerung als auch während dem Zyklisieren. Ein wichtiger Erfolg war dabei, dass auch in Vollzellen zwischen anodischer und kathodischer Elektrolytzersetzung unterschieden werden konnte. Realisiert wurde dies durch Variation der Balancierung und der Aktivmaterialien.

Die Analyse von gealterten Zellen zeigte hierbei, dass die durch VC Polymerisation aufgebaute SEI die fortlaufende reduktive Zersetzung an der Anode weitestgehend unterdrücken kann. Dies ist unabhängig davon, ob Graphit oder LTO bei tiefem Potential verwendet wird.

Erst beim Zyklisieren und dem damit einhergehenden Plating und der mechanischen Volumenarbeit setzt erhöht anodische Elektrolytzersetzung ein.

Auf der Kathodenseite läuft dagegen bereits bei relativ niedrigen Potentialen ($> 3,8\text{V}$) eine kontinuierliche oxidative Zersetzung der Lösungsmittel ab, welche in der Literatur bisher kaum diskutiert wird. Diese Zersetzung nimmt mit Erhöhung des Kathodenpotentials ($> 4,6\text{V}$) stark zu. Bei hohen Kathodenpotentialen beginnt außerdem auch die oxidative VC-Zersetzung die bei Potentialen $> 4,8\text{V}$ (im Falle von Hochvoltspinellen) die Kathode bis zur Inaktivität passiviert.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch die Zeit, die sich eine Zelle bei hohen Spannungen befindet einen großen Einfluss auf die Menge an oxidativ zersetztem Elektrolyt hat. Die Versuche an Zellen mit potentiostatischem Nachladen zeigten, dass die Zersetzung der Lösungsmittel durch Einfügen des cv-Schritts bei kleineren Potentialen bei sehr geringen Kapazitätseinbußen deutlich gesenkt werden kann.

Darüber hinaus ist in Kapitel vier die Elektrolytzersetzung während dem Zyklisieren mit Fokus auf die Balancierung und dem resultierenden Plating dargestellt. Anhand der Auswertung der elektrochemischen Kurven von Zellen unterschiedlicher Balancierung und mit Referenzelektrode konnte der Zusammenhang zwischen Balancierung und Plating gezeigt werden. Unter Berücksichtigung der GC-Analysen ergibt sich dabei ein linearer Zusammenhang zwischen Lithiumabscheidung und VC-Zersetzung. Ferner wurde der VC-Konsum, welcher also in direktem Zusammenhang mit der Lithiumabscheidung steht, mit der Stromdichte und dem Ladungsverlust korreliert. Die Ergebnisse zeigen, dass bei kleinen Stromdichten die Oberfläche der Anode (welche im Kontakt zum Elektrolyten steht) den VC-Konsum maßgeblich beeinflusst, während bei hohen C-Raten die Balancierung ausschlaggebend ist. Darüber hinaus zeigen

die Messungen dass ein linearer Zusammenhang zwischen Kapazitätsverlust und VC-Verbrauch besteht. Dies ermöglicht es prinzipiell, durch Analyse des Elektrolyten Aussagen über den SOH einer Zelle zu machen, solange Elektrolytanalysen von Zellen mit bekannter Alterungsrate vorhanden sind.

Zudem wird die zyklische Alterung von der Konzentration an VC im Elektrolyten beeinflusst. Die Messungen zeigen, dass ein zu hoher VC-Anteil die Solvens-Zersetzung zwar noch effektiver unterbindet, die Anode aber zu stark passiviert, was zu einem hohen Kapazitätsabfall führt. Die geringste Alterung zeigten Zellen mit einem VC-Gehalt von 1% im Elektrolyten.

Des Weiteren wurden neben dem Standardelektrolyten auch ein Tieftemperaturelektrolyt mit Ethylacetat (EA) als Hauptbestandteil und die SEI-Additive Allylmethylcarbonat (AMC) und Vinylacetat (VA) untersucht.

Die GC-Analysen des Tieftemperaturelektrolyten nach Alterung zeigen dabei, dass sich dessen Zusammensetzung während dem Zyklisieren teilweise gravierend ändert. Im Fall von untersuchten NMC-Graphit-Zellen wurden die Hauptlösungsmittel EA und DMC (jeweils 33%) in ein Lösungsmittelgemisch mit der Zusammensetzung EA (9%), DMC (14%), MA (20%), EMC(19%), DEC(5%) umgewandelt. Dies entspricht einem gänzlich unterschiedlichen Elektrolytsystem. EA greift also in destruktiver Art und Weise in den Aufbau der SEI ein und lässt somit eine starke Elektrolytzersetzung während des Zyklisierens zu. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass der Zusatz von 2%VC diese Elektrolytveränderung nahezu komplett unterdrückt.

Neben VC wurden außerdem zwei weitere Additive untersucht: VA und AMC. Für beide Additive konnte der Einfluss auf das elektrochemische Verhalten während der Formation und eine daraus resultierende Erhöhung des Innenwiderstandes gezeigt werden. Bei der zyklischen Alterung ist keines der beiden Additive in der Lage die Elektrolytzersetzung so effektiv zu unterdrücken wie VC. Nichtsdestotrotz führt AMC bei hohen C-Raten zu einer leicht besseren Performance, verglichen mit VC, wohingegen VA-haltige Zellen einen hohen Kapazitätsverlust aufweisen.

Mit dieser Arbeit konnten neues Wissen über das Zusammenspiel von Elektrolytzersetzung mit dem Zelldesign und den elektrochemischen Bedingungen

erlangt werden. Insbesondere Einflüsse des Additivs VC, der Elektrolytzusammensetzung, der Aktivmaterialien und elektrochemischen Parametern: Spannungsgrenze, Stromdichte, Balancierung ermittelt werden.

Die Ergebnisse umfassen zum Einen neue grundlegende Kenntnisse, wie der genaue Ablauf der VC-Zersetzung während der Formation oder die Alterung des Elektrolyten ohne elektrochemischen Einfluss. Andererseits konnten mit Hilfe der Resultate Verbesserungen für die praktische Anwendung erreicht werden, z.B. die Anpassung der VC-Konzentration in Raumtemperatur- und Tieftemperaturelektrolyten oder die Reduzierung der Zellspannung beim potentiostatischen Nachladen.

Auf diesen Beitrag zum Verständnis und zur Reduzierung von Elektrolytreaktionen in Lithium-Ionen-Batterien sollte in der weiteren Forschung aufgebaut werden, damit diese Arbeit zur Verbesserung der Sicherheit, Langlebigkeit, Energie und Leistung von Lithium-Ionen-Zellen beitragen kann.

Literaturverzeichnis

- [1] DG TREN in co-operation with Eurostat European Commission. Transport in figures'–statistical pocketbook 2014, 2014.
- [2] Allen Simon K.. Alexander Lisa V. Climate change 2013:. *IPCC Working Group*, 2013.
- [3] Rod Lache, Dan Galves, Takeshi Kitauro, Jochen Gehrke, Gaetan Toulemonde, Tim Rokossa, Sanjeev Rana, and Stephanie Chang. Electric cars: Plugged in 2. *Deutsche Bank*, 2009.
- [4] Kang Xu. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 104(10):4303–4418, 2004.
- [5] Martin Winter, Jürgen O Besenhard, Michael E Spahr, and Petr Novak. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced materials*, 10(10):725–763, 1998.
- [6] J-M Tarascon and Michel Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861):359–367, 2001.
- [7] Melvin S Newman and Roger W Addor. Synthesis and reactions of vinylene carbonate. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14):3789–3793, 1955.
- [8] Melvin S Newman and Roger W Addor. Vinylene carbonate. *Journal of the American Chemical Society*, 75(5):1263–1264, 1953.
- [9] Geo R Slayton, JW Simmons, and JH Goldstein. Microwave spectrum and properties of vinylene carbonate. *The Journal of Chemical Physics*, 22(10):1678–1679, 1954.
- [10] SigmaAldrich. Vinylene carbonate. online, Januar 2015.

-
- [11] SigmaAldrich. Ethylene acetate. online, November 2014.
- [12] SigmaAldrich. Methyl acetate. online, December 2014.
- [13] Draeger. Gase-liste 2013 liste der detektierbaren gase und dämpfe. 1 1, Draeger, 12 2012. 1.
- [14] Jong Kwon Choi and Michael J Joncich. Heats of combustion, heats of formation, and vapor pressures of some organic carbonates. estimation of carbonate group contribution to heat of formation. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 16(1):87–90, 1971.
- [15] J. Lagowski. *The Chemistry of Nonaqueous Solvents V4, 1st Edition*. Elsevier, 2012.
- [16] Gerson Martin, Päivi Mäki-Arvela, Dmitry Yu Murzin, and Tapio Salmi. Solvent effects in the enantioselective hydrogenation of ethyl benzoylformate. *Catalysis letters*, 143(10):1051–1060, 2013.
- [17] Lionello Pogliani. Model with dual indices and complete graphs. the heterogeneous description of the dipole moments and polarizabilities. *New journal of chemistry*, 27(6):919–927, 2003.
- [18] AH Saadi and WH Lee. Physicochemical studies of some cyclic carbonates. part v. the alkaline hydrolysis of vinylene carbonate. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, pages 5–6, 1966.
- [19] D Bar-Tow, E Peled, and L Burstein. A study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(3):824–832, 1999.
- [20] E Peled, D Bar Tow, A Merson, A Gladkich, L Burstein, and D Golodnitsky. Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the sei built on hopg-tof sims and xps studies. *Journal of power sources*, 97:52–57, 2001.
- [21] YP Wu, C Jiang, C Wan, and R Holze. Modified natural graphite as anode material for lithium ion batteries. *Journal of power sources*, 111(2):329–334, 2002.

-
- [22] Sheng Shui Zhang. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162(2):1379–1394, 2006.
- [23] Xuerong Zhang, Robert Kosteccki, Thomas J Richardson, James K Pugh, and Philip N Ross. Electrochemical and infrared studies of the reduction of organic carbonates. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(12):A1341–A1345, 2001.
- [24] Fu-Ming Wang, Meng-Han Yu, Yi-Ju Hsiao, Ying Tsai, Bing-Joe Hwang, Yung-Yun Wang, and Chi-Chao Wan. Aging effects to solid electrolyte interface (sei) membrane formation and the performance analysis of lithium ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6:1014–1026, 2011.
- [25] Yixuan Wang and Perla B Balbuena. Theoretical insights into the reductive decompositions of propylene carbonate and vinylene carbonate: density functional theory studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(17):4486–4495, 2002.
- [26] Gregory Gachot, Perrine Ribiere, David Mathiron, Sylvie Grugeon, Michel Armand, Jean-Bernard Leriche, Serge Pilard, and Stéphane Laruelle. Gas chromatography/mass spectrometry as a suitable tool for the li-ion battery electrolyte degradation mechanisms study. *Analytical chemistry*, 83(2):478–485, 2010.
- [27] Grégory Gachot, Sylvie Grugeon, Gebrekidan Gebresilassie Eshetu, David Mathiron, Perrine Ribière, Michel Armand, and Stéphane Laruelle. Thermal behaviour of the lithiated-graphite/electrolyte interface through gc/ms analysis. *Electrochimica Acta*, 83:402–409, 2012.
- [28] Christopher L Campion, Wentao Li, and Brett L Lucht. Thermal decomposition of lipf6-based electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(12):A2327–A2334, 2005.
- [29] Hitoshi Ota, Yuuichi Sakata, Atsuyoshi Inoue, and Shoji Yamaguchi. Analysis of vinylene carbonate derived sei layers on graphite anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10):A1659–A1669, 2004.

-
- [30] Doron Aurbach, Ella Zinigrad, Yaron Cohen, and Hanan Teller. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid State Ionics*, 148(3):405–416, 2002.
- [31] S Matsuta, T Asada, and K Kitaura. Vibrational assignments of lithium alkyl carbonate and lithium alkoxide in the infrared spectra an ab initio mo study. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(5):1695–1702, 2000.
- [32] Victor A Agubra and Jeffrey W Fergus. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *Journal of Power Sources*, 268:153–162, 2014.
- [33] S Laruelle, S Pilard, P Guenot, S Grugeon, and J-M Tarascon. Identification of li-based electrolyte degradation products through dei and esi high-resolution mass spectrometry. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(8):A1202–A1209, 2004.
- [34] Kang Xu, Unchul Lee, Shengshui Zhang, Mark Wood, and T Richard Jow. Chemical analysis of graphite/electrolyte interface formed in libob-based electrolytes. *Electrochemical and solid-state letters*, 6(7):A144–A148, 2003.
- [35] Martin Winter and Jürgen O Besenhard. Wiederaufladbare batterien. *Chemie in unserer Zeit*, 33(6):320, 1999.
- [36] Boris Ravdel, KM Abraham, Robert Gitzendanner, Joseph DiCarlo, Brett Lucht, and Chris Campion. Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes. *Journal of power sources*, 119:805–810, 2003.
- [37] James C Hunter. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ -mno 2. *Journal of Solid State Chemistry*, 39(2):142–147, 1981.
- [38] J Vetter, P Novak, MR Wagner, C Veit, K-C Möller, JO Besenhard, M Winter, M Wohlfahrt-Mehrens, C Vogler, and A Hammouche. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 147(1):269–281, 2005.

-
- [39] Kang Xu, Shengshui Zhang, Bruce A Poese, and T Richard Jow. Lithium bis (oxalato) borate stabilizes graphite anode in propylene carbonate. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(11):A259–A262, 2002.
- [40] Koji Abe, Hideya Yoshitake, T Kitakura, Takayuki Hattori, Hongyu Wang, and Masaki Yoshio. Additives-containing functional electrolytes for suppressing electrolyte decomposition in lithium-ion batteries. *Electrochimica acta*, 49(26):4613–4622, 2004.
- [41] Fulton G Kitson, Barbara S Larsen, and Charles N McEwen. *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide*. Academic Press, 1996.
- [42] Horst Hachenberg and Konrad Beringer. *Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen-und Meßmethode*. Vieweg, 1996.
- [43] G Schomburg. *Gaschromatographie-grundlagen, praxis, kapillartechnik*, 2. auflage, vch verlags-gesellschaft, 1987.
- [44] Masayasu Arakawa and Jun-ichi Yamaki. Anodic oxidation of propylene carbonate and ethylene carbonate on graphite electrodes. *Journal of power sources*, 54(2):250–254, 1995.
- [45] Martin Grützke, Vadim Kraft, Björn Hoffmann, Sebastian Klamor, Jan Diekmann, Arno Kwade, Martin Winter, and Sascha Nowak. Aging investigations of a lithium-ion battery electrolyte from a field-tested hybrid electric vehicle. *Journal of Power Sources*, 2014.
- [46] R Petibon, L Rotermund, KJ Nelson, AS Gozdz, Jian Xia, and JR Dahn. Study of electrolyte components in li ion cells using liquid-liquid extraction and gas chromatography coupled with mass spectrometry. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(6):A1167–A1172, 2014.
- [47] Gebrekidan Gebresilassie Eshetu, Sylvie Grugeon, Grégory Gachot, David Mathiron, Michel Armand, and Stephane Laruelle. Lifs₆ vs. lipf₆ electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific sei-reinforcing additives. *Electrochimica Acta*, 102:133–141, 2013.

-
- [48] P Balasubramanian, M Marinaro, S Theil, M Wohlfahrt-Mehrens, and L Jörissen. Au-coated carbon electrodes for aprotic li-o 2 batteries with extended cycle life: The key issue of the li-ion source. *Journal of Power Sources*, 278:156–162, 2015.
- [49] M Marinaro, S Theil, L Jörissen, and M Wohlfahrt-Mehrens. New insights about the stability of lithium bis (trifluoromethane) sulfonimide-tetraglyme as electrolyte for li-o 2 batteries. *Electrochimica Acta*, 108:795–800, 2013.
- [50] Marcel Wilka. *Untersuchungen von Polarisationsseffekten an Lithium-Ionen-Batterien*. PhD thesis, ZSW - Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung Ulm, 2013.
- [51] Mengqing Xu, Ang Xiao, Weishan Li, and Brett L Lucht. Investigation of lithium tetrafluorooxalatophosphate [lipf4 (c2o4)] as a lithium-ion battery electrolyte for elevated temperature performance. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(1):A115–A120, 2010.
- [52] Ella Zinigrad, Liraz Larush-Asraf, Josef S Gnanaraj, Milon Sprecher, and Doron Aurbach. On the thermal stability of lipf6. *Thermochimica acta*, 438(1):184–191, 2005.
- [53] Thomas Waldmann and Margret Wohlfahrt-Mehrens. In-operando measurement of temperature gradients in cylindrical lithium-ion cells during high-current discharge. *ECS Electrochemistry Letters*, 4(1):A1–A3, 2015.
- [54] Ole Hammerich and Henning Lund. *Organic electrochemistry*. CRC Press, 2000.
- [55] L El Ouatani, R Dedryvere, C Siret, Ph Biensan, and D Gonbeau. Effect of vinylene carbonate additive in li-ion batteries: Comparison of licoo2/ c, lifepo4/ c, and licoo2/ li4ti5o12 systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(6):A468–A477, 2009.
- [56] A Du Pasquier, F Disma, T Bowmer, AS Gozdz, G Amatucci, and J-M Tarascon. Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(2):472–477, 1998.

-
- [57] Hui Yang, Hyunjoo Bang, Khalil Amine, and Jai Prakash. Investigations of the exothermic reactions of natural graphite anode for li-ion batteries during thermal runaway. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(1):A73–A79, 2005.
- [58] Jun-ichi Yamaki, Hideyasu Takatsuji, Tetsuya Kawamura, and Minato Egashira. Thermal stability of graphite anode with electrolyte in lithium-ion cells. *Solid State Ionics*, 148(3):241–245, 2002.
- [59] Marie Herstedt, Håkan Rensmo, Hans Siegbahn, and Kristina Edström. Electrolyte additives for enhanced thermal stability of the graphite anode interface in a li-ion battery. *Electrochimica acta*, 49(14):2351–2359, 2004.
- [60] MN Richard and JR Dahn. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. i. experimental. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(6):2068–2077, 1999.
- [61] Kang Xu, Guorong V Zhuang, Jan L Allen, Unchul Lee, Sheng S Zhang, Philip N Ross, and T Richard Jow. Syntheses and characterization of lithium alkyl mono-and dicarbonates as components of surface films in li-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(15):7708–7719, 2006.
- [62] Irina A Profatilova, Sung-Soo Kim, and Nam-Soon Choi. Enhanced thermal properties of the solid electrolyte interphase formed on graphite in an electrolyte with fluoroethylene carbonate. *Electrochimica Acta*, 54(19):4445–4450, 2009.
- [63] Hideya Yoshitake, K Abe, T Kitakura, JB Gong, YS Lee, H Nakamura, and M Yoshio. The effect of nano-sized sei film formed by vinyl acetate additive for li-ion batteries. *Chemistry Letters*, 32(2):134–135, 2003.
- [64] Rotem Marom, S Francis Amalraj, Nicole Leifer, David Jacob, and Doron Aurbach. A review of advanced and practical lithium battery materials. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27):9938–9954, 2011.
- [65] Kang Xu. Charge-transfer process at graphite/electrolyte interface and the solvation sheath structure of li⁺ in nonaqueous electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(3):A162–A167, 2007.

-
- [66] Christian M Julien, Alain Mauger, Karim Zaghib, and Henri Groult. Comparative issues of cathode materials for li-ion batteries. *Inorganics*, 2(1):132–154, 2014.
- [67] Winter M. *Rechargeable Lithium-Ion Batteries*. Number Nr. 36 in ECS transactions. Electrochemical Society, 2010.
- [68] Margret Wohlfahrt-Mehrens Bjoern-Ingo Hogg. In operando li+-activity measurement in pouch cell s and its influence on lithium deposition. In UECT 2012, editor, *Poster - 13th UECT 2012*, page 1. Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung Ulm, 13th Ulmer Electrochemical Talks 2012, 2012.
- [69] Siqi Shi, Peng Lu, Zhongyi Liu, Yue Qi, Louis G Hector Jr, Hong Li, and Stephen J Harris. Direct calculation of li-ion transport in the solid electrolyte interphase. *Journal of the American Chemical Society*, 134(37):15476–15487, 2012.
- [70] George E Blomgren. Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 119:326–329, 2003.
- [71] MC Smart, BV Ratnakumar, S Surampudi, Y Wang, X Zhang, SG Greenbaum, A Hightower, CC Ahn, and B Fultz. Irreversible capacities of graphite in low-temperature electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(11):3963–3969, 1999.
- [72] MC Smart, BV Ratnakumar, and S Surampudi. Use of organic esters as cosolvents in electrolytes for lithium-ion batteries with improved low temperature performance. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(4):A361–A370, 2002.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die mich in den letzten Jahren unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Werner Tillmetz für die Aufnahme am ZSW und Möglichkeit der Durchführung der Arbeit. Ebenso möchte ich mich bei Frau Margret Wohlfahrt-Mehrens für die interessante Themenstellung, die Unterstützung und Betreuung während der Arbeit bedanken.

Bei Herrn Prof Gerhard Maas bedanke ich mich für das Interesse an meiner Arbeit und die Erstellung des Zweitgutachtens.

Mein herzlicher Dank gilt allen Kollegen des ZSW Ulm für die freundliche Aufnahme am Institut, das angenehme Arbeitsklima, die vielen lustigen Stunden und die Möglichkeit so viel Neues zu lernen. Sowohl für die intensiven wissenschaftlichen Diskussionen als auch die lockere Zeit neben der Arbeit bedanke ich mich besonders bei meinen Bürokollegen Björn-Ingo und Marcel sowie bei Rainer, Andi, Micha, Peter, Niloo, Mario M., Meli, Wolfgang, Toni, Rares, Christian, Sandra und Elke und allen ECMLern, ECPlern und ECAlern. Da man hin und wieder den Kopf auch mal frei von der Arbeit bekommen muss, gilt mein ganz herzlicher Dank auch all meinen Freunden aus Ulm und aus der Heimat, für die vielen gemeinsamen Stunden in Ulm, um Ulm und um Ulm herum! Für die Unterstützung während der Promotion und überhaupt sage ich ein ganz großes Dankeschön an meine Eltern und meine beiden Schwestern.

Zu guter Letzt möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Frau Daniela für ihre Geduld, ihr Verständnis und ihre bedingungslose Unterstützung während meiner Promotion und des gesamten Studiums bedanken.

Curriculum vitae

Lebenslauf aus Datenschutzgründen entfernt.

Publikationen

Konferenzbeiträge

- S. Theil, P. Axmann, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens. **Thermal behaviour of LiCoPO₄ as cathode material for lithium-ion batteries.** *220th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit*, Boston, USA, 2011.
- S. Theil, M. Wohlfahrt-Mehrens. **Investigations On Electrolyte Decomposition During Aging Via Headspace GC-MS.** *224th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit*, San Francisco, USA, 2013.
- S. Theil, M. Wohlfahrt-Mehrens. **Investigation of cell aging by analysis of electrolyte decomposition via gas chromatography.** *ISE-66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Taipei, Taiwan, 2015.

Technical Reports

- S. Theil, M. Fleischhammer, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens. **Experimental investigations on the electrochemical and thermal behaviour of LiCoPO₄-based cathode.** *Journal of Power Sources*, 222, 72-78, 2013.
- M. Marinaro, S. Theil, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens. **New insights about the stability of lithiumbis(trifluoromethane)sulfonimide-tetraglyme as electrolyte for Li-O₂batteries.** *Electrochimica Acta*, 108, 795-800, 2013.
- W. Haselrieder, S. Ivanov, H.Y. Tran, S. Theil, L. Froböse, B. Westphal, M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Kwade. **Influence of formulation method and related processes on structural, electrical and electrochemical properties of LMS/NCA-blend electrodes.** *Progress in Solid State Chemistry*, 42, 157-174, 2014.
- P. Balasubramanian, M. Marinaro, S. Theil, M. Wohlfahrt-Mehrens, L. Jörissen. **Au-coated carbon electrodes for aprotic Li-O₂ batteries**

with extended cycle life: The key issue of the Li-ion source.
Journal of Power Sources, 278, 156-162, 2015.

- M. Marinaro, P. Balasubramanian, E. Gucciardi, S. Theil, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens. **Importance of Reaction Kinetics and Oxygen Crossover in aprotic Li-O₂Batteries Based on a Dimethyl Sulfoxide Electrolyte.** *ChemSusChem*, 8, 3139-3145, 2015.

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ulm, den 24. Mai 2016

.....

Simon Theil