

Wasserverunreinigungen in Lithium-Ionen-Batterien

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

(Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

der Technischen Universität Ilmenau

von

Dipl.-Ing. Michael Stich

Gutachter: Herr Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. Andreas Bund
Technische Universität Ilmenau

Herr Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Endres
Technische Universität Clausthal

Herr Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Dong Wang
Technische Universität Ilmenau

Tag der Einreichung: 13. September 2018

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29. März 2019

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	III
1 Motivation und Zielsetzung	1
2 Grundlagen und Stand des Wissens.....	4
2.1 Lithium-Ionen-Batterien.....	4
2.1.1 Funktion, Komponenten und Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie.....	4
2.1.2 Produktion von Lithium-Ionen-Batterien.....	14
2.2 Wasserverunreinigungen in Lithium-Ionen-Batterien	17
2.2.1 Quellen von Wasserverunreinigungen.....	17
2.2.2 Reaktionen von Wasser mit dem LIB-Elektrolyten	19
2.2.3 Auswirkungen auf Zellkomponenten	24
2.2.4 Auswirkungen auf Zellperformance.....	26
2.2.5 Gesundheitliche Gefahren.....	30
3 Experimentelle Beschreibung	31
3.1 Titration.....	31
3.1.1 Karl-Fischer-Titration	31
3.1.2 Säure-Base-Titration	41
3.2 Ionenaustauschchromatografie	43
3.2.1 Funktionsweise und Aufbau.....	44
3.2.2 Experimentelle Durchführung und verwendete Chemikalien	46
3.3 Elektrochemische Charakterisierung	48
3.3.1 Zellherstellung.....	48
3.3.2 Zellzyklisierung.....	51
3.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	52

4	Ergebnisse und Diskussion.....	54
4.1	Quellen von Wasserverunreinigungen in Lithium-Ionen-Batterien.....	54
4.1.1	Extrapolation von Trocknungsraten.....	54
4.1.2	Trocknungsverhalten verschiedener Elektroden und Separatoren	57
4.1.3	Qualitativer Vergleich der spezifischen Oberflächen	61
4.1.4	Wasserresorption in konditionierter Umgebungsluft.....	63
4.2	Reaktionen von Wasserverunreinigungen im LIB-Elektrolyten.....	64
4.2.1	Anionenquantifizierung und LiPF_6 -Hydrolyse im wässrigen Medium	64
4.2.2	Hydrolyse von LiPF_6 im LIB-Elektrolyten	73
4.2.3	Reaktionskinetik der LiPF_6 -Hydrolyse	79
4.3	Auswirkungen von Wasserverunreinigungen auf Lithium-Ionen-Batterien.....	86
5	Zusammenfassung und Ausblick	91
6	Literaturverzeichnis	V
7	Anhang.....	XXI
	Abbildungsverzeichnis.....	XXVIII
	Tabellenverzeichnis	XXXII
	Danksagung.....	XXXIII
	Veröffentlichungsliste	XXXV

Abkürzungsverzeichnis

CC	Konstantstrom (engl. <i>constant current</i>)
cKFT	coulometrische Karl-Fischer-Titration
CV	Konstantspannung (engl. <i>constant voltage</i>)
DEC	Diethylcarbonat
DMAc	Dimethylacetamid
DMC	Dimethylcarbonat
DNEL	Expositionsgrenzwert (engl. <i>derived no-effect level</i>)
DOD	Entladezustand (engl. <i>depth of discharge</i>)
EC	Ethylencarbonat
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Monomere
IC	Ionenchromatographie
KFT	Karl-Fischer-Titration
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiBOB	Lithium-bis(oxalato)borat
LiTFSI	Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid
MCMB	„Kohlenstoffmikrokügelchen“ (engl. <i>mesophase carbon micro beads</i>)
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PID	Proportional – integral – differential (in Bezug auf PID-Regler)
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVdF	Polyvinylidenfluorid
PWM	Pulsweitenmodulation
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
SEI	Feststoff-Elektrolyt-Grenzschicht (engl. <i>solid electrolyte interphase</i>)
SOH	Gesundheitszustand (engl. <i>state of health</i>)
TNBAH	Tetra-N-butylammoniumhydroxid
VC	Vinylencarbonat

1 Motivation und Zielsetzung

Im November des Jahres 1801 empfing Napoleon Bonaparte, erster Konsul der Französischen Republik, einen italienischen Wissenschaftler, der ihm seine neue Erfindung präsentierte. Es handelte sich dabei um eine Säule, bestehend aus Zink- und Kupferplättchen, die durch solegetränkte Pappstücke voneinander getrennt waren [1]. Diese Konstruktion konnte einen anhaltenden Gleichstrom erzeugen und stellte weltweit die erste technisch nutzbare Batterie dar. Weder Napoleon Bonaparte noch der Erfinder, Alessandro Volta, konnten wohl vorhersehen, welchen Siegeszug diese neue Technologie in den kommenden Jahrhunderten antreten würde. Heute, über 200 Jahre nach diesem denkwürdigen Ereignis, haben Batterien¹ in nahezu alle Bereiche unseres täglichen Lebens Einzug gehalten. Unsere mobilen Endgeräte – Smartphones, Tablets, Laptops, Kameras und viele Alltagsgegenstände wie Taschenlampen, Fernbedienungen und Spielzeuge – beziehen ihre Energie aus Batterien. Doch auch stationäre Energiespeicher werden durch Batterien betrieben, und der Markt der Elektromobilität mit elektrisch angetriebenen Automobilen und Fahrrädern hat erst in den letzten Jahren begonnen, an Fahrt aufzunehmen. Möglich wurde diese breite Anwendung von Batterien erst durch zahlreiche Innovationen und Verbesserungen. Ausgehend von der Volta'schen Säule wurden Batteriechemien entwickelt, die höhere Spannungen und Kapazitäten auf kleinem Raum und bei geringem Gewicht aufwiesen und zudem wieder aufladbar waren. Der Batterietyp, der diese Eigenschaften heutzutage wohl am besten verkörpert, ist die Lithium-Ionen-Batterie (LIB). Die erste Generation von Lithium-Ionen-Batterien wurde im Jahr 1991 von der Sony Corporation kommerzialisiert, konnte aber mit einer spezifischen Energie von 80 Wh kg^{-1} nur geringfügig mehr Energie speichern als die damaligen Nickel-Metallhydrid-Batterien [2]. Moderne Lithium-Ionen-Zellen weisen hingegen spezifische Energien im Bereich von 200 Wh kg^{-1} auf [3] und liefern über hunderte bis tausende Zyklen hinweg stabil Energie.

¹ In Anlehnung an DIN 40729, Abschnitt 4.1. [142] wird in dieser Arbeit unter einer Batterie eine (primäre oder sekundäre) galvanische Zelle oder mehrere elektrisch miteinander verbundene Zellen verstanden.

Eine aktuelle Untersuchung an kommerziellen Rundzellen unter herausfordernden Bedingungen² zeigt, dass diese nach ca. 550 Zyklen noch 80 % der initialen Kapazität besitzen [4]. Bei schonenderen Zyklierbedingungen (niedrigere C-Raten³, Teilzyklen, andere Aktivmaterialien) können auch mehrere tausend Zyklen erreicht werden [4,5].

Diese enormen Steigerungen bei spezifischem Energiegehalt und Lebensdauer sind vorwiegend auf Fortschritte in der Materialauswahl und auf verbesserte Fertigungstechnologien zurückzuführen [6], die ohne strikte Qualitätskontrollen nicht zu erreichen gewesen wären. Diese Qualitätskontrollen umfassen auch die Überwachung des Eintrags von Verunreinigungen in die Batteriezelle. Besonders wichtig ist es dabei, den Wassergehalt in den Batterien sehr niedrig zu halten, um dessen negative Auswirkungen auf die Batterieperformance zu vermeiden. So führen bereits geringe Mengen an Wasser in LIB zur Hydrolyse des zumeist verwendeten Leitsalzes LiPF_6 – unter Freisetzung von für Batterie und Menschen schädlichen Reaktionsprodukten wie Fluorwasserstoff (HF) – und zu negativen Effekten an verschiedenen Batteriekomponenten, die in dieser Arbeit detailliert diskutiert werden (Kap. 2.2.3). Ein besseres Verständnis der LiPF_6 -Hydrolyse hilft zudem dabei Kosten in der Batterieproduktion durch angepasste Trocknungszeiten von Batteriekomponenten zu reduzieren (Kap. 0) und Lösungsmittel zu identifizieren, die eine höhere Toleranz gegenüber Wasserverunreinigungen aufweisen (Kap. 4.2.3).

Um die Thematik der Wasserverunreinigungen in LIB näher zu untersuchen, lassen sich drei grundlegende Fragen formulieren:

- Woher kommen Wasserverunreinigungen in LIB üblicherweise?
- Wie reagiert Wasser in LIB?
- Was sind die Auswirkungen dieser Reaktionen?

Ein Teil der Antworten auf diese Fragen ist in der einschlägigen Literatur bereits bekannt und wird im Kapitel 2.2 ausführlich diskutiert. Die noch unzureichend beantworteten Teile dieser Fragen, insbesondere hinsichtlich des Trockenverhaltens von Batteriematerialien, der Hydrolyse von LiPF_6 und der Auswirkungen von Wasser auf die elektrochemische Performance von LIB,

² Format: 18650, Hersteller: Sanyo, Anode: Graphit, Kathode: $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$, Entladetiefe (DOD): 0-100%, T: 35°C, Zyklierrate: 1C

³ Die C-Rate ist definiert als der Quotient aus Stromstärke und Kapazität der Batterie [3].

sollen in dieser Arbeit eingehend untersucht und die erzielten Ergebnisse in den Kontext des aktuellen Wissensstandes gestellt werden. Die Beantwortung dieser Fragen leistet einen wichtigen Beitrag dazu, zukünftige Generationen von LIB leistungsfähiger, langzeitstabiler, günstiger und sicherer zu machen.

2 Grundlagen und Stand des Wissens

2.1 Lithium-Ionen-Batterien

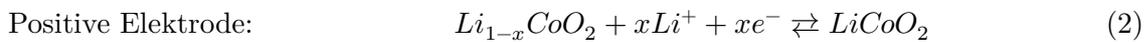
2.1.1 Funktion, Komponenten und Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie

Das große Potential des Elements Lithium im Batteriebereich – insbesondere als Anodenmaterial – wurde bereits früh erkannt. Lithium ist ein sehr leichtes Element (Dichte: $0,534 \text{ g cm}^{-3}$) und besitzt dadurch eine sehr hohe (theoretische) spezifische Kapazität von 3862 mAh g^{-1} [7]. Zudem weist es ein stark negatives Standardpotential von $-3,04 \text{ V}$ gegenüber der Standardwasserstoffelektrode auf⁴. Während Primärzellen mit Lithium-Metall-Anoden bereits seit 1973 erfolgreich kommerziell eingesetzt werden [8], stellt die Einführung einer sicheren, wieder aufladbaren Batterie auf Lithium-Basis – insbesondere aufgrund der Neigung von metallischem Lithium zur Dendritenbildung – eine große Herausforderung dar, die bis heute nicht zuverlässig überwunden werden konnte. Einer der ersten Erfolge auf dem Weg zu einer wieder aufladbaren Lithium-Ionen-Batterie wurde von Jürgen Besenhard und Kollegen der Technischen Universität München Mitte der 1970er Jahre erzielt, die die reversible Interkalation von Lithium-Ionen in Graphitanoden und die reversible Einlagerung in Oxidmaterialien entdeckten [9–12]. Ein weiterer wichtiger Schritt zur Kommerzialisierung von LIB war die Entdeckung der Familie der lithiierbaren Übergangsmetalloxide von John B. Goodenough *et al.* an der Oxford University in den 1980er Jahren [13,14]. Ein Vertreter dieser Materialklasse, LiCoO_2 , wurde dann auch als Kathodenmaterial in den ersten kommerziellen Lithium-Ionen-Akkus verwendet [6]. Nachdem die anfänglichen Probleme mit dem Anodenmaterial Graphit überwunden waren, das in Kombination mit dem Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) zur Cointerkalation der Lösungsmittelmoleküle neigt [6], konnte der erste Lithium-Ionen-Akkumulator 1991 von der Sony Corporation kommerzialisiert und in einer Videokamera eingesetzt werden.

⁴ Das Standardpotential der Reaktion $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$ wird von einigen Quellen als $-3,04 \text{ V}$ und bei anderen als $-3,05 \text{ V}$ angegeben. Grund dafür ist – so weit zurück verfolgbar – das Tabellenwerk [143] aus dem Jahr 1959, bei dem das Standardpotential als $-3,045 \text{ V}$ angegeben wird und die Veröffentlichung [144] aus dem Jahr 1968, bei dem das Standardpotential als $-3,0401 \pm 0,0016 \text{ V}$ angegeben wird. Aufgrund dessen höherer Zuverlässigkeit wurde der Wert aus [144] übernommen.

Das Funktionsprinzip der LIB basiert dabei auf der reversiblen Einlagerung von Lithium-Ionen in die Aktivmaterialien der Elektroden (Abb. 2-1). Beim Entladen einer LIB ‚wandern‘ Lithium-Ionen durch den ionisch leitfähigen, aber elektrisch isolierenden Elektrolyten von der Anode (in diesem Beispiel Graphit) zur Kathode (hier: LiCoO_2). Der Elektrolyt besteht dabei zumeist aus einem organischen Lösungsmittel, das auch bei Spannungen über 4 V weitgehend stabil ist, und einem leicht zu dissoziierenden Lithium-Salz, das den Li^+ -Transport ermöglicht. Zur Aufrechterhaltung der Ladungsträgerneutralität findet neben dem Ionentransport im Elektrolyten ein Elektronentransport in einem äußeren Stromkreis statt, der einem technisch nutzbaren elektrischen Strom entspricht. Bei der Wiederaufladung des Akkumulators finden Ionen- und Elektronentransport in entgegengesetzten Richtungen statt. Lithium-Ionen werden nun aus dem Kathodenmaterial ausgelagert und in das Anodenmaterial interkaliert.

Beim Entladen (\rightarrow) bzw. Laden (\leftarrow) laufen, die in Gl. (1) und (2) dargestellten Redoxreaktionen ab:



Mit: $0 < x \leq 1$; genauer Bereich abhängig von Elektrodenmaterial.

Bei der positiven Elektrode LiCoO_2 kommt es im Bereich hoher Delithiierung ($x > 0,5$) zu einer strukturellen und chemischen Instabilität des Aktivmaterials, die zum Erreichen einer hohen Zyklenstabilität vermieden werden muss. Bei der Interkalation des Lithiums in $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ändert sich der Oxidationszustand von Co^{4+} auf Co^{3+} . Auf Seiten der negativen Graphitelektrode findet die Interkalation des Lithiums nicht in alle Graphenzwischenlagen gleichzeitig statt, sondern es bilden sich anfänglich nur zwischen allen n Graphenzwischenräumen Interkalationslagen aus [15]. Während zu Beginn der Li^+ -Einlagerung die Ausbildung von weit auseinander liegenden Interkalationslagen energetisch begünstigt wird⁵, kommt es im Laufe der fortschreitenden Einlagerung zur Besetzung von immer näher aneinander liegenden Zwischenlagen, bis in der höchstlithiierten Stufe LiC_6 ($n=1$) alle Graphenzwischenräume besetzt sind. Dieses Stufen-

⁵ Die treibende Kraft dahinter ist eine spannungsvermittelte anziehende Wechselwirkungskraft zwischen Lithium-Atomen innerhalb einer Interkalationslage [145].

Phänomen (engl. *staging phenomenon*) äußert sich in einer Strom-Spannungs-Kurve mit Plateaus, die charakteristisch für die Besetzung jener Stufen sind.

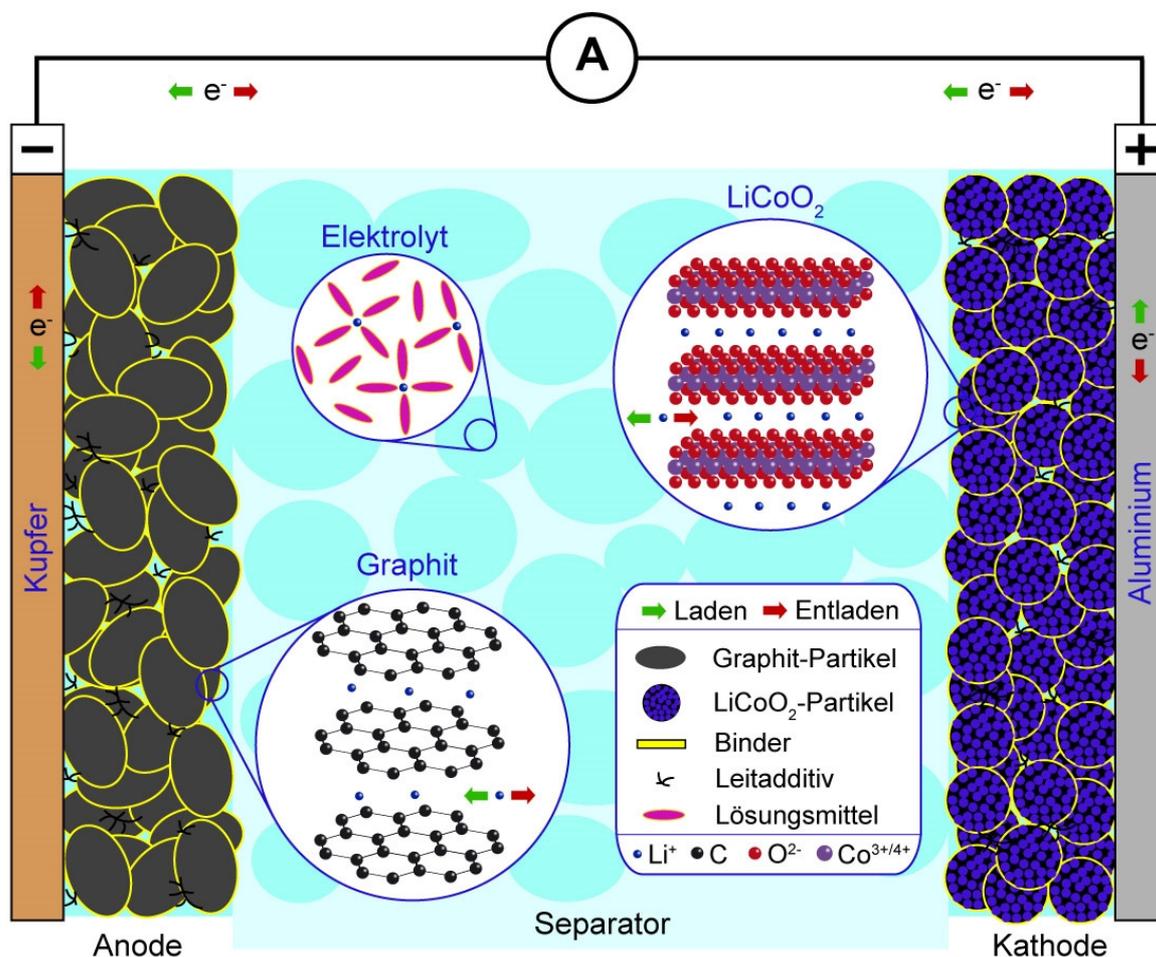


Abb. 2-1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Lithium-Ionen-Akkumulators (nicht maßstabsgetreu).

Die Elektroden in LIB bestehen aus den jeweiligen Aktivmaterialpartikeln, die mittels eines polymeren Binders eine stabile Beschichtung auf einem Stromableiter bilden (Abb. 2-1). Die Stromableiter bestehen aus einem Material, das bei den an der jeweiligen Elektrode anliegenden Potentialen im Elektrolyten langzeitstabil ist. Hierbei haben sich Kupfer als Anodenstromableiter und Aluminium als Kathodenstromableiter durchgesetzt [16]. Leitadditive, meist auf der Basis von Leitgraphit oder Leitruß, geben dem Aktivmaterial/Bindergemisch die nötige elektrische Leitfähigkeit durch die Ausbildung von Perkolationspfaden [17,18]. Um den Abstand zwischen Anode und Kathode klein zu halten, ohne einen elektrischen Kurzschluss zwischen

den Elektroden zu riskieren, werden nanoporöse Separatoren⁶ eingesetzt, die mit Elektrolyt getränkt sind und als elektrische Isolatoren fungieren. Separatoren übernehmen damit eine wichtige Sicherheitsfunktion in LIB, insbesondere zur Vermeidung von inneren Kurzschlüssen und thermischem Durchgehen [19,20].

Seit den ersten kommerziellen LIB haben sich kontinuierlich Weiterentwicklungen ergeben, die zu der Vielzahl leistungsstarker, sicherer, günstiger und langzeitstabiler Varianten von LIB geführt haben, die heutzutage zur Verfügung stehen. In Abb. 2-2 ist die Steigerung der Energiedichte von LIB-Rundzellen im 18650-Format⁷ dargestellt. Es zeigt sich, dass seit der kommerziellen Einführung der LIB bis heute eine nahezu lineare Zunahme der Energiedichte stattgefunden hat. Bislang lag die jährliche Wachstumsrate der Energiedichte bei ca. 7 %.

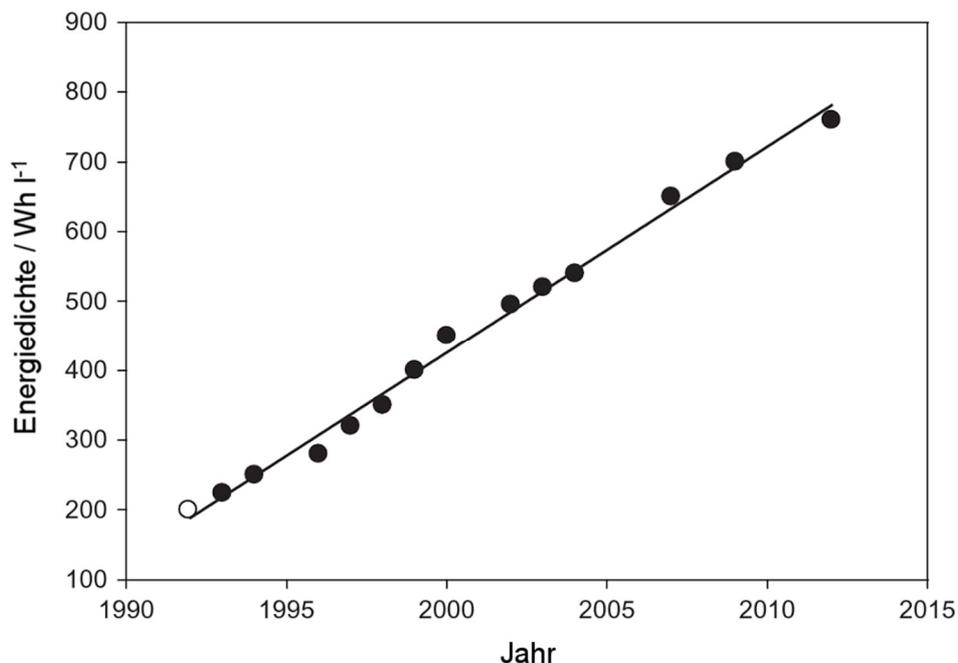


Abb. 2-2: Entwicklung der Energiedichte von LIB-Rundzellen im 18650-Format.
(nach [21])

Diese konstante Zunahme der Energiedichte war nur durch zahlreiche Fortschritte in der Batterietechnologie erreichbar. Sicherlich eine der wichtigsten Veränderungen stellen dabei die In-

⁶ Die Porengröße beträgt meist zwischen 25 und 65 nm (Daten des Separatoren-Herstellers Celgard)

⁷ Das 18650-Format beschreibt zylindrische Zellen deren Durchmesser ca. 18 mm und deren Länge ca. 65 mm beträgt. (Exakte Dimensionen sind Herstellerspezifisch).

novationen im Bereich der Aktivmaterialien dar. Metallisches Lithium hat die höchste spezifische Kapazität (3860 mAh g^{-1}) unter den bekannten Anodenmaterialien. Dennoch ist es bislang nicht gelungen, dieses Material in großen, kommerziellen, sekundären LIB einzusetzen. Die Gründe dafür liegen hauptsächlich in der Sicherheitsproblematik, der herausfordernden großtechnischen Verarbeitung und der mangelhaften Zyklenstabilität, die dieses Material mit sich bringt [22]. Lithium scheidet sich in poröser Morphologie auf dem Substratmaterial ab und neigt zu Dendritenbildung [23,24]. Die Dendriten können durch den Separator wachsen und zu einem inneren Kurzschluss mit potentiell katastrophalen Folgen führen [25–28]. Die aktuell verwendeten Anodenmaterialien basieren häufig auf unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen. So werden natürlicher oder synthetischer Graphit oder vermehrt auch amorpher Kohlenstoff (hard carbons und soft carbons) eingesetzt [7,29,30]. Graphit, der mit Lithium eine Interkalationsverbindung eingeht, kann dabei theoretisch eine maximale Lithiierung von LiC_6 erreichen, was einer spezifischen Kapazität⁸ von 372 mAh g^{-1} entspricht. Natürlicher Graphit wird dabei meist bergmännisch (z. B. als Anthrazit) abgebaut und kann weiter modifiziert werden [31].

Im Bereich des synthetischen Graphits sind insbesondere die sogenannten *mesophase carbon microbeads* (MCMB) hervorzuheben, die auch in dieser Arbeit als Anodenmaterial verwendet wurden. Diese weithin als klassisches Anodenmaterial eingesetzte Form des synthetischen Graphits kann aus einem Rohmaterial wie Kohlenteer oder Petroleum bei einer thermischen Behandlung bei 400 °C hergestellt werden. Es bilden sich dadurch Mesophasen mit lamellaren Graphenschichten aus (s. Abb. 2-3) [3,32]. Durch diese Struktur können die Basalebene des Graphits, in denen der Li^+ -Ionen Transport stattfindet, leichter

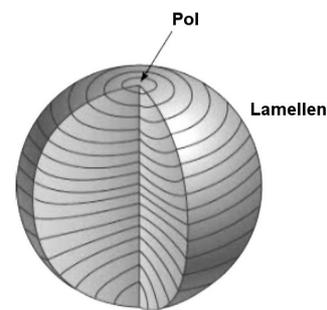


Abb. 2-3: Schematische Darstellung eines MCMB-Partikels. (nach [3])

⁸ Im Gegensatz zur spezifischen Kapazitätsangabe bei Lithium wird bei den folgenden Aktivmaterialien – wie in der Literatur üblich – die theoretische spezifische Kapazität als Quotient aus Kapazität und Masse des unlithiierten Aktivmaterials berechnet.

zugänglich werden als beispielsweise in unmodifizierten natürlichen Graphitflakes, was zu einer höheren Leistungsdichte dieses Anodenmaterials führen kann [7,31,33]. Höhere spezifische Kapazitäten als bei den kohlenstoffbasierten Materialien können mit Elementen erreicht werden, die mit Lithium Legierungen bilden. Dazu zählen z.B. Silizium oder Zinn. Diese können theoretische spezifische Kapazitäten von 4212 mAh g^{-1} ($\text{Li}_{21}\text{Si}_5$) bzw. 993 mAh g^{-1} ($\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$) erreichen. Jedoch kommt es bei der Legierungsbildung zu starken Volumenausdehnungen, die zu Rissen im Aktivmaterial und nach einigen Zyklen zu dessen Fragmentierung führen. Um diesen Effekt zu minimieren, werden in aktuell erhältlichen kommerziellen LIB nanoskalige Aktivmaterialpartikel in eine kohlenstoffbasierte Elektrode eingebettet. Dies führt zu einer gesteigerten spezifischen Kapazität (im Vergleich zu reinem Kohlenstoff/Graphit) bei gleichzeitig akzeptabler Zyklenstabilität [34,35].

Für Anwendungen, bei denen die Langzeitstabilität von höherer Bedeutung ist als eine maximale Energiedichte, werden häufig Lithiumtitanat sowie Titanoxid als Anodenmaterialien eingesetzt [7,37]. Diese Materialien erfahren nur eine sehr geringe Volumenausdehnung bei Interkalation⁹ [38,39].

⁹ Die Volumenänderung bei vollständiger Lithiierung von $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/6})\text{O}_4$ beträgt 0,0682% [3,38].

Insbesondere bei den **Kathodenmaterialien** hat es seit der Entdeckung, dass sich LiCoO_2 als Aktivmaterial eignet, viele Neuentdeckungen und Weiterentwicklungen gegeben. LiCoO_2 gehört zur Familie der Schichtoxidkathoden. Diese Kristallstruktur zeichnet sich durch zweidimensionale Schichtstrukturen aus, die eine Interkalation von Lithium-Ionen zwischen den CoO_6 -Oktaederschichten ermöglicht (Abb. 2-4 a). LIB mit LiCoO_2 als Kathodenmaterial besitzen eine hohe Nennspannung von 3,9 V und mittlere spezifische Kapazitäten im Bereich von ca. 150 mAh g^{-1} (Abb. 2-5). Jedoch weist LiCoO_2 Sicherheitsmängel auf. So kann aus diesem Schichtoxid Sauerstoff freigesetzt werden, der einen Batteriebrand beschleunigen kann [7]. Kurz nach der Entdeckung von LiCoO_2 wurde auch die Eignung von LiMn_2O_4 als Kathodenmaterial festgestellt – einem Spinnell mit dreidimensionalen Pfaden für die Lithiumdiffusion (Abb. 2-4 b). Dieses Aktivmaterial wird insbesondere für Hochstromzellen eingesetzt [6]. Später ergänzten dann weitere Schichtoxidkathoden das Repertoire an Kathodenmaterialien. Eines davon ist $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, ein weiteres $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$. Diese beiden Materialien werden häufig als Kathodenmaterialien in LIB für Elektroautos eingesetzt, da sie eine hohe Zyklenstabilität bei hohen spezifischen Kapazitäten ermöglichen und hinsichtlich ihrer Schnellladefähigkeit und Sicherheit ausreichend sind. Im Jahr 1997 wurde – ebenfalls von der Gruppe um John B. Goodenough – LiFePO_4 als günstiges, sicheres und umweltfreundliches Kathodenmaterial eingeführt, dessen Arbeitsspannung mit 3,4 V jedoch niedriger liegt als bei anderen Kathodenmaterialien (Abb. 2-5). LiFePO_4 gehört zu den Kathodenmaterialien mit Olivinstruktur (Abb. 2-4 c). Abb. 2-5 enthält eine Übersicht über die häufigsten Kathodenmaterialien für LIB hinsichtlich ihrer spezifischen Kapazitäten und Nennspannungen.

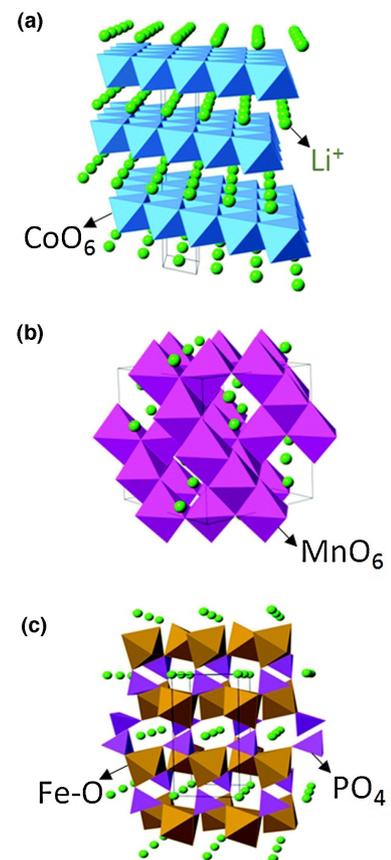


Abb. 2-4: Kristallstruktur von verschiedenen Kathodenmaterialien: (a) Schichtoxid, (b) Spinnell, (c) Olivin. (Aus [36])

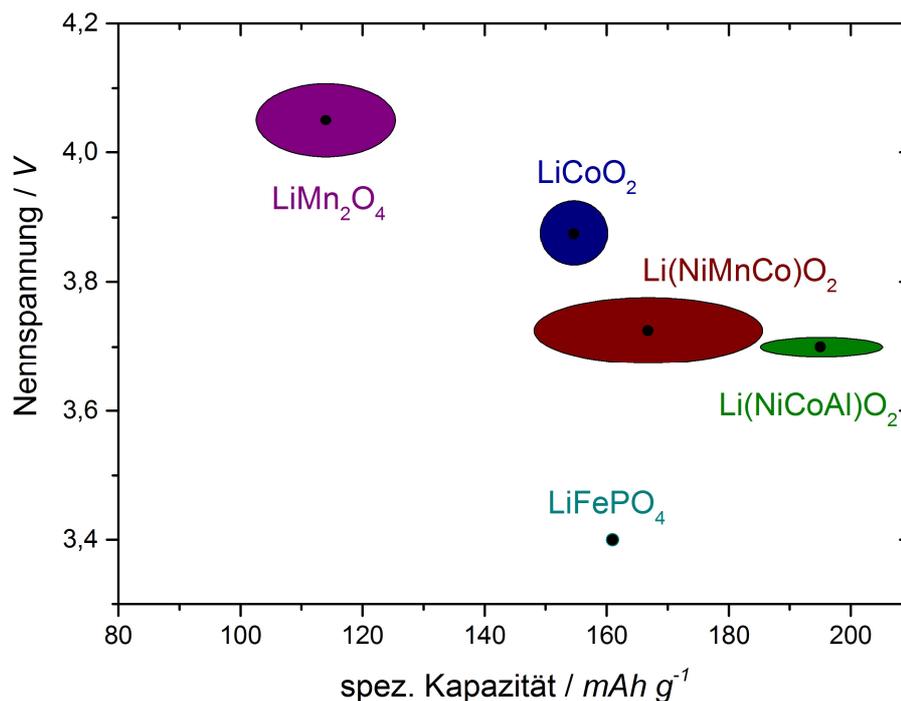


Abb. 2-5: Praktisch erreichbare spezifische Kapazitäten und Nennspannungen¹⁰ häufig eingesetzter Kathodenmaterialien. Die Längen der Ellipsenachsen repräsentieren die aus den Literaturdaten resultierenden Standardabweichungen. (Daten aus [2,3,6,7,36])

Die **Elektrolyte** für LIB, die in ähnlicher Form bereits seit Beginn der 1990er Jahren verwendet werden, enthalten meist das Lithium-Salz LiPF₆, das in einem organischen Lösungsmittel wie Propylencarbonat und Diethylcarbonat gelöst ist. Die Herstellung von hochreinem LiPF₆ im Jahr 1994 ermöglichte in Kombination mit hochreinen Lösungsmitteln und Additiven eine ausreichende Langzeitstabilität der LIB [2]. Die generellen Anforderungen an die Elektrolyten sind eine hohe Ionenleitfähigkeit, hohe chemische und elektrochemische Stabilität im gesamten Spannungsbereich der LIB, hohe Temperaturstabilität, geringe Toxizität, schwere Entflammbarkeit sowie niedrige Kosten [3]. Die heutigen Elektrolyte erfüllen diese Anforderungen nur teilweise, was den hohen Forschungsbedarf in diesem Gebiet erklärt. Die üblichen Lösungsmittel, die zurzeit industriell eingesetzt werden, sind Carbonate und gehören somit zur Familie der organischen Diester der Carbonsäure [7]. Oft werden dabei zyklische Carbonate wie Ethylencarbonat (EC) oder Propylencarbonat (PC) mit linearen Carbonaten wie Diethylcarbonat

¹⁰ Nennspannung einer LIB, bestehend aus einer Graphitanode und dem jeweiligen Kathodenmaterial.

(DEC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) kombiniert [40]. Die zyklischen Carbonate weisen eine hohe relative Permittivität ϵ_r auf ($\epsilon_r(\text{EC}) = 90$, $\epsilon_r(\text{PC}) = 65$)¹¹, die zu einer starken Dissoziation des Lithiumsalzes führt – eine Grundvoraussetzung für eine hohe ionische Leitfähigkeit [41,42]. Die relative Permittivität der linearen Carbonate ($\epsilon_r(\text{DEC}) = 2,8$, $\epsilon_r(\text{DMC}) = 3,2$) ist geringer als die der zyklischen, jedoch ist die Viskosität η_0 der linearen Carbonate niedriger ($\eta_0(\text{EC}) = 1,9$, $\eta_0(\text{PC}) = 2,5$, $\eta_0(\text{DEC}) = 0,75$, $\eta_0(\text{DMC}) = 0,59$), was ebenfalls eine wichtige Größe zur Erreichung einer hohen ionischen Leitfähigkeit darstellt [42]. Zudem hat EC eine Schmelztemperatur von 36 °C [43], was dessen Einsatz bei Raumtemperatur (RT) ohne Mischkomponente verhindert.

Die Anforderungen an das Lithium-Salz bestehen in einer hohen Löslichkeit und Dissoziation im Lösungsmittel sowie einer hohen chemischen und elektrochemischen Stabilität des Anions insbesondere gegenüber Oxidation [7]. Obwohl eine große Bandbreite an möglichen schwachkoordinierenden Anionen denkbar ist, die eine einfache Dissoziation zwischen Lithium-Kation und Anion ermöglichen, erreichen nur wenige Lithium-Salze die nötige Kombination an Stabilität und Leitfähigkeit, die für den erfolgreichen Einsatz in LIB nötig ist. Tatsächlich verwenden kommerzielle LIB heute fast ausschließlich Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als Leitsalz [7]. Die Gründe dafür liegen nicht in einer einzigen herausragenden Eigenschaft dieses Lithiumsalzes, sondern vielmehr in der guten Kombination der wichtigsten Eigenschaften [44]. Dazu gehören: sehr gute Leitfähigkeit (8-12 mS cm⁻¹ bei RT, abhängig vom Lösungsmittel) [7], gute Löslichkeit im organischen Lösungsmittel, gute chemische und elektrochemische Stabilität bis nahezu 5 V vs. Li/Li⁺ (Voraussetzung: sehr hohe Reinheit), Verhinderung der Korrosion des Aluminiumstromableiters sowie die Ausbildung einer gut Li⁺-leitfähigen und stabilen *solid electrolyte interphase* (SEI) [45]. Jedoch hat das Leitsalz LiPF_6 auch einige Nachteile. Einerseits ist es ab ca. 60 °C [46] thermisch instabil und reagiert andererseits auch schon mit sehr geringen Wasserverunreinigungen [47,48]. Als Hydrolyseprodukt wird dabei unter anderem HF freigesetzt, das die LIB schädigt und toxisch für Mensch und Umwelt ist [49,50]. Die Hydrolyse von

¹¹ Die relative Permittivität und Viskosität von EC wurde bei 40 °C gemessen, da EC bei RT ein Feststoff ist. Die Angabe aller weiteren relativen Permittivitäten und Viskositäten beziehen sich auf RT. [42]

LiPF_6 und deren Mechanismus ist eines der Hauptthemen dieser Arbeit. Eine detaillierte Betrachtung der Thematik und eine Zusammenfassung des Wissensstandes findet sich im Kapitel 2.2.

Weitere Leitsalze mit vielversprechenden Eigenschaften sind Lithium-bis(oxalato)borat (LiBOB), Lithiumperchlorat (LiClO_4), Lithiumhexafluoroarsenat (LiAsF_6), Lithiumtetrafluoroborat (LiBF_4), Lithiumtrifluoromethansulfonat (LiTf) sowie Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (LiTFSI) und dessen Derivate [40,51–53]. Um die Eigenschaften der Elektrolyte noch zu verbessern, werden häufig Additive eingesetzt. Die Elektrolyt-Additive für LIB lassen sich anhand ihres Verwendungszwecks aufteilen (Tabelle 2-1) [52].

Tabelle 2-1: Verwendungszweck und Beispiele von Additiven für Elektrolyte in LIB.

Verwendungszweck	Beispiele
Verbesserung der SEI-Bildung und anderer Eigenschaften	Vinylencarbonat, Vinylethylencarbonat, Allylethylcarbonat, Vinylacetat, Nitrat, Nitrit, halogeniertes Ethylencarbonat
Schutz des Kathodenmaterials	N,N-Diethylaminotrimethylsilan, LiBOB
Stabilisierung des Leitsalzes	Tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphit, 1-Methyl-2-Pyrrolidinon, fluorierte Carbamate, Hexamethylphosphoramid
Sicherheitsrelevante Additive	Xylen, Cyclohexylbenzen, 2,2-Diphenylpropan
Verbesserung der Lithiumabscheidung	Polysulfid, Schwefeldioxid, Kohlenstoffdioxid

2.1.2 Produktion von Lithium-Ionen-Batterien

Ein optimierter Produktionsprozess von LIB stellt die Grundlage für ein langzeitstabiles und leistungsstarkes Zyklierverhalten bei niedrigen Produktionskosten dar. Insbesondere hinsichtlich des Einbringens von Wasserverunreinigungen in die Batteriezelle ist der Produktionsprozess von LIB von elementarer Bedeutung und wird deshalb hier explizit behandelt. Die klassische Unterteilung des Produktionsprozesses kann in drei Hauptprozessschritte erfolgen [7]:

1. Elektrodenherstellung
2. Zellmontage und Elektrolytbefüllung
3. Formierung, Alterung und Prüfung

Bei der Elektrodenherstellung liegen anfänglich die Aktivmaterialien, sowie in deutlich geringeren Mengen Binder und Leitadditive, als Pulver vor¹². In den ersten Prozessschritten werden diese vermischt und mit Lösungsmittel versetzt (anodenseitig meist Wasser, kathodenseitig oft N-Methyl-2-pyrrolidon, NMP) (Abb. 2-6, Nr. 2+3). Es entsteht eine Suspension, die als *slurry* bezeichnet wird [3]. Die Homogenität dieser *slurry* ist für eine gute Leit- und Haftfähigkeit sowie für eine gleichmäßige Verteilung der Aktivmaterialpartikel in der späteren Schicht unabdingbar. Die *slurry* wird dann über ein Rakelverfahren oder mittels Schlitzdüsen in definierter Dicke auf den Stromableiter aufgetragen (Abb. 2-6, Nr. 4) [2]. Der anschließende, erste Trockenschritt erfolgt über Luftstrahlen und dient dazu, die Lösungsmittel zu verdampfen (Abb. 2-6, Nr. 4). Er beeinflusst auch die spätere Haftfestigkeit der Schicht auf dem Stromableiter [7]. Der Trocknungs- und Rückgewinnungsprozess von NMP (Abb. 2-6, Nr. 5) ist dabei nicht nur energieaufwändig ($42 \text{ kWh kWh}_{\text{Batteriepack}}^{-1}$), sondern trägt mit 3,4 % auch merklich zu den Kosten des Batteriepacks bei [54]. Dieser erste Trockenschritt hat noch nicht die Aufgabe, Restgehalte an Feuchtigkeit zu entfernen, dies wird erst in einem später stattfindenden, weiteren Trockenschritt erreicht [55]. Anschließend wird das Aktivmaterial mit einem Kalandrierer kompaktiert, um die Porosität der Schicht einzustellen und die Haftung mit dem Stromableiter zu

¹² Der Gehalt von Leitadditiven liegt für leistungsoptimierte $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ -Kathoden üblicherweise bei ca. 5 Gew.-% und der Binderanteil <10 Gew.-% [146]. Ähnliche Werte findet man für kommerzielle Graphitanoden [2,56].

verbessern (Abb. 2-6, Nr. 6) [2]. Danach werden die Elektroden und Separatoren durch mechanische Verfahren oder durch Laserschnitt zugeschnitten (Abb. 2-6, Nr. 7).

Vor der eigentlichen Zellmontage müssen die Elektroden ein weiteres Mal getrocknet werden (Nachrocknung), um die Restwasser- bzw. Restlösungsmittelmengen so gut wie möglich zu entfernen (Abb. 2-6, Nr. 8) [55]. Dies kann sowohl in der Elektrodenrolle (engl. *coil*) im Vakuumtrockenschrank als auch im Durchlauf als Bahnware erfolgen [3,7]. Im Labormaßstab werden dazu die beschichteten Elektroden meist in einem Vakuumtrockenofen (bei ca. 120 °C) chargenweise getrocknet [29]. Alle Prozessschritte nach der Trocknung bis zum Verschließen der Zelle müssen in einem Trockenraum durchgeführt werden, um eine Wasserwiederaufnahme aus der feuchten Luft zu vermeiden. Die Taupunkttemperatur in diesem Trockenraum beträgt meist zwischen -40 und -60 °C [7,56]. Dies entspricht einem Wasserdampfgehalt¹³ von 117 bzw. 12 ppm.

Beim nächsten Prozessschritt werden die Elektroden und der Separator gestapelt bzw. gewickelt (Abb. 2-6, Nr. 9). Die Stromableiterfahnen werden mit den Kontakten verschweißt (Abb. 2-6, Nr. 10) und der Elektrodenstapel oder das gewickelte Produkt (engl. *jelly roll*) wird dann in das Zellgehäuse gegeben (Abb. 2-6, Nr. 11). Danach wird der Elektrolyt – teilweise unter Vakuum – in die Zelle gefüllt und diese verschlossen (Abb. 2-6, Nr. 12) [3,7].

Die anschließenden Formierungsschritte bestehen aus definierten Lade- und Entladezyklen und einer Auslagerung der Zellen (Abb. 2-6, Nr. 13). Die anfängliche Zyklisierung wird bei niedrigen C-Raten durchgeführt und ermöglicht den Aufbau einer homogenen, stabilen Passivierungsschicht (SEI) [3]. Durch die Auslagerung der Zellen bei einer konstanten Temperatur (ca. 30 °C) werden eine gleichmäßige und vollständige Elektrolytpenetration des Separators und des Elektrodenmaterials gewährleistet [3]. Anschließend werden die Zellen hinsichtlich weiterer Leistungsparameter wie Kapazität, Innenwiderstand und Selbstentladungsrate charakterisiert und verschiedenen Güteklassen zugeordnet [2,7]. Vor dem Versand (Abb. 2-6, Nr. 18) erfolgt ein Zusammenbau der Zellen in Module (Abb. 2-6, Nr. 15) und Batteriepacks (Abb. 2-6, Nr. 17).

¹³ Verhältnis der Masse des Wasserdampfes zu der Masse des feuchten Gases [147].

Viele der aufgeführten Produktionsschritte zur Herstellung einer LIB beinhalten Trocknungsvorgänge oder werden unter reduzierter Luftfeuchte durchgeführt (Abb. 2-6).

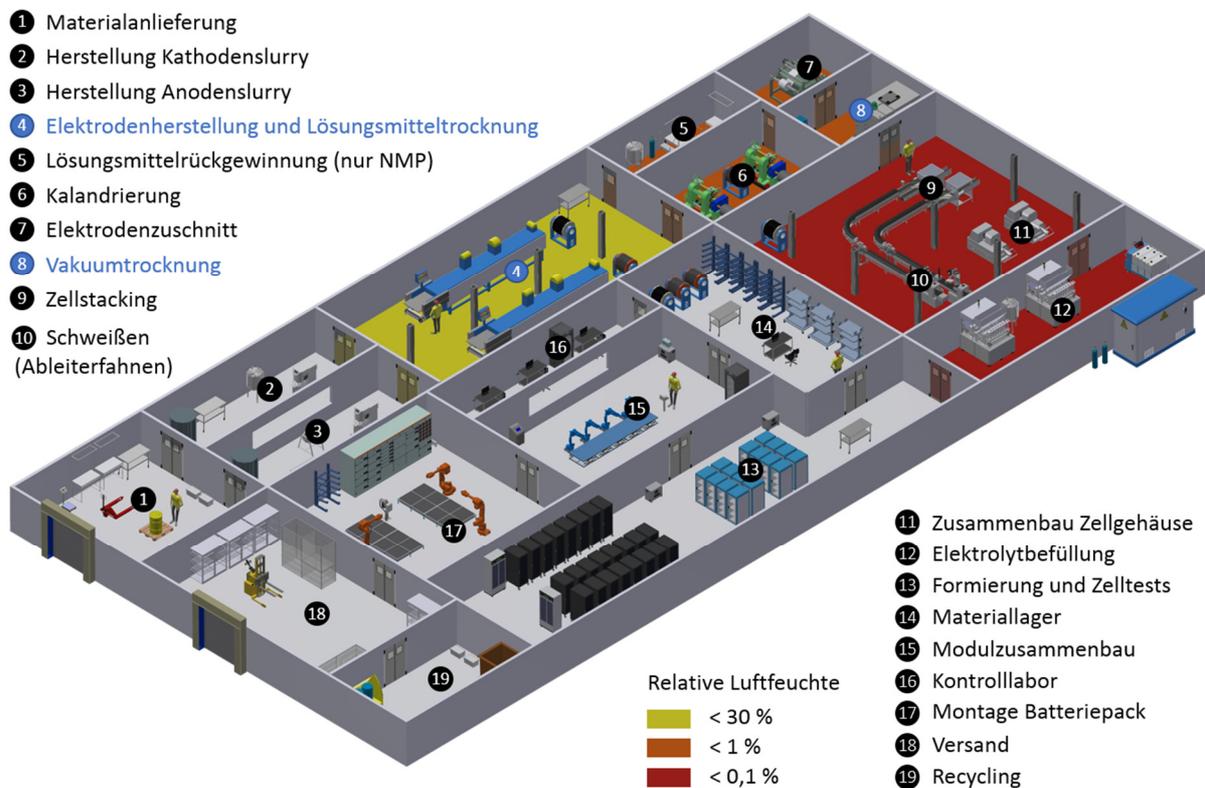


Abb. 2-6: Schematischer Aufbau einer LIB-Fabrik. Bereiche mit Trocknungsschritten (Nr. 4 und 8) und niedriger Luftfeuchte (Nr. 4-12) sind farblich hervorgehoben. Daten aus [7,56,57].

Für eine LIB-Fabrik resultieren die aufwändigen Trocknungsprozesse in erhöhten Investitions-, Energie- und Personalkosten, was zu einer Kostensteigerung von LIB führt. Die Quantifizierung des Kostenanteils der Trocknung an den Gesamtkosten der LIB-Herstellung ist komplex und hängt stark von einzelnen Parametern¹⁴ und lokalen Gegebenheiten¹⁵ ab. Dennoch kann eine grobe Abschätzung der Trockenkosten für LIB durchgeführt werden (Berechnung A 1). Für

¹⁴ Zellchemie (NMP- oder wasserbasierte Kathoden), Größe und Durchsatz der LIB-Fabrik, Qualitätskriterien usw.

¹⁵ lokale Energie- und Grundstückspreise, Löhne, Infrastruktur usw.

eine kleinere Batteriefabrik¹⁶ mit einer jährlichen LIB-Produktion mit einem Gesamtenergieinhalt von 1 GWh betragen die Trocknungskosten¹⁷ ca. 10 US\$ kWh⁻¹ (\cong 10 Mio. US\$ a⁻¹). Bei energiespezifischen Gesamtkosten¹⁸ von ca. 160 US\$ kWh⁻¹ tragen die Trocknungskosten somit zu ca. 6 % der Gesamtkosten bei.

2.2 Wasserverunreinigungen in Lithium-Ionen-Batterien

2.2.1 Quellen von Wasserverunreinigungen

Wasserverunreinigungen können entweder bei der Batteriemontage oder durch mangelhafte Dichtungen und Schadstellen während des Betriebs in die Batterie gelangen. Durch die Batteriemontage werden die Elektroden (Anode und Kathode), der Elektrolyt und der Separator in das Zellgehäuse eingebracht. All diese Komponenten können zur Gesamtwasserkontamination der Zelle beitragen. Eine besonders kritische Komponente ist dabei der Elektrolyt selbst, der insbesondere in den Anfangszeiten der LIB hohe Gehalte an verschiedenen Verunreinigungen aufwies. Im Jahr 1994 wurde dann ein neues System zur Herstellung von hochreinem LiPF₆ entwickelt [2]. Seitdem trägt der Batterieelektrolyt in geringerem Maße zur Wasser- und HF-Kontamination bei, und aktuell verfügbare Batterieelektrolyte weisen nur noch sehr niedrige Wassergehalte von < 20 ppm auf¹⁹. Ein modernes und hocheffizientes Verfahren zur Herstellung von LiPF₆ basiert auf der Reaktion von LiF mit PF₅. Dazu wird gasförmiges PF₅ durch eine LiF-Suspension in einem organischen Lösungsmittel (EC/DEC/DME) geleitet [58]. Verunreinigungen können, abhängig vom Herstellungsverfahren, beispielsweise durch Vakuum [58] oder die Zugabe von Phosphorpentachlorid [59] entfernt werden. Durch das weiter rasant ansteigende Marktvolumen von LIB werden zunehmend auch Recyclingverfahren für Batterieelektrolyte interessant [60]. Auch die Lagerung des Elektrolyten und die Dichtigkeit der Lithium-Ionen-Zelle

¹⁶ Vergleiche: Produktion Tesla Gigafactory 1 in 2016: ca. 4 GWh, Ausbau geplant auf 35 GWh [148].

¹⁷ Beinhaltet Lohnkosten, Amortisation von Gebäude und Equipment, keine Energiekosten. Details s. Berechnung A 1.

¹⁸ Beinhaltet Materialien und Zukauf, Lohn- und Energiekosten, Fixkosten inkl. Amortisation von Gebäude und Equipment, Forschung und Entwicklung, Vertriebsgemeinkosten. Details s. BatPaC V3.1 [57].

¹⁹ Sigma-Aldrich (jetzt: Merck): < 15 ppm; Solvionic, Targray und MTI Corp. jeweils < 20 ppm.

müssen zur Minimierung der Verunreinigungen beachtet werden. So wurde beobachtet, dass die Elektrolytlagerung in Polyethylen- (PE) und Polypropylengefäßen (PP) eine Eindiffusion von Wasser im Gegensatz zur Lagerung in Aluminium- und Edelstahlgefäßen nicht verhindern kann [61].

Es ist weiterhin bekannt, dass eine Vielzahl von Kathodenmaterialien für LIB ein stark hygroskopisches Verhalten aufweisen und – bei ungenügender Trocknung – einen signifikanten Beitrag zur Gesamtkontamination der Zelle leisten [62]. Als Industriestandard haben sich Wassergehalte von Kathodenmaterialien von 500 ppm durchgesetzt [56,63]. Auch Anodenmaterialien, insbesondere jene, deren *slurries* auf wässrigen Lösungsmitteln basieren, müssen einen aufwändigen Trockenprozess durchlaufen, damit sie nur vernachlässigbar geringe Wassermengen in die Lithium-Ionen-Zelle einbringen. Die gründliche Trocknung der Elektrodenslurries für LIB stellt somit einen ersten wichtigen Schritt zur Vermeidung von Wasserverunreinigungen in Lithium-Ionen-Zellen dar. Zaghbi *et al.* [64] zeigen, dass das Kathodenmaterial LiFePO_4 in einer wasserhaltigen Umgebung, wie beispielsweise feuchter Luft, altert. Dies äußert sich in der Degradierung der LiFePO_4 -Oberfläche und einer daraus folgenden Kapazitätsabnahme des Materials. Im Rahmen jener Arbeit wurde auch die Aufnahme und Abgabe von Feuchtigkeit in LiFePO_4 -Pulvern unter Lagerung in feuchter Luft und bei Trocknung untersucht. Abhängig vom Herstellungsverfahren des untersuchten LiFePO_4 -Pulvers kann der Feuchtegehalt bis auf mehrere 1000 ppm ansteigen und die Trockendauer mehrere Stunden betragen (Abb. 2-7).

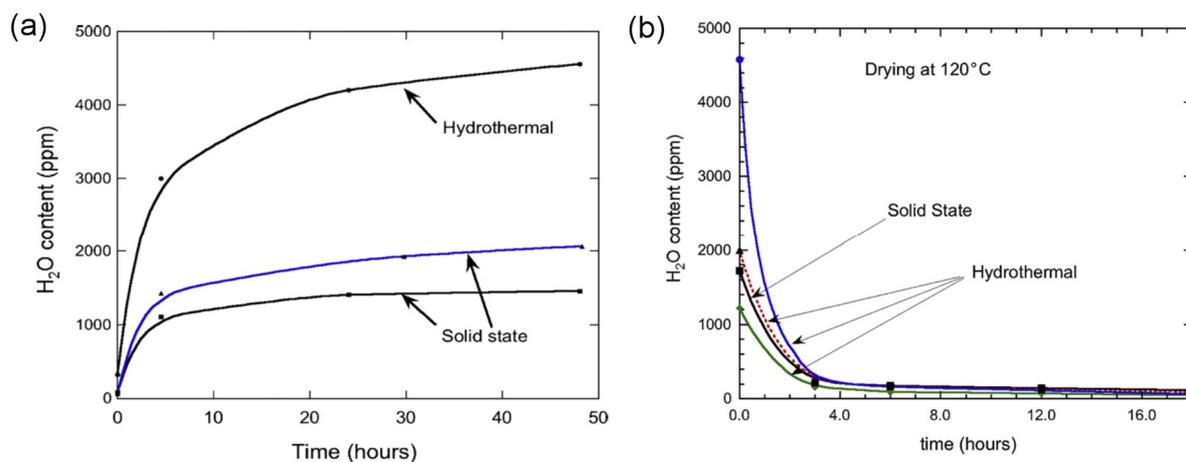


Abb. 2-7: (a) Feuchteaufnahme von C-beschichteten LiFePO_4 -Pulvern bei Lagerung in Luft (ϑ : 21 °C, rF: 55 %) und (b) Feuchteabgabe durch Trocknung bei 120 °C [64].

2.2.2 Reaktionen von Wasser mit dem LIB-Elektrolyten

Hydrolyse des Leitsalzes LiPF_6

Die Mehrheit der kommerziellen LIB verwenden Elektrolyte aus carbonatbasierten, aprotischen Lösungsmitteln mit Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als Leitsalz. Ein Nachteil des Leitsalzes LiPF_6 ist dessen Instabilität gegenüber Hydrolyse und thermischer Zersetzung.

Die Hydrolyse von LiPF_6 in PC/DMC wurde von Plakhotnyk *et al.* in [49] mittels ^{19}F und ^{31}P Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) untersucht. Die Hauptreaktionsprodukte, die hierbei gefunden wurden, sind: Fluorwasserstoff (HF), Difluorophosphat (PO_2F_2) und Monofluorophosphat (PO_3F^{2-}). Zudem in „deutlich niedrigeren Konzentrationen“²⁰ POF_3 und PF_5 .

Terborg *et al.* untersuchten in [65] mittels Ionenchromatographie die Hydrolyseprodukte von verschiedenen Hexafluorophosphatsalzen in Wasser. Aus dieser Arbeit geht, in Bezugnahme auf die Arbeiten von Plakhotnyk *et al.* [49], der in Abb. 2-8 dargestellte Ablauf der Zersetzung von LiPF_6 in Anwesenheit von H_2O hervor. Die Autoren stellten fest, dass die Hydrolyse von Hexafluorophosphatsalzen in Wasser generell langsam verläuft und LiPF_6 das stabilste dieser Salze ist.

²⁰ Zitat: “Thus, we found that among the fluorine-containing products of the hydrolysis, only PO_2F_2 , PO_3F_2 and HF are present in significant amounts; the content of POF_3 (or solvated PF_5) is considerably lower.” [49]

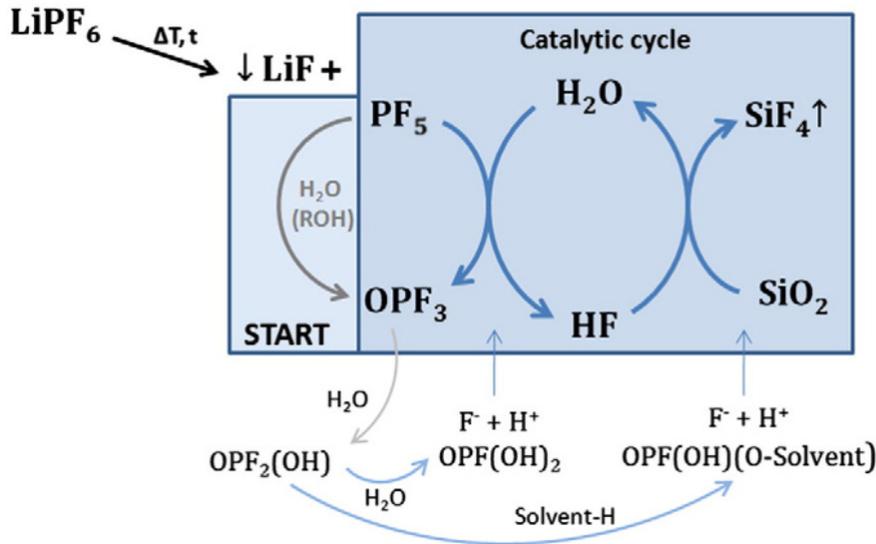


Abb. 2-9: Vorgeschlagener vereinfachter Zersetzungsmechanismus für die Reaktion von LiPF_6 mit Spuren von Wasser in organischen Carbonaten und Reaktionszyklus von HF in Anwesenheit von SiO_2 [66].

Daher ist davon auszugehen, dass LiF in LIB hauptsächlich in ausgefällter Form vorliegt und zur SEI-Bildung beiträgt. Es ist auch anzumerken, dass PF_5 unter Normalbedingungen gasförmig vorliegt, in Wasser aber sehr schnell hydrolysiert, bevor eine Konzentration erreicht werden kann, die zur Ausgasung führt. Zudem ist in Abb. 2-9 die mögliche Weiterreaktion von Monofluorophosphat zu Phosphorsäure unter Umsetzung von Wasser und Freisetzung von weiterem HF nicht dargestellt.

Einschlägige Standardwerke zu Lithium-Ionen-Batterien wie die Bücher von M. Yoshio *et al.* [2] und R. Korthauer [7] geben die LiPF_6 -Hydrolyse im Batterieelektrolyten in Form der Reaktionsgleichungen (3) und (4) an:



Die Eignung dieser Reaktionsgleichungen zur Beschreibung der Hydrolyse von LiPF_6 wird im Kapitel 4.2.2 ausführlich diskutiert.

Kinetik der LiPF₆-Hydrolyse

Barlow *et al.* [69] folgerten aus dem Druckaufbau über einem wasserversetzten Batterieelektrolyten (1 M LiPF₆ in EC/DMC), dass die Kinetik des Wasserabbaus nicht einer einfachen Reaktion erster oder zweiter Ordnung entspricht. In einer Veröffentlichung von Kawamura *et al.* [42] wird aufgezeigt, dass die in anderen Veröffentlichungen angenommene Kinetik der Wasserabnahme im Batterieelektrolyten nur zu Beginn der Hydrolyse (< 5 h) einer Ratengleichung erster Ordnung entspricht. Für längere Zeiträume entspricht die Kinetik der Wasserabnahme eher einer Ratengleichung pseudo-zweiter Ordnung. Der nachfolgenden Diskussion dieser Veröffentlichung werden folgende Gesetzmäßigkeiten nach [70] zugrunde gelegt.

Für die allgemeine Reaktionsgleichung (5):



lässt sich folgendes allgemeines Zeitgesetz formulieren (Gl. (6)):

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (6)$$

Mit:

v : Reaktionsgeschwindigkeit, k : Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, $[A]$, $[B]$: Konzentration des Reaktanten A bzw. B, α , β : Reaktionsordnung bzgl. Reaktant A bzw. B.

Es liegt eine Reaktion nullter Ordnung vor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Reaktantkonzentration ist (Gl. (7))

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad (7)$$

Dementsprechend hängt die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Reaktion erster Ordnung linear von der Konzentration eines Reaktionspartners ab.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (8)$$

Ein Zeitgesetz zweiter Ordnung liegt dann vor, wenn die Konzentration eines Reaktionspartners mit dem Quadrat oder das zweier verschiedener Reaktionspartner in der ersten Potenz in das Zeitgesetz eingehen (Gl. (9) und (10)).

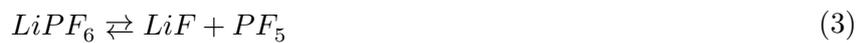
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (9)$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A] [B] \quad (10)$$

Die Einführung von Pseudoordnungen kann dazu dienen, Zeitgesetze zu vereinfachen. Wird beispielsweise ein Reaktant in einem sehr hohen Überschuss zugegeben, so hat dessen Konzentration praktisch keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Reaktion zweiter Ordnung kann so in eine Reaktion pseudo-erster Ordnung überführt werden, wobei die Konzentration der im Überschuss vorliegenden Komponente (hier: B) dann in eine modifizierte Geschwindigkeitskonstante k' eingeht (Gl. (11)).

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A] [B] = k' [A] \quad (11)$$

Um die Ratengleichung für den scheinbaren (engl. *apparent*) Abbau von Wasser in Batterieelektrolyten zu bestimmen, wurden in [42] folgende mögliche Reaktionsgleichungen angenommen (Gl. (3),(4),(12),(13)):



Diese wurden dann zusammengefasst, um nur noch den Wassergehalt als Variable und die Anfangskonzentration von $LiPF_6$ als bekannten Wert der Ratengleichung vorliegen zu haben. Über mehrere Zwischenschritte wird folgende Ratengleichung vorgeschlagen (Gl. (14)):

$$\begin{aligned} -\frac{d[H_2O]}{dt} &= k[H_2O]^2[LiPF_6]_T = k [H_2O]^2 ([LiPF_6]_{T,t=0} - \frac{1}{2}([H_2O]_{t=0} - [H_2O])) \\ &= c_1 k [H_2O]^2 + \frac{1}{2} k [H_2O]^3 \end{aligned} \quad (14)$$

Hierbei gibt $[LiPF_6]_T$ die Gesamtkonzentration von $LiPF_6$ inklusive ionisiertem $LiPF_6$ an. Die Übereinstimmung dieser Ratengleichung mit den experimentellen Ergebnissen wird von den Autoren als gut angegeben, jedoch bezieht sich diese Aussage auf sieben Messpunkte, von denen

nur drei Werte, die im späteren Experimentverlauf aufgenommen wurden, mit einer konstanten Geschwindigkeitskonstante übereinstimmen. Die so erhaltene Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zwischen H_2O mit 1 M LiPF_6 in EC/DEC liegt laut den Autoren bei 20 °C bei $4,0 \cdot 10^{-5} (\text{mol l}^{-1})^{-2} \text{ s}^{-1}$.

2.2.3 Auswirkungen auf Zellkomponenten

Es wird beschrieben, dass es durch die starke Reaktion zwischen H_2O und Li zu einer Delithierung des LiFePO_4 und weiteren, komplexeren Reaktionen kommt, die zu einer Alterung des LiFePO_4 beitragen [64]. Im wasserhaltigen Batterieelektrolyten kommt es wegen der Hydrolyse des Leitsalzes LiPF_6 zu hohen Konzentrationen an sauren Spezies wie HF. Diese können Übergangsmetalle aus der Aktivmaterialmatrix lösen. Im Fall von LiCoO_2 lösen sich dabei Co^{2+} -Ionen und führen auf Seiten der negativen Elektrode zu einer Beeinträchtigung der Passivierung des kohlenstoffbasierten Aktivmaterials. Dies führt wiederum zu einer Performanceabnahme der LIB [71]. Auch von LiMn_2O_4 wird berichtet, dass HF Verunreinigungen im Elektrolyten zu einer Lösung von Mn^{2+} -Ionen aus dem Aktivmaterial führen [61,72]. Die HF-Verunreinigungen führen hier ebenfalls zu einer Auflösung der Mangan-Ionen im Elektrolyten und zu deren Inkorporation in die SEI der Anodenseite, die dadurch instabil wird und zu einer schnellen Alterung dieser Zellen beiträgt [72,73]. Durch den Einbau von Ni-Ionen in die LiMn_2O_4 Aktivmaterialmatrix kann dem entgegengewirkt werden [71].

Neben der indirekten Beeinflussung der SEI durch gelöste Übergangsmetall-Ionen der Kathode kann der Aufbau der SEI auch direkt durch die Reaktionsprodukte der LiPF_6 -Hydrolyse beeinflusst werden. Da die SEI eine sehr dünne und komplex aufgebaute Schicht ist, können auch geringe Mengen an Wasserverunreinigungen während ihrer Ausbildung zu einer signifikant abweichenden Struktur und Funktionalität führen. Wie in der Reaktionsgleichung (3) dargestellt, befindet sich LiPF_6 im Batterieelektrolyten in einer Gleichgewichtsreaktion mit seinen Dissoziationsprodukten LiF und PF_5 . Liegt nun Wasser in der Elektrolytlösung vor, das nach Gleichung (4) mit PF_5 reagiert, verlagert sich dieses Gleichgewicht weiter in Richtung der Dissoziationsprodukte, wobei LiF aufgrund seiner geringen Löslichkeit im organischen Elektrolyten ausfällt und damit einen erhöhten Anteil an der Passivierungsschicht einnimmt [74]. Auch das

Hydrolyseprodukt HF trägt zu einer Erhöhung der LiF-Konzentration in der SEI-Schicht bei, indem es mit den oberflächlich abgeschiedenen Carbonatspezies (Li_2CO_3 , ROCO_2Li) reagiert und an ihrer statt ausfällt [61,75]. LiF hat eine niedrigere Lithium-Ionen-Leitfähigkeit als beispielsweise Li_2CO_3 – einem weiteren wichtigen, anorganischen SEI-Bestandteil – und führt deshalb zu einem erhöhten SEI-Widerstand [76]. Höhere Anteile an LiF werden zudem mit früher einsetzenden, thermisch aktivierten Reaktionen der SEI in Verbindung gebracht [77]. Andererseits zeigen einige Veröffentlichungen auch, dass Wasser unter gewissen Umständen positive Effekte auf die Ausbildung der SEI in carbonatbasierten LiPF_6 -Elektrolyten haben kann. So wird beschrieben, dass eine Additivmischung aus Maleimid und Wasser zu dreidimensionalen Nanotunneln in der SEI führen kann, die den Lithium-Ionen-Transport durch die SEI fördern [78].

Da der Batterieelektrolyt das offenporige Elektrodenmaterial vollständig benetzt, kommen auch die Stromableiter in Kontakt mit den Hydrolyseprodukten des LiPF_6 . Untersuchungen im LiPF_6 basierten Batterieelektrolyten zeigen, dass HF bei Aluminium zu einer Passivierungsschicht aus AlF_3 führt und damit einer Korrosion des Stromableiters entgegenwirkt [16,79]. Auch die Kupfer-Stromableiter wurden in [16] einem Elektrolyten mit leicht erhöhtem Wassergehalt ausgesetzt, jedoch sind die Ergebnisse dieser Parametervariation nicht explizit aufgeführt.

Die üblicherweise in LIB eingesetzten Polyolefin-Separatoren weisen eine allgemein hohe chemische Beständigkeit auf und werden gemeinhin nicht als kritische Komponenten für eine Degradation durch Hydrolyseprodukte von LiPF_6 angesehen [2]. Demgegenüber zeigen sich bei der Verwendung von glasbasierten Separatoren (z.B. Glasfaserseparatoren), die in der Forschung in LIB und Lithium-Luft Batterien eingesetzt werden [80–86], deutliche Zersetzungerscheinungen, insbesondere durch die Reaktion von SiO_2 mit HF. Auf der rechten Seite der Abb. 2-9 im vorhergehenden Kapitel ist der katalytische Reaktionszyklus von HF in Anwesenheit von SiO_2 nach Lux *et al.* [66] dargestellt. Dieser führt zu einer stetigen Freisetzung von weiterem Wasser bzw. HF und verursacht damit die schnelle Degradation der Glasmaterialien im wasserkontaminierten LiPF_6 -Elektrolyten.

Auch die Untersuchungen von Wiemers-Meyer *et al.* [87] zeigen, dass Glasfaserseparatoren bei Anwesenheit von Wasserverunreinigungen in LiPF_6 -basierten Elektrolyten schnell degradieren.

Weitere kritische Komponenten, die in dieser Veröffentlichung identifiziert wurden, sind oxidierte Siliziumnanopulver als Anodenmaterialien und LiOH-haltiges LiFePO_4 als Kathodenmaterial. Als unkritischere Komponenten werden das Anodenmaterial Graphit, Kohlenstoff-basierte Leitadditive, der Binder PVdF und Polyolefinseparatoren sowie keramische Separatoren angesehen, da diese inert gegenüber HF sind.

Als Dichtungskomponenten in LIB werden meist thermoplastische Polymere wie Polypropylen, Polyamid, oder Perfluoralkoxy-Polymere eingesetzt, die zwar den chemischen Stabilitätsanforderungen genügen, jedoch Mängel in der Langzeitelastizität aufweisen. Deshalb gibt es Bestrebungen elastomere polyolefinische Ethylen-Propylen-Dien-Monomere (EPDM) Werkstoffe als Zelldichtungsmaterialien einzusetzen [7].

2.2.4 Auswirkungen auf Zellperformance

Auswirkungen von verschiedenen Wasserkonzentrationen bei Verwendung des Leitsalzes LiPF_6

Obwohl es gut bekannt und allgemein akzeptiert ist, dass Wasserverunreinigungen in LIB negative Effekte auf deren Impedanz, Alterung, Zyklenstabilität, Sicherheit usw. haben [66,88–91], gibt es nur sehr wenige Studien, die den Einfluss von verschiedenen Wassergehalten auf die Zellperformance systematisch untersuchen. So wurde berichtet, dass es bei Lithium-Ionen-Zellen²² mit höherer Wasserkonzentration zu einem erhöhten Innenwiderstand, einer höheren Selbstentladung und einer höheren Ladespannung kommt als bei Zellen mit niedrigerem Wassergehalt. Auch Zyklenstabilität und initiale Kapazität nehmen laut den Verfassern mit zunehmendem Wassergehalt ab. Es wurde bei diesen Versuchen allerdings mit sehr hohen Wassergehalten gearbeitet, so dass die Zelle mit der geringsten Wasserverunreinigung („wasserfreie“ Zelle) bereits eine Wasserkonzentration von „< 300 ppm“²³ aufwies [92]. Untersuchungen an LiMn_2O_4 -Halbzellen mit wasserhaltigem Elektrolyten²⁴ zeigen, dass deren Zyklenstabilität be-

²² Anode: Graphit, Kathode: $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$, Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/DMC/EMC.

²³ Die Angabe bezieht sich auf die Wassermasse pro Elektrodenmasse.

²⁴ Anode: Lithium, Kathode: LiMn_2O_4 , Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/DEC, Wasserkonzentrationen: zw. ca. 80 und 500 ppm.

reits ab niedrigen Wasserkonzentrationen mit zunehmendem Gehalt stetig abnimmt [48]. Dieselbe Veröffentlichung zieht bei Impedanzuntersuchungen an MCMB-Halbzellen²⁵ das Fazit, dass es ab einem kritischen Wassergehalt von „211,3 ppm“²⁶ zu einem starken Anstieg der Zellimpedanz kommt [48]. Es ist anzumerken, dass diese Veröffentlichung einige Fragen unbeantwortet lässt. So werden weder Wassergehalte von unter 80 ppm untersucht, noch werden für die Untersuchung der Zyklenstabilität die verwendeten C-Raten angegeben. Impedanzanalysen werden nur an den MCMB-Halbzellen durchgeführt, während die Zyklenstabilität nur für die LiMn_2O_4 -Halbzellen durchgeführt wird.

Untersuchungen von Aurbach *et al.* [90] am Kathodenmaterial LiCoO_2 zeigen, dass die Kapazitätsabnahme von LiCoO_2 während einer Langzeitzyklisierung insbesondere von der Veränderung der Elektrodenoberfläche abhängt und nur in geringerem Maße auf Veränderungen im Materialinneren zurückzuführen ist. Die Autoren sehen Anzeichen dafür, dass die Anwesenheit von HF in der LiPF_6 -basierten Elektrolytlösung entscheidend zur Ausbildung eines hochresistiven LiF-Films auf der Aktivmaterialoberfläche beiträgt. Es wird beschrieben, dass das Entstehen dieses LiF-Films auf eine Säure-Base-Reaktion zwischen HF – einem Hauptprodukt der Hydrolyse von LiPF_6 – und der LiCoO_2 -Oberfläche zurückzuführen ist.

Beim Kathodenmaterial LiNiCoMnO_2 kann eine durch HF katalysierte Säurekorrosion zu einer Herauslösung von Metallionen aus dem Gitterverbund dieses Schichtoxids führen. Die Herauslösung von Metallionen führt zu einer Degradation des Elektrodenmaterials und damit zu einer geringeren Zyklenstabilität [93].

Bei einer weiteren Untersuchung zum Einfluss von Additiven zur Unterdrückung der negativen Auswirkungen von Wasserverunreinigungen auf die Zellperformance von LIB [94] zeigt sich einerseits, dass es bei der Zugabe von 0,5 Gew.-% Wasser ($\cong 5000 \text{ ppm}_w$) zu den Zellen²⁷ zu einem höheren Kapazitätsverlust pro Zyklus (0,76 % im Vergleich zu 0,38 % beim nicht-verunreinigten Elektrolyten) und damit zu einer niedrigeren Zyklenlebensdauer kommt ($< 80 \%$

²⁵ Anode: Lithium, Kathode: MCMB, Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/DEC, Wasserkonzentrationen: zw. ca. 80 und 500 ppm.

²⁶ Der Zahlenwert wurde mit dieser Genauigkeit in der Veröffentlichung [48] angegeben.

²⁷ Anode: MCMB, Kathode: $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/DEC/DMC (1:1:1, v/v/v), Wasserkonzentrationen: $< 50 \text{ ppm}$.

Entladekapazität wird bereits nach 15 Zyklen erreicht). Zudem ist die coulomb'sche Effizienz der wasserverunreinigten Zelle im ersten Zyklus deutlich herabgesetzt (76 % vs. 86 %). Des Weiteren beschreibt diese Veröffentlichung, dass den schädlichen Effekten der Wassergehalte mit geeigneten Additiven wie Dimethylacetamid (DMAc) entgegengewirkt werden kann.

Zwei aktuelle Studien von Burns *et al.* [95,96] zeigen den Einfluss von verschiedenen Wassergehalten in Kombination mit Elektrolytadditiven auf mehrere Zellperformanceparameter. In der ersten Veröffentlichung wurden dabei gewickelte prismatische Zellen mit LiCoO_2 und $\text{Li}(\text{Ni}_{0,42}\text{Mn}_{0,42}\text{Co}_{0,16})\text{O}_2$ als Kathodenmaterialien und Graphit als Anodenmaterialien verwendet [95]. Der eingesetzte Elektrolyt bestand in diesen Untersuchungen aus 1 M LiPF_6 in EC/EMC (3:7, w/w) und den Elektrolytadditiven 2 Gew.-% Vinylencarbonat (VC) sowie einer Mischung aus 2 Gew.-% VC und 2 Gew.-% Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI). Neben den trockenen Elektrolyten wurden auch Elektrolyte mit 100 ppm und – nur für die Langzeitzyklierungen – 1000 ppm Wasser versetzt. Bei der irreversiblen Kapazität im ersten Zyklus und bei der Volumenzunahme der Zelle nach Kontakt mit dem Elektrolyten (engl. *swelling*) zeigt sich zwischen der wasserkontaminierten und der wasserfreien Zelle kein deutlicher Unterschied. Die Veröffentlichung zeigt des Weiteren, dass eine Wasserkontamination des Elektrolyten mit 100 ppm zu einem leicht erhöhten Ladungsdurchtrittswiderstand führt. Die Werte für den Spannungsabfall und die coulomb'sche Effizienz unterscheiden sich hingegen kaum.

Die Ergebnisse der Langzeitzyklierung zeigen, dass die Zugabe der Additive VC und VC + LiTFSI die positivsten Auswirkungen auf die Entladekapazität hat. Die Wasserkontamination der Zellen lässt, abhängig von der Kathodenwahl und der Zyklierungstemperatur, keine eindeutigen Aussagen zu, jedoch ist überraschenderweise erkennbar, dass es unter einigen Bedingungen sogar zu einer leicht verbesserten Kapazitätsentwicklung kommt als bei Zellen ohne Wasserzugabe. Die Reproduzierbarkeit dieser Versuche ist jedoch aufgrund der Verwendung von nur einer – oder maximal zwei – Zellen pro Parameterset unklar. Bei der Folgeveröffentlichung [96] mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden²⁸ wurden ebenfalls Langzeitzyklierungen bei unterschiedlichen Wassergehalten (keine Zugabe, 200 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm) durchgeführt. Hierbei wurden je drei Zellen pro Parameterset getestet und die Entladekapazitäten auf den ersten Zyklus

²⁸ Kathode: LiCoO_2 , Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/EMC (3:7, w/w).

normiert. Es zeigte sich nun eine deutliche Kapazitätsabnahme der stark wasserkontaminierten Zellen und eine Zunahme der Standardabweichung. Ob diese Abweichung der Zyklisierungsergebnisse allein auf das geänderte Anodenmaterial zurückzuführen ist oder ob auch die statistisch aussagekräftigere Versuchsdurchführung einen Einfluss auf die Ergebnisse hatte, kann hier nicht abschließend beantwortet werden.

Auswirkungen von versch. Wasserkonzentrationen bei Verwendung anderer Leitsalze (LiClO_4 , LiAsF_6)

Bei Verwendung des Elektrolyten 1 M LiClO_4 in EC/DMC (1:1, v/v) in Graphit-Halbzellen führten Wasserverunreinigungen zu einer höheren irreversiblen Kapazität (40 % bei ~1500 ppm H_2O vs. 20 % bei <10 ppm H_2O) im ersten Zyklus (Wasserreduktion); eine Korrelation zwischen Zyklenstabilität und Wassergehalt konnte aber nicht hergestellt werden [84,97]. Wird das Leitsalz LiAsF_6 in Kombination mit carbonatbasierten Lösungsmitteln (EC, DMC) und einer Graphitelektrode verwendet, zeigen sich Hinweise, dass ein Wassergehalt von einigen hundert ppm im Elektrolyten zu höheren Zyklenstabilitäten führt als wasserfreie oder stark wasserhaltige (> 1000 ppm) Systeme. Dies wird von den Autoren auf eine veränderte Oberflächenchemie der Graphitelektrode zurückgeführt (Reaktion zwischen ROCO_2Li -Spezies und H_2O unter Bildung von Li_2CO_3 , als vorteilhafte SEI-Komponente) [98]. In 1,3 Dioxolan/ LiAsF_6 -Elektrolyten wurden die Auswirkungen von Wasserverunreinigungen auf den Passivierungsfilm von Li Elektroden untersucht. Es zeigte sich, dass bei Wasserkonzentrationen oberhalb von ~1000 ppm die native Passivierungsschicht des Lithiums zusammenbricht und es zu einer Freisetzung von H_2 kommt (Reaktion zw. H_2O und Li) [62]. Bei Verwendung des Lösungsmittels PC in Kombination mit dem Leitsalz LiClO_4 und einer Lithiumanode führt die Zugabe von geringen Wasserkonzentrationen zur Ausprägung von Oberflächenfilmen, die sich positiv auf die Korrosionsrate des Lithiums auswirken und damit zu einer besseren Elektrodenperformance führen [99,100].

2.2.5 Gesundheitliche Gefahren

Fluorwasserstoff, das Hauptprodukt der Hydrolyse von LiPF_6 , ist ein hoch toxisches und ätzendes Gas. Es wird hauptsächlich über die Atemwege und die Haut aufgenommen und reagiert dort mit der Körperfeuchtigkeit sofort zu Fluorwasserstoff. Aufgrund der hohen Giftigkeit von HF liegt dessen Expositionsgrenzwert (DNEL²⁹) für akute systemische und lokale Wirkungen bei nur $2,5 \text{ mg m}^{-3}$. Lebedeva *et al.* [101] beschreiben, dass schon geringe Elektrolytmengen von 20 ml 1 M LiPF_6 in einem kleinen Raum von 62 m^3 (z. B. Garage) zu „irreversiblen und anderen ernsthaften Gesundheitseffekten“ führen können (Überschreitung der Protective Action Criteria 2)³⁰. Heutige Elektroautos enthalten Batteriepacks mit weitaus größeren Volumen an Elektrolyt. Unter diesen Voraussetzungen ist ein Szenario mit gesundheitsgefährdenden Folgen eine ernst zu nehmende Gefahr. So könnte beispielsweise ein Unfall mit einem Elektroauto zu einer Leckage mehrerer Batteriezellen führen. Wird dieses Elektroauto nun in einem kleinen Raum, wie einer Garage geparkt, kann in diesem Raum eine toxische Atmosphäre entstehen und zu Gesundheitsschäden beim Betreten dieses Raumes führen. Da es jedoch – wie in der Veröffentlichung [101] angemerkt – bislang an kinetischen Daten fehlt, um die Freisetzungsgeschwindigkeit von HF zu ermitteln, konnte in jener Veröffentlichung keine Einschätzung getroffen werden, wie lange es dauert, um diese kritischen Grenzwerte zu erreichen. Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich auch mit der Kinetik der LiPF_6 -Hydrolyse und trägt damit indirekt dazu bei, Gesundheitsrisiken durch LIB besser einschätzen zu können.

²⁹ Engl. *derived no-effect levels*

³⁰ Diese Kriterien werden in den USA verwendet, um im Fall einer unkontrollierten Freisetzung von Chemikalien nötige Informationen zur Einleitung von angemessenen Schutzmaßnahmen einzuleiten. Annahmen in dieser Publikation: Vollständige Hydrolyse des LiPF_6 und vollständige Freisetzung von HF als Gas.

3 Experimentelle Beschreibung

3.1 Titration

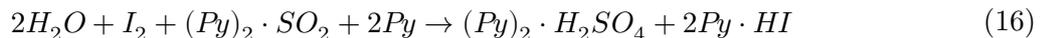
3.1.1 Karl-Fischer-Titration

Funktionsweise und Aufbau

Die Karl-Fischer-Titration (KFT) ist eine chemische Analyse­methode zur quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes in verschiedensten Substanzen. Sie wurde im Jahr 1935 von dem deutschen Chemiker Karl Fischer entwickelt und stellt in ihrer weiterentwickelten, gegenwärtigen Form ein Standardverfahren zur Wasserbestimmung dar [102]. Die ursprünglich von Fischer gefundene Reaktion basiert auf der bereits im 19ten Jahrhundert bekannt gewesenen Bunsen-Reaktion (Gl. (15)) [103]:



Karl Fischer führte die Reaktion jedoch nicht in einem wässrigen, sondern einem organischen Lösungsmittel (Methanol) durch, um Wasser als stöchiometrischen Reaktionspartner bestimmen zu können [104]. Die bei dieser Reaktion entstehende Säure neutralisierte er mit der Base Pyridin (Py) und publizierte folgende Reaktionsgleichung (Gl. (16)) [102]:



Durch weitere Erforschung dieser Reaktion durch Smith, Bryant und Mitchell wurde die fehlerhafte Stöchiometrie in Gl. (16) berichtigt ($H_2O:I_2 = 1:1$) und entdeckt, dass Methanol an der oben genannten Reaktion teilnimmt. Eugen Scholz ersetzte die gesundheitsschädliche Base Pyridin durch andere Basen (RN) wie Imidazol [103]. Nach heutigem Kenntnisstand folgt die Karl-Fischer-Reaktion in Methanol einem zweistufigen Ablauf und kann wie folgt formuliert werden (Gl. (17) und (18)) [105]:



Der in dieser Arbeit eingesetzte Karl-Fischer-Titrator des Herstellers Metrohm trägt die Bezeichnung 831 KF Coulometer. Dessen Titrierzelle ist in Abb. 3-1 skizziert und zeigt zwei Elektroden, die im Betrieb in ein Titriermedium eintauchen. Bei der coulometrischen Karl-Fischer-Titration (cKFT) wird das für die Umsetzung des Wassers benötigte Iod über die Generatorelektrode (Platin-netzelektrode) durch elektrochemische Oxidation von Iodid zu Iod erzeugt. Durch Messung des dabei fließenden Stromes kann mithilfe der Faraday'schen Gesetze sehr exakt die Stoffmenge des produzierten Iods ermittelt werden. Die Indikatorelektrode (Doppelplatinelektrode) dient der Endpunkterkennung, bei der alles Wasser umgesetzt wurde. Die Erkennung dieses Punktes erfolgt hierbei ebenfalls elektrochemisch durch Anlegen eines

definierten Stromes und Messung des sich einstellenden Potentials. Sobald kein Wasser als Reaktionspartner mehr zu Verfügung steht, reichert sich das Iod in der Lösung an und führt zu einem sprunghaften Abfall des Potentials, welcher den Titrationsendpunkt signalisiert [103].

Zur praktischen Durchführung der Karl-Fischer-Titration muss eine Titrierzelle vorliegen, die völlig wasserfrei ist. Dies wird durch eine Vortitration erreicht, bei der das anfänglich in der Titrierzelle vorliegende Wasser (Adsorption an Oberflächen, Luftfeuchtigkeit) durch Zutitration von Iod komplett umgesetzt wird. Dennoch kommt es durch Diffusion von außen zu einem ständigen, geringfügigen Eintrag an Wasser in die Titrierzelle. Diese sogenannte Drift kann bei hohen und variierenden Werten zu Verfälschungen der Wasserbestimmung führen. Deshalb wurden alle Versuche bei Driftwerten deutlich unterhalb von $10 \mu\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{min}^{-1}$, meist auch unterhalb von $7 \mu\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{min}^{-1}$ durchgeführt.

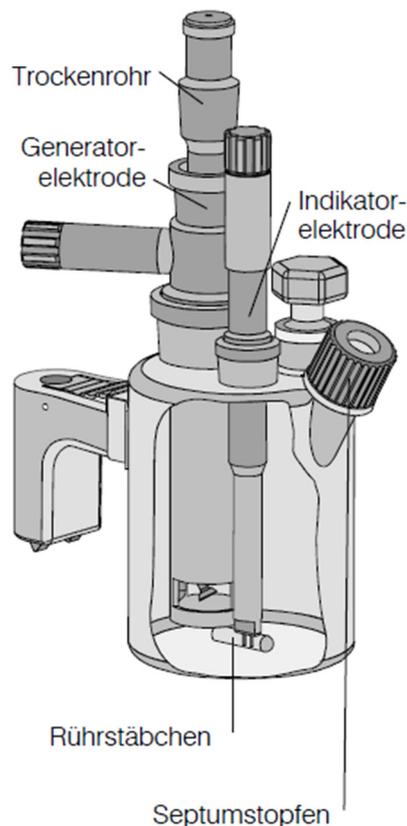


Abb. 3-1: Skizze der Titrierzelle des 831 KF Coulometers von Metrohm [106].

Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Feuchte in Flüssigproben

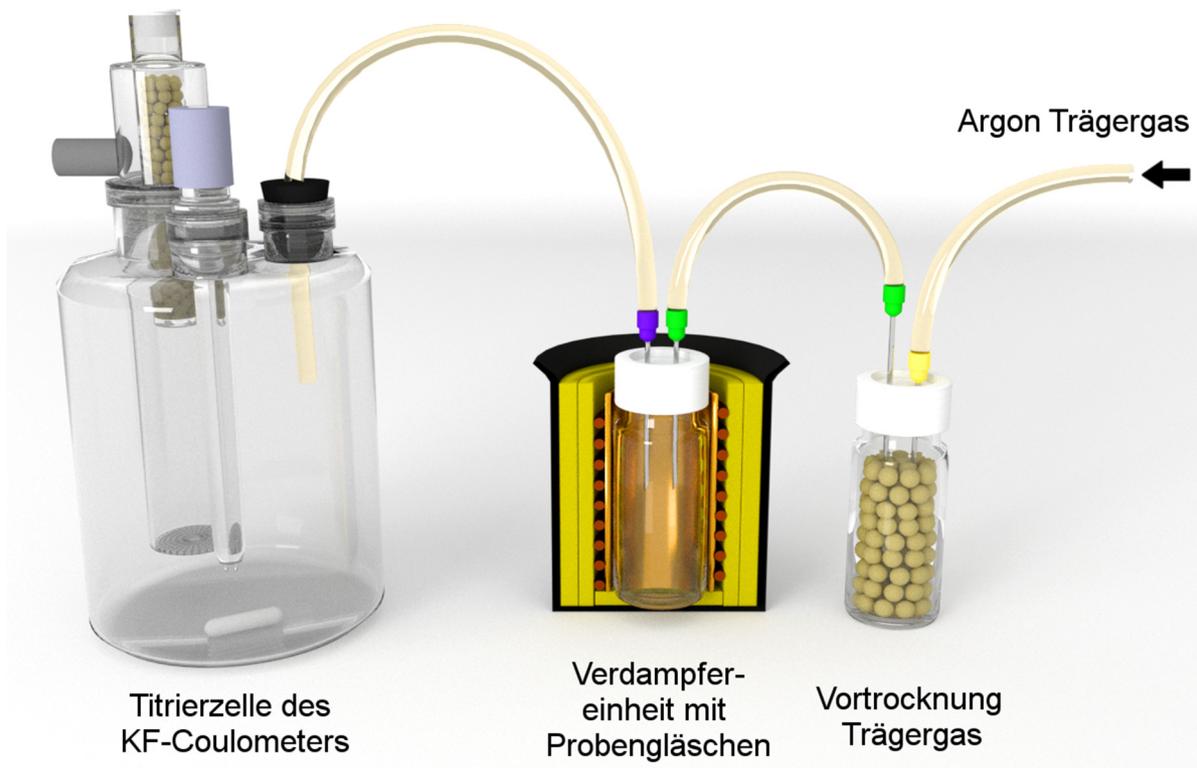
Zur Quantifizierung des Wassergehaltes im flüssigen Batterieelektrolyten wurde die klassische coulometrische Karl-Fischer-Titration verwendet, bei der die flüssige Probe mit einer Spritze direkt durch ein Septum in das Titriermedium injiziert wird. Um zu vermeiden, dass der Batterieelektrolyt signifikante Mengen an Wasser aus der Umgebungsluft aufnimmt, wurden die Proben direkt in der Ar-Glovebox in die Injektionsspritze gefüllt, diese nach dem Ausschleußen aus der Glovebox unmittelbar gewogen (Rückwägung) und die Probe anschließend sofort analysiert (Transferzeit ≈ 40 s). Es wurde für die Messungen der Analyt „Hydranal Coulomat AG“ des Herstellers Fluka Analytical (seit 2015 Teil von Honeywell International Inc.) in Kombination mit einer Generatorelektrode ohne Diaphragma benutzt. Diaphragmalose Generatorelektroden werden vom Hersteller für die meisten Applikationen empfohlen, da diese einfach zu handhaben und leicht zu reinigen sind. Es wird nur eine Reagenz benötigt, und es kann nicht zu Feuchtigkeitsdepots im Diaphragma kommen. Generatorelektroden mit Diaphragma werden hauptsächlich eingesetzt, wenn keton- oder aldehydhaltige Proben untersucht werden. Die Probenmasse pro Messung betrug mindestens 1 g und die Messzeit 180 s. Es wurde darauf geachtet, dass die Masse an H_2O , wie vom Hersteller empfohlen, mindestens $50 \mu\text{g}$ betrug. Der Blindwertabzug erfolgte manuell. Um die Genauigkeit der Messmethode zu überprüfen, wurden vor jeder Messreihe Validierungsmessungen an flüssigen, zertifizierten Wasserstandards³¹ durchgeführt.

Entwicklung und Weiterentwicklung des Karl-Fischer-Titrators für Feststoffe

Zur Wasserbestimmung von Feststoffen muss aus diesen das Wasser vollständig ausgetrieben und in die Titrierzelle überführt werden. Wie in Abb. 3-2 dargestellt, wird dazu die Feststoffprobe in einem Glasfläschchen (engl. *vial*) erhitzt, der entstehende Wasserdampf über ein wasserfreies Trägergas in die Titrierzelle transportiert und in das Titriermedium (nicht in der

³¹ „Hydranal - Water Standard 0.1“ von Fluka Analytical, mit einem zertifizierten Wassermassenanteil von $0,1 \pm 0,005 \text{ mg g}^{-1}$

Abbildung dargestellt) eingeleitet. Dort wird dann die eingetragene Wassermenge und – über das Zeitintegral der Trockendauer – der Gesamtwassergehalt der Probe bestimmt.



**Abb. 3-2: 3D-Skizze der Karl-Fischer-Titration für Festkörper.
Die Verdampfungseinheit ist als Schnitt dargestellt.**

Um diesen Aufbau praktisch realisieren zu können, muss eine Verdampfer-einheit zum Austreiben des Wassers aus der Festkörperprobe an die Titrierzelle des Coulometers angeschlossen werden und ein kontinuierlicher Gasfluss durch den Titrationsaufbau gewährleistet werden. Während der Karl-Fischer-Titrator ein kommerzielles Produkt von Metrohm (KF Coulometer 831) ist, sind die Gasvortrocknung, Verdampfer-einheit mit Temperaturregelung und die Gasführung und -regelung Eigenentwicklungen des Fachgebiets „Elektrochemie und Galvanotechnik“ der TU Ilmenau. Zur Realisierung dieses Aufbaus sind insofern folgende zusätzliche Elemente erforderlich:

- Isolierte Heizwendel mit Temperaturregelung (Verdampfer-einheit)
- Luft- und wasserdichte Gasleitungen
- Gasdurchflussregelung
- Vortrocknung des Trärgases

Die **Verdampfeinheit** besteht aus einer Heizwendel, die auf einem, das Probengläschen umschließenden, Messingzylinder aufgebracht ist. Nach außen hin wurde die Heizwendel mittels Dämmmaterial isoliert. Die Heizleistung der Heizwendel wird durch ein pulswertenmoduliertes (PWM) Signal eines PID-Reglers³² geregelt. Der zugehörige Haupttemperaturfühler ist unmittelbar an dem o.g. Messingzylinder angebracht. Ein zweiter Temperaturfühler kann an das Gerät angeschlossen werden, um beispielsweise die Temperatur direkt in dem Probengläschen zu messen. Es liegt eine serielle Schnittstelle (USB Typ B) vor, über die PID-Parameter festgelegt und weitere Parameter wie Temperatur, PWM-Tastgrad usw. mittels eines Rechners und geeigneter Software – hier: Matlab – ausgelesen werden können. Die Einstellungen der Parameter des PID-Reglers liegen im Anhang in Tab. A 7-1 bei. Die Sprungantwort des PID-Reglers bei der Aufheizung eines Probengläschens von RT auf 120 °C ist ebenfalls im Anhang in Abb. A 1 dargestellt und zeigt, dass die Solltemperatur ($\pm 2\%$) nach knapp 3 min erreicht ist. Als maximale Betriebstemperatur (materiallimitiert) werden 140 °C, bei Verwendung von Kunststoffverschlüssen des Probengläschens 120 °C, empfohlen. Bei der Versuchsdurchführung wurden Probengläschen mit Kunststoffverschlüssen verwendet. Die Temperatur der Verdampfeinheit wurde deshalb zu 120 °C gewählt.

Die **Gasleitungen** transportieren das Trägergas (Ar) zuerst aus einer Argonflasche (Reinheit 99,996 % oder höher) in das Probengläschen. Für diesen Abschnitt wurden PTFE-Schläuche verwendet. Durch die Länge dieses Abschnitts (ca. 1 Meter) und die in diesem Abschnitt integrierte Durchflussregelung kann eine Wasserdiffusion in das Trägergas nicht ausgeschlossen werden. Es wurde deshalb eine Vortrocknung des Gases, direkt vor der Einleitung in das Probengläschen, durchgeführt. Um zwischen dem Probengläschen und dem KFT eine Wasserdiffusion und eine Reaktion von möglichen Reaktionsprodukten der Probe mit der Schlauchoberfläche zu vermeiden, wurde für diesen Abschnitt ebenfalls ein PTFE-Schlauch gewählt. Der PTFE-Schlauch taucht in das stark gerührte Titrationsmedium³³ des Karl-Fischer-Titrators ein, um eine längere Verweilzeit des Argons/Wassers im Titrationsmedium und damit eine

³² Regler mit Anteilen aus proportionalem (P-Glied), integralem (I-Glied) und differentiell (D-Glied) Verhalten.

³³ Starke Rührung zur Zerkleinerung der Trägergasblasen führt zur Verringerung der H₂O Diffusionswege und dadurch zu einer schnelleren Aufnahme des Wassers in das Titrationsmedium.

vollständige Detektion zu ermöglichen. Es ist zu beachten, dass es bei gleichzeitiger Abschaltung der Verdampfereinheit und des Gasdurchflusses aufgrund der Abkühlung des Gases im Probengläschen zu einem Unterdruck im Gasleitungssystem kommen kann. Da das Schlauchendstück der Gasleitung in das Titriermedium des cKFT eintaucht kann dieses bei Unterdruck in das Gasleitungssystem zurück gesaugt werden. Um dies zu vermeiden, ist darauf zu achten, dass beim Abschalten der Verdampfereinheit noch so lange Gas fließt, bis die Temperatur im Probengläschen der Umgebungstemperatur entspricht³⁴.

Die **Gasdurchflussregelung** ist durch einen kommerziellen Massendurchflussregler der Firma Vögtlin Instruments AG realisiert und kann durch die PC-Software „get red-y“ angesteuert werden. Die Argon-Durchflussrate betrug bei allen Versuchen 100 ml min^{-1} . Diese Durchflussrate wurde gewählt, da sie einen guten Kompromiss zwischen einer ausreichend schnellen Transferzeit des Gases in die Titrierzelle und einem geringen Austrag an Methanol aus dem Titrationsmedium darstellt.

Die **Vortrocknung** des Trägergases erfolgte durch Überströmung von perlenförmigen Molekularsieben mit einem Durchmesser im Bereich von 2,5 - 5 mm und der Porengröße 3 \AA . Das Volumen des Molekularsiebs, das zur Vortrocknung verwendet wurde, betrug ca. 100 ml.

Aufgrund seiner besonderen Bedeutung für die Karl-Fischer-Titration, insbesondere bei der Bestimmung von Feststoffen und für Langzeitmessungen, werden im Folgenden der Einfluss und die Quellen des **Wasserdrifts** erläutert. Für eine exakte Feuchtigkeitsbestimmung mittels KFT ist es nötig, den Driftwert, d.h. die Rate des Wassereintrags aus der Umgebung in das Titrationsmedium zu bestimmen. Der zu erwartende maximale Feuchtigkeitseintrag pro Zeit aus der Restfeuchte des Argons in der Argondruckgasflasche kann berechnet werden, da der maximale Stoffmengenanteil der Wasserverunreinigung vom Hersteller als $<5 \text{ ppm}$ angegeben wird. Nach Berechnung A 2, die im Anhang beigefügt ist, ergeben sich somit die Drift durch die Restfeuchte des Argons zu ca. $0,4 \text{ \mu g min}^{-1}$. Damit ist der Anteil des Feuchtigkeitseintrags

³⁴ Dies kann schneller erreicht werden, indem das Probengläschen aus der thermisch isolierten Verdampfereinheit entfernt wird. Es empfiehlt sich den Gasfluss durch Schließen des Ventils an der Argon Druckgasflasche anstatt am Gasdurchflussregler abzustellen. Dadurch verbleibt noch genug Überdruck in der Leitung, um den Gasdurchfluss solange aufrecht zu erhalten bis das Probengläschen abgekühlt ist.

aus der Wasserverunreinigung des verwendeten Argons (Reinheit 4.6) sehr gering. Durch kleinste Undichtheiten und Wasserdiffusion in das Leitungssystem kommt es zu deutlich höheren Beiträgen zum Gesamtdrift (typisch zwischen 3 und 10 $\mu\text{g min}^{-1}$). Auch die Messungen des Gesamtdrifts in Abhängigkeit des Durchflusses weisen auf dieses Verhalten hin. In Abb. A 2 zeigt sich, dass der Driftwert im betrachteten Bereich nahezu linear mit der Durchflussrate ansteigt, es jedoch zu einer Hysterese beim anschließenden Absenken der Durchflussrate und damit zu geringeren Driftwerten kommt. Dies deutet darauf hin, dass trotz eines vorhergehenden, mehrstündigen Gasdurchflusses³⁵ noch Feuchtigkeitsreservoirs im Leitungssystem vorliegen, die erst im Laufe des Versuchs abnehmen. Würde die Feuchte aus der Argondruckgasflasche den Driftwert dominieren, wäre diese Hysterese nicht zu erwarten.

Unter dem **Blindwert** wird jener Wassereintrag in das Titrationsmedium verstanden, der von dem Probengefäß und der darin enthaltenen feuchten Atmosphäre herrührt. Sowohl der Blindwert als auch die Wasserdrift überlagern die Feuchtigkeitsabgabe der Probe. Während der Driftwert über die Messzeit nahezu konstant verläuft, beeinflusst der Blindwert insbesondere die erste Minute der Messung. Der Blindwert variiert abhängig davon, unter welchen Atmosphärenbedingungen (Luftfeuchte, Temperatur, Gasart) das Probengefäß verschlossen wurde. Der Blindwert muss daher in regelmäßigen Abständen (und bei abrupten Änderungen der Atmosphärenparameter) durch die Messung eines leeren Probengefäßes neu bestimmt werden. Während es für die meisten Messungen, bei denen nur der Endwert des Probenfeuchte von Belang ist, genügt, auch den Blindwert nur als Zahlenwert (kumulierte Wasserfreisetzung über die Messzeit) zu bestimmen, ist es zur Bestimmung der Wasserfreisetzungsrates der Probe nötig, auch den zeitabhängigen Verlauf des Blindwerts zu kennen (s. Abb. 4-1).

Validierung der Messmethode zur Feuchtebestimmung in Festkörperproben

Während der KF Coulometer 831 des Herstellers Metrohm systemvalidiert ist und dessen Auflösung und Reproduzierbarkeit³⁶ bei der Analyse von Flüssigproben bekannt sind [106], muss

³⁵ Ca. 4 h bei 100 ml min^{-1}

³⁶ Auflösung: 0,1 $\mu\text{g H}_2\text{O}$,

Reproduzierbarkeit bei 0 μg ...1000 $\mu\text{g H}_2\text{O}$: $\pm 3 \mu\text{g}$, bei >1000 $\mu\text{g H}_2\text{O}$: 0,3 % oder besser

für die Analyse von Festkörperproben erst eine Validierung erfolgen. Aufgrund der nicht unwesentlichen Veränderung des Messaufbaus, die mit einem vermehrten Eintrag von Feuchtigkeit einhergeht, und durch die nötige, längere Messdauer während des Trockenvorgangs der Festkörperproben, ist von einer Verschlechterung der Messqualität bei der Analyse von Festkörperproben auszugehen. Um einzuschätzen, in wieweit diese Messmethode dennoch zur Messung der Feuchtegehalte in Batteriematerialien geeignet ist, wurde eine Validierung durchgeführt.

Zur Validierung der Messmethode wurden 30 Festkörper-Wasserstandards für die Karl-Fischer-Ofentechnik des Herstellers Merck hinsichtlich ihres Wassergehaltes untersucht. Der zertifizierte Wassergehalt liegt bei 0,97 % bei einer erweiterten Messunsicherheit³⁷ von 0,03 %. Eine der 30 Messungen resultierte in einem Ausreißer, der für die folgende Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Für die Messungen wurden die Probenmassen variiert und bilden den Wertebereich typisch detektierter Wassermassen ab. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 3-3 dargestellt. Dabei ist in Abb. 3-3 a der Wassermassenanteil in Abhängigkeit der Probenmasse dargestellt. Dieser zeigt auf, dass der Mittelwert aller 29 cKFT Messungen bei 0,955 % liegt und nur geringfügig vom zertifizierten Wassermassenanteil von $0,97 \pm 0,03$ % abweicht. Der experimentell bestimmte Mittelwert liegt somit innerhalb der vom Analysenzertifikat angegebenen erweiterten Messunsicherheit. Der in Abb. 3-3 b aufgetragene Abszissenwert wurde aus der gravimetrisch bestimmten Probenmasse und dem im Analysenzertifikat angegebenen Wassergehalt berechnet. Aufgrund der hohen Messwertqualität werden diese Werte als richtige Messwerte³⁸ angesehen und mit den experimentell per cKFT ermittelten Wassermassen, die in Abb. 3-3 b als Ordinatenwerte aufgetragen sind, verglichen. Es zeigt sich, dass die Abweichung zwischen detektierten und richtigen Werten sehr gering ist.

³⁷ Entspricht der erweiterten Messunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$ für 95 % Überdeckungswahrscheinlichkeit.

³⁸ Richtige Messwerte sind laut der Theorie der Messunsicherheiten praktische Messwerte, die von dem wahren Messwert (definitionsmäßig festgelegter Wert) nur in vernachlässigbarem Maße abweichen [149].

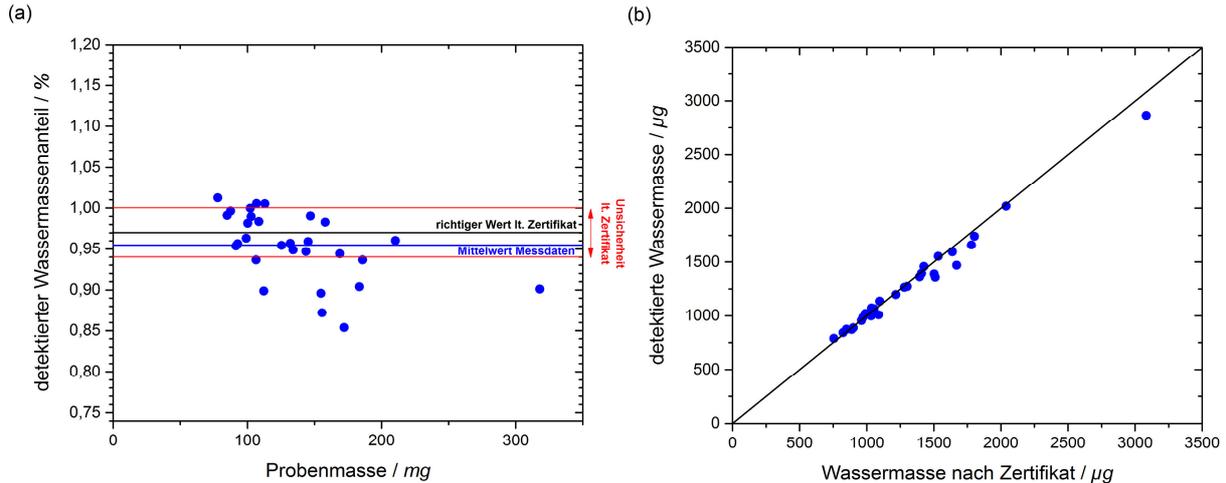


Abb. 3-3: (a) Mittels cFKT für Feststoffe detektierter Wassermassenanteil in Abhängigkeit der Probenmasse und im Vergleich zum richtigen Wert laut Analysenzertifikat. (b) Gegenüberstellung von detektierten und richtigen Werten der Wassermasse.

Aus den Messdaten lassen sich zudem quantitative Werte für die Richtigkeit und Präzision der Messmethode bestimmen. Die Richtigkeit der Messmethode wurde über die durchschnittliche relative Messwertabweichung vom richtigen Wert zu -1,6 % bestimmt. Zur Quantifizierung der Präzision wurde der Variationskoeffizient³⁹ $VarK$ herangezogen. Dieser liegt bei 4,3 %. Aus diesen Werten lässt sich schlussfolgern, dass die Qualität der mittels cFKT an Festkörpern erlangten Messwerte ausreichend für eine Bestimmung der Wassergehalte von LIB Zellkomponenten ist.

Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Feuchte in Festkörperproben

Zur Identifizierung von möglichen Quellen von Wasserverunreinigungen in LIB wurden verschiedene Elektrodenmaterialien und Separatoren auf ihre Trocknungs- und Wasserresorptionseigenschaften untersucht. Das verwendete Anodenmaterial war dabei künstlicher Graphit (MCMB). Die untersuchten Kathodenmaterialien waren LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 und $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3})\text{O}_2$. Alle Elektroden wurden als bereits beschichtete Blätter (engl. *sheets*) von der Firma MTI Corporation über deren europäischen Vertriebspartner Pi-Kem Limited bezogen. Die verwendeten Separatoren waren einerseits der dreilagige Polyolefinseparator 2315 (PP/PE/PP) des Herstellers Celgard, der auch in kommerziellen LIB häufig verwendet wird

³⁹ $VarK(W_D) = \frac{\sqrt{Var(W_D)}}{E(W_D)}$ mit: W_D detektierte Wassermasse, $Var(W_D)$ Varianz von W_D , $E(W_D)$ Erwartungswert von $W_D \triangleq$ Mittelwert von W_D

[19]. Des Weiteren wurde auch der Glasfaserseparator GF/C des Herstellers Whatman eingesetzt, der häufig im Forschungsumfeld verwendet wird [31,35,86,87,107–109].

Vor den Trocknungsexperimenten wurden alle Proben für mindestens 24 h in einem Klimaschrank bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchte von 40 % konditioniert. Diese Werte für Temperatur und Luftfeuchte wurden gewählt, da sie typische Werte für Labore in gemäßigten Klimazonen darstellen. Beim unumgänglichen, kurzzeitigen Öffnen des Klimaschranks zum Probentransfer (wenige Sekunden) und der damit verbundenen Exposition der Proben an die Umgebungsluft kam es somit nur zu einer sehr geringen Beeinflussung der Feuchte der Probenmaterialien.

Die Temperatur der Verdampfeinheit wurde auf 120 °C eingestellt. Diese Temperatur wurde gewählt, da sie eine in der Praxis oft verwendete Trockentemperatur für Elektrodenmaterialien darstellt (s. Kap. 0), bei der der Binder noch thermisch stabil, die Oxidationsgeschwindigkeit des Stromkollektors aus Kupfer gering und die hier verwendeten Septumverschlüsse formstabil sind. Die Flussrate des Trägergases (trockenes Argon) wurde auf 100 ml min⁻¹ festgelegt.

Die Trocknungsexperimente wurden dabei in zwei aufeinanderfolgenden Schritten durchgeführt. Während des ersten, dreiminütigen Schrittes wurden die Proben in den verschlossenen Probenfläschchen mit dem Trägergas bei Raumtemperatur überspült und das dabei freigesetzte Wasser mittels des cKFT zeitlich aufgelöst bestimmt. Daran anschließend wurden die Probenfläschchen in die vorgeheizte Verdampfeinheit (120 °C) überführt und das stärker gebundene Wasser aus den Proben verdampft. Die Dauer des zweiten Trocknungsschritts betrug 12 min. Die Gründe für die Wahl dieser Trocknungszeit lassen sich am besten anhand der erhaltenen Ergebnisse erläutern und sind deshalb in Kap. 4.1.1 dargestellt.

Um von den Rohdaten der Wasserdetektion des cKFT zu den Trockeneigenschaften der Probenmaterialien zu gelangen, müssen Drift- und Blindwerte berücksichtigt werden. Dies ist für alle Karl-Fischer-Titrationen selbstverständlich, soll hier aber nochmal hervorgehoben werden, da die Ergebnisse – neben den Gesamtwasserkonzentrationen – auch die zeitaufgelöste Wasserdetektion und Wasserdetektionsraten zeigen. Daher müssen auch zeitaufgelöste Drift- und Blindwerte für die Experimentdauer ermittelt und von den Rohwerten der Wasserdetektion abgezogen werden (Abb. 4-1).

Da der Trägergasstrom einige Sekunden (< 10 s) für den Transfer des verdampften Wassers von der Probe in den Karl-Fischer-Titrator benötigt, ist die Wasserdetektion leicht verzögert und die Detektionspeaks sind leicht verbreitert. Um dies zu berücksichtigen, werden in den Resultaten die Begriffe „Wasserdetektion“ und „Wasserdetektionsraten“ anstatt von „Wasserfreisetzung“ und „Wasserfreisetzungsraten“ benutzt.

Um das Wasserresorptionsverhalten der Proben zu untersuchen, wurden diese in einem Laborofen mit Umluftbetrieb für mehr als 12 h bei 80 °C getrocknet. Eine Probe jeden Materials wurde direkt nach der Trocknung mittels des cKFTs gemessen (erneut 120 °C, 15 min). Die anderen wurden in der Atmosphäre des Klimaschranks (25 °C, 40 % rel. Luftfeuchte) für folgende Zeitdauern gelagert: 5 min, 15 min, 1 h, 5 h, 24 h (Messungen nach 24 h sind identisch mit den Messungen zur Bestimmung des Trockenverhaltens) und nach der Auslagerung ebenfalls deren Wassergehalte bestimmt.

3.1.2 Säure-Base-Titration

Zur maßanalytischen Konzentrationsbestimmung des Gesamtsäuregehalts im Batterieelektrolyten wurde die Säure-Base-Titration verwendet. Bei der Säure-Base-Titration gibt man allgemein zu einer zu bestimmenden Säure bzw. Base (Analyt) so lange die Lösung einer Base bzw. Säure bekannter Konzentration (Titrant) hinzu, bis der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Dieser wird beispielsweise durch den Farbumschlag eines Indikators detektiert. Aus dem Volumen bzw. der Masse des zugegebenen Titranten kann dann die Konzentration des Analyten bestimmt werden [70]. Im speziellen Fall der Konzentrationsbestimmung der Säure im organischen Batterieelektrolyten ist zu beachten, dass durch die Reaktion der zugegebenen Base mit der Säure des Analyten Wasser gebildet wird. Dieser Wassereintrag während der Versuchsdauer könnte zur Hydrolyse des Leitsalzes LiPF_6 im Batterieelektrolyten unter Freisetzung von weiteren sauren Spezies führen und damit die Konzentrationsbestimmung verfälschen. Die erlangten Ergebnisse zur Kinetik der LiPF_6 -Hydrolyse (Kap. 4.2.3, Abb. 4-17) zeigen jedoch, dass diese langsam

Experimentelle Beschreibung

verläuft⁴⁰ und eine signifikante Bildung von HF im Zeitraum der Versuchsdurchführung (ca. 10 min) ausgeschlossen werden kann.

Zur Versuchsdurchführung wurde eine 0,01 M Tetra-N-butylammoniumhydroxid (TNBAH)-Lösung in Methanol (wasserfrei) hergestellt, die als Titrantbase zur Bestimmung der vorhandenen Säurekonzentration im Elektrolyten diente. In einem ersten Schritt wurde die exakte Konzentration der TNBAH-Lösung bestimmt bzw. verifiziert. Dazu wurde eine sehr präzise bestimmte Masse an Benzoesäure mit Methanol als Lösungsmittel und Bromthymolblau als Indikator versetzt und die 0,01 M TNBAH-Lösung langsam bis zum Farbumschlag hinzugegeben. Die exakte Molalität der TNBAH-Lösung $b_{\text{TNBAH-Lsg.}}$ kann dann nach Gl. (19) als arithmetischer Mittelwert einer Doppelbestimmung berechnet werden.

$$b_{\text{TNBAH-Lsg.}} = \frac{m_{\text{Benzoesäure}}}{M_{\text{Benzoesäure}} \times m_{\text{TNBAH-Lsg.}}} \quad (19)$$

Mit:

$m_{\text{Benzoesäure}}$: Masse der eingewogenen Benzoesäure (hier: $10 \pm 0,1$ mg), $M_{\text{Benzoesäure}}$: Molare Masse der Benzoesäure ($122,12$ g mol⁻¹), $m_{\text{TNBAH-Lsg.}}$: Masse der TNBAH-Lösung

Mit Kenntnis der Konzentration der TNBAH-Lösung lässt sich dann der Gehalt an Säure in dem Batterieelektrolyten bestimmen. Dazu wird die Probemasse bis auf 0,1 mg genau gewogen und in ein Probengefäß gegeben. Anschließend wird die TNBAH-Lösung bis zum Farbumschlag nach blau zutitriert und die hinzugegebene Masse an TNBAH durch erneutes Wiegen bestimmt. Die Stoffmengenkonzentration an Säure $c_{\text{Säure}}$ ergibt sich aus dem arithmetischen Mittelwert der Dreifachbestimmung.

$$c_{\text{Säure}} = \frac{b_{\text{TNBAH-Lsg.}} \times m_{\text{TNBAH-Lsg.}} \times \rho_{\text{Probe}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (20)$$

Mit:

m_{Probe} : Masse der Probe, ρ_{Probe} : Dichte der Probe ($1,26$ g ml⁻¹)

⁴⁰ Merkliche Konzentrationsänderungen im Bereich von Stunden bei hohen Wasserkonzentrationen (70 mmol l⁻¹).

Alle beschriebenen Teilschritte wurden in einer Argon gefüllten Handschuhbox (GP Campus, GS Glovebox Systemtechnik) mit Wasser- und Sauerstoffkonzentrationen von unter 1 ppm durchgeführt.

Die praktische Versuchsdurchführung bestand in der Analyse des Batterieelektrolyten 1 M LiPF_6 in EC/DEC (1:1, v/v), der mit unterschiedlichen Gehalten an Wasser (5 ppm, 25 ppm, 100 ppm, 1000 ppm) und nach unterschiedlichen Hydrolysezeiten untersucht wurde.

3.2 Ionenaustauschchromatografie

Die Ionenchromatographie (IC) ist eine physikalisch-chemische Analysemethode zur Bestimmung und Quantifizierung von ionischen Verbindungen. Sie wurde 1975 von Small, Stevens und Baumann [110] eingeführt und stellt unter anderem aufgrund ihrer Schnelligkeit, Empfindlichkeit und Selektivität heutzutage ein Standardverfahren zur Detektion verschiedenster ionischer Spezies dar [111]. Grundsätzlich wird bei dieser Methode eine flüssige Probe in einem Eluenten gelöst (mobile Phase) und durch eine Trennsäule (stationäre Phase) gepumpt (Abb. 3-4). Durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den in der mobilen Phase gelösten Ionen mit der Matrix der stationären Phase kommt es zu unterschiedlichen Verweilzeiten der Ionen und damit zu deren Trennung. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Ionenaustausch-Chromatografie beruht das Trennprinzip auf einem Ionenaustauschprozess zwischen der mobilen und der stationären Phase. Die stationäre Phase besteht hierbei aus einem copolymerisierten Harz, das mit Austauschergruppen modifiziert ist [111].

3.2.1 Funktionsweise und Aufbau

Für die Anionenanalysen wurde das Ionenchromatographiesystem ICS-2100 des Herstellers Dionex (seit 2011 Teil der Unternehmensgruppe Thermo Fisher Scientific) verwendet. Als Eluent wird eine wässrige Kaliumhydroxidlösung verwendet, die von dem integrierten Eluentgenerator des ICS-2100 Systems erzeugt wird. Die Probe wird über einen Schleifen-Injektor in den Eluentstrom injiziert. Die Mischung aus Eluent und Probe, die als Eluat bezeichnet wird, wird zuerst durch eine Vorsäule geleitet (engl. *guard column*), die Verunreinigungen abfängt. Anschließend wird das Eluat durch die Trennsäule geleitet. Die hier verwendete Trennsäule trägt die Bezeichnung IonPac AS19 und ist laut Herstellerangaben insbesondere für die Trennung von Oxihalogeniden und anorganischen Anionen wie Fluorid, Chlorid usw. geeignet. Die Trennsäule wurde daraufhin ausgelegt, den Fluoridpeak vom Systempeak⁴¹ trennen zu können. In der Trennsäule erfolgt die Auftrennung der Anionen abhängig von deren Wechselwirkungen mit der stationären Phase der Trennsäule und den damit verbundenen unterschiedlichen Retentionszeiten. Die Harzzusammensetzung der Trennsäule AS19 besteht aus einem supermakroporösen Polyvinylbenzylammonium-Polymer, das

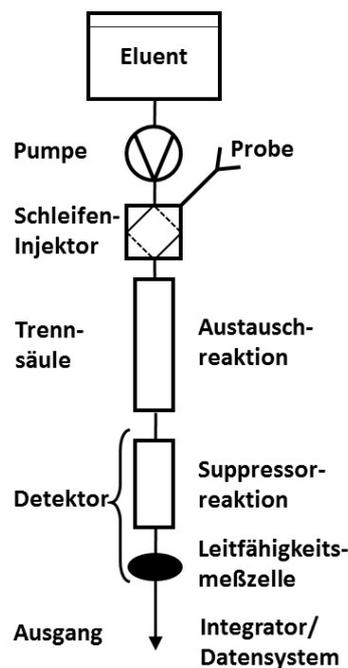


Abb. 3-4: Schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen. (nach [111])

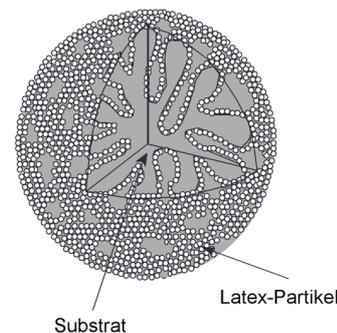


Abb. 3-5: Schematischer Aufbau hochkapazitiver Latex-Anionenaustauscher. (nach [112])

⁴¹ Unter dem Begriff Systempeak versteht man Signale, die unabhängig von den verwendeten Proben auftreten und denen keine Solut-Ionen zugeordnet werden können [109]. Bei der Trennsäule IonPac AS19 erfolgt eine Trennung des Fluoridpeak vom *water dip*. Dies ist der Systempeak, der aufgrund des Durchlaufs von reinem Wasser entsteht.

mit Divinylbenzol vernetzt ist (Substratmaterial). Die darauf befindlichen Latex-Partikel (s. Abb. 3-5) haben einen Durchmesser von 7,5 μm . Als Austauschfunktion wird eine quartäre Ammoniumbase verwendet. Dieser Säulenaufbau resultiert in einer hohen Ionenaustausch-Kapazität⁴² von 240 $\mu\text{eq col}^{-1}$ [113]. Nachdem der Eluent und die darin gelösten Ionen die Trennsäule durchlaufen haben, gelangen sie in die Supressoreinheit. Hier wird die Grundleitfähigkeit des Eluenten mit dem selbstregenerierenden Mikromembransuppressorsystem für Anionen ASRS 300 verringert und zugleich selektiv die Probenionen in eine leitfähigere Form überführt. Dies erhöht die Detektionssensitivität. Die Ionendetektion erfolgt bei diesem Aufbau über einen temperierten Leitfähigkeitsdetektor. Der hier verwendete Leitfähigkeitsdetektor bestimmt den Leitwert G (engl. *conductance*). Dieser unterscheidet sich von der elektrolytischen Leitfähigkeit, welche als das Produkt von Leitwert und Zellkonstante K definiert ist⁴³ [114]. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Chromatogramme im Ergebnisteil in der Einheit „ μS “ anstatt der sonst auch üblichen „ $\mu\text{S cm}^{-1}$ “ angegeben sind. Die Datenanalyse wurde mit dem „Chromeleon Chromatography Management System“ durchgeführt, das Aufgaben wie die graphische Darstellung des Chromatogramms, Peakintegration, Datenverwaltung etc. übernimmt [115].

⁴² Die Einheit $\mu\text{eq col}^{-1}$ steht für Mikroäquivalent pro Säule und ist die in der Fachliteratur üblicherweise angegebene Einheit der Austausch-Kapazität einer Trennsäule. Sie beschreibt die zu einwertigen Austauschergruppen äquivalente Ionenaustauschergruppen-Konzentration der Säule.

⁴³ $K = \frac{d}{A}$, mit d: Elektrodenabstand, A: Elektrodenfläche

3.2.2 Experimentelle Durchführung und verwendete Chemikalien

Es wurden zwei Programme zur chromatographischen Trennung der Anionen verwendet, die sich aus isokratischen Intervallen, während derer die Lösungsmittelkonzentration konstant bleibt und Gradientenintervallen wie folgt zusammensetzen (Abb. 3-6):

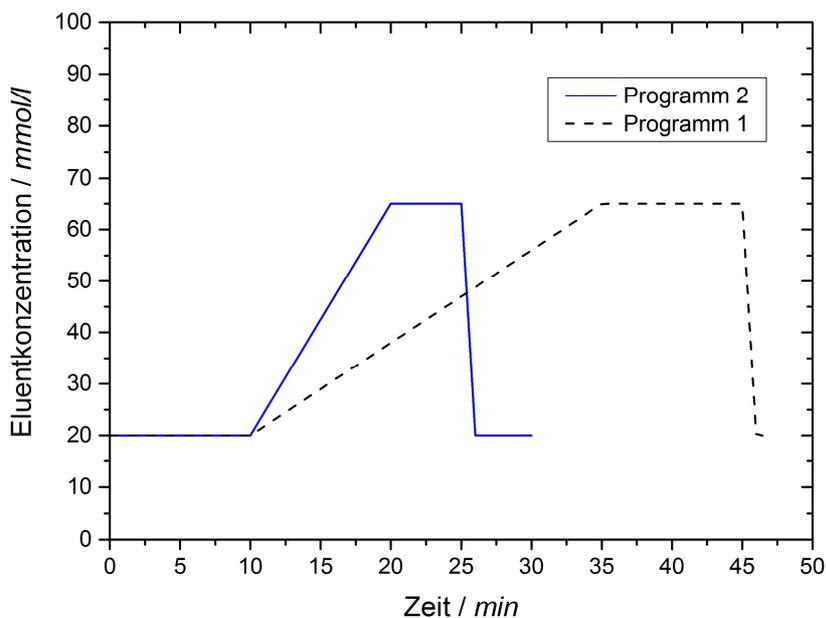


Abb. 3-6: Eluentkonzentrationsverlauf der verwendeten IC-Programme.

Programm 1 stellt dabei das zu Beginn der IC-Untersuchungen verwendete Programm dar, wohingegen Programm 2 zeitlich optimiert wurde, ohne die Detektion oder Auftrennung der zu analysierenden Anionen zu beeinträchtigen. Die Flussrate wurde während des gesamten Trennvorgangs auf $0,25 \text{ ml min}^{-1}$ gehalten.

Zur Bestimmung der Retentionszeiten der möglichen Hydrolyseprodukte von LiPF_6 in Wasser und im Batterieelektrolyten wurden die folgenden externen Standardlösungen hergestellt und im Vorfeld mittels IC analysiert:

Tabelle 3-1: Eingesetzte Standards zur Quantifizierung der LiPF₆-Hydrolyseprodukte.

Chemikalie	Konzentration	Ausgangsprodukt
NaF	0,1 mmol l ⁻¹	NaF Ionenstandard ($c = (0,1000 \pm 0,0005) \text{ mol l}^{-1}$) von Metrohm AG
H ₃ PO ₄	0,1 mmol l ⁻¹	Orthophosphorsäure von Feinchemie KG Sebnitz
Na ₂ PO ₃ F	0,1 mmol l ⁻¹	Na ₂ PO ₃ F-Pulver (94,6 % Reinheit) von Alfa Aesar
HPO ₂ F ₂	0,1 mmol l ⁻¹	Difluorophosphorsäure-Hemihydrat (technische Reinheit) von Strem Chemicals
LiPF ₆	0,01 mol l ⁻¹	LiPF ₆ -Pulver (98 % Reinheit) von Alfa Aesar

Das für die IC verwendete Wasser wurde mittels des „Milli-Q Direct 8 Water Purification“ Systems des Herstellers Millipore deionisiert (Widerstand bei 25 °C: 18,2 MΩcm). Alle fluorhaltigen Chemikalien wurden in Polymer- oder Aluminiumcontainern gelagert und prozessiert.

3.3 Elektrochemische Charakterisierung

3.3.1 Zellherstellung

Für Zellzyklisierung und Impedanzspektroskopie wurden LIB im Knopfzellenformat hergestellt (Abb. 3-7). Soweit nicht anders angegeben, wurden *mesophase carbon micro beads* (MCMB) – eine Form von künstlichem Graphit – als aktives Anodenmaterial verwendet. Als Kathodenmaterial wurde LiFePO_4 eingesetzt. Die Aktivmaterialien wurden von dem in den USA ansässigen Unternehmen MTI Corp. über deren in Großbritannien ansässigen Händler für Kunden in Europa Pi-KEM bezogen. Beim Zusammenbau der Zellen wurde darauf geachtet, dass die beiden Elektroden deckungsgleich übereinander liegen, um eine gleichmäßige Stromverteilung

während der elektrochemischen Tests sicherzustellen. Als Elektrolyt wurden pro Knopfzelle 60 μl 1 M LiPF_6 in EC/DEC (1:1, v/v) des Herstellers Sigma Aldrich verwendet. Die Verunreinigungskonzentration an Wasser im Elektrolyten ist vom Hersteller als < 15 ppm angegeben. Dies wurde durch Karl-Fischer-Titration bestätigt. Die Konzentration an HF wird vom Hersteller als < 50 ppm angegeben. Die Bestimmung mittels IC⁴⁴ ergibt eine HF-Konzentration von 35 ppm_w. Sowohl die Elektroden wie auch der Elektrolyt wurden durchgehend in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox (GP Campus, GS Glovebox Systemtechnik) mit Wasser- und Sauerstoffkonzentrationen von unter 1 ppm gelagert. Auch der Zellzusammenbau wurde vollständig in dieser Handschuhbox durchgeführt. In allen Zellen kam eine Lage des dreischichtigen Polyolefinseparators 2315 (PP/PE/PP) des Herstellers Celgard zum Einsatz. Außerdem wurden eine Wellenfeder und ein 0,5 mm dicker Abstandshalter in die Zellen eingebracht, um einen homogenen, reproduzierbaren Druck auf die Elektroden zu erzielen. Die verwendete Knopfzellenbauform mit der Zelltypbezeichnung LIR2025 charakterisiert Verwendung und Größe der

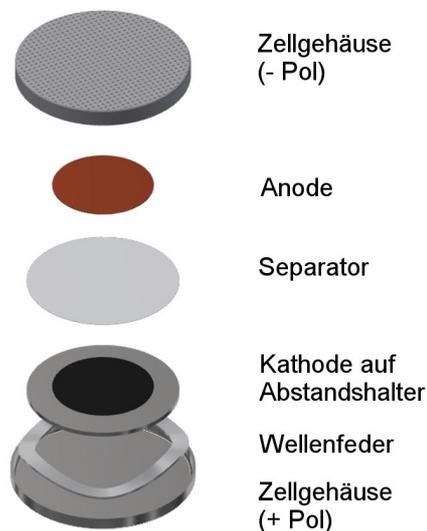


Abb. 3-7: Skizze des Knopfzellenaufbaus.

⁴⁴ Berechnet aus den Daten der Kurve „kein Wasser“ der Abb. 4-14.

Zelle, wobei das LI die Eignung für wiederaufladbare LIB charakterisiert und R für Rundzelle steht. Die ersten beiden Ziffern bestimmen den Durchmesser der Knopfzelle zu 20 mm und die Dicke der Zelle beträgt 2,5 mm, wie aus den letzten beiden Ziffern der Zelltypbezeichnung ersichtlich wird. Die Verpressung der Zellteile erfolgte mittels der manuellen, hydraulischen Presse MSK-110 der MTI Corp. Der Pressdruck wurde möglichst genau auf 1250 psi (\cong 86 bar) eingestellt. Dies ist aufgrund der manuellen Bedienung der Presse jedoch nur mit eingeschränkter Genauigkeit erreichbar (max. Abweichung ca. ± 8 %).

In Vorversuchen zur Langzeitzyklisierung von Knopfzellen war auffällig, dass die Streuung derer Kapazitätswerte hoch war. Um den Einfluss verschiedener Parameter (Faktoren) auf die Zyklisierungsergebnisse zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Parameter Elektrolytvolumen, Zelldruck, Separator und Formierung in je zwei Einstellungen (Stufen) variiert wurden. Um die Anzahl an nötigen Versuchen in einem vertretbaren Rahmen für einen Vorversuch zu halten, wurde eine statistische Versuchsplanung durchgeführt [116]. Dafür wurden acht Knopfzellen untersucht, welche die in Tabelle 3-2 dargestellte Parameterkonfigurationen aufwiesen. Es handelt sich hierbei um einen teilfaktoriellen Versuchsplan mit vier Faktoren auf zwei Stufen und acht Versuchen⁴⁵.

Tabelle 3-2: Parameterkonfiguration der getesteten Knopfzellen.

Knopfzellnr.	Zelldruck [psi]	Elektrolytvolumen [µl]	Separator	Formierung ⁴⁶
1	1000	75	Glasfaser	langsam
2	1500	75	Glasfaser	schnell
3	1000	60	Glasfaser	schnell
4	1500	60	Glasfaser	langsam
5	1000	75	Polyolefin	schnell
6	1500	75	Polyolefin	langsam
7	1000	60	Polyolefin	langsam
8	1500	60	Polyolefin	schnell

⁴⁵ Kurzschreibweise: 2^{4-1}

⁴⁶ Langsame Formierung: 1. Zyklus C/20, 2. Zyklus C/10, 3.-8. Zyklus C/5; Schnelle Formierung: 1. Zyklus C/20

Die Ergebnisse der Vorversuche sind in Abb. 3-8 dargestellt und zeigen den Einfluss der Parametereinstellungen auf die Entladekapazität⁴⁷.

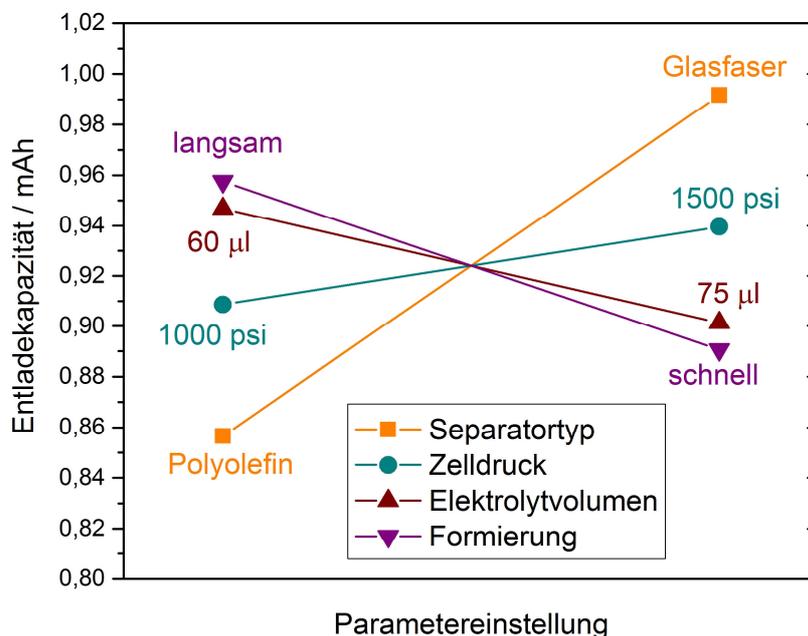


Abb. 3-8: Effekt-Diagramm⁴⁸ zum Einfluss verschiedener Parameter auf die Entladekapazität von Knopfzellen (Qualitätsmerkmal).

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass ein Glasfaserseparator, eine langsame Zyklisierung, ein geringeres Elektrolytvolumen und ein höherer Zelldruck einen positiven Effekt auf die erreichbaren Kapazitäten haben. Die Varianzanalyse der Ergebnisse zeigt jedoch, dass die statistische Signifikanz der Effekte, die in Tab. A 7-2 über den p-Wert⁴⁹ angegeben wird, sehr gering ist. Es ist also wahrscheinlich, dass es noch weitere unbekannte – bzw. hier nicht untersuchte – Effekte gibt, die Auswirkungen auf die Zellkapazität haben (beispielsweise Inhomogenität der Elektroden und deren Ausrichtung in der Zelle). Trotz der niedrigen Signifikanz der Effekte wurden die Parameter langsame Zyklisierung und geringeres Elektrolytvolumen für die Hauptversuche gewählt. Beim Zelldruck wurde ein mittlerer Wert von 1250 psi gewählt, da sich zeigte, dass höhere Drücke häufiger zu einem Blockieren der Presse führten. Als Separatoren wurden

⁴⁷ Die hier abgebildete Kapazität bezieht sich auf den ersten Zyklus mit einer C/10 Rate nach der Formierung und 100 Zyklen der C-Rate 1.

⁴⁸ Effekt im Sinne der statistischen Versuchsplanung: Differenz der Mittelwerte des Qualitätsmerkmals aus beiden Parametereinstellungen.

⁴⁹ Der p-Wert beschreibt das Risiko, bei einer Ablehnung der Nullhypothese (Annahme eines signifikanten Effekts) falsch zu liegen [116].

für die elektrochemischen Hauptversuche – sofern nicht anders vermerkt – Polyolefinseparatoren von Celgard verwendet, da weitere eigene Vorversuche und die Ergebnisse von Wiemers-Meyer *et al.* [87] zeigten, dass Glasfaserseparatoren sehr empfindlich auf Wasserverunreinigungen reagieren.

3.3.2 Zellzyklisierung

Die Zellzyklisierung dient der Untersuchung des Lade- und Entladevorgangs der getesteten Zellen sowie der Bestimmung von irreversibler Kapazität und Zyklenstabilität. Dazu wurden der Multikanalpotentiostat/galvanostat VMP3 des Herstellers Bio-Logic Science Instruments und das CTS Zelltestsystem des Herstellers BaSyTec verwendet. Nach dem Zusammenbau wurden die Zellen für mindestens 12 Stunden ohne Strombeaufschlagung bei Raumtemperatur gelagert, um eine vollständige Elektrolytbenetzung des porösen Elektrodenmaterials und Separators zu erreichen. Die Zellen wurden in dem für die C/LiFePO₄-Elektrodenkombination üblichen Spannungsbereich zwischen 2,5 und 3,65 V zyklisiert [117]. Die ersten Zyklen dienten der Formierung, insbesondere der homogenen Ausbildung der SEI [7]. Diese Zyklen wurden bei folgenden geringen C-Raten durchgeführt: 1ter Zyklus: 1/20 C, 2ter Zyklus: 1/10 C, 3ter-8ter Zyklus: 1/5 C. Die nachfolgenden Zyklen wurden mit einer C-Rate von 1 C durchgeführt. Der Ladehalbzyklus wurde dabei mit einem konstanten Strom (*constant current*, CC), der sich aus der C-Rate ergibt, begonnen. Bei Erreichen der Ladeschlussspannung (engl: *cut-off voltage*, U_{c-o}) wurde diese Spannung (*constant voltage*, CV) gehalten, bis der Strom unter einen gewissen Grenzwert (hier $I_{c-o} = C/50$) abfiel.

Dieses Ladeverfahren mit konstantem Strom und anschließend konstanter Spannung, wird gemeinhin durch das Akronym CCCV abgekürzt (Abb. 3-9). Das Kapazitätsverhältnis von Anode zu Kathode wurde zu 1,3 gewählt, um über ein zusätzliches Interkalationsreservoir im geladenen Zellzustand zu verfügen und damit ein mögliches Dendritenwachstum zu unterbinden [3]. Der Gesundheitszustand einer Zelle (engl. *state of health*, SOH) lässt

sich als Quotient der aktuellen Entladekapazität zu der Nenn- oder Initialkapazität der Zelle berechnen. Üblicherweise gibt die Zyklenlebensdauer (engl. *cycle life*) die Anzahl an Vollzyklen an, bei der ein Gesundheitszustand von 80% erstmals unterschritten wird [13].

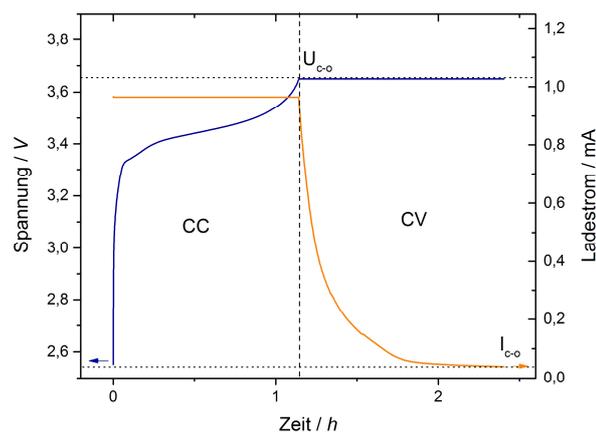


Abb. 3-9: Skizze des CCCV-Ladeverfahrens.

3.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) dient der Untersuchung des frequenzabhängigen Wechselstromwiderstandes (Impedanz) in elektrochemischen Systemen. Man verwendet dabei sinusförmige Wechselspannungen, die das elektrochemische System anregen und deren Amplituden klein genug sind, um näherungsweise ein lineares Strom-Spannungs-Verhalten des Systems annehmen zu können [118]. Man misst den frequenzabhängigen Real- und Imaginärteil der Impedanz. Die erhaltenen Daten werden dann ausgewertet, indem man ein Ersatzschaltbild auf Grundlage der erwarteten elektrischen und elektrochemischen Vorgänge erstellt. Dies kann sowohl klassische Impedanzelemente aus der Elektrik (Ohm'scher Widerstand, Kondensator usw.) aber auch der Elektrochemie angepasste Impedanzelemente (Warburg Impedanz, Konstantphasenelement usw.) umfassen [118,119]. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde ebenfalls an Knopfzellen mit dem Multikanalpotentiostaten/galvanostaten VMP3 des Herstellers Bio-Logic durchgeführt. Die verwendeten Knopfzellen wurden in der Zwei-Elektroden-Konfiguration ohne Referenzelektrode analysiert. Dadurch ist es nicht ohne Weiteres möglich, Impedanzveränderungen der Anode oder Kathode zuzuweisen. Erst durch die Herstellung

von symmetrischen Zellen, die zwei identische Elektroden im selben Ladezustand enthalten, sind Aussagen über die Impedanz jener Elektroden in Zwei-Elektroden-Zellen möglich [120]. Dabei wird in symmetrischen Zellen häufig ein blockierender Aufbau (engl. *blocking conditions*) realisiert, der einen Ladungstransfer über die Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit unterdrückt, um dadurch eine ideal polarisierbare Oberfläche zu erlangen. Dieser Aufbau ist praktisch umsetzbar, indem im Elektrolyten ein Salz verwendet wird, das bei der angelegten Wechselspannung nicht mit den Elektroden reagiert, oder durch die Verwendung von Elektroden im vollständig beladenen bzw. vollständig entladenen Zustand (DOD: 0 oder 100 %) [107,121,122]. Letztere Methode zur Realisierung eines blockierenden Aufbaus wurde in den nachfolgenden Versuchen angewandt. Um Messartefakte zu minimieren, ist auch bei der EIS darauf zu achten, dass die Elektroden in den Knopfzellen einen möglichst geringen Versatz zueinander aufweisen [123].

Um den Einfluss der Wasserverunreinigungen auf die Impedanz der Batteriezellen zu untersuchen, wurden wasserkontaminierte Zellen sowie Zellen ohne hinzugefügtes Wasser nach der Zyklisierung über 100 Zyklen mittels EIS untersucht. All diese Zellen wurden im vollentladenen Zustand (DOD: 100 %) bei 2,5 V analysiert.

Die Impedanzspektroskopie wurde zur Abschätzung der relativen Oberflächen der analysierten Kathodenmaterialien über deren Doppelschichtkapazität verwendet. Dazu wurden symmetrische Knopfzellen hergestellt, die zwei identische Elektroden im vollentladenen Zustand (DOD: 100 %) verwenden. Auch hier wurde als Elektrolyt 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1:1, v/v) verwendet.

Bei allen Zellen wurde der Frequenzbereich von 1 MHz bis 20 mHz bei einer angelegten Spannungsamplitude von 10 mV untersucht. Es wurden sechs Messwerte pro Frequenzdekade bei logarithmischem Messpunktabstand aufgenommen. Die aufgezeichneten Messwerte sind dabei Durchschnittswerte von zwei Messungen je Frequenz. Die Softwareanwendung EC-Lab wurde verwendet, um die Regressionsanalysen an den erhaltenen Nyquist-Darstellungen auszuführen. Die dazu verwendeten Ersatzschaltbilder sind im Kapitel 4.1.3 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Quellen von Wasserverunreinigungen in Lithium-Ionen-Batterien

4.1.1 Extrapolation von Trocknungsraten

Ein Beispiel für die zeitabhängige kumulierte Wasserdetektion und die Wasserdetektionsraten bei der Trocknung einer LiFePO_4 Kathode ist in Abb. 4-1 dargestellt. Neben dem Heizprofil der Verdampferinheit des cKFT, das am oberen Abbildungsrand dargestellt ist, zeigt diese Abbildung, wie die Blind- und Driftwerte zum gemessenen Gesamtsignal an Wasser beitragen. Während die Driftrate als konstant angenommen werden kann, zeigt sich, dass der Blindwert vor allem in der ersten Minute die Wasserdetektion dominiert. Dies liegt daran, dass insbesondere das ungebundene Wasser in der Gasphase des Probengefäßes sowie das physisorbierte Wasser an den Glaswänden schnell in das Trägergas in den cKFT überführt werden können. Das am Glas chemisorbierte Wasser wird bei diesen Temperaturen nicht desorbiert [124]. Um aus dem gesamten detektierten Wasser auf die Wasserfreisetzung der Probe zu schließen, müssen die zeitabhängigen Blind- und Driftwerte von detektierten Wert abgezogen werden. Die Gesamtdetektionsrate an Wasser (Abb. 4-1 b) ist während der ersten Sekunden sehr hoch (bis zu $500 \mu\text{g min}^{-1}$) und nimmt dann ab. Neben dem Beitrag des Blindwertes wird hier das schwach gebundene Wasser der Probe detektiert. Während des Aufheizvorgangs zwischen 3 und 6 min wird dann stärker gebundenes Wasser der Probe in die Dampfphase überführt und detektiert. Ab 6 min Messzeit liegt eine konstante Zieltemperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ im Probengefäß vor (Kap. 3.1.1) und es kommt zu einem exponentiellen Abfall der Wasserdetektionsrate. Die Gesamtmesszeit von 15 min stellt einen guten Kompromiss aus einem vertretbaren experimentellen Zeitaufwand und einer ausreichenden Genauigkeit der Wasserbestimmung dar. Bei einer längeren Messdauer würde die ursprünglich getroffene Annahme eines zeitlich konstanten Driftwertes zunehmend fehlerbehaftet werden. Um die Genauigkeit der Wasserbestimmung noch zu erhöhen, ist es jedoch möglich, die Kurve der Wasserfreisetzungsrates zu extrapolieren und somit die Menge an Wasser zu bestimmen, die bei einer längeren Messzeit bei gleicher Temperatur noch freigesetzt/detektiert werden würde.

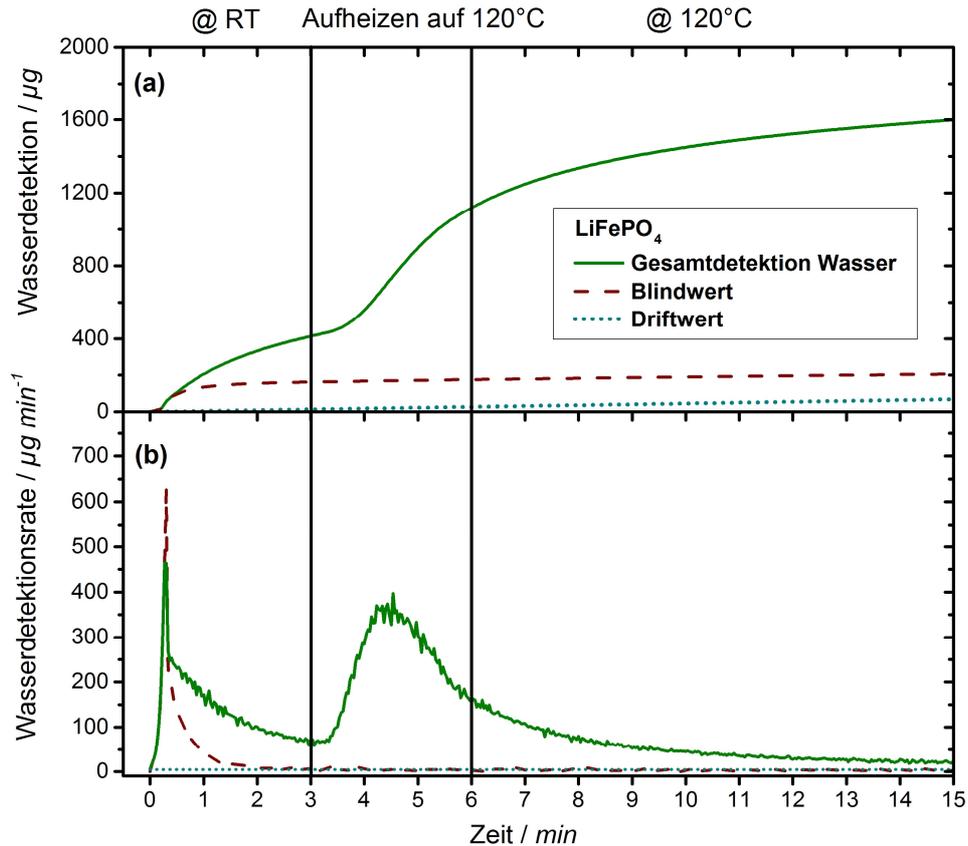


Abb. 4-1: Zeitabhängige (a) Wasserdetektion und (b) Wasserdetektionsraten, detektiert durch cKFT, beispielhaft dargestellt für eine LiFePO_4 -Kathode. Die zeitabhängigen Blind- und Driftwerte überlagern die Wasserfreisetzung aus der Probe und tragen zum gemessenen Gesamtgehalt an Wasser bei.

Mittels Kurvenanpassung kann dabei in einem ersten Schritt eine Funktion für die Wasserdetektionsrate ermittelt werden. Dabei wird nur das Zeitintervall von 6 bis 15 min betrachtet, da eine konstante Temperatur als eine Voraussetzung für die Beschreibung der Wasserdetektionsrate durch eine einfache exponentielle Funktion angesehen wird. In der Literatur wird die theoretische Betrachtung und Modellierung solcher Trockenversuche seit langem angewandt und ist hauptsächlich im Bereich der Nahrungsmittelindustrie relevant [125–127]. Die Dünnschicht-trocknungsmodelle, die dabei verwendet werden, um die Wasserdetektionsrate in verschiedenen Lebensmitteln zu beschreiben, sind vielfältig und beruhen auf verschiedenen Modifikationen eines exponentiellen Abfalls über die fortschreitende Trockenzeit. Die am häufigsten angewandten Modelle sind in Tabelle 4-1 dargestellt. Durch Ausgleichsrechnung zeigt sich, dass das Zwei-Term-Modell die experimentellen Befunde für alle in dieser Arbeit betrachteten Proben am besten abbildet.

Tabelle 4-1: Auswahl semi-theoretischer und empirischer Dünnschichttrocknungsmodelle, mit: WR = Wasserdetektionsrate; k, k₁, k₂, a, b, n = Ausgleichsparameter; t = Trockendauer [127],

Modellname	Modellfunktion
Lewis Modell	$WR = e^{-kt}$
Page Modell	$WR = e^{-kt^n}$
Henderson und Pabis Modell	$WR = a e^{-kt}$
Zwei-Term-Modell	$WR = a e^{-k_1 t} + b e^{-k_2 t}$

In Abb. 4-2 sind die Ergebnisse der Kurvenanpassung mit dem Zwei-Term-Modell beispielhaft für eine LiFePO₄-Kathode dargestellt. Es zeigt sich, dass die Ausgleichsfunktion die experimentell ermittelten Wasserdetektionsraten sehr gut abbildet. Auch alle anderen Proben wiesen eine hohe Anpassungsgüte auf. Das angepasste Bestimmtheitsmaß \bar{R}^2 war stets höher als 0,9 und lag bei zwei Dritteln der Kurvenanpassungen oberhalb von 0,99. Durch Kenntnis der Ausgleichsfunktion mitsamt der spezifischen Ausgleichsparameter ist es möglich, die Kurve der Wasserdetektionsrate zu extrapolieren. Aus der Integration der extrapolierten Wasserdetektionsrate ab Ende der Messzeit von 15 min ergibt sich somit das noch in der Probe enthaltene Wasser⁵⁰.

⁵⁰ Genauer: Das Wasser in der Probe, welches bei dieser Temperatur noch nicht desorbiert wurde.

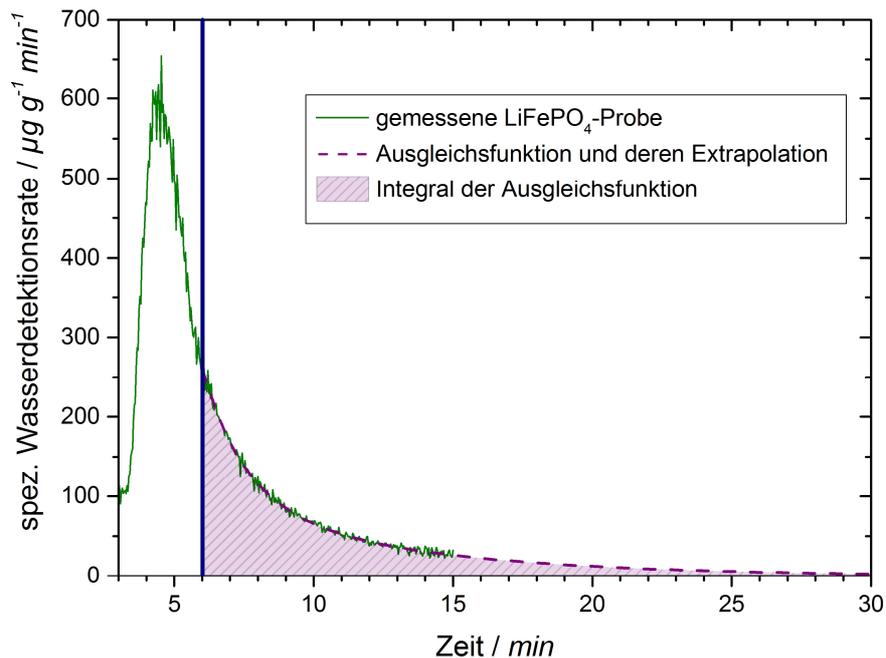


Abb. 4-2: Ausgleichsfunktion basierend auf dem Zwei-Term-Modell (s. Tabelle 4-1) sowie deren Extrapolation und Integration. Zugrunde liegen die Messwerte der Wasserdetektionsrate einer LiFePO_4 -Probe im stabilen Temperaturbereich ab 6 min.

4.1.2 Trocknungsverhalten verschiedener Elektroden und Separatoren

Die Wasserdetektion in den Proben kann damit in drei verschiedene Segmente unterteilt werden.

- Mittels cKFT detektiertes Wasser während der ersten drei Minuten bei reinem Spülen mit trockenem Argongas bei Raumtemperatur.
- Mittels cKFT detektiertes Wasser während der anschließenden 12-minütigen Heizperiode (Während des Aufheizintervalls und bei 120 °C).
- Nach dem Trockenversuch in der Probe verbleibendes Wasser; ermittelt über Extrapolation und Integration der spez. Wasserdetektionsrate.

Die Unterteilung der Wasserdetektion in diese drei Segmente lässt Schlüsse auf die Bindungsstärke des Wassers zu. Während in dem ersten Segment hauptsächlich das schwach gebundene

Wasser detektiert wird (wie bereits an den leeren Probenbehältern gesehen), geht das stärker gebundene Wasser erst im zweiten Segment in die Dampfphase über oder wird über die gesamte Messdauer nicht verdampft (Segment 3). Die Masse des vom cKFT detektierten Wassers wurde für alle Elektroden und Separatoren auf deren Probenmasse bezogen, um vergleichbare massenspezifische Werte zu erhalten. Abb. 4-3 zeigt die spezifische Wasserdetektion während dieser drei Segmente für verschiedene typische Anoden, Kathoden und Separatoren für LIB.

Das am häufigsten in kommerziellen LIB eingesetzte **Anodenmaterial** – Graphit – zeigt eine sehr hohe Wasserfreisetzung während des Trocknens bei Raumtemperatur (ca. $1000 \mu\text{g g}^{-1}$), was auf einen hohen Gehalt an schwach gebundenem Wasser schließen lässt. Auch die Wasserfreisetzung bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ist hoch (ca. $2270 \mu\text{g g}^{-1}$), wohingegen das im Graphit verbliebene Wasser nach dem Trockenexperiment nur moderat ist (ca. $180 \mu\text{g g}^{-1}$). Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Herstellung der Graphitanode eine wasserbasierte *slurry* eingesetzt wird, die bei nicht vollständiger Trocknung zu einem hohen Wassergehalt der Elektrode beitragen kann. Die nötigen industriellen Trocknungsprozesse tragen bei der LIB-Produktion zu einer signifikanten Kostensteigerung bei (Kap. 0). Die Trocknungskosten für wasserbasierte *slurries* sind dennoch deutlich niedriger als für NMP-basierte *slurries*, da einerseits für die Verdampfung von NMP⁵¹ deutlich mehr Energie aufgewandt (ca. 25,7 %) und andererseits NMP durch einen aufwändigen Prozess zurückgewonnen werden muss [128].

Die **Kathodenmaterialien** zeigen sehr unterschiedliche Trocknungsverhalten. **LiCoO₂** weist einen niedrigen Wassergehalt von ca. $370 \mu\text{g g}^{-1}$ auf, der während des Heizsegmentes weitestgehend in die Gasphase übergeht. Dem gegenüber steht **LiFePO₄**, das bereits während des Trockenvorgangs bei RT mehr Wasser freisetzt (ca. $430 \mu\text{g g}^{-1}$) als LiCoO₂ während der gesamten Trocknung inklusive Extrapolation. Das meiste Wasser wird jedoch während des Trockensegments bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ freigesetzt (ca. $1820 \mu\text{g g}^{-1}$), und ein moderater Wassergehalt von ca. $160 \mu\text{g g}^{-1}$ verbleibt nach dem Trockenexperiment noch in der Probe. Der hohe Wassergehalt von LiFePO₄ kann teilweise auf die große spezifische Oberfläche des nanoskaligen Aktivmaterials zurückgeführt werden, die nötig ist, um einen Einsatz in LIB trotz dessen niedriger Leitfä-

⁵¹ Siedepunkt NMP: $204 \text{ }^\circ\text{C}$.

higkeit zu ermöglichen [13]. Die Abschätzung der spezifischen Oberflächen der getesteten Kathodenmaterialien ist im nachfolgenden Kapitel 4.1.3 dargestellt. **LiMn₂O₄** zeigt eine niedrige spezifische Wasserfreisetzung während der Trocknung bei RT (ca. 70 $\mu\text{g g}^{-1}$) und eine moderate spezifische Wasserfreisetzung bei 120 °C (ca. 1120 $\mu\text{g g}^{-1}$). Die Extrapolation und Integration der Messkurve zeigt jedoch, dass noch viel Wasser im Kathodenmaterial verbleibt, welches während des Trockenexperimentes nicht verdampft werden konnte (ca. 380 $\mu\text{g g}^{-1}$). Dies lässt darauf schließen, dass ein Teil des Wassers in der LiMn₂O₄-Kathode stärker gebunden ist und bei dieser Temperatur nur langsam freigesetzt werden kann. Das Kathodenmaterial **Li(NiCoMn)O₂** setzt sowohl bei RT wie auch bei 120 °C eine moderate Wassermenge frei (ca. 220 bzw. 820 $\mu\text{g g}^{-1}$), während das im Kathodenmaterial verbleibende Wasser gering ist (ca. 90 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Der **Polyolefinseparator** enthält aufgrund der hydrophoben Natur seiner Oberfläche nur einen sehr geringen Anteil an Wasser (<100 $\mu\text{g g}^{-1}$) [129]. Der poröse **Glasfaserseparator** enthält einen sehr hohen Gehalt an Wasser (ca. 3500 $\mu\text{g g}^{-1}$), das bei 120 °C nur teilweise in die Gasphase überführt werden kann. Die starke Adsorption von Wasser an Glasoberflächen ist hinlänglich bekannt und erklärt den hohen Wassergehalt des Glasfaserseparators [130,131].

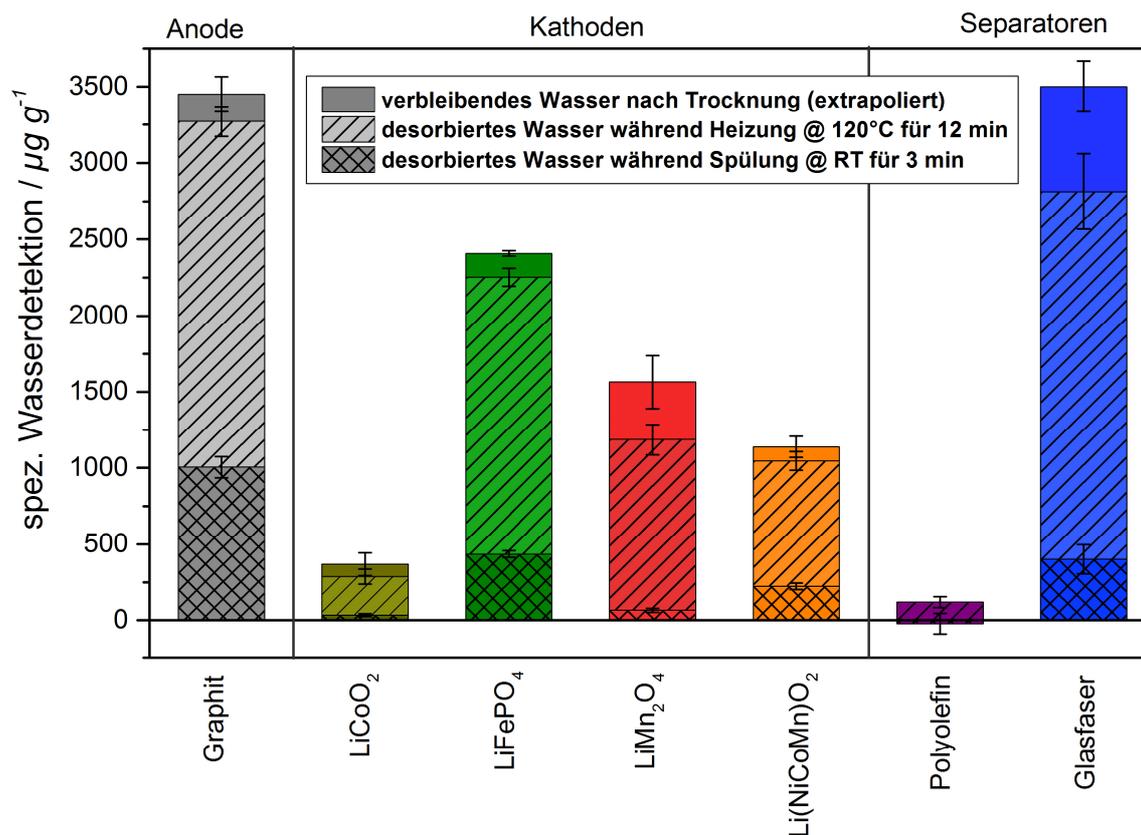


Abb. 4-3: Vergleich der spezifischen Wassergehalte von verschiedenen Anoden- und Kathodenmaterialien sowie Separatoren. Wasserdetektion bei Raumtemperatur (kreuzschraffiert), während der Heizperiode (schraffiert) und nach der 15-minütigen Trocknung in der Probe verbleibendes Wasser (ohne Schraffur).

Voruntersuchungen zeigen zudem, dass der Beitrag der Stromableiter von Anoden und Kathoden zum Wassergehalt mit $< 20 \mu\text{g g}^{-1}$ sehr gering ist. Die Wasserfreisetzung aus den Elektrodenmaterialien stammt somit weitestgehend aus deren Aktivmaterial, Binder und Additiven.

4.1.3 Qualitativer Vergleich der spezifischen Oberflächen

Ein Hauptfaktor, der den Wassergehalt der Elektrodenmaterialien beeinflusst, ist deren spezifische Oberfläche. Um einen qualitativen Vergleich der spezifischen Oberflächen der Kathodenmaterialien vorzunehmen, wurde ein elektrochemischer Ansatz gewählt, bei dem die Doppelschichtkapazitäten (C_{dl} , von engl. *double layer capacity*) der Proben im Elektrolyten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) gemessen wurden. Dabei sind die wesentlichen Annahmen, dass die Doppelschichtkapazität hauptsächlich von den Eigenschaften des Elektrolyten (Dielektrizitätskonstante, Ionengröße) und der Größe der Oberfläche abhängt. Unter Beibehaltung desselben Elektrolyten (1 M LiPF_6 in EC/DEC) für alle EIS-Messungen kann eine Korrelation zwischen Doppelschichtkapazität und der spezifischen Probenoberfläche hergestellt werden. Derartige Ansätze, um Daten wie die Doppelschichtkapazität aus EIS-Messungen mit der Oberfläche von Elektroden zu korrelieren, wurden bereits erfolgreich in der Literatur demonstriert [29,107,132]. Die Doppelschichtkapazitäten der untersuchten Materialien können experimentell an symmetrischen Zellen erlangt werden, die ein und dasselbe Material für beide Elektroden verwenden. Die aus den EIS-Messungen erlangten Nyquist-Darstellungen zeigen im Bereich hoher bis mittlerer Frequenzen einen gestauchten Halbkreis, der durch ein Konstantphasenelement repräsentiert werden kann (Abb. 4-5 a). Dieser Anteil wurde über ein Ersatzschaltbild, bestehend aus einem ohmschen Widerstand (R_Ω) in Serie mit einer Parallelschaltung aus einem Ladungsübergangswiderstand (R_{ct}) und einem Konstantphasenelement (CPE_{dl}), das die Doppelschicht repräsentiert (s. Abb. 4-4). Die Impedanz eines Konstantphasenelementes ist in Gl. (21) dargestellt und kann nach Hsu *et al.* [133] mittels Gl. (22) in eine Kapazität umgerechnet werden.

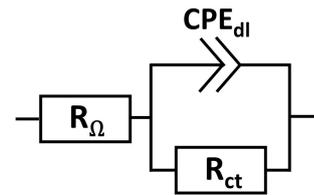


Abb. 4-4: Verwendetes Ersatzschaltbild zur Oberflächenabschätzung.

$$Z(CPE) = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (21)$$

$$C = Y_0(\omega'_m)^{n-1} \quad (22)$$

Dabei ist in Gl. (21) $Z(CPE)$ die Impedanzfunktion des Konstantphasenelementes, Y_0 und n sind die Modellparameter, die durch die Ausgleichsrechnung ermittelt werden, und ω ist die

Kreisfrequenz. In Gl. (22) ist ω''_m jene Kreisfrequenz, bei welcher der negative Imaginärteil der Impedanz ein Maximum aufweist (Abb. 4-5 b).

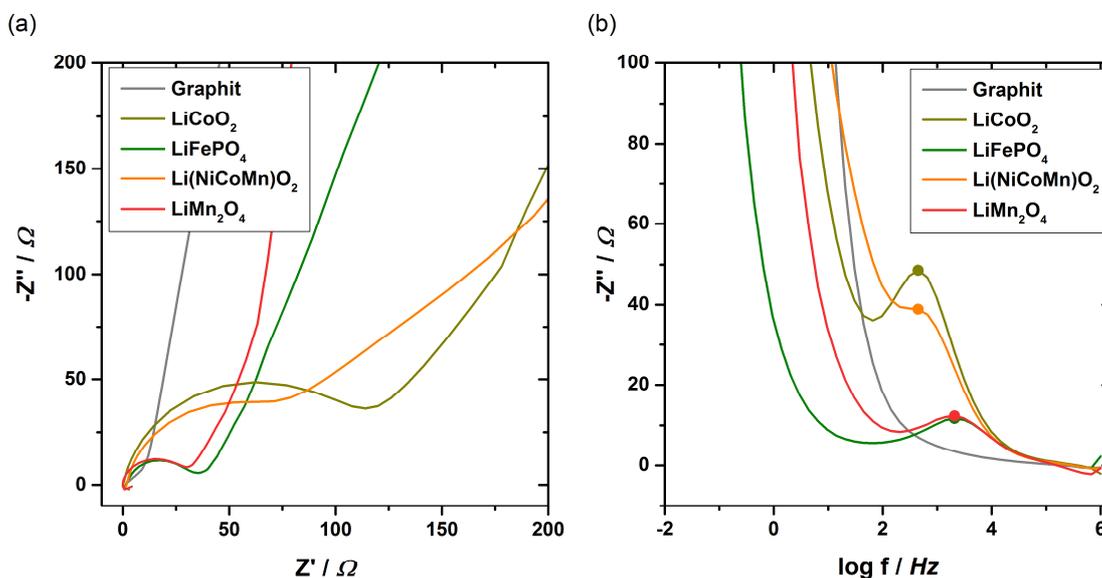


Abb. 4-5: (a) Nyquist-Darstellung der Impedanz der verschiedenen mittels EIS gemessenen Elektroden, (b) Frequenzabhängigkeit des negativen Imaginärteils der Impedanz mit hervorgehobenen Maxima bei Frequenz f''_m .

Die Werte für die massenspezifische Doppelschichtkapazitäten in Abb. 4-6 wurden erlangt, indem die Parameter von CPE_{dl} über Ausgleichsrechnung ermittelt, in C_{dl} überführt und auf die jeweilige Masse bezogen wurden. Unter der plausiblen Annahme, dass die spezifische Doppelschichtkapazität die spezifische Oberfläche der untersuchten Elektroden repräsentiert, wird offensichtlich, dass der Feuchtegehalt einem ähnlichen Trend wie die spezifische Oberfläche dieser Materialien folgt. So wurde zum Beispiel in Abb. 4-3 gezeigt, dass die LiFePO₄-Elektrode einen hohen spezifischen Wassergehalt aufweist. Diese Elektrode zeigt aufgrund ihres nanoskaligen Aktivmaterials ebenso eine hohe spezifische Oberfläche. Andererseits wird bei einem detaillierteren Vergleich zwischen Abb. 4-3 und Abb. 4-6 ersichtlich, dass beim Wassergehalt weitere Faktoren eine Rolle spielen. Auch Materialeigenschaften wie Hydrophilizität und Bindungsstärke müssen für die Interpretation des Trocknungsverhalten und der Wasserwiederaufnahme berücksichtigt werden.

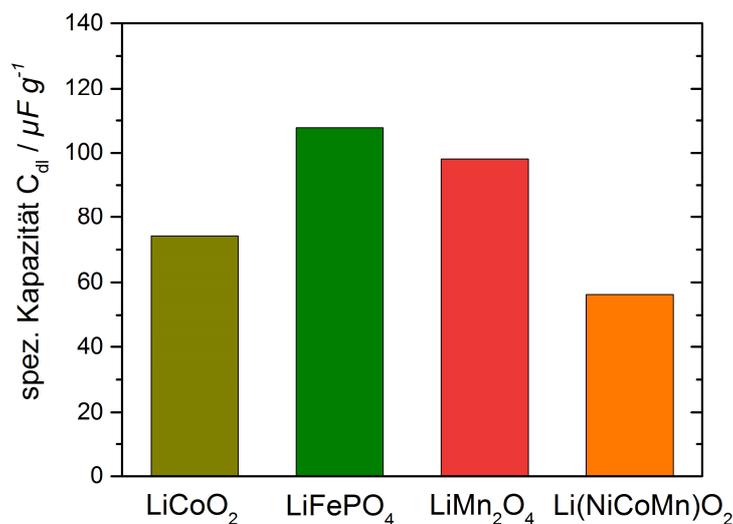


Abb. 4-6: Massenspezifische Doppelschichtkapazitäten der untersuchten Kathodenmaterialien. Diese korrelieren meist mit dem H₂O-Gehalt (Abb. 4-3).

4.1.4 Wasserresorption in konditionierter Umgebungsluft

Selbst bei einer ausreichenden Trocknung der Zellkomponenten von LIB ist es möglich, dass durch Lagerung oder Transportvorgänge in feuchter Luft erneut Wasser von den Zellkomponenten aufgenommen wird. Deshalb wurde untersucht, wie sich eine feuchte Atmosphäre auf die Wiederaufnahme von Wasser der zuvor getrockneten Proben auswirkt. Die Wasserresorptionsuntersuchungen in Abb. 4-7 zeigen, dass die vorangegangene Trocknung der Proben bei 80 °C für mindestens 12 h nicht alles Wasser aus den Materialien entfernen konnte und geringe Restmengen an Wasser während der cKF-Titration bei 120 °C detektiert werden können. Der spezifische Wassergehalt liegt jedoch direkt nach der Trocknung bei 80 °C bei allen Materialien außer dem Glasfaserseparator unterhalb von 700 $\mu g g^{-1}$. Ein Großteil der Wasserwiederaufnahme erfolgt bei den getesteten Probenmaterialien bereits in der ersten Stunde der Lagerung in der konditionierten Umgebungsluft. So nimmt beispielsweise Graphit während der ersten Stunde der Auslagerung bereits 80 % seiner ursprünglichen Feuchte⁵² wieder auf. Noch höhere Wasserresorptionsgrade nach einer Stunde werden für den Glasfaserseparator und die LiFePO₄-

⁵² Spezifischer Wassergehalt nach 24 h Auslagerung in konditionierter Atmosphäre (25 °C, 40 % rel. Luftfeuchte).

Kathode ermittelt. Die Kathodenmaterialien LiMn_2O_4 und $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ zeigen trotz ihrer relativ geringen Schichtdicken eine langsamere Wasserresorption. Für die Proben der LiCoO_2 -Kathode und dem Polyolefinseparator konnten auf Grund derer generell sehr geringen Wassergehalte keine zuverlässigen Resorptionsraten ermittelt werden.

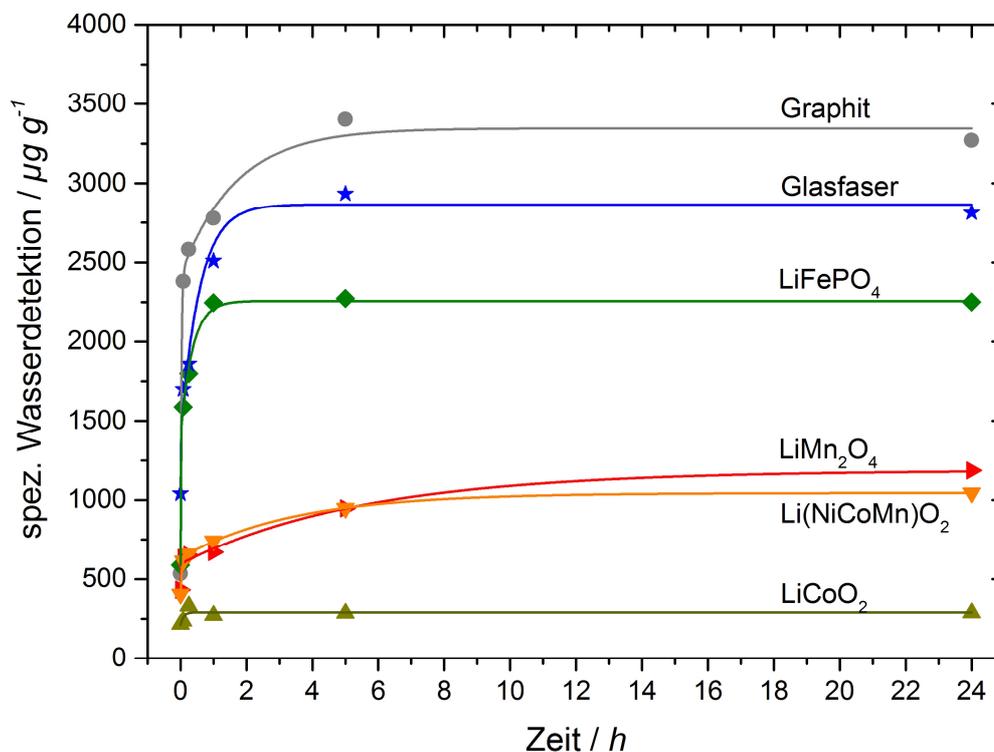


Abb. 4-7: Wasserresorption in konditionierter Luft (25 °C und 40 % rel. Luftfeuchte) von zuvor getrockneten Proben. Eingezeichnete Kurven zwischen den Messpunkten dienen allein der Anschaulichkeit.

4.2 Reaktionen von Wasserverunreinigungen im LIB-Elektrolyten

4.2.1 Anionenquantifizierung und LiPF_6 -Hydrolyse im wässrigen Medium

Die in der Literatur bereits publizierten und in Kapitel 2.2.2 dargestellten Reaktionsgleichungen zur Hydrolyse von LiPF_6 im wässrigen Medium zeigen eine Vielzahl an (Zwischen-)Produkten, die mittels IC detektierbar sind (PF_6^- , F^- , PO_2F_2^- , PO_3F^{2-} , PO_4^{3-}) und zwei Intermediate, die nicht mittels IC detektierbar sind (PF_5 , POF_3). Für die detektierbaren Spezies werden die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen externen Standards zur Bestimmung der Retentionszeit und zur

Quantifizierung der Ionenkonzentration verwendet. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abb. 4-8 a-e dargestellt. Es zeigt sich, dass alle relevanten Anionen während der Messzeit aufgetrennt und anhand ihrer Retentionszeit eindeutig identifiziert werden können. Bei der Analyse von $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ und LiPF_6 (Abb. 4-8 c und e) wurden neben PO_3F^{2-} auch geringe Konzentrationen an F^- detektiert. Dies kann einerseits auf eine Probenverunreinigung im Herstellungsprozess oder andererseits auf die Hydrolyse der jeweiligen Spezies im wässrigen Medium zurückzuführen sein. Auch bei der Analyse des HPO_2F_2 -Standards, dargestellt in Abb. 4-8 d, werden weitere Peaks ersichtlich. Es handelt sich dabei um die Hydrolyseprodukte PO_3F^{2-} und F^- . Die zusätzlichen Peaks, insbesondere jene im Chromatogramm von HPO_2F_2 , verkomplizieren die Auswertung, da sie bestätigen, dass die Hydrolyseprodukte von LiPF_6 in Wasser nicht langzeitstabil sind und weiter hydrolysieren (s. Abb. 2-8). Eine Quantifizierung der detektierten Ionen ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn diese während der 30-minütigen IC-Messung, die ja ebenfalls im wässrigen Eluenten stattfindet, stabil sind. Somit müssen zeitabhängige Messungen von LiPF_6 und dessen Hydrolyseprodukten durchgeführt werden, um die Quantifizierung zu verifizieren. Weitere in Abb. 4-8 sichtbare, nicht identifizierte Peaks sind so klein, dass sie für die nachfolgende Analyse vernachlässigt werden können. Sie stammen wahrscheinlich aus geringfügigen Verunreinigungen der Probe. Bei dem negativen Peak nach ca. 3 min handelt es sich beispielsweise um einen Systempeak.

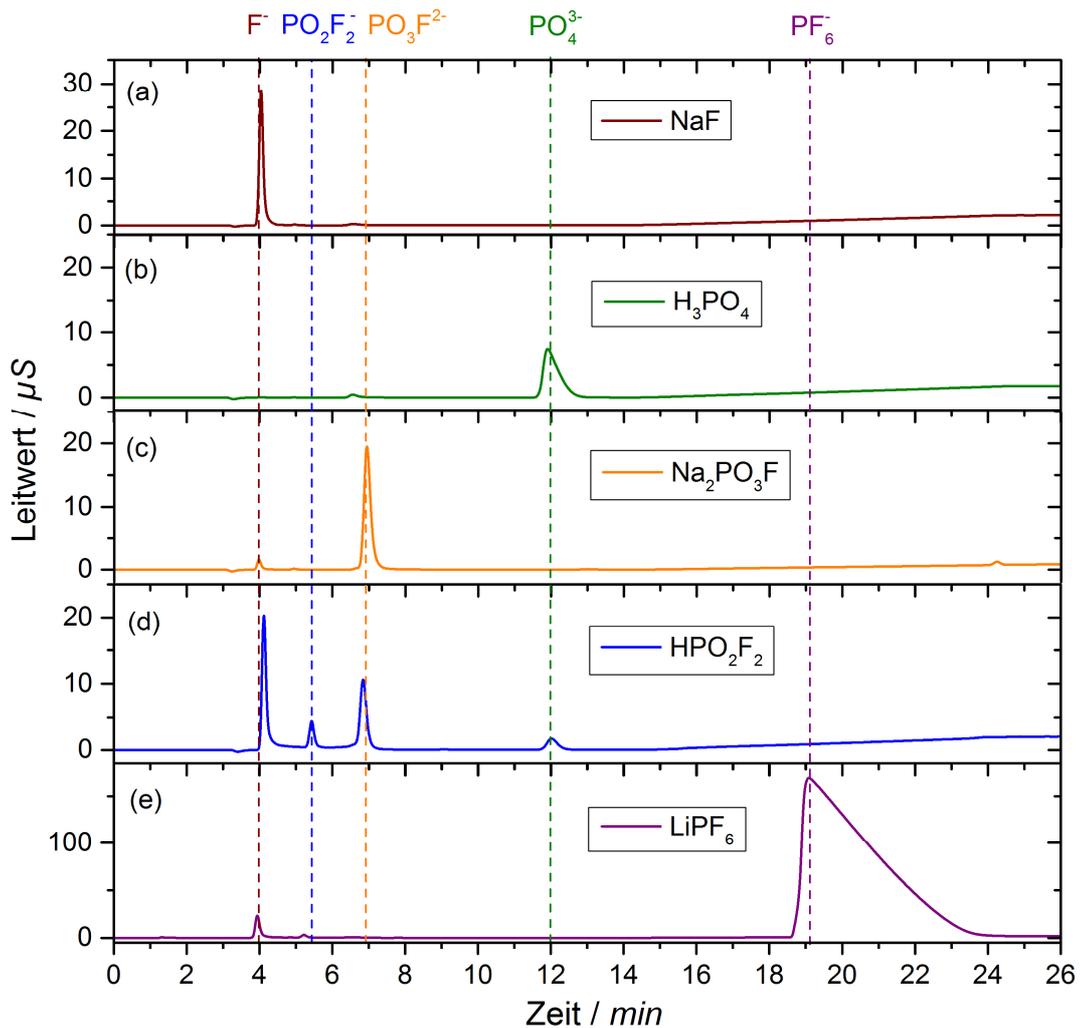


Abb. 4-8: Chromatogramme der zur Normierung dienenden wässrigen Lösungen mit markierten Retentionszeiten der detektierten Anionen. Standard aus (a) F^- , Konzentration $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, (b) PO_4^{3-} , Konzentration $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. (c) PO_3F_2^- in eingewogener Konzentration $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ und Zersetzungsprodukte. (d) PO_2F_2^- in eingewogener Konzentration $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ und Zersetzungsprodukte. (e) PF_6^- in eingewogener Konzentration $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ und Zersetzungsprodukte.

Zur Quantifizierung der untersuchten Spezies macht man sich die in einem weiten Konzentrationsbereich vorliegende direkte Proportionalität zwischen detektierter Peakfläche F_p und Ionenkonzentration c_i zunutze. Um die Proportionalitätskonstante k_p (engl. *response factor* [114]) zwischen beiden Größen für die zu bestimmende Anionenart A zu ermitteln, werden die Ionenkonzentrationen der externen Standardlösungen mit den korrelierenden Peakflächen nach Gl. (23) ins Verhältnis gesetzt. Die Kalibrierung mittels externem Standard ist die in der Ionenchromatographie am häufigsten angewendete Kalibrierungsmethode [111].

$$k_{P,A} = \frac{F_{P,A}}{c_{I,A}} \quad (23)$$

Mit: $k_{P,A}$ = Proportionalitätskonstante des Ions A; $F_{P,A}$ = ermittelte Peakfläche des Ions A; $c_{I,A}$ = Ionenkonzentration von A

Die Bestimmung einer Proportionalitätskonstanten und die Annahme einer direkten Proportionalität zwischen F_p und c_i sind für die meisten Messungen hinsichtlich der geforderten Genauigkeit ausreichend, wenn die Ionenkonzentration der zu bestimmenden Probe in der Nähe der Konzentration des verwendeten Standards liegt. Durch verschiedene Limitierungen des Ionenchromatographen, z. B. begrenzte Linearität des Leitfähigkeitdetektors, kann es zu systematischen Messfehlern kommen, aufgrund derer eine präzisere Kalibrierfunktion ermittelt werden sollte, welche die Form einer Geradengleichung ($F_{p,A} = a_A + k_{p,A} \cdot c_{i,A}$) mit einem Achsenabschnitt $a_A \neq 0$ annimmt. Die Bestimmung dieser Geradengleichung lässt sich über die Verwendung von verschieden konzentrierten Standards im relevanten Konzentrationsbereich ermitteln. Um zu bestimmen, inwieweit die Kalibrierfunktion von der idealen direkten Proportionalität zwischen $F_{p,A}$ und $c_{i,A}$ abweicht, wurden Fluorid- und Phosphatstandards verschiedener Konzentrationen verwendet, die den Konzentrationsbereich der zu untersuchenden Proben abdecken. Alle Messpunkte in Abb. 4-9 sind Mittelwerte aus zwei Messungen, deren Ergebnisse für alle Proben sehr gut reproduzierbar waren. Die Resultate zeigen, dass es bei Fluorid in hohen Konzentrationsbereichen zu leichten Abweichungen von der direkten Proportionalität kommt. Bei Phosphat sind diese Abweichungen im gesamten (kleineren) Messbereich sehr gering. Zusammenfassend lässt sich die Vereinfachung der direkten Proportionalität als ausreichend gute Näherung bestätigen.

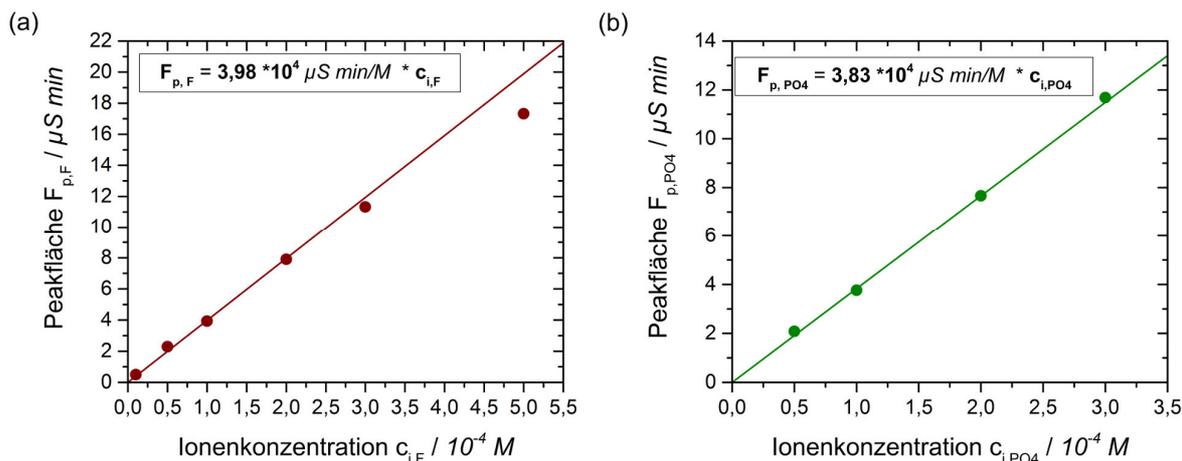


Abb. 4-9: Kalibrierfunktionen von (a) Fluorid und (b) Phosphat, ermittelt durch linearen Fit der Peakflächen F . Die Peakflächen wurden anhand von Chromatogrammen an externen Fluorid- und Phosphatstandards mit vier verschiedenen Konzentrationen bestimmt.

Da sich in diesen Vorversuchen die direkte Proportionalität in dem relevanten Konzentrationsbereich gut bestätigte und ein Achsenabschnitt a_A von nahezu Null ermittelt wurde, wurden für die Verbindungen PO_2F_2^- , PO_3F^{2-} und PF_6^- nur Proportionalitätskonstanten ermittelt (s. Tabelle 4-2). Die Bestimmung der Proportionalitätskonstanten von PO_2F_2^- und PO_3F^{2-} konnte aufgrund der Hydrolyse dieser Spezies nicht direkt aus Abb. 4-8 vorgenommen werden. Die Berechnung dieser Proportionalitätskonstanten wird anhand Abb. 4-11 und Abb. 4-12 erläutert, jedoch sind die Konstanten zur Vollständigkeit bereits in die Tabelle 4-2 mit aufgenommen.

Tabelle 4-2: Ermittelte Proportionalitätskonstanten für Hydrolyseprodukte von PF_6^- . (Zugrunde liegende Daten aus Abb. 4-8 - Abb. 4-12.)

Anion	$k_P / \mu\text{S min l mol}^{-1}$
F^-	$4,0 \cdot 10^4$
PO_4^-	$3,8 \cdot 10^4$
PO_3F^{2-}	$4,9 \cdot 10^4$
PO_2F_2^-	$2,0 \cdot 10^4$
PF_6^-	$3,9 \cdot 10^4$

Eine Quantifizierung ist nur aussagekräftig, falls die Hydrolyse der betrachteten Spezies langsam verläuft und sich deren Konzentration während der IC Analyse in dem wasserbasierten

Eluenten des IC nicht maßgeblich verändert. In einem ersten Versuch wurde die Hydrolysestabilität von LiPF_6 in reinem Wasser untersucht. Dabei zeigt sich, dass die bereits in der Literatur beschriebene Erkenntnis einer sehr langsamen Hydrolyse von LiPF_6 in reinem Wasser (s. Kap. 2.2.2) auch in diesem Experiment beobachtet wird (Abb. 4-10). Über den Verlauf von drei Wochen nimmt die Konzentration von PF_6^- nicht merklich ab, und die Konzentration des Hydrolyseprodukts F^- (von HF und ggf. LiF) nimmt nicht merklich zu. Es ist anzumerken, dass die Konzentrationsunterschiede zwischen PF_6^- und F^- sehr groß sind und nicht beide Spezies gleichzeitig mit hoher Genauigkeit bestimmbar sind. Im vorliegenden Fall zeigt sich, dass die hohe Konzentration von PF_6^- zu einem starken *Tailing* führt (vgl. dazu Abb. 4-8 e). Während ein chromatographischer Peak durch die Diffusions- und Strömungsvorgänge idealerweise die Form einer Gauß-Kurve annimmt, kommt es beim *Tailing* zur Ausbildung einer Asymmetrie in der Peakform, welche durch einen vergleichsweise schnellen Anstieg und ein langsames Abfallen der Kurve charakterisiert wird [111]. Dieses Verhalten kann auf eine überladene Trennsäule zurückzuführen sein und zu Problemen bei der automatischen, softwaregestützten Peakintegration führen. Dies äußert sich auch in größeren Unsicherheiten der berechneten Peakfläche. Die prozentuale Änderung der PF_6^- Konzentration ist deutlich geringer als der prozentuale Anstieg der Produktkonzentrationen (F^- , PO_2F_2^- , PO_3F_2^- , PO_4^{3-}) und deshalb weniger genau bestimmbar. Es bietet sich deshalb für Messungen in Wasser sowie im LIB-Elektrolyten an, die LiPF_6 -Konzentrationsabnahme über die Zunahme der Hydrolyseprodukte zu bestimmen. Als Fazit lässt sich festhalten, dass LiPF_6 in reinem Wasser hydrolysestabil genug ist und im Verlauf einer IC Messung nicht maßgeblich reagiert.

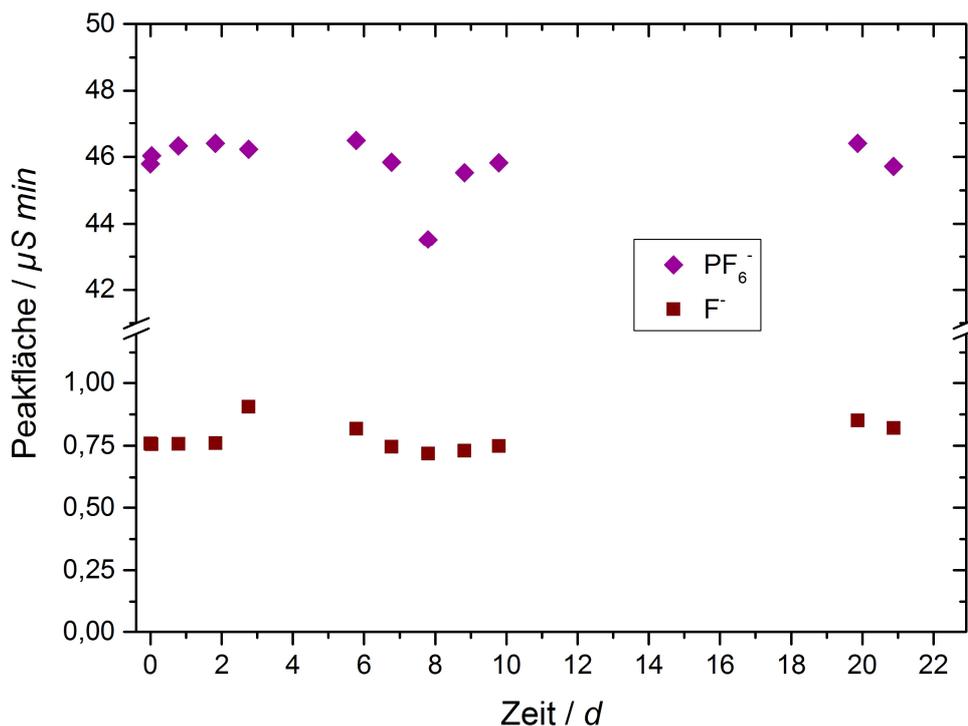


Abb. 4-10: Peakflächenveränderung von 0,1 M LiPF_6 in H_2O ; gemessen über einen Zeitraum von 3 Wochen. Verdünnung vor Messung 1:100.

Bei der ionenchromatographischen Untersuchung der Hydrolyse von Monofluorophosphaten fällt auf, dass die Konzentrationsentwicklung von $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ (Abb. 4-11) nicht so schnell verläuft wie in Abb. 4-12, in der $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ ein Zwischenprodukt darstellt. Ein Grund dafür ist die Verwendung von Na^+ als Kation und die Anwesenheit der anderen sauren Spezies in der $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}$ -Lösung, die einen katalytischen Effekt auf die Hydrolyse von $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ aufweisen [134]. Rückschlüsse auf die Hydrolysegeschwindigkeit von $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ durch diesen Versuch lassen sich also nur mit beschränkter Aussagekraft ziehen. Jedoch kann die Proportionalitätskonstante von PO_3F^{2-} aus den Ergebnissen berechnet werden. Dabei wurden auch die entstehenden Hydrolyseprodukte HF und H_3PO_4 berücksichtigt. Zum Zeitpunkt der ersten Messung ist die Peakfläche an PO_4^{3-} sehr niedrig an, wohingegen die Peakfläche an F^- bereits signifikant ist. Dies lässt auf eine Verunreinigung der $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ Probe mit F^- schließen, die für die Berechnung der Proportionalitätskonstante von $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ herausgerechnet wurde. Zur Berechnung der Proportionalitätskonstanten ist die Erkenntnis nötig, dass die Konzentration von PO_3F^{2-} im gleichen Maße abnimmt, wie die Konzentration von F^- bzw. PO_4^{3-} ansteigt und sich damit die Gesamtkonzentration der Elemente Fluor bzw. Phosphor nicht ändert. Die Gesamtkonzentration aus PO_3F^{2-}

und F^- bzw. PO_4^{3-} ergibt damit im Laufe der Versuchsdurchführung theoretisch stets die Ausgangskonzentration von PO_3F^{2-} (0,1 mM). Der Mittelwert und die Standardabweichung der Proportionalitätskonstanten k_p für PO_3F^{2-} ergeben sich aus den in Abb. 4-11 aufgeführten Einzelmessungen zu $(4,9 \pm 0,1 \cdot 10^4) \mu S \text{ min l mol}^{-1}$.

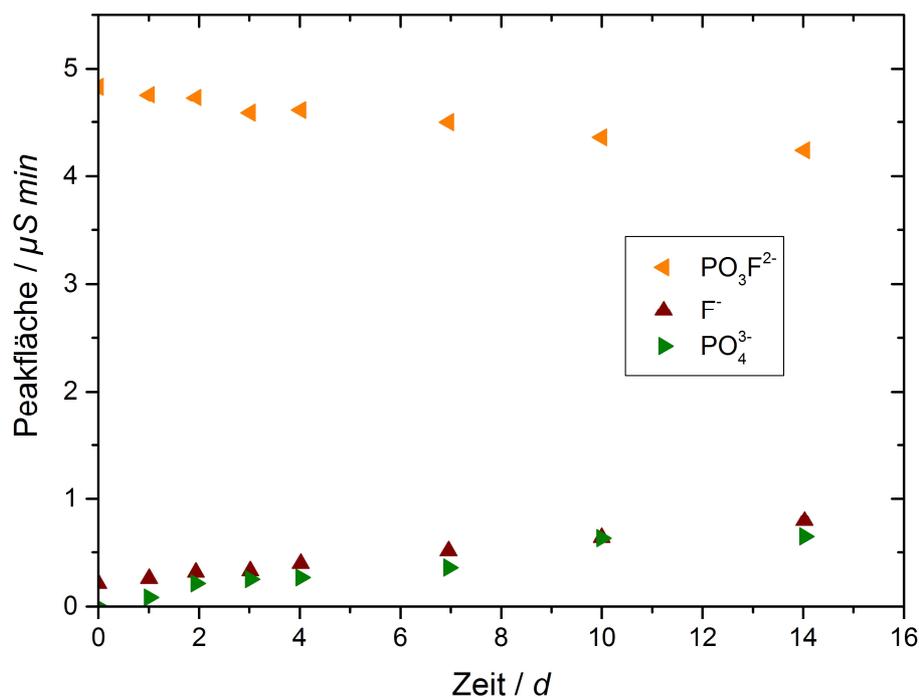


Abb. 4-11: Peakflächenveränderung von 0,1 M PO_3F^{2-} und Hydrolyseprodukten. Verdünnung vor Messung 1:1000.

Des Weiteren wurde die Hydrolysestabilität von HPO_2F_2 im wässrigen Medium untersucht. In Abb. 4-12 sind die Konzentrationsentwicklungen von HPO_2F_2 und den weiteren detektierten Spezies dargestellt. Es zeigt sich, dass die Konzentration von $PO_2F_2^-$ innerhalb weniger Tage auf null abfällt, während die Konzentration von PO_3F^{2-} zuerst leicht ansteigt und dann ebenfalls abfällt. Diese Konzentrationsentwicklung der beiden Spezies entspricht dem erwarteten Verhalten unter Annahme des in einem Ausschnitt der Abb. 4-12 nochmals dargestellten Reaktionsschemas. Ebenso steigt erwartungsgemäß die Konzentration der Endprodukte F^- und PO_4^{3-} an. Durch die relativ schnelle Hydrolyse des HPO_2F_2 wird die Bestimmung einer Proportionalitätskonstante für $PO_2F_2^-$ komplexer, da die eingewogene Konzentration bei der ersten Messung bereits nicht mehr vorgelegen hat (starke Reaktion von Difluorophosphorsäure-Hemihydrat mit Luftfeuchte beim Herstellen der Lösung).

Man kann jedoch unter der Annahme, dass die Verunreinigungen der Ursprungslösung vernachlässigbar sind, davon ausgehen, dass ebenso wie in Abb. 4-11 auch hier die Summenkonzentration der Elemente Fluor und Phosphor in der Lösung über die Gesamtdauer der Versuche gleichbleibt und somit – analog zur Bestimmung der Proportionalitätskonstante von PO_3F^{2-} – die PO_2F_2^- Proportionalitätskonstante ermitteln. Aus den bekannten Konzentrationen von PO_3F^{2-} und PO_4^{3-} bzw. F^- zum jeweiligen Versuchszeitpunkt kann dann auf die Konzentration von PO_2F_2^- (Abb. 4-12) und durch die bekannte Peakfläche auf die Proportionalitätskonstante (Tabelle 4-2) geschlossen werden.

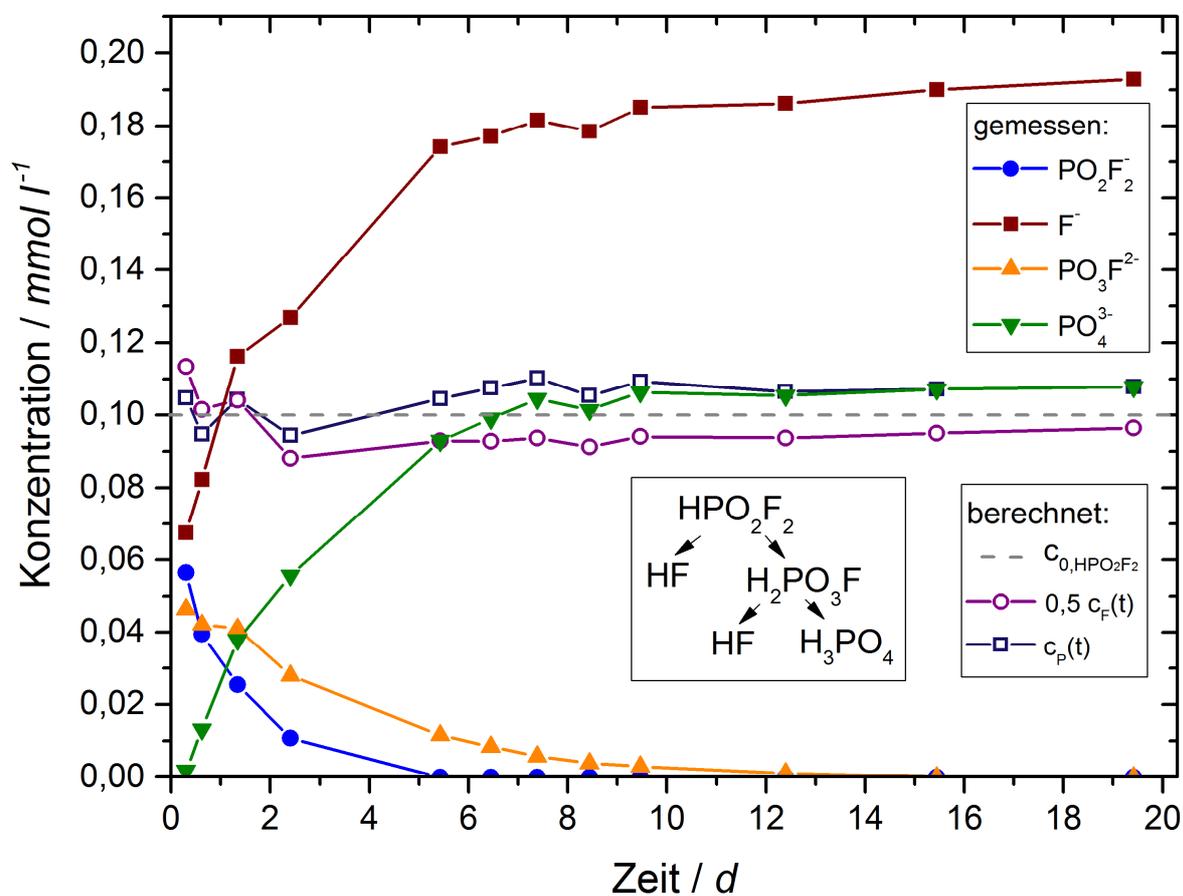


Abb. 4-12: Zeitliche Entwicklung der Konzentration von HPO_2F_2 und dessen Hydrolyseprodukten in Wasser. Neben den experimentell per IC bestimmten Konzentrationen sind auch die berechneten Gesamtkonzentrationen an Fluor und Phosphor dargestellt. Die Darstellung $0,5 c_F(t)$ wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit $c_P(t)$ gewählt⁵³. Im Ausschnitt ist das angenommene Hydrolyseschema von HPO_2F_2 abgebildet.

⁵³ Die Ausgangsspezies HPO_2F_2 beinhaltet 1 Phosphor-Atom und 2 Fluor-Atome.

Aus den Reaktionsgleichungen in Abb. 2-8 ergeben sich die Gl. (24) und (25), welche die zeitabhängige Gesamtkonzentrationsentwicklung aller fluorhaltigen Spezies $c_F(t)$ und phosphorhaltigen Spezies $c_P(t)$ der Lösung beschreiben.

$$c_F(t) = 2c_{PO_2F_2^-}(t) + c_{PO_3F^{2-}}(t) + c_{F^-}(t) \quad (24)$$

$$c_P(t) = c_{PO_2F_2^-}(t) + c_{PO_3F^{2-}}(t) + c_{PO_4^{3-}}(t) \quad (25)$$

Die Verläufe der Gesamtkonzentrationen $c_F(t)$ und $c_P(t)$ sind ebenfalls in Abb. 4-12 aufgetragen und zeigen, dass der Sollwert c_{0,HPO_2F_2} – mit gewissen Abweichungen im Anfangsbereich – auch erreicht wird. Dies deutet auf eine ausreichend gute Bestimmung der Proportionalitätskonstanten von $PO_2F_2^-$ hin.

4.2.2 Hydrolyse von $LiPF_6$ im LIB-Elektrolyten

Die Hydrolyse von $LiPF_6$ läuft im wässrigen Medium anders ab als im Batterieelektrolyten mit Wasserverunreinigungen (Kap. 2.2.2). Der Hauptgrund dafür liegt in der unterschiedlichen Polarität und Permittivität der Lösungsmittel. Im vorangegangenen Kapitel wurde aufgezeigt, dass $LiPF_6$ in Wasser auch über einen Zeitraum von mehreren Wochen hinweg nicht maßgeblich hydrolysiert (Abb. 4-10). Jedoch nimmt die Konzentration der Spezies $PO_2F_2^-$ aufgrund ihrer Hydrolyse in Wasser schnell ab, und auch die Konzentration von PO_3F^{2-} sinkt im sauren Medium schnell. Es wurde aber ebenso gezeigt, dass die Reaktionen nicht so schnell ablaufen, dass die Messung im wässrigen Medium der IC selbst zu einem inakzeptabel großen Messfehler führen würde. Auf dieser Grundlage wurde auch ein Teil der Analyse der Hydrolyse im wasser-versetzten Elektrolyten mittels IC durchgeführt. Ein anderer Teil der Hydrolyseuntersuchung von $LiPF_6$ wurde mittels Säure-Base-Titration durchgeführt. Die Säure-Base-Titration (Kap. 3.1.2) eignet sich insbesondere aufgrund des Vorliegens der sauren Hydrolyseprodukte HF, HPO_2F_2 und H_2PO_3F zur Bestimmung des Gehalts an Hydrolyseprodukten⁵⁴. Gleichzeitig kann durch Karl-Fischer-Titration (Kap. 3.1.1) die Entwicklung der Wasserkonzentration ermittelt werden. Für die Versuche wurde der Batterieelektrolyt mit verschiedenen Gehalten an Wasser

⁵⁴ PO_3F^{2-} wurde bei der Hydrolyse von $LiPF_6$ im Batterieelektrolyten nicht detektiert.

versetzt und nach unterschiedlichen Zeiten analysiert. Es zeigt sich jedoch, dass bei niedrigen Wasserzusätzen die Genauigkeit der Säure-Base-Titration zu gering ist, um die Säurezunahme verlässlich zu bestimmen (s. Abb. A3). Erst bei höheren Gehalten von mehreren hundert ppm lässt sich die Säurekonzentration zuverlässig quantifizieren. Abb. 4-13 zeigt, dass nach einer anfänglichen Zugabe von 1000 ppm_w H₂O ($\hat{=}$ 70 mmol l⁻¹) zum Elektrolyten erwartungsgemäß die Wasserkonzentration abnimmt, wohingegen die Konzentration der Säure zunimmt.

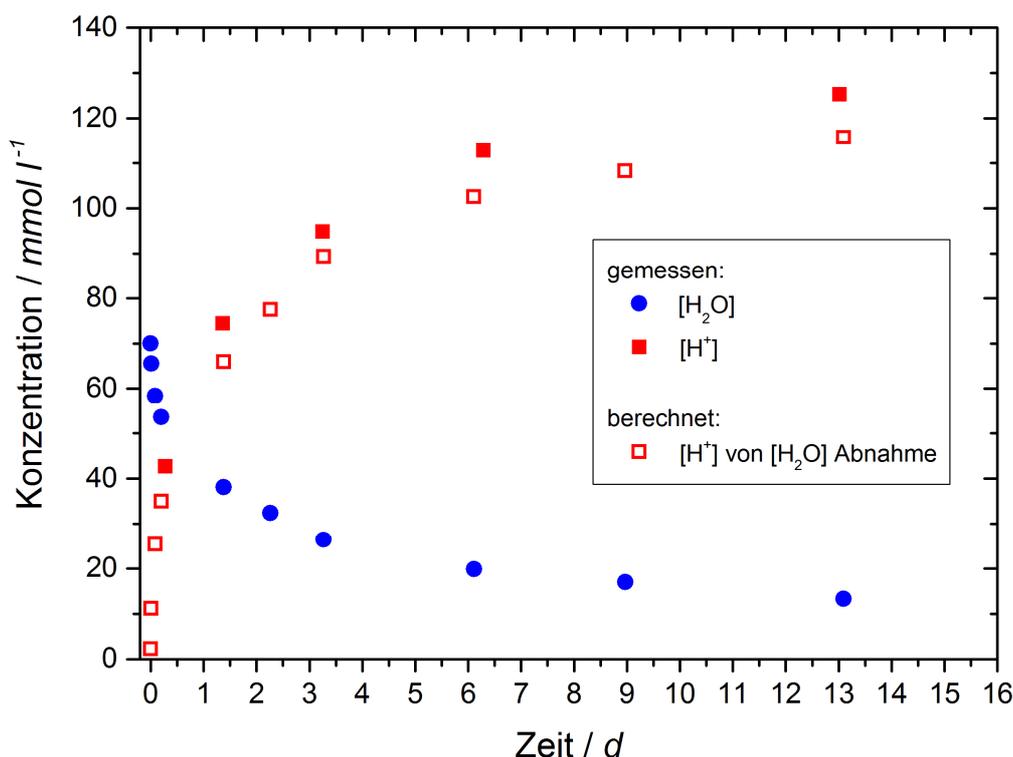


Abb. 4-13: Konzentrationsänderung von Säure und Wasser nach Zugabe von 1000 ppm_w H₂O zum Batterieelektrolyten (1 M LiPF₆ in EC/DEC (1:1, v/v)). Berechnete Konzentrationsänderung der freien Säure aus Abnahme der Wasserkonzentration.

Die Konzentration der freien Säure nimmt dabei doppelt so stark zu, wie die Wasserkonzentration abnimmt (Abb. 4-13). Um dies zu verdeutlichen, ist in der Abbildung auch die theoretische Säurekonzentration abgebildet, die sich aus der Abnahme des Wassergehaltes berechnen lässt ($1 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ H}^+$). Nach Abb. 2-8 geht für den ersten Hydrolyseschritt von PF₅ dieses stöchiometrische Verhältnis zwischen H₂O-Abnahme und HF-Zunahme hervor (Gl. (4)).



Ginge man davon aus, dass dieser Schritt der dominante Schritt der Hydrolyse des PF_5 sei und alle weiteren Reaktionen sehr langsam verlaufen, würde sich dies gut mit den experimentellen Daten der Titrations decken. Es zeigt sich jedoch in verschiedenen Veröffentlichungen, dass PFO_3 und auch PF_5 in sehr geringen Konzentrationen im Batterieelektrolyten vorliegen. Dies lässt darauf schließen, dass die Reaktionen in Gl. (4) sowie in Gl. (13) schnell ablaufen [42].



Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass nicht nur HF als Säure im Elektrolyten vorliegt, sondern auch HPO_2F_2 ($\text{pK}_s = 0,3$) [65]. Somit ergibt die Summengleichung aus Gl. (4) und (13) ebenso ein Verhältnis von Wasserabnahme zu Zunahme der freien Säure von 1 zu 2 (Gl. (26)).



Die weiteren Folgeprodukte der Hydrolyse würden ebenso zur Stöchiometrie zwischen Wasserabnahme und Zunahme der freien Säure beitragen. Es würde jedoch bei der Bildung von $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ nur noch eine weitere Säuregruppe (1 HF) pro umgesetztes Molekül Wasser freigesetzt werden, was das Verhältnis von Wasserabnahme zu Säurezunahme zu höheren Werten ($> 1:2$) hin beeinflussen sollte. Jedoch lassen sich mithilfe der Säure-Base-Titration und der daraus resultierenden Konzentrationsentwicklung an Säure nur erste Hinweise auf die Reaktionsprodukte der LiPF_6 -Hydrolyse im Batterieelektrolyten ableiten. Um die Spezies zu bestimmen, die während der LiPF_6 -Hydrolyse auftreten, muss auf die Ergebnisse der IC zurückgegriffen werden.

Abb. 4-14 zeigt exemplarisch einige Ionenchromatogramme der Hydrolyse von LiPF_6 im wasserversetzten Batterieelektrolyten. Der reine Batterieelektrolyt, dem kein Wasser zugesetzt wurde, zeigt nur einen sehr geringen Fluoridpeak (1), der von bereits anfänglich vorliegenden Fluoridverunreinigungen herrührt und keinen PO_2F_2^- -Peak (3). Die Peaks (2) und (4) sowie die generelle Abweichung von der Basislinie in dem Zeitintervall von 4 bis ca. 12 min stammen von der Lösungsmittelmischung EC/DEC. Das Chromatogramm der reinen Lösungsmittelmischung EC/DEC (1:1, v/v, ohne Leitsalz) ist in Abb. A4 dargestellt. Der für die IC genutzte KOH-Eluent kann auf verschiedene Weisen mit der Lösungsmittelmischung reagieren. So kann der KOH-Eluent beispielsweise eine ringöffnende Polymerisation initialisieren [135] und somit zu dem erhöhten Leitwert beitragen.

Neben dem Chromatogramm des wasserfreien Elektrolyten sind in Abb. 4-14 auch zwei Chromatogramme des mit Wasser (70 mmol l^{-1}) versetzten Elektrolyten nach unterschiedlichen Lagerungszeiten dargestellt. Es zeigt sich, dass nach 2 Tagen bereits hohe Fluorid- und PO_2F_2^- -Konzentrationen vorliegen. Nach 14 Tagen sind diese Peaks noch größer, jedoch kommt es während der gesamten Versuchszeit nicht zur Ausbildung eines PO_3F^{2-} -Peaks. Da nach Erkenntnissen aus der KFT-Analyse (Abb. 4-13) zu diesem Zeitpunkt bereits ca. 75 % des Wassers reagiert hat, ist eine Entstehung größerer PO_3F^{2-} -Mengen auch nach einer noch längeren Versuchsdauer nicht zu erwarten. Diese Beobachtung unterstützt die Ergebnisse von Terborg *et al.* [50], die bei ihrem Versuch im mit 600 ppm Wasser versetzten Batterieelektrolyten⁵⁵ nach mehreren Wochen eine „nahezu vernachlässigbare“ [50] Menge an PO_3F^{2-} fanden. Die Beobachtungen stimmen jedoch nicht mit den Resultaten von Plathotnyk *et al.* [49] überein, die $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ mittels NMR-Spektroskopie als eine der Hauptkomponenten der LiPF_6 -Hydrolyse detektierten. Der Grund dafür kann einerseits in variierenden Versuchsbedingungen liegen. So war der zugefügte Wasseranteil bei diesem Experiment mit 0,5 % deutlich höher und als Lösungsmittel wurde eine 1:1 (v/v) Mischung von PC und DMC verwendet. Andererseits berichten die Autoren auch von Problemen bei der eindeutigen Zuweisung des $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ -Signals.

Die Veränderung der PF_6^- -Peaks (5) über die Versuchsdauer ist relativ gering und eignet sich nicht für eine genaue Bestimmung der LiPF_6 -Abnahme (Abb. 4-14).

⁵⁵ 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7 w/w)

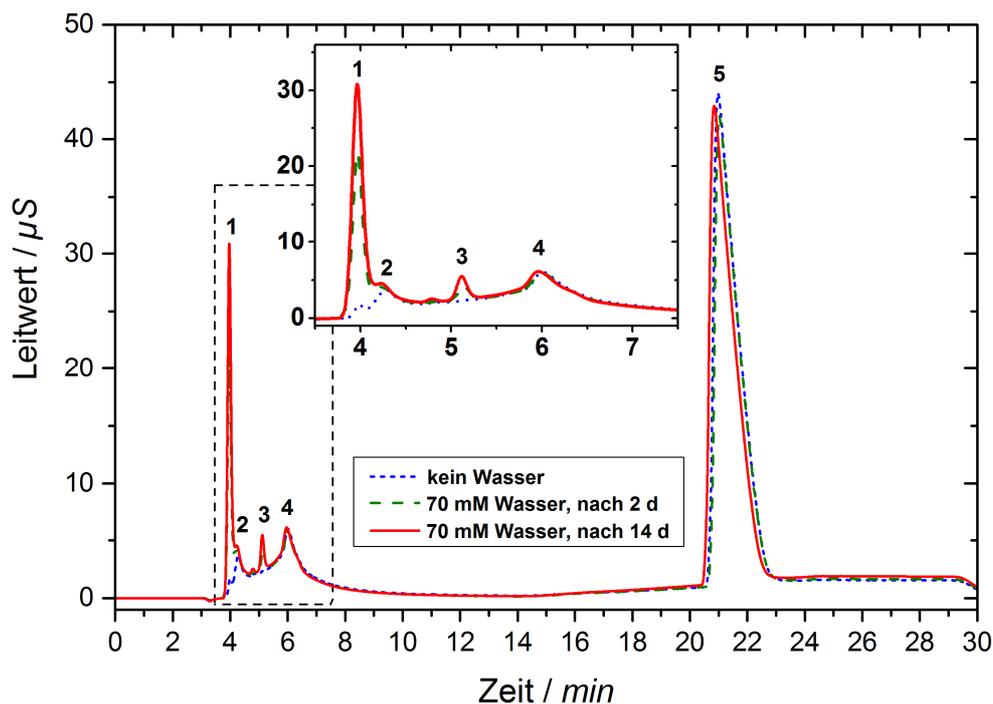


Abb. 4-14: Beispielhafte Chromatogramme von LiPF_6 in EC/DEC (1:1, v/v), Verdünnung 1:1000 v/v ohne Wasserzugabe und mit Zugabe von 70 mmol l^{-1} . Peakzuordnung: (1): F^- , (3): PO_2F_2^- , (5): PF_6^- , (2) und (4): nicht identifiziert, stammen vom EC/DEC Lösungsmittel. Der Ausschnitt zeigt die ersten vier Peaks detaillierter.

Mit den zuvor bestimmten Proportionalitätsfaktoren (Tabelle 4-2) kann nun auch eine quantitative Analyse der zwei detektierten Hydrolyseprodukte F^- und PO_2F_2^- über die fortschreitende Lagerungszeit erfolgen. Der so berechnete Konzentrationsverlauf der Hydrolyseprodukte ist in Abb. 4-15 dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl die Konzentrationen an F^- wie auch an PO_2F_2^- über die fortschreitende Versuchsdauer ansteigen. Es zeigt sich zudem, dass das stöchiometrische Verhältnis zwischen der F^- -Konzentration und der PO_2F_2^- -Konzentration während der gesamten Versuchsdauer 3:1 beträgt. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abb. 4-15 auch die berechnete dreifache Konzentration an PO_2F_2^- dargestellt. Diese Kurve liegt nahezu ideal deckungsgleich über der gemessenen F^- -Kurve. Zudem ist in dieser Grafik auch die Summenkonzentration aus den beiden detektierten sauren Spezies F^- und PO_2F_2^- dargestellt. Diese stimmt gut mit der Säurekonzentration überein, die mittels Säure-Base-Titration ermittelt wurde und in Abb. 4-13 dargestellt ist. Die geringen Abweichungen erklären sich möglicherweise über leichte Temperaturunterschiede zwischen den Versuchen sowie geringfügige Messfehler. Des Weiteren sind über die horizontalen, gestrichelten Linien die theoretischen Konzentrationen an

F^- und $PO_2F_2^-$ dargestellt, die nach einer vollständigen Reaktion des zugefügten Wassers (70 mmol l^{-1}) nach Gl. (4) und (13) zu erwarten sind. Diese Konzentrationen werden nach 14 Tagen nahezu erreicht.

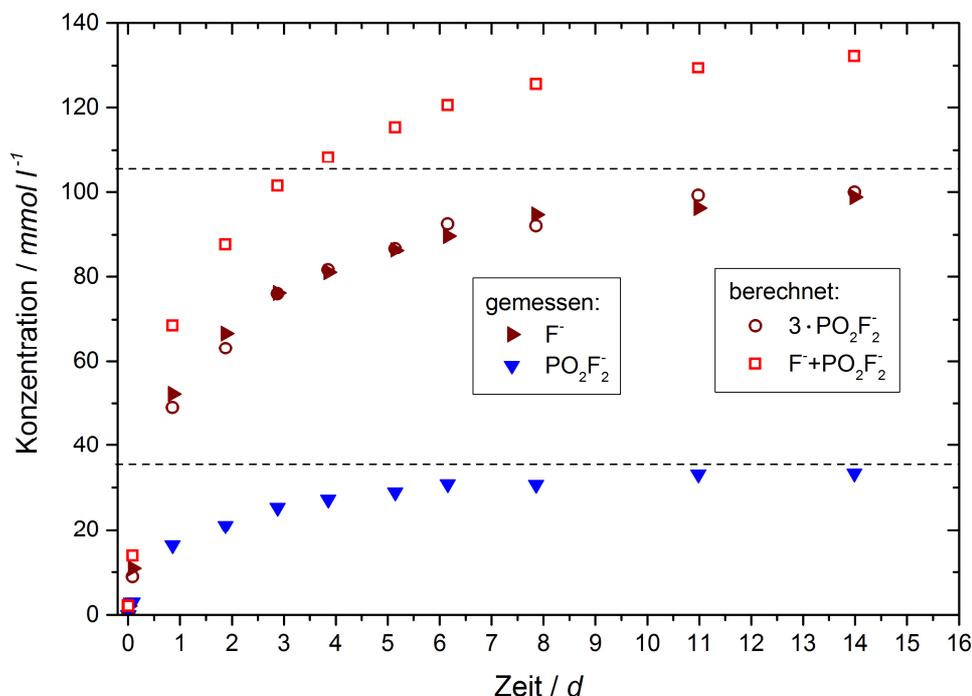


Abb. 4-15: Konzentrationsentwicklung der zwei Hydrolyseprodukte, die mittels IC identifiziert wurden: F^- und $PO_2F_2^-$, ebenso wie die berechneten Konzentrationen von $F^- + PO_2F_2^-$ und $3 \cdot PO_2F_2^-$. Die gestrichelten Linien zeigen die theoretisch erwarteten Konzentrationen bei einer vollständigen Reaktion der $70 \text{ mmol l}^{-1} H_2O$ nach Reaktionen (4) und (13).

Die Ergebnisse der IC unterstützen somit die Hypothese, die aufgrund der Konzentrationsverläufe von Wasser und Säure aufgestellt wurde und besagt, dass die Weiterreaktion von POF_3 zu $PO_2F_2^-$ im Batterieelektrolyten schnell erfolgt, wohingegen die Hydrolyse von $PO_2F_2^-$ zu PO_3F^{2-} bei dem untersuchten Wassergehalt vernachlässigbar ist. Somit lässt sich die $LiPF_6$ -Hydrolyse am besten über die in Gl. (26) dargestellte Summengleichung veranschaulichen.

4.2.3 Reaktionskinetik der LiPF₆-Hydrolyse

Die Reaktionskinetik der Hydrolyse von LiPF₆ im Batterieelektrolyten konnte mittels der durchgeführten Titrations und der Ionenchromatographie näher untersucht werden. Die Komplexität des Hydrolyseprozesses von LiPF₆ zeigt sich in einer nicht-trivialen Kinetik. Die wichtigsten Veröffentlichungen, die den aktuellen Wissensstand zur Kinetik der LiPF₆-Hydrolyse zusammenfassen, sind im Kapitel 2.2.2 dargestellt.

In Abb. 4-16 sind die experimentell ermittelten Daten der Wasserabnahme im Batterieelektrolyten in der Form aufgetragen, die sich zur Bestimmung von Reaktionsordnungen am besten eignet. Dazu werden die verschiedenen Geschwindigkeitsgesetze integriert, nach $k \cdot t$ aufgelöst und der erhaltene Term gegen die Zeit aufgetragen. Trifft die angenommene Reaktionsordnung zu, so ergibt sich ein linearer Kurvenverlauf, dessen Steigung der Reaktionskonstanten k entspricht. Es zeigt sich für die Auftragung von $\ln([\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}]_{t=0})$ vs. t im Abbildungsteil a, dass sich für die Versuchsdauer von 14 Tagen kein linearer Kurvenverlauf ausbildet und die Kinetik der Wasserabnahme somit über längere Zeiträume hinweg nicht einer Reaktion erster Ordnung folgt. In Abbildungsteil b zeigt sich, dass für längere Zeiträume auch eine Reaktion zweiter Ordnung die Kinetik der Wasserabnahme nicht ausreichend genau beschreibt, wobei der isoliert betrachtete spätere Reaktionsverlauf (ab ca. 1 Tag) näherungsweise ein lineares Verhalten aufweist. Das Modell pseudo-zweiter Ordnung nach Kawamura zeigt hinsichtlich der experimentellen Ergebnisse für die verwendeten Parameter kaum eine bessere Linearisierung als das Modell zweiter Ordnung (vgl. Abb. 4-16 b und c).

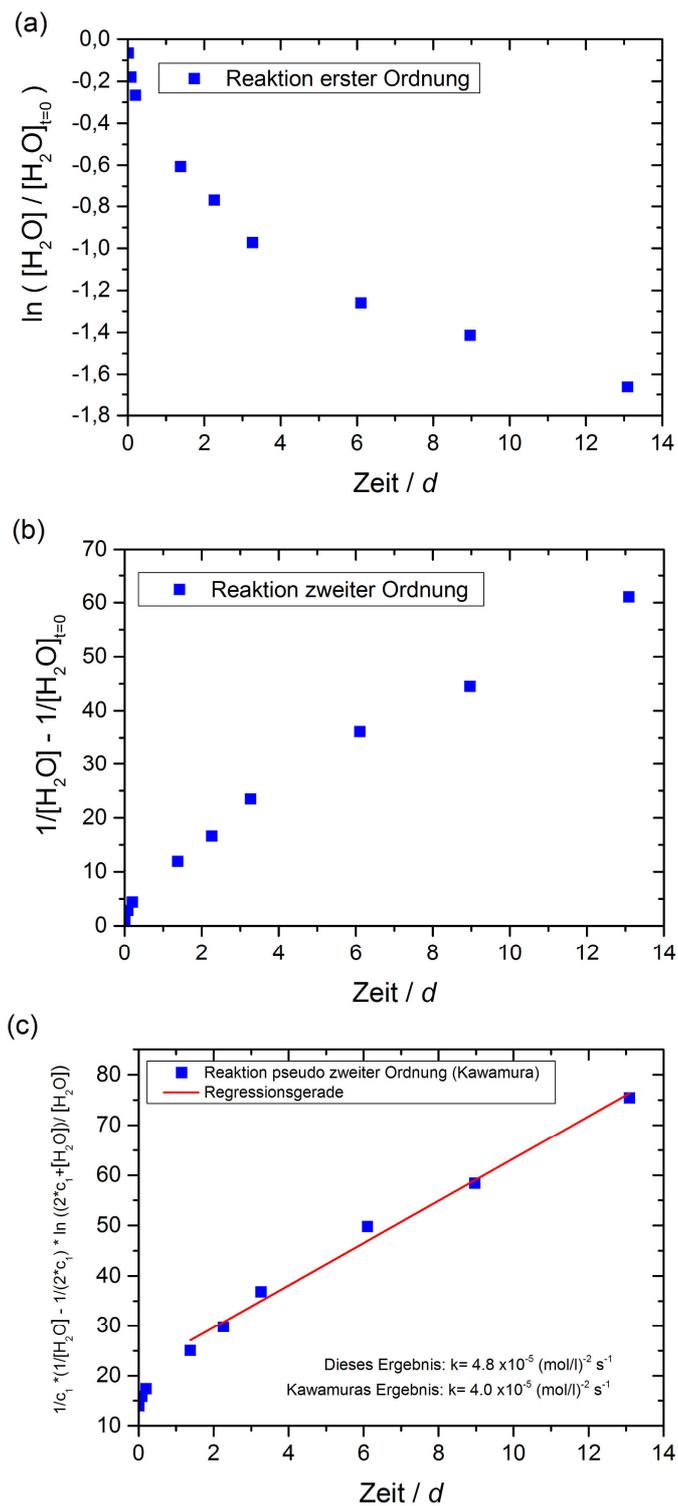


Abb. 4-16: Zeitlicher Verlauf der Wasserkonzentration im Batterieelektrolyten nach unterschiedlichen Reaktionsordnungen; aufgelöst nach $k \cdot t$.

(a) Reaktion erster Ordnung: $d[H_2O]/dt = k_1[H_2O]$,

(b) Reaktion zweiter Ordnung: $d[H_2O]/dt = k_2[H_2O]^2$,

(c) Reaktion pseudo-zweiter Ordnung nach Kawamura *et al.* [42]:

$$d[H_2O]/dt = k_2[H_2O]^2[LiPF_6].$$

Um zu überprüfen, in wie weit die hier experimentell ermittelte Reaktionskonstante mit dem Ergebnis von Kawamura *et al.* übereinstimmt, wurde eine lineare Ausgleichsrechnung im Bereich zwischen 1,4 und 13 Tagen durchgeführt. Die ermittelte Reaktionskonstante betrug dabei $(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ (mol l}^{-1}\text{)}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und zeigt damit eine gute Übereinstimmung mit dem von Kawamura *et al.* ermittelten Wert von $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ (mol l}^{-1}\text{)}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Das angepasste Bestimmtheitsmaß \overline{R}^2 betrug bei dieser linearen Ausgleichsrechnung 0,992.

Es lässt sich also das Fazit ziehen, dass keine der angenommenen Reaktionsordnungen die Wasserkonzentrationsentwicklung im gesamten Untersuchungszeitraum gut abbilden kann. Aufgrund dessen wurde ein kinetisches Modell – basierend auf den zuvor beschriebenen und bestätigten Reaktionsgleichungen – ermittelt, das dem Ziel dient, die Kinetik der LiPF₆-Hydrolyse realitätsnäher beschreiben zu können.

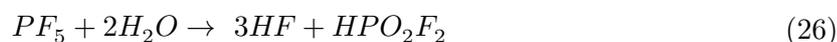
Zur Aufstellung des kinetischen Modells wurden folgende Annahmen getroffen:

- Die Reaktionsgleichungen (12)-(13) wurden aufgrund ihrer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für die Modellierung herangezogen.
- Bei niedrigen Konzentrationen von hinzugefügtem Wasser – wie in diesem Fall 70 mmol l⁻¹ – kann die Konzentration von LiPF₆ über den Hydrolysezeitraum in erster Näherung als konstant angesehen werden (theoretische LiPF₆-Konzentrationsabnahme bei vollständiger Wasserumsetzung entspricht 3.5 %).
- Der Dissoziationsgrad von LiPF₆ in dem Batterieelektrolyten ist deutlich niedriger als in Wasser. Dies führt dazu, dass ein signifikanter Anteil des LiPF₆ in undissoziierter Form im Elektrolyten vorliegt [88]. Die Konzentration des undissoziierten LiPF₆ kann somit wie folgt ausgedrückt werden: $[\text{LiPF}_6] = (1-\alpha) \cdot [\text{LiPF}_6]_{\text{T}} = \text{konst.}$, wie bereits von Kawamura *et al.* [42] vorgeschlagen. Hierbei ist α der Dissoziationsgrad aus Gleichung (12) und $[\text{LiPF}_6]_{\text{T}}$ die Gesamtkonzentration an LiPF₆ inklusive seiner dissoziierten Form. Für das Modell wird der Dissoziationsgrad von 1 M LiPF₆ in EC/DEC bei Raumtem-

peratur auf ca. 0,7 geschätzt. Diese Schätzung basiert auf den Ergebnissen der Dissoziation von LiPF_6 in Acetonitril. Bei diesem Lösungsmittel mit einer vergleichbaren Dissoziationskonstanten⁵⁶ beträgt der Dissoziationsgrad $\alpha = 0,72$ [136].

- Die Löslichkeit von LiF im organischen Elektrolyten ist sehr niedrig und wurde von Tasaki *et al.* [137] zu $4 \pm 1 \text{ ppm}_w$ bestimmt⁵⁷. Aufgrund dessen wird die Konzentration von LiF im Modell als konstant niedrig angenommen.
- Die Resultate der Ionenchromatographie zeigen, dass das Konzentrationsverhältnis von HF und HPO_2F_2 während des gesamten untersuchten Hydrolysezeitraums stets 3:1 betrug. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass Reaktion (13) schnell abläuft und sich nur sehr geringe Mengen an POF_3 im Elektrolyten anreichern. Auch andere Studien legen dar, dass der Gehalt an POF_3 im Batterieelektrolyten sehr gering ist [49,88]. Aus diesem Grund, und um die zu implementierenden Hydrolysereaktionen zu vereinfachen, wurde für das kinetische Modell nur die Summengleichung aus Reaktion (4) und (13) betrachtet.
- Es wurde des Weiteren konsistent aufgezeigt, dass auch die Konzentration des Zwischenproduktes PF_5 im Batterieelektrolyten sehr gering ist und dieses auch mit den carbonatbasierten Lösungsmitteln reagieren kann [40,49,138]. Dies dient als eine weitere Randbedingung für das kinetische Modell.

Die dem vereinfachten kinetischen Modell zugrunde liegenden Hydrolysegleichungen lassen sich also wie folgt festhalten (Gl. (3),(26)):



Die Geschwindigkeitsgesetze, die für das kinetische Modell verwendet wurden, sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Die aus den Geschwindigkeitsgesetzen resultierenden Differentialgleichungen wurden mit dem Softwarepaket Mathematica (Wolfram Research, Version 10.0) numerisch gelöst.

⁵⁶ $\epsilon(\text{Acetonitril}) = 37,5$ [136]; $\epsilon(\text{EC/DEC (1:1, v/v)}) \cong 30$ [150]

⁵⁷ Löslichkeitsmaximum von LiF in DMC bei 25°C.

Tabelle 4-3: Geschwindigkeitsgesetze und Anfangswerte des vereinfachten kinetischen Modells, hergeleitet aus Gl. (3), (26) sowie den aufgeführten Annahmen und experimentellen Ergebnissen. Dabei sind k_1 und k_{1r} die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion der Gl. (3) und k_2 die Geschwindigkeitskonstante der Gl. (26).

(* Literaturwerte, ** experimentell ermittelte Werte)

Geschwindigkeitsgesetz	Anfangswert
$\frac{d[LiPF_6]}{dt} = 0$,	$[LiPF_6]_{t=0} = 0,3 \frac{mol}{l}$ *
$\frac{d[LiF]}{dt} = 0$,	$[LiF]_{t=0} = 0,2 \frac{mmol}{l}$ *
$\frac{d[PF_5]}{dt} = k_1 \cdot [LiPF_6] - k_{1r} \cdot [LiF][PF_5] - k_2 \cdot [PF_5][H_2O]^n$,	$[PF_5]_{t=0} < 0,1 \frac{mmol}{l}$ * $[PF_5]_{t=0} = \frac{[LiPF_6]_{t=0}}{[LiF]_{t=0}} \cdot \frac{k_1}{k_{1r}}$
$\frac{d[H_2O]}{dt} = 2 \cdot (-k_2 \cdot [PF_5][H_2O]^n)$,	$[H_2O]_{t=0} = 70 \frac{mmol}{l}$ **
$\frac{d[HF]}{dt} = 3 \cdot (k_2 \cdot [PF_5][H_2O]^n)$,	$[HF]_{t=0} = 2,2 \frac{mmol}{l}$ **
$\frac{d[HPO_2F_2]}{dt} = k_2 \cdot [PF_5][H_2O]^n$,	$[HPO_2F_2]_{t=0} = 0 \frac{mmol}{l}$ **

Mit den numerisch berechneten Lösungen der Differenzialgleichungen können dann die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen ermittelt und die Übereinstimmung mit den experimentell erlangten Konzentrationsverläufen überprüft werden. Die verwendeten Reaktionskonstanten für die Berechnung der Hydrolyseprodukte HF und HPO_2F_2 waren dabei: k_1 : $1,3 \cdot 10^{-5} s^{-1}$, k_{1r} : $1,2 \cdot 10^5 mol l^{-1} s^{-1}$ und k_2 : $81 mol^{-2} l^2 s^{-1}$. Für die Berechnung der Wasserabnahme wurden die Konstanten k_1 : $0,9 \cdot 10^{-5} s^{-1}$, k_{1r} : $1,6 \cdot 10^5 mol l^{-1} s^{-1}$ und k_2 : $46 mol^{-2} l^2 s^{-1}$ verwendet.

In Abb. 4-17 ist dieser Vergleich zwischen den modellierten und experimentell ermittelten Konzentrationsverläufen abgebildet. Es zeigt sich, dass die modellierten Konzentrationsverläufe der Hydrolyseprodukte HF und HPO_2F_2 sehr gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

Zu Abweichungen kommt es insbesondere im anfänglichen Bereich der Wasserabnahme. Aufgrund dessen wurden für Konzentrationsberechnung von Wasser angepasste Geschwindigkeitskonstanten verwendet, die jedoch keine signifikanten Verbesserungen im Vergleich zu den Konstanten brachten, die bei den Hydrolyseprodukten HF und HPO_2F_2 verwendet wurden. Die leichten Abweichungen zwischen der Wasserabnahme und korrespondierender Hydrolyseproduktzunahme sind bereits bei den experimentell ermittelten Werten ersichtlich. Vergleicht man die experimentellen Konzentrationswerte in Abb. 4-13 mit denen in Abb. 4-15, so fällt auf, dass auch hier die Wasserabnahme und die Zunahme der Hydrolyseprodukte mit leicht unterschiedlichen Geschwindigkeiten stattfinden. Dies kann beispielsweise auf leicht unterschiedliche Temperaturen oder auf systematische Fehler während der Durchführung dieser beiden Versuche zurückzuführen sein.

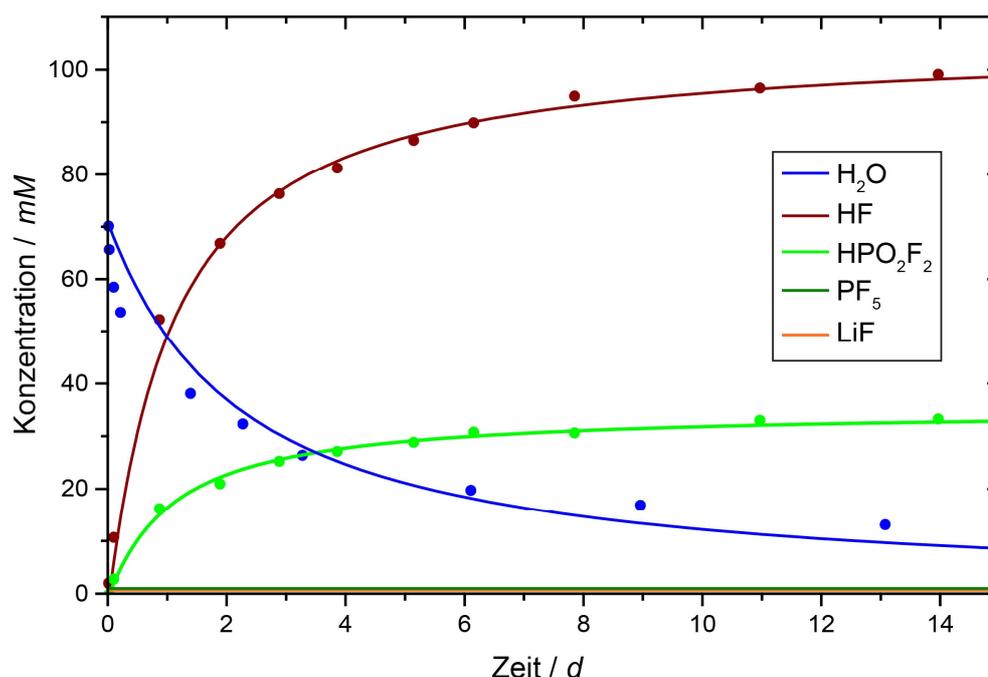


Abb. 4-17: Experimentell bestimmte Konzentrationen von H_2O , HF und HPO_2F_2 (Punkte) und deren theoretische Konzentrationen (Linien), berechnet aus den Geschwindigkeitsgesetzen und Bedingungen aus Tabelle 4-3.

Trotz der geringen Abweichungen zu den experimentell ermittelten Werten der Wasserkonzentration ermöglicht das entwickelte Modell eine deutlich bessere Beschreibung der Kinetik der LiPF_6 -Hydrolyse, als dies über einfache kinetische Modelle mit ganzzahligen Reaktionsordnungen oder über pseudo-Reaktionsordnungen möglich ist.

Das entwickelte kinetische Modell kann auch dazu genutzt werden Lösungsmittel zu identifizieren, die trotz Verwendung des Leitsalzes LiPF_6 eine höhere Toleranz gegen Wasserverunreinigungen aufweisen. Die Ergebnisse des entwickelten kinetischen Modells zeigen, dass der ionische Dissoziationsgrad von LiPF_6 (s. Gl. (12)) im jeweiligen Lösungsmittel die Hydrolysegeschwindigkeit maßgeblich beeinflusst (Abb. 4-18).

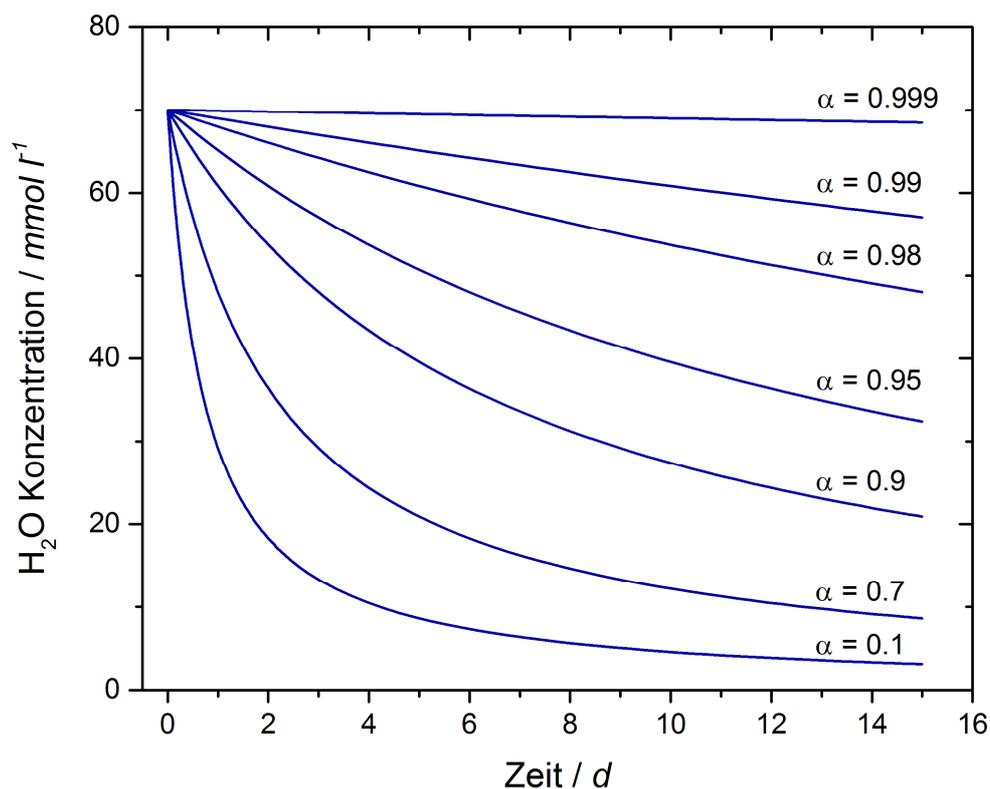


Abb. 4-18: Abhängigkeit zwischen dem LiPF_6 -Dissoziationsgrad α und der LiPF_6 -Hydrolysekinetik, basierend auf Berechnungen des entwickelten kinetischen Modells.

So führt ein höherer Dissoziationsgrad α von LiPF_6 zu einer langsameren Abnahme der Wasserkonzentration. Dies zeigt sich auch bei der Hydrolyse von LiPF_6 in Wasser. Aufgrund der hohen Dissoziationsstärke von LiPF_6 in Wasser⁵⁸ läuft die Hydrolyse dort sehr langsam ab (Abb. 4-10). Der Einsatz eines Lösungsmittels mit einem höheren Dissoziationsgrad für LiPF_6 kann somit zu einer höheren Toleranz gegenüber Wasserverunreinigungen führen.

⁵⁸ Die hohe Dissoziationsstärke von Wasser zeigt sich durch den großen Li-P Abstand im LiPF_6 -Molekül, der um 40 % höher ist als bei dem organischen Lösungsmittel EC [88].

4.3 Auswirkungen von Wasserverunreinigungen auf Lithium-Ionen-Batterien

Wasserverunreinigungen in LIB können eine Reihe an Effekten haben, die von einer geänderten SEI-Zusammensetzung bis zur Auflösung von Metallionen des Kathodenmaterials im Elektrolyten reichen (Kap. 2.2.3). All diese Effekte können zu einer veränderten Performance der wasserkontaminierten LIB führen.

Durch Zyklierung der Zellen können einige dieser Effekte untersucht werden. In Abb. 4-19 sind die Spannungsprofile des ersten Formierungszyklus je zweier repräsentativer Knopfzellen mit und ohne Wasserzugabe dargestellt. Die einzelnen Zellen weisen sehr ähnliche Spannungsverläufe beim Laden und Entladen auf. Die auftretenden Unterschiede betreffen hauptsächlich die unterschiedlichen Lade/Entladezeiten, die mit unterschiedlichen Zellkapazitäten einhergehen. Da die Spannungsverläufe von Zellen mit und ohne Wasserzugabe einander teilweise stärker ähneln als die zweier Zellen, die unter gleichen Bedingungen (ohne oder mit Wasser) hergestellt wurden, lassen sich aus dieser Darstellung keine aussagekräftigen Informationen zum Einfluss des Wassergehaltes der Lithium-Ionen-Zelle gewinnen, zeigen aber auf, dass es wichtig ist, statistische Auswertungen auf Basis einer Vielzahl von Zellen durchzuführen, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

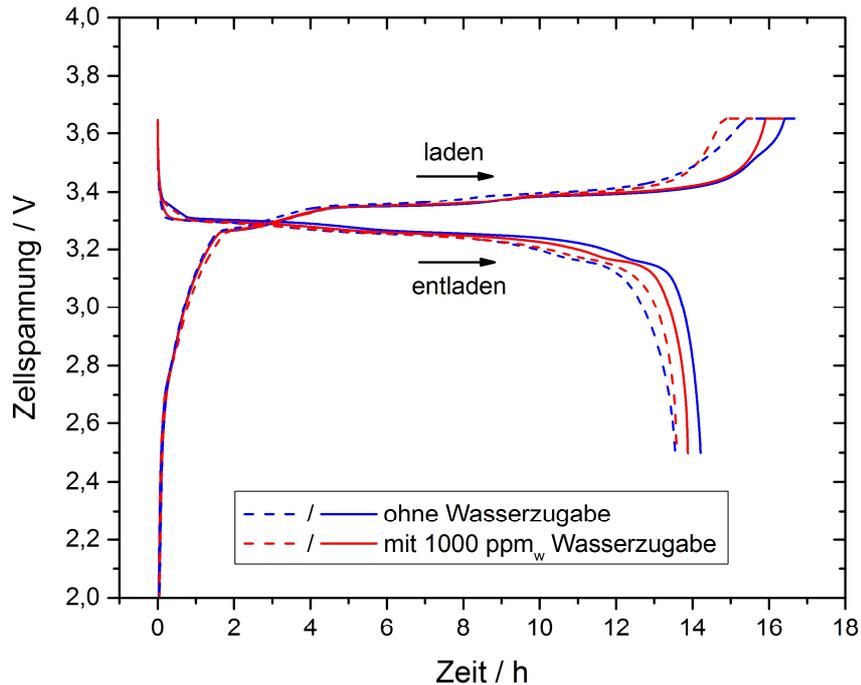


Abb. 4-19: Spannungsprofile des ersten Formierungszyklus je zweier repräsentativer Knopfzellen mit und ohne Wasserzugabe.

So ergeben sich bei der statistischen Auswertung der coulomb'schen Effizienz des ersten Zyklus leichte Abweichungen zwischen den getesteten Zellen mit und ohne Wasserzugabe. Die coulomb'sche Effizienz des ersten Formierungszyklus beträgt bei Zellen mit Wasserzugabe ($81,5 \pm 3,6$) % und ist niedriger als bei Zellen ohne Wasserzugabe ($86,4 \pm 1,6$) %⁵⁹. Auch die Untersuchungen von Lucht *et al.* [94], die an MCMB/LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ durchgeführt wurden⁶⁰, zeigen die Auswirkungen von Wasserverunreinigungen auf die coulomb'sche Effizienz im ersten Formierungszyklus. Die Ergebnisse in dieser Veröffentlichung zeigen, dass die coulomb'sche Effizienz in Zellen ohne Wasserzugabe ebenfalls bei 86 % liegt. Die Zellen, die bei Lucht *et al.* mit 5000 ppm_w Wasser versetzt wurden, haben eine niedrigere coulomb'sche Effizienz von 76 %. Dies stimmt gut mit den hier erzielten Ergebnissen überein, bei denen eine Wasserzugabe von 1000 ppm_w zum Elektrolyten zu einer mittleren coulomb'schen Effizienz von 81 % führt.

⁵⁹ Die Mittelwerte und Standardabweichungen beziehen sich auf acht Zellen mit bzw. zehn Zellen ohne Wasserzugabe.

⁶⁰ Zu Details zum Zellaufbau und Versuchsdurchführung s. Kapitel 2.2.4

Die Effizienzabnahme kann auf die veränderte SEI-Formierung bei Anwesenheit von Hydrolyseprodukten von LiPF_6 zurückzuführen sein, bei deren Aufbau eine größere Ladungsmenge konsumiert wird und die zu einer Schicht mit geringerer Ionenleitfähigkeit führt.

In Abb. 4-20 sind die Auswirkungen einer Wasserverunreinigung (1000 ppm_w) auf die Zyklenstabilität von Graphit/ LiFePO_4 -Knopfzellen dargestellt. Es zeigt sich, dass die wasserverunreinigten Zellen während der Zyklierung bei einer C-Rate von 1C schneller an Kapazität verlieren als Zellen ohne Wasserverunreinigungen. So sinkt die durchschnittlich erreichbare Entladekapazität bei den wasserverunreinigten Zellen bereits nach 54 Zyklen auf 80 % der Ausgangskapazität⁶¹ ab, wohingegen die Zellen ohne hinzugefügtes Wasser im Mittel auch nach 100 Zyklen noch keine nennenswerte Kapazitätsabnahme aufweisen.

Um eine deutlichere Aussage über die Zyklenstabilität treffen zu können, wurde die Kapazität aller Zellen auf die im ersten Zyklus mit der C-Rate 1C ermittelte Entladekapazität normiert⁶². Dies mildert den Effekt geringer, zufälliger Kapazitätsabweichungen, die unweigerlich in verschiedenen Zellen auftreten, und schafft eine bessere Vergleichbarkeit der Zellen. Unter den 22 hergestellten und getesteten Knopfzellen wurden je zwei Ausreißer in den Zellen mit und ohne Wasserzugabe identifiziert, die nicht in die Auswertung mit aufgenommen wurden.

⁶¹ 80% SOH entspricht dem üblichen Kriterium zur Bestimmung der Zyklenlebensdauer [13].

⁶² Formierungszyklen sind nicht Teil der Zyklenstabilitätsauswertung.

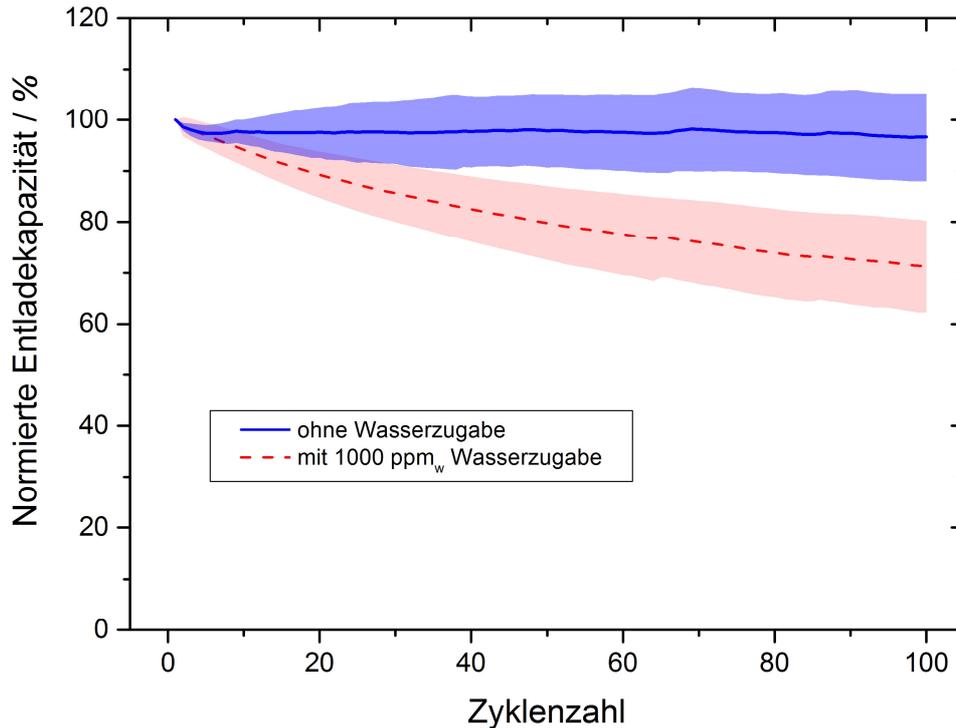


Abb. 4-20: Zyklusstabilität von Knopfzellen⁶³ mit und ohne Wasserzugabe, zyklisiert bei einer C-Rate von 1C. Die abgebildeten Mittelwerte (Linien) und Standardabweichungen (schattiert) beziehen sich auf 8 bzw. 10 Zellen.

Die Nyquistdarstellung in Abb. 4-21 zeigt die Zellimpedanz zweier repräsentativer Knopfzellen nach dem Zyklusstabilitätstest. Die Knopfzelle ohne Wasserverunreinigung zeigt das bekannte Verhalten von Graphit/LiFePO₄-Zellen im entladenen Zustand [139]. Die Knopfzelle mit Wasserverunreinigung hingegen weist einen vergrößerten Halbkreis bei höheren Frequenzen und einen zweiten gestauchten Halbkreis im Frequenzbereich zwischen 100 und 1 Hz auf. Diese Halbkreise können einem erhöhten SEI- und Ladungsübergangswiderstand zugeschrieben werden [86,140] und sind damit ein starker Indikator für die Bildung einer hochresistiven SEI bei Anwesenheit von Wasser im Elektrolyten (zum theoretischen Hintergrund s. Kap. 2.2.3).

Der ohmsche Widerstand R_{Ω} , der sich im x-Achsenabschnitt bis zum ersten Schnittpunkt des Graphen mit dem Nulldurchgang der x-Achse widerspiegelt, verändert sich dagegen nicht merklich⁶⁴. Dies lässt die Folgerung zu, dass sich die Leitfähigkeit des Elektrolyten durch die Wasserverunreinigungen nur geringfügig ändert.

⁶³ Anode: Graphit, Kathode: LiFePO₄, Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (50:50, v/v).

⁶⁴ R_{Ω} (ohne Wasserzugabe) = 3,0 Ω, R_{Ω} (mit 1000 ppm_w Wasserzugabe) = 2,2 Ω.

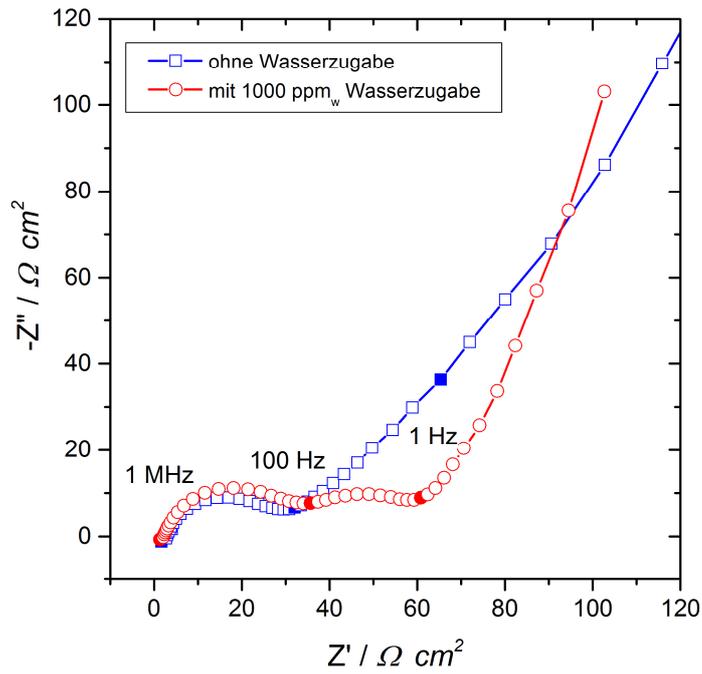


Abb. 4-21: Impedanzspektra zweier in Abb. 4-20 dargestellter Zellen nach dem Zyklieren im vollentladenen Zustand. Gefüllte Punkte zeigen Frequenzen von 1 MHz, 100 Hz und 1 Hz.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss von Wasserverunreinigungen auf Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Insbesondere wurden hierbei drei Themenbereiche näher untersucht: die üblichen Quellen von Wasserverunreinigungen in LIB (Kap. 4.1, S. 54), die Reaktionen von Wasser mit dem LIB-Elektrolyten (Kap. 4.2, S. 64) und die Auswirkungen dieser Reaktionen auf LIB (Kap. 4.3, S. 86).

Das heute in LIB fast ausschließlich verwendete Leitsalz LiPF_6 ist nicht hydrolysestabil und reagiert bereits mit niedrigen Wasserkonzentrationen im Elektrolyten. Das Hauptprodukt der Hydrolysereaktion mit $\text{LiPF}_6 - \text{HF}$ – kann dabei nicht nur zu negativen Effekten für den Akkumulator führen, sondern ist – im Falle seiner Freisetzung – auch schädlich für Mensch und Umwelt. Um die Hydrolyse des Leitsalzes zu vermeiden, muss der Eintrag an Wasser in die LIB minimiert werden. Dafür muss einerseits der Elektrolyt wasserfrei vorliegen. Andererseits können auch alle weiteren Zellkomponenten bei der Fertigung zu einem Wassereintrag in die LIB führen, falls sie im Vorfeld der Zellherstellung nicht ausreichend getrocknet wurden. Während der Elektrolyt kommerziell in hochreiner Form mit sehr geringen Wasserverunreinigungen erhältlich ist, sind der Wassereintrag und das Trockenverhalten der übrigen Komponenten von LIB wenig erforscht und wurden in dieser Arbeit ausführlich untersucht und quantifiziert.

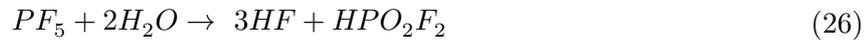
Zur Analyse des Trocken- und Wasserresorptionsverhaltens verschiedener LIB-Komponenten konnte die coulometrische Karl-Fischer-Titration für Feststoffe erfolgreich angewandt werden. Bei der Trocknung verschiedener Batteriekomponenten zeigt sich, dass insbesondere das Anodenmaterial Graphit und der häufig im Forschungsumfeld für LIB eingesetzte Glasfaserseparator nach einer Auslagerung in konditionierter Atmosphäre (25 °C, 40 % rel. Luftfeuchte) hohe Wassergehalte von ca. 3500 $\mu\text{g g}^{-1}$ aufweisen. Unter den untersuchten Kathodenmaterialien weist LiFePO_4 mit ca. 2500 $\mu\text{g g}^{-1}$ den höchsten Wassergehalt auf. Das Kathodenmaterial LiCoO_2 und der bekanntermaßen hydrophobe Polyolefinseparator hingegen weisen sehr niedrige Wassergehalte auf ($< 500 \mu\text{g g}^{-1}$). Nach Ende der experimentellen Trockendauer von 15 min zeigen insbesondere der Glasfaserseparator und das Kathodenmaterial LiMn_2O_4 noch hohe

Restgehalte an Wasser, wie über Extrapolation der Trockenkurven bestimmt wurde. Die Wiederaufnahme von H_2O durch die getesteten Materialien erfolgte weitestgehend bereits in der ersten Stunde der Exposition der Proben an der konditionierten Luft. So nahmen alle Materialien außer den Kathodenmaterialien LiMn_2O_4 und $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ innerhalb der ersten Stunde mehr als 80 % ihres Anfangsgehalts an Wasser wieder auf.

Durch eine detaillierte Kenntnis der Trocknungseigenschaften verschiedener Zellkomponenten können industrielle Trockenprozesse angepasst und dadurch Kosten eingespart werden. Dafür ist eine individuelle Analyse der industriell verwendeten Materialien nötig, da ein Teil der Parameter die in diesen Versuchen verwendet wurden variabel ist (Beschichtungsdicke, Trocknungstemperatur und -druck, Aktivmaterialmorphologie). Die schnelle Wasserresorption der Zellkomponenten zeigt, wie wichtig eine durchgehend wasserfreie Atmosphäre während der Elektrodenprozessierung und des Zellzusammenbaus ist.

Die Kombination der Analysemethoden Ionenchromatographie, Karl-Fischer-Titration und Säure-Base-Titration erwies sich als gut geeignet, um die Hydrolyse von LiPF_6 im wasserunreinigten Batterieelektrolyten (1 M LiPF_6 in EC/DEC) und in reinem Wasser näher zu untersuchen. Mit der Ionenchromatographie konnten die Anionen PF_6^- , F^- , PO_2F_2^- , PO_3F^{2-} und PO_4^{3-} aufgetrennt und quantifiziert werden, während mittels Karl-Fischer-Titration der Wassergehalt und durch die Säure-Base-Titration der Gesamtsäuregehalt des Batterieelektrolyten ermittelt wurden. Während die Hydrolyse von LiPF_6 im reinen Wasser sehr langsam voranschreitet, reagiert das Hydrolyseprodukt HPO_2F_2 deutlich schneller mit Wasser und bildet $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, das wiederum mit Wasser zu H_3PO_4 reagiert. Bei jedem dieser Schritte wird Fluorwasserstoff gebildet. Im mit 1000 ppm_w wasserunreinigten Batterieelektrolyten läuft die Hydrolyse von LiPF_6 deutlich anders ab. Das Gleichgewicht der Reaktionsgleichung (3) liegt zwar auch hier stark auf der Seite des undissoziierten LiPF_6 , jedoch aufgrund der unterschiedlichen Permittivität der Lösungsmittel nicht im selben Ausmaß wie bei reinem Wasser [41]. Deshalb kommt es im Batterieelektrolyten zu einer schnelleren Hydrolyse von LiPF_6 , trotz des nur geringen Wassergehalts. Die gewonnenen Ergebnisse lassen weitere Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen zu. Während HPO_2F_2 in Wasser weiter zu $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ reagiert, konnte diese Reaktion im Batterieelektrolyten mit geringen Wasserunreinigungen nicht festgestellt

werden. Somit liegen im wasserkontaminierten Batterieelektrolyten auch nach zwei Wochen Reaktionsdauer als Hydrolyseprodukte nur HPO_2F_2 und HF vor. Das Stoffmengenkonzentrationsverhältnis dieser beiden Spezies beträgt über den gesamten untersuchten Reaktionszeitraum hinweg 3:1. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass das Zwischenprodukt POF_3 , welches nicht mittels IC detektiert werden kann, nur ein sehr kurzlebiges Intermediat ist und selbst rasch mit den Wasserverunreinigungen weiter zu PO_2F_2^- reagiert. So lässt sich ein vereinfachtes Reaktionsschema aufstellen, das die ablaufenden Reaktionen im gering wasserkontaminierten Batterieelektrolyten und die dort auftretenden Hydrolyseprodukte gut beschreibt (Gl. (3) und (26)).



Verschiedene Standardwerke zu Lithium-Ionen-Batterien wie die Bücher von M. Yoshio *et al.* [2] und R. Korthauer [7] geben die LiPF_6 -Hydrolyse im Batterieelektrolyten in Form der Reaktionsgleichungen (3) und (4) an:



Während diese Reaktionsgleichungen die Initialreaktionen der LiPF_6 -Hydrolyse richtig abbilden, wird die sehr schnell ablaufende Hydrolyse von POF_3 zu HPO_2F_2 jedoch nicht berücksichtigt. Werden diese Gleichungen verwendet, um Art und Menge an Hydrolyseprodukten vorherzusagen, kommt es somit zwangsläufig zu einer Überschätzung der Konzentration von POF_3 und HF sowie zur Vernachlässigung der bedeutsamen Konzentration an HPO_2F_2 .

Die Komplexität des Hydrolyseprozesses von LiPF_6 im wasserversetzten Batterieelektrolyten äußert sich auch in einer nicht-trivialen Kinetik der Wasserabnahme und der Hydrolyseproduktzunahme. Da Geschwindigkeitsgesetze ganzzahliger Ordnung die Kinetik der LiPF_6 -Hydrolyse, insbesondere über längere Versuchsdauern hinweg, nicht ausreichend genau beschreiben können, wurde ein vereinfachtes kinetisches Modell auf Grundlage der Reaktionsgleichungen (3) und (26) erstellt. Dieses kinetische Modell ist in der Lage die Konzentrationsentwicklung

der beteiligten Spezies gut nachzubilden und liefert wichtige Erkenntnisse über die Geschwindigkeitskonstanten der ablaufenden Einzelreaktionen. Aus den Konzentrationen der Hydrolyseprodukte kann auch auf die Toxizität des Elektrolyten geschlossen werden. Das Modell kann zudem dazu genutzt werden neue Lösungsmittel für LIB zu identifizieren, die eine höhere Toleranz gegenüber Wasserverunreinigungen aufweisen. So zeigen die Ergebnisse der Modellierung, dass der ionische Dissoziationsgrad von LiPF_6 im Lösungsmittel die Hydrolysegeschwindigkeit maßgeblich beeinflusst. Der Einsatz eines Lösungsmittels mit einem höheren Dissoziationsgrad kann somit zu einer höheren Toleranz gegenüber Wasserverunreinigungen führen.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Wasserverunreinigungen auf die elektrochemischen Zelleigenschaften wird ersichtlich, dass sich Wasserverunreinigungen negativ auf die Zyklenstabilität von Lithium-Ionen-Zellen mit Graphit-Anoden, LiFePO_4 -Kathoden und dem Elektrolyten 1 M LiPF_6 in EC/DEC (1:1 v/v) auswirken. So fällt die Entladekapazität von Zellen, deren Elektrolyt 1000 ppm_w Wasser hinzugefügt wurde, bereits nach 54 Zyklen auf durchschnittlich 80 % der Ausgangskapazität ab, während Zellen ohne Wasserzugabe auch nach 100 Zyklen im Mittel weniger als 5 % Kapazitätsverlust aufweisen. Für eine genauere Aussage darüber, ab welcher Wasserkonzentration eine Verschlechterung der Zyklierungseigenschaften einsetzt, wäre es nötig Zellen mit besser reproduzierbarem Zyklierungsverhalten (z.B. industriell hergestellte Zellen) zu verwenden, damit sich der Einfluss der Wasserverunreinigungen von zufälligen, statistischen Abweichungen trennen lässt.

Die Veränderung der elektrochemischen Zelleigenschaften bei wasserversetzten Elektrolyten äußert sich auch in der Impedanz der Zellen. Die Auswertung der EIS-Versuche zeigt, dass die Wasserzugabe zum Batterieelektrolyten zu einem erhöhten SEI- und Ladungsübergangswiderstand der Zellen führt. Diese Ergebnisse können auf eine veränderte SEI-Formierung und -Zusammensetzung aufgrund der Hydrolyse des Wassers im Batterieelektrolyten hindeuten. Mit dieser Interpretation lässt sich auch der Befund erklären, dass die coulomb'sche Effizienz des ersten Formierungszyklus bei wasserversetzten Zellen im Durchschnitt niedriger ist als bei Zellen ohne Wasserzusatz.

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Sutton, The Politics of Science in Early Napoleonic France: The Case of the Voltaic Pile, *Hist. Stud. Phys. Sci.* 11 (**1981**) 329–366. DOI:10.2307/27757483.
- [2] M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa, Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies, Springer-Verlag, New York, (**2009**), ISBN: 978-0-387-34444-7.
- [3] J. Park, Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries, Wiley-VCH, Weinheim, (**2012**), ISBN: 978-3-527-33151-2.
- [4] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg, H. Blanke, A. Warnecke, D.U. Sauer, Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 248 (**2014**) 839–851. DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.09.143.
- [5] J. Wang, P. Liu, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser, P. Finamore, Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells, *J. Power Sources.* 196 (**2011**) 3942–3948. DOI:10.1016/j.jpowsour.2010.11.134.
- [6] G.E. Blomgren, The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (**2017**) 5019–5025. DOI:10.1149/2.0251701jes.
- [7] R. Korthauer, Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer Vieweg, (**2013**), ISBN: 978-3-642-30653-2.
- [8] C.A. Vincent, B. Scrosati, Modern Batteries - An Introduction to Electrochemical Power Sources, Arnold, London, (**1997**), ISBN: 978-0-340-66278-6.
- [9] J.O. Besenhard, H.P. Fritz, Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and NR₄⁺ salts, *J. Electroanal. Chem.* 53 (**1974**) 329–333. DOI:10.1016/S0022-0728(74)80146-4.
- [10] J.O. Besenhard, The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal- and NR₄-graphite intercalation compounds in organic electrolytes, *Carbon.* 14 (**1976**) 111–115. DOI:10.1016/0008-6223(76)90119-6.
- [11] J.O. Besenhard, C. Daniel, Handbook of Battery Materials - Second Edition, Wiley-

- VCH, (2011), ISBN: 978-3-527-32695-2.
- [12] J.O. Besenhard, R. Schöllhorn, The discharge reaction mechanism of the MoO₃ electrode in organic electrolytes, *J. Power Sources*. 1 (1976) 267–276. DOI:10.1016/0378-7753(76)81004-X.
- [13] C. Daniel, J.O. Besenhard, Handbook of Battery Materials, 2nd Edition, Volume 1, Wiley-VCH, Weinheim, (2011), ISBN: 978-3-527-32695-2.
- [14] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new Cathode Material for Batteries of High Energy Density, *Solid State Ionics*. 3–4 (1981) 171–174. DOI:10.1016/0167-2738(81)90077-1.
- [15] P. Alstrøm, On the Staging Phenomenon in Graphite Intercalation Compounds, *Phys. Scr.* 35 (1987) 45–46. DOI:10.1088/0031-8949/35/1/010.
- [16] J.W. Braithwaite, A. Gonzales, G. Nagasubramanian, S.J. Lucero, D.E. Peebles, J.A. Ohlhausen, W.R. Cieslak, Corrosion of Lithium Ion Battery Current Collectors, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 448–456. DOI:10.1149/1.1391627.
- [17] Y.-H. Chen, C.-W. Wang, G. Liu, X.-Y. Song, V.S. Battaglia, A.M. Sastry, Selection of Conductive Additives in Li-Ion Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A978. DOI:10.1149/1.2767839.
- [18] G. Liu, H. Zheng, A.S. Simens, A.M. Minor, X. Song, V.S. Battaglia, Optimization of Acetylene Black Conductive Additive and PVDF Composition for High-Power Rechargeable Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A1129. DOI:10.1149/1.2792293.
- [19] C.J. Orendorff, The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety, *Electrochem. Soc. Interface*. 21 (2012) 61–65. DOI:10.1149/2.F07122if.
- [20] S.S. Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 164 (2007) 351–364. DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
- [21] A.A. Franco, Rechargeable Lithium Batteries - From Fundamentals to Applications, Woodhead Publishing, Cambridge, (2015), ISBN: 978-1-78242-090-3.

- [22] M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries - Fundamentals and Performance*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (**1998**), ISBN: 3-527-29569-0.
- [23] K. Nishikawa, T. Mori, T. Nishida, Y. Fukunaka, M. Rosso, T. Homma, In Situ Observation of Dendrite Growth of Electrodeposited Li Metal, *J. Electrochem. Soc.* 157 (**2010**) A1212. DOI:10.1149/1.3486468.
- [24] Z. Guo, J. Zhu, J. Feng, S. Du, Direct in situ observation and explanation of lithium dendrite of commercial graphite electrodes, *RSC Adv.* 5 (**2015**) 69514–69521. DOI:10.1039/C5RA13289D.
- [25] A. Jana, D.R. Ely, R.E. García, Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries, *J. Power Sources.* 275 (**2015**) 912–921. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.11.056.
- [26] National Transportation Safety Board, Aircraft Incident Report Auxiliary Power Unit Battery Fire Japan Airlines Boeing 787-8, JA829J Boston, Massachusetts January 7, 2013, (**2014**).
- [27] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery, *J. Power Sources.* 208 (**2012**) 210–224. DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
- [28] J. Steiger, Mechanisms of Dendrite Growth in Lithium Metal Batteries, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2015**.
- [29] S. Flandrois, B. Simon, Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries, *Carbon.* 37 (**1999**) 165–180. DOI:10.1016/S0008-6223(98)00290-5.
- [30] Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, Carbon anode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 114 (**2003**) 228–236. DOI:10.1016/S0378-7753(02)00596-7.
- [31] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, Z. Ogumi, Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere, *J. Mater. Chem.* 14 (**2004**) 1754. DOI:10.1039/b316702j.
- [32] S. Amiruddin, H. Joachin, B. Li, J. Prakash, A Study of Amorphous Carbon Coated Graphite for Lithium Ion Battery Anode Material Shabab, *ECS Trans.* 6 (**2008**) 191–

197. DOI:10.1149/1.2943238.
- [33] A. Mabuchi, H. Fujimoto, K. Tokumitsu, T. Kasuh, Charge-Discharge Mechanism of Graphitized Mesocarbon Microbeads, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3049–3051. DOI:10.1149/1.2048684.
- [34] J.-Y. Li, Q. Xu, G. Li, Y.-X. Yin, L.-J. Wan, Y.-G. Guo, Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries, *Mater. Chem. Front.* (2017) 1691–1708. DOI:10.1039/C6QM00302H.
- [35] T. Schott, J.L. Gómez-Cámer, P. Novák, S. Trabesinger, Relationship between the Properties and Cycle Life of Si/C Composites as Performance-Enhancing Additives to Graphite Electrodes for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A190–A203. DOI:10.1149/2.0701702jes.
- [36] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Mater. Today*. 18 (2015) 252–264. DOI:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [37] S. Ivanov, A. Barylyak, K. Besaha, A. Dimitrova, S. Krischok, A. Bund, J. Bobitski, Enhanced lithium ion storage in TiO₂ nanoparticles, induced by sulphur and carbon co-doping, *J. Power Sources*. 326 (2016) 270–278. DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.06.116.
- [38] T. Ohzuku, Zero-Strain Insertion Material of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431. DOI:10.1149/1.2048592.
- [39] K. Mukai, Y. Kato, H. Nakano, Understanding the Zero-Strain Lithium Insertion Scheme of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄: Structural Changes at Atomic Scale Clarified by Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 2992–2999. DOI:10.1021/jp412196v.
- [40] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4417. DOI:10.1021/cr030203g.
- [41] K. Tasaki, Computational Study of Salt Association in Li-Ion Battery Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A418. DOI:10.1149/1.1456533.
- [42] T. Kawamura, S. Okada, J. Yamaki, Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells, *J. Power Sources*. 156 (2006) 547–554.

- DOI:10.1016/j.jpowsour.2005.05.084.
- [43] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer, New York, (2009), ISBN: 978-1-4020-7628-2.
- [44] T.R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue, *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Springer, New York, (2014), ISBN: 978-1-4939-0301-6.
- [45] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, H.J. Kim, Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: A review, *Electrochim. Acta.* 50 (2004) 247–254. DOI:10.1016/j.electacta.2004.01.090.
- [46] C.L. Campion, W. Li, B.L. Lucht, Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2327. DOI:10.1149/1.2083267.
- [47] H. Yang, G. V. Zhuang, P.N. Ross, Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆, *J. Power Sources.* 161 (2006) 573–579. DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.03.058.
- [48] C. Li, F. Tang, S. Li, Influences of Trace Water on Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries, *Proc. 2nd Int. Conf. Mach. Mater. Eng. Chem. Eng. Biotechnol. (MMECEB 2015)*. (2016) 693–696.
- [49] A. V. Plakhotnyk, L. Ernst, R. Schmutzler, Hydrolysis in the system LiPF₆—propylene carbonate—dimethyl carbonate—H₂O, *J. Fluor. Chem.* 126 (2005) 27–31. DOI:10.1016/j.jfluchem.2004.09.027.
- [50] L. Terborg, S. Weber, F. Blaske, S. Passerini, M. Winter, U. Karst, S. Nowak, Investigation of thermal aging and hydrolysis mechanisms in commercial lithium ion battery electrolyte, *J. Power Sources.* 242 (2013) 832–837. DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.05.125.
- [51] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, H.-J. Kim, Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review, *Electrochim. Acta.* 50 (2004) 247–254. DOI:10.1016/j.electacta.2004.01.090.

- [52] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 162 (2006) 1379–1394. DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- [53] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries., *Chemistry (Easton)*. 17 (2011) 14326–46. DOI:10.1002/chem.201101486.
- [54] S. Ahmed, P.A. Nelson, K.G. Gallagher, D.W. Dees, Energy impact of cathode drying and solvent recovery during lithium-ion battery manufacturing, *J. Power Sources*. 322 (2016) 169–178. DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.04.102.
- [55] J. Kaiser, V. Wenzel, H. Nirschl, B. Bitsch, N. Willenbacher, M. Baunach, M. Schmitt, S. Jaiser, P. Scharfer, W. Schabel, Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen, *Chemie-Ingenieur-Technik*. 86 (2014) 695–706. DOI:10.1002/cite.201300085.
- [56] A. Kwade, W. Haselrieder, R. Leithoff, A. Modlinger, F. Dietrich, K. Droeder, Current status and challenges for automotive battery production technologies, *Nat. Energy*. 3 (2018) 290–300. DOI:10.1038/s41560-018-0130-3.
- [57] P. Nelson, K. Gallagher, I. Bloom, D. Dees, S. Ahmed, BatPaC (Version 3.1) [Software], (2017). <http://www.cse.anl.gov/batpac/>.
- [58] Y. Wu, *Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Boca Raton, (2015), ISBN: 1-46655-733-8.
- [59] H. Kikuyama, T. Fukudome, M. Waki, H. Yazaki, Assignee: Stella Chemifa Kabushiki Kaisha; Method of purifying lithium hexafluorophosphate, United States Patent, US6884403 B2, 2005.
- [60] Y. Liu, D. Mu, R. Li, Q. Ma, R. Zheng, C. Dai, Purification and Characterization of Reclaimed Electrolytes from Spent Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 4181–4187. DOI:10.1021/acs.jpcc.6b12970.
- [61] U. Heider, R. Oesten, M. Jungnitz, Challenge in manufacturing electrolyte solutions for lithium and lithium ion batteries quality control and minimizing contamination level, *J.*

- Power Sources*. 81–82 (**1999**) 119–122. DOI:10.1016/S0378-7753(99)00142-1.
- [62] D. Aurbach, I. Weissman, A. Zaban, P. Dan, On the role of water contamination in rechargeable Li batteries, *Electrochim. Acta*. 45 (**1999**) 1135–1140. DOI:10.1016/S0013-4686(99)00312-6.
- [63] D.L. Wood, J. Li, C. Daniel, Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 275 (**2015**) 234–242. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.11.019.
- [64] K. Zaghib, M. Dontigny, P. Charest, J.F. Labrecque, A. Guerfi, M. Kopec, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, Aging of LiFePO₄ upon exposure to H₂O, *J. Power Sources*. 185 (**2008**) 698–710. DOI:10.1016/j.jpowsour.2008.08.028.
- [65] L. Terborg, S. Nowak, S. Passerini, M. Winter, U. Karst, P.R. Haddad, P.N. Nesterenko, Ion chromatographic determination of hydrolysis products of hexafluorophosphate salts in aqueous solution., *Anal. Chim. Acta*. 714 (**2012**) 121–6. DOI:10.1016/j.aca.2011.11.056.
- [66] S.F. Lux, I.T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes, *Electrochem. Commun.* 14 (**2012**) 47–50. DOI:10.1016/j.elecom.2011.10.026.
- [67] C.B. Stubblefield, R.O. Bach, Solubility of Lithium Fluoride in Water, *J. Chem. Eng. Data*. 17 (**1972**) 491–492.
- [68] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S.J. Harris, Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents, *J. Electrochem. Soc.* 156 (**2009**) A1019. DOI:10.1149/1.3239850.
- [69] C.G. Barlow, Reaction of water with hexafluorophosphates and with Li bis(perfluoroethylsulfonyl)imide salt, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (**1999**) 362–364. DOI:10.1149/1.1390838.
- [70] M. Otto, Analytische Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (**2014**), ISBN: 978-3527328819.
- [71] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L.

- Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 165 (2007) 491–499. DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.10.025.
- [72] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, Aging mechanisms of lithium cathode materials, *J. Power Sources*. 127 (2004) 58–64. DOI:10.1016/j.jpowsour.2003.09.034.
- [73] B. Michalak, H. Sommer, D. Mannes, A. Kaestner, T. Brezesinski, J. Janek, Gas Evolution in Operating Lithium-Ion Batteries Studied In Situ by Neutron Imaging, *Sci. Rep.* 5 (2015) 15627. DOI:10.1038/srep15627.
- [74] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6332–6341. DOI:10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [75] P.B. Balbuena, Y. Wang, Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase, Imperial College Press, London, (2004), ISBN: 1-86094-362-4.
- [76] A.M. Andersson, K. Edström, Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1100–A1109. DOI:10.1149/1.1397771.
- [77] K. Edström, M. Herstedt, D.P. Abraham, A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 153 (2006) 380–384. DOI:10.1016/j.jpowsour.2005.05.062.
- [78] C. Cheng, F. Wang, J. Rick, Aqueous Additive for Lithium Ion Batteries: Promotes Novel Solid Electrolyte Interface (SEI) Layer with Overall Cost Reduction, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 8676–8687.
- [79] S.-T. Myung, Y. Hitoshi, Y.-K. Sun, Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9891. DOI:10.1039/c0jm04353b.
- [80] Y. Zhu, F. Wang, L. Liu, S. Xiao, Y. Yang, Y. Wu, Cheap glass fiber mats as a matrix of gel polymer electrolytes for lithium ion batteries, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3187.

- DOI:10.1038/srep03187.
- [81] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, P.G. Bruce, Rechargeable Li_2O_2 electrode for lithium batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 1390–1393. DOI:10.1021/ja056811q.
- [82] Y. Sun, Lithium ion conducting membranes for lithium-air batteries, *Nano Energy*. 2 (2013) 801–816. DOI:10.1016/j.nanoen.2013.02.003.
- [83] G. Gachot, P. Ribière, D. Mathiron, S. Grugeon, M. Armand, J.B. Leriche, S. Pilard, S. Laruelle, Gas chromatography/mass spectrometry as a suitable tool for the li-ion battery electrolyte degradation mechanisms study, *Anal. Chem.* 83 (2011) 478–485. DOI:10.1021/ac101948u.
- [84] F. Joho, B. Rykart, R. Imhof, P. Novák, Key factors for the cycling stability of graphite intercalation electrodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 81–82 (1999) 243–247. DOI:10.1016/S0378-7753(99)00195-0.
- [85] H.-R. Park, S.-D. Yoon, A study on the synthesis from Li_2CO_3 , NiO and Co_3O_4 and the electrochemical properties of cathode materials $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ for lithium secondary battery, *Solid. State. Electron.* 50 (2006) 1291–1298. DOI:10.1016/j.sse.2006.07.002.
- [86] M. Steinhauer, S. Risse, N. Wagner, K.A. Friedrich, Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Formation at Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries with Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochim. Acta.* (2017). DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.128>.
- [87] S. Wiemers-Meyer, S. Jeremias, M. Winter, S. Nowak, Influence of Battery Cell Components and Water on the Thermal and Chemical Stability of LiPF_6 Based Lithium Ion Battery Electrolytes, *Electrochim. Acta.* 222 (2016) 1267–1271. DOI:10.1016/j.electacta.2016.11.100.
- [88] K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura, M. Ue, Decomposition of LiPF_6 and Stability of PF_6 in Li-Ion Battery Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1628. DOI:10.1149/1.1622406.

- [89] D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. Ein-Eli, E. Zinigrad, B. Markovsky, The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2873–2890. DOI:10.1149/1.2048659.
- [90] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y.S. Cohen, H.J. Kim, M. Schmidt, On the capacity fading of LiCoO₂ intercalation electrodes: The effect of cycling, storage, temperature, and surface film forming additives, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4291–4306. DOI:10.1016/S0013-4686(02)00417-6.
- [91] W. Li, B.L. Lucht, Inhibition of the Detrimental Effects of Water Impurities in Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A115. DOI:10.1149/1.2458913.
- [92] L.-Q. Zheng, S.-J. Li, H.-J. Lin, Y.-Y. Miao, L. Zhu, Z.-J. Zhang, Effects of water contamination on the electrical properties of 18650 lithium-ion batteries, *Russ. J. Electrochem.* 50 (2014) 904–907. DOI:10.1134/S1023193514090122.
- [93] H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, V.S. Battaglia, Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-based cells, *J. Power Sources.* 207 (2012) 134–140. DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.01.122.
- [94] W. Li, B.L. Lucht, Inhibition of the Detrimental Effects of Water Impurities in Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A115. DOI:10.1149/1.2458913.
- [95] J.C. Burns, N.N. Sinha, G. Jain, H. Ye, C.M. VanElzen, E. Scott, A. Xiao, W.M. Lamanna, J.R. Dahn, The Impact of Intentionally Added Water to the Electrolyte of Li-ion Cells: I. Cells with Graphite Negative Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A2281–A2287. DOI:10.1149/2.101311jes.
- [96] J.C. Burns, N.N. Sinha, G. Jain, H. Ye, C.M. VanElzen, E. Scott, A. Xiao, W.M. Lamanna, J.R. Dahn, The Impact of Intentionally Added Water to the Electrolyte of Li-Ion Cells: II. Cells with Lithium Titanate Negative Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A247–A255. DOI:10.1149/2.024403jes.
- [97] P. Novák, F. Joho, M. Lanz, B. Rykart, J. Panitz, O. Haas, D. Alliaata, The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 97–98 (2001) 39–46. DOI:10.1016/S0378-7753(01)00586-9.

- [98] Y. Ein-Eli, B. Markovsky, D. Aurbach, Y. Carmeli, H. Yamin, S. Luski, The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 2559–2569. DOI:10.1016/0013-4686(94)00221-5.
- [99] G. Nazri, R. Muller, Effect of residual water in propylene carbonate on films formed on lithium, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.* 132 (1985) 2054–2058. DOI:10.1149/1.2114289.
- [100] G. Nazri, R.H. Muller, Composition of Surface Layers on Li Electrodes in PC, LiClO₄ of Very Low Water Content, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.* 132 (1985) 2050–2054. DOI:10.1149/1.2114288.
- [101] N.P. Lebedeva, L. Boon-Brett, Considerations on the Chemical Toxicity of Contemporary Li-Ion Battery Electrolytes and Their Components, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A821–A830. DOI:10.1149/2.0171606jes.
- [102] K. Fischer, Neues Verfahren zur Maßanalytischen Bestimmung des Wassergehalts von Flüssigkeiten und festen Körpern, *Angew. Chemie.* 48 (1935) 394–396.
- [103] K. Schöffski, Die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Titration, *Chemie Unserer Zeit.* 34 (2000) 170–175. DOI:10.1002/1521-3781.
- [104] S. Grünke, Reaktionsmechanismen in der Karl-Fischer-Lösung, Dissertation, Universität Hannover, 1999.
- [105] E. Scholz, Karl Fischer Titration - Determination of Water, Springer Verlag, (1984). DOI:978-3-642-69989-4.
- [106] 756 KF Coulometer, 831 KF Coulometer - Gebrauchsanweisung, Metrohm, Herisau, Schweiz, (2003).
- [107] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W.A. Wall, H.A. Gasteiger, Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1373–A1387. DOI:10.1149/2.1141607jes.
- [108] J. Christensen, P. Albertus, R.S. Sanchez-Carrera, T. Lohmann, B. Kozinsky, R. Liedtke,

- J. Ahmed, A. Kojic, A Critical Review of Li/Air Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) R1. DOI:10.1149/2.086202jes.
- [109] K.A. See, M.A. Lumley, G.D. Stucky, C.P. Grey, R. Seshadri, Reversible Capacity of Conductive Carbon Additives at Low Potentials: Caveats for Testing Alternative Anode Materials for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A327–A333. DOI:10.1149/2.0971702jes.
- [110] H. Small, T.S. Stevens, W.C. Bauman, Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1801–1809. DOI:10.1021/ac60361a017.
- [111] J. Weiß, Ionenchromatographie, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, (2001), ISBN: 978-3-527-28702-4.
- [112] D. Jensen, Grundlagen der Ionenchromatographie - Modernste Trenntechnik, Thermo Fisher Scientific, (2013), ISBN: 978-3-00-044477-7.
- [113] Dionex IonPac AS19 Columns, Product Manual, Thermo Scientific, (2013).
- [114] A Practical Guide to Ion Chromatography, SeQuant AB, Umea, Sweden, (2007), ISBN: 978-91-631-8056-9.
- [115] Dionex ICS-2100 Ion Chromatography System Operator's Manual, Revision 3, Thermo Fisher Scientific, (2012).
- [116] K. Siebertz, D. van Bebber, T. Hochkirchen, Statistische Versuchsplanung, Springer-Verlag, Berlin, (2010), ISBN: 978-3-642-05492-1. DOI:10.1007/978-3-642-05493-8.
- [117] J. Jiang, W. Shi, J. Zheng, P. Zuo, J. Xiao, X. Chen, W. Xu, J.-G. Zhang, Optimized Operating Range for Large-Format LiFePO₄/Graphite Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A336–A341. DOI:10.1149/2.052403jes.
- [118] D. Ende, K. Mangold, Impedanzspektroskopie, *Chemie Unserer Zeit.* (1993) 134–140. DOI:10.1002/ciuz.19930270305.
- [119] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy - Second Edition, Wiley-Interscience, Hoboken, (2005), ISBN: 9786468600.

- [120] J.Y. Song, H.H. Lee, Y.Y. Wang, C.C. Wan, Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 111 (2002) 255–267. DOI:10.1016/S0378-7753(02)00310-5.
- [121] N. Ogihara, Y. Itou, T. Sasaki, Y. Takeuchi, Impedance spectroscopy characterization of porous electrodes under different electrode thickness using a symmetric cell for high-performance lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 4612–4619. DOI:10.1021/jp512564f.
- [122] N. Ogihara, S. Kawauchi, C. Okuda, Y. Itou, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1034–A1039. DOI:10.1149/2.057207jes.
- [123] M.D. Levi, V. Dargel, Y. Shilina, D. Aurbach, I.C. Halalay, Impedance spectra of energy-storage electrodes obtained with commercial three-electrode cells: Some sources of measurement artefacts, *Electrochim. Acta*. 149 (2014) 126–135. DOI:10.1016/j.electacta.2014.10.083.
- [124] L.T. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 173 (2000) 1–38. DOI:10.1016/S0927-7757(00)00556-2.
- [125] D.M. Bruce, Exposed-layer barley drying: Three models fitted to new data up to 150°C, *J. Agric. Eng. Res.* 32 (1985) 337–348. DOI:10.1016/0021-8634(85)90098-8.
- [126] O. Yaldiz, C. Ertekin, H.I. Uzun, Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes, *Energy*. 26 (2001) 457–465. DOI:10.1016/S0360-5442(01)00018-4.
- [127] M. Özdemir, Y. Onur Devres, Thin layer drying characteristics of hazelnuts during roasting, *J. Food Eng.* 42 (1999) 225–233. DOI:10.1016/S0260-8774(99)00126-0.
- [128] D.L. Wood, J.D. Quass, J. Li, S. Ahmed, D. Ventola, C. Daniel, Technical and economic analysis of solvent-based lithium-ion electrode drying with water and NMP, *Dry. Technol.* 36 (2018) 234–244. DOI:10.1080/07373937.2017.1319855.

- [129] C.A. Harper, E.M. Petrie, *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, (2003), ISBN: 9780471459217. DOI:10.1002/0471459216.
- [130] G.M. Nishioka, Adsorption/desorption of water on glass fiber surfaces, *J. Non. Cryst. Solids*. 120 (1990) 34–39. DOI:10.1016/0022-3093(90)90188-R.
- [131] E.A. Leed, J.O. Sofo, C.G. Pantano, Electronic structure calculations of physisorption and chemisorption on oxide glass surfaces, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 72 (2005). DOI:10.1103/PhysRevB.72.155427.
- [132] J. Moskon, M. Pivko, R. Dominko, M. Gaberscek, Accurate Determination of Battery Electrode Loading (Mass) from Electrochemical Impedance Spectroscopy, *ECS Electrochem. Lett.* 4 (2014) A4–A6. DOI:10.1149/2.0061501eel.
- [133] C.H. Hsu, F. Mansfeld, Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, *Corrosion*. 57 (2001) 747–748. DOI:10.5006/1.3280607.
- [134] E.J. Duff, J.L. Stuart, Acid hydrolysis of aqueous sodium monofluorophosphate solutions, *Caries Res.* 16 (1982) 361–366. DOI:10.1159/000260621.
- [135] J. Lee, M.H. Litt, Ring-Opening Polymerization of Ethylene Carbonate and Depolymerization of Poly (ethylene oxide-co-ethylene carbonate), *Macromolecules*. 33 (2000) 1618–1627. DOI:10.1021/ma9914321.
- [136] K. Yuan, H. Bian, Y. Shen, B. Jiang, J. Li, Y. Zhang, H. Chen, J. Zheng, Coordination number of Li^+ in nonaqueous electrolyte solutions determined by molecular rotational measurements, *J. Phys. Chem. B*. 118 (2014) 3689–3695. DOI:10.1021/jp500877u.
- [137] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S.J. Harris, Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A1019–A1027. DOI:10.1149/1.3239850.
- [138] S.E. Sloop, J.K. Pugh, S. Wang, J.B. Kerr, K. Kinoshita, Chemical Reactivity of PF_5 and LiPF_6 in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A42. DOI:10.1149/1.1353158.

- [139] J. Illig, J.P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells, *J. Power Sources*. 239 (2013) 670–679. DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.12.020.
- [140] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 49 (2004) 1057–1061. DOI:10.1016/j.electacta.2003.10.016.
- [141] P. a. Nelson, K.G. Gallagher, I. Bloom, D.W. Dees, Modeling the Performance and Cost of Lithium-Ion Batteries for Electric-Drive Vehicles - Second Edition, Technischer Report, (2011). DOI:10.2172/1027714.
- [142] DIN-Norm 40729-1:1985-05, Akkumulatoren; Galvanische Sekundärelemente; Grundbegriffe, (1985).
- [143] R. Parsons, Handbook of Electrochemical Constants, Butterworths Scientific Publications, London, (1959).
- [144] R. Huston, J.N. Butler, The Standard Potential of the Lithium Electrode in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 7–8. DOI:10.1149/1.2396824.
- [145] J.R. Dahn, R. Fong, M.J. Spoon, Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host, *Phys. Rev. B*. 42 (1990) 6424–6432. DOI:10.1103/PhysRevB.42.6424.
- [146] G. Liu, H. Zheng, A.S. Simens, A.M. Minor, X. Song, V.S. Battaglia, Optimization of Acetylene Black Conductive Additive and PVDF Composition for High-Power Rechargeable Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A1129. DOI:10.1149/1.2792293.
- [147] D. Weber, Technische Feuchtemessung: in Gasen und Festkörpern, 1. Aufl., Vulkan-Verlag, Essen, (2002), ISBN: 3-8027-3201-4.
- [148] The growth of lithium-ion battery power, *The Economist*. (2017). <https://www.economist.com/>.
- [149] F. Adunka, Messunsicherheiten: Theorie und Praxis, 3. Aufl., Vulkan-Verlag, Essen,

(2007), ISBN: 978-3-8027-2205-9.

- [150] F. Wang, F. Varenne, D. Ortiz, V. Pinzio, M. Mostafavi, S. LeCaër, Degradation of an Ethylene Carbonate/Diethyl Carbonate Mixture by Using Ionizing Radiation, *ChemPhysChem*. 18 (2017) 1–9. DOI:10.1002/cphc.201700320.

7 Anhang

Berechnung A 1: Abschätzung von Trocknungskosten für LIB.

Die Abschätzung der Trocknungskosten wurde mit Daten aus dem Programm BatPaC V3.1 [57] durchgeführt. BatPaC ist eine gemeinfreie Software, die am Argonne National Laboratory der Universität Chicago, USA, entwickelt und durch peer-review Verfahren überprüft wurde [141].

$$TK_E = \frac{T_{j,Eq} + T_{j,G} + LK_j}{E_{j,LIB}}$$

Mit:

TK_E : Energiespezifische Trocknungskosten [US\$ kWh⁻¹],

$T_{j,Eq}$: jährl. Tilgungen Equipment [US\$ a⁻¹],

$T_{j,G}$: jährl. Tilgungen Gebäude [US\$ a⁻¹],

LK_j : jährl. Lohnkosten [US\$ a⁻¹],

$E_{j,LIB}$: jährl. LIB-Energieoutput (990000 kWh a⁻¹)

Dabei ist:

$$T_{j,Eq} = (K_{Eq,TR} + K_{Eq,VT} + K_{Eq,LTA} + K_{Eq,LTK}) \cdot TR_{j,Eq}$$

Mit:

$K_{Eq,TR}$: Equipmentkosten Trockenraum (7,0 Mio.US\$),

$K_{Eq,VT}$: Equipmentkosten Vakuumtrocknung (4,0 Mio.US\$),

$K_{Eq,LTA}$: Equipmentkosten Lösungsmitteltrocknung Anode (16 Mio.US\$),

$K_{Eq,LTK}$: Equipmentkosten Lösungsmitteltrocknung Kathode (16 Mio.US\$),

$TR_{j,Eq}$: jährl. Tilgungsrate Equipment (16,7 % a⁻¹, 6-jährige Abschreibung)

$$T_{j,G} = (K_{G,TR} + K_{G,VT} + K_{G,LTA} + K_{G,LTK}) \cdot TR_{j,G}$$

Mit:

Anhang

$K_{G,TR}$: Gebäudekosten Trockenraum (17,2 Mio.US\$),

$K_{G,VT}$: Gebäudekosten Vakuumtrocknung (1,8 Mio.US\$),

$K_{G,LTA}$: Gebäudekosten Lösungsmitteltrocknung Anode (3,6 Mio.US\$),

$K_{G,LTK}$: Gebäudekosten Lösungsmitteltrocknung Kathode (3,6 Mio.US\$),

$TR_{j,G}$: jährl. Tilgungsrate Gebäude (5 % a⁻¹, 20-jährige Abschreibung)

$$LK_j = LK_{j,TR} + LK_{j,VT} + LK_{j,LTA} + LK_{j,LTK}$$

Mit:

$LK_{j,TR}$: jährl. Lohnkosten Trockenraum (0,13 Mio.US\$ a⁻¹),

$LK_{j,VT}$: jährl. Lohnkosten Vakuumtrocknung (0,52 Mio.US\$ a⁻¹),

$LK_{j,LTA}$: jährl. Lohnkosten Lösungsmitteltrocknung Anode (0,65 Mio.US\$ a⁻¹),

$LK_{j,LTK}$: jährl. Lohnkosten Lösungsmitteltrocknung Kathode (0,65 Mio.US\$ a⁻¹),

Um die zur Kostenabschätzung nötigen Daten aus dem Programm BatPaC V3.1 übernehmen zu können, wurden folgende Annahmen getroffen⁶⁵:

Zellchemie:

Aktivmaterial Anode: Graphit

Aktivmaterial Kathode: NCM(622)

Energieinhalt Batteriepack: 9,9 kWh

Batteriefabrik:

Anzahl an jährlicher Herstellung Batteriepacks: 100000

Quadratmeterkosten Gebäude: 3000 US\$ m⁻²

Lohnkosten: 18 US\$ h⁻¹

⁶⁵ Auszug der wichtigsten Annahmen. Die vollständige Parameterliste ist aus BatPaC V3.1 für die Batteriespezifikationen der „Battery 1“ entnehmbar.

Daten für Energiekosten (zur Trocknung und Betrieb) konnten nicht erlangt werden und wurden deshalb nicht in der Kostenabschätzung berücksichtigt.

Tab. A 7-1: Parametereinstellungen des PID Reglers.

PID Parameter	Wert
Proportionalbeiwert K_P	0,2
Integrierbeiwert K_I	$8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
Differenzierbeiwert K_D	0,5 s

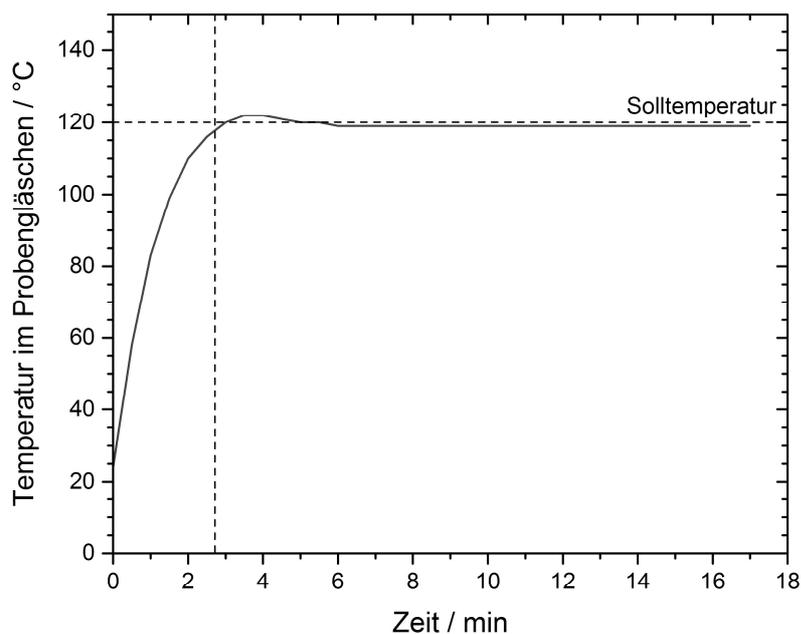


Abb. A 1: Sprungantwort des PID-Reglers beim Aufheizen eines leeren Probengläschens auf 120 °C.

Berechnung A 2: Abschätzung des Drifts durch die Restfeuchte von Argon 4.6.

Geg.: maximaler Stoffmengenanteil von Wasser in Argon: $x_{\text{H}_2\text{O,Ar}} = 5 \text{ ppm}$

Durchflussrate Argon R_{Ar} : 100 ml/min

Anhang

Ges.: Drift D

Lsg.:

$$w_{H_2O,Ar} = \frac{n_{H_2O} \cdot M_{H_2O}}{n_{Ar} \cdot M_{Ar}} = \frac{5 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol}}{1 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol}} = 2,3 \text{ ppm}$$

$$D = w_{H_2O,Ar} \cdot R_{Ar} \cdot \rho_{Ar} = 2,3 \cdot 10^{-6} \cdot 100 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \cdot 1,8 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} = 0,4 \frac{\mu\text{g}}{\text{min}}$$

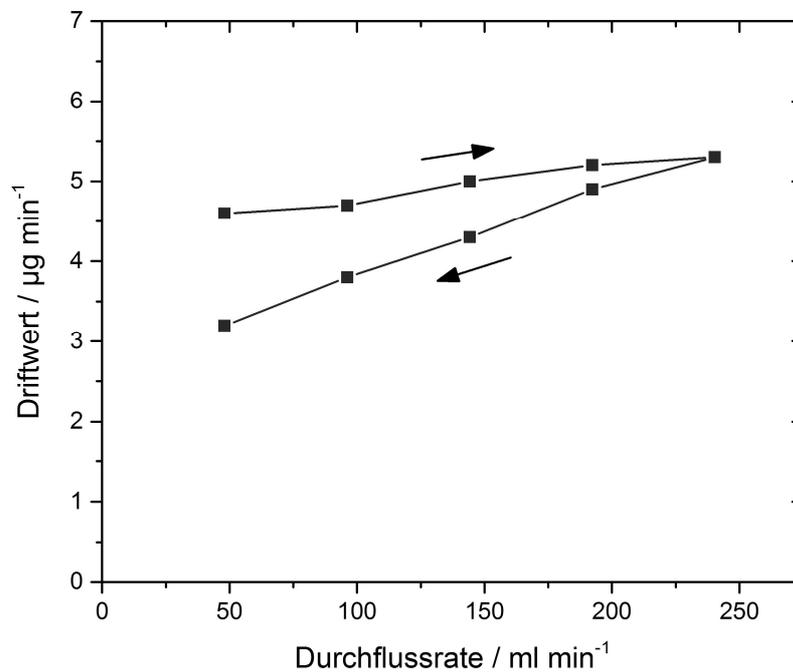


Abb. A 2: Driftwertabhängigkeit von der Durchflussrate des Trärgases Ar im cKFT für Feststoffe.

Die Pfeile geben die Richtung der jeweiligen Durchflussratenänderung an.

Tab. A 7-2: Multifaktorielle Varianzanalyse der Kapazität (ANOVA-Tabelle).

<i>Ursache</i>	<i>Quadratsummen</i>	<i>FG</i>	<i>Mittl. Quadr.</i>	<i>F-Quotient</i>	<i>p-Wert</i>
HAUPTEFFEKTE					

Zelldruck	0,001922	1	0,001922	0,09	0,7830
Elektrolytvol.	0,0041405	1	0,0041405	0,20	0,6885
Separatortyp	0,0367205	1	0,0367205	1,73	0,2797
Formierung	0,008978	1	0,008978	0,42	0,5616
RESIDUEN	0,063603	3	0,021201		
TOTAL (KORR.)	0,115364	7			

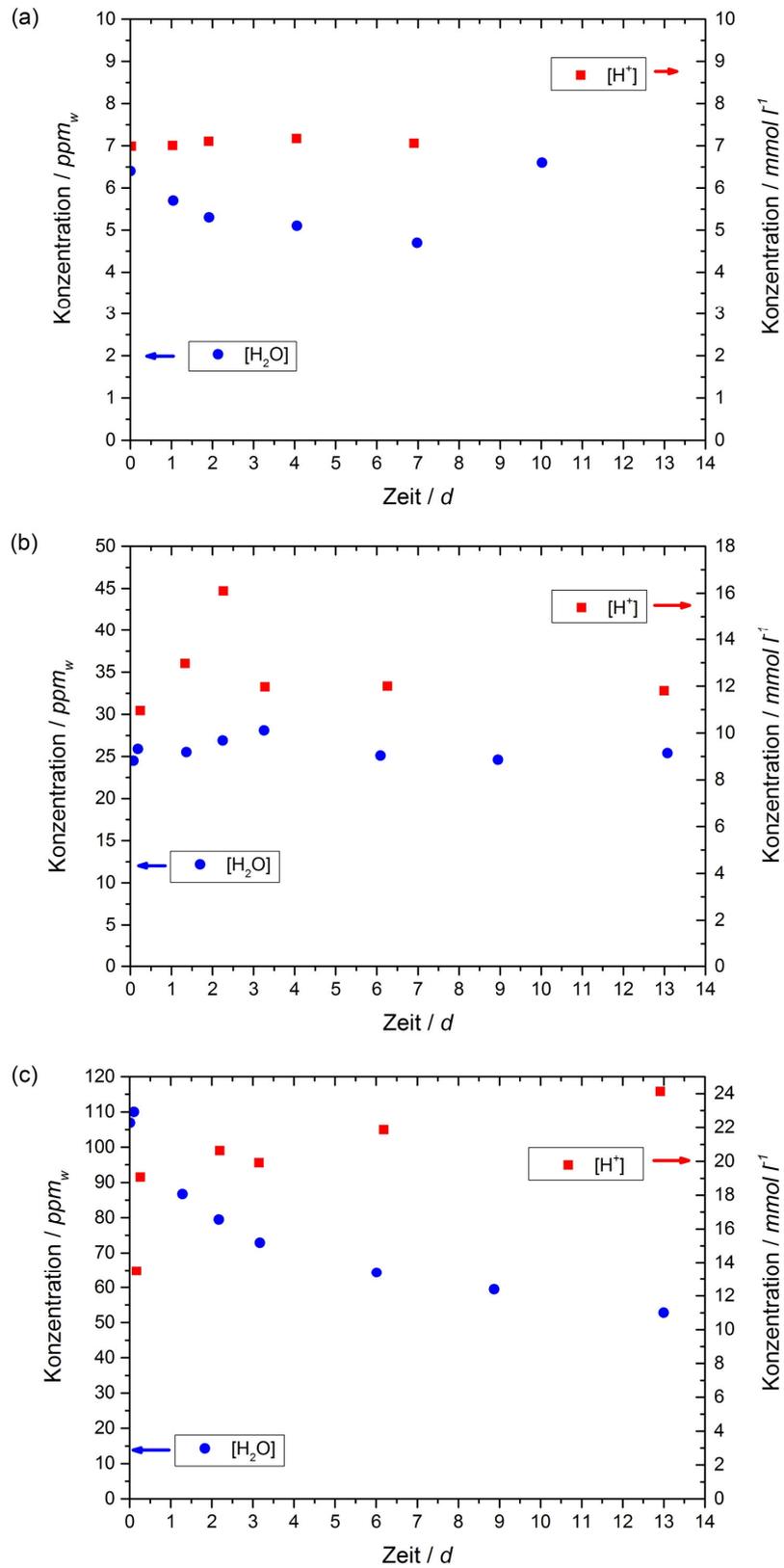


Abb. A3: Konzentrationsentwicklung von Wasser und Säure bei der Hydrolyse von $LiPF_6$ in EC/DEC (1:1, v/v) bei Zugabe von (a) 5 ppm_w, (b) 25 ppm_w, (c) 100 ppm_w

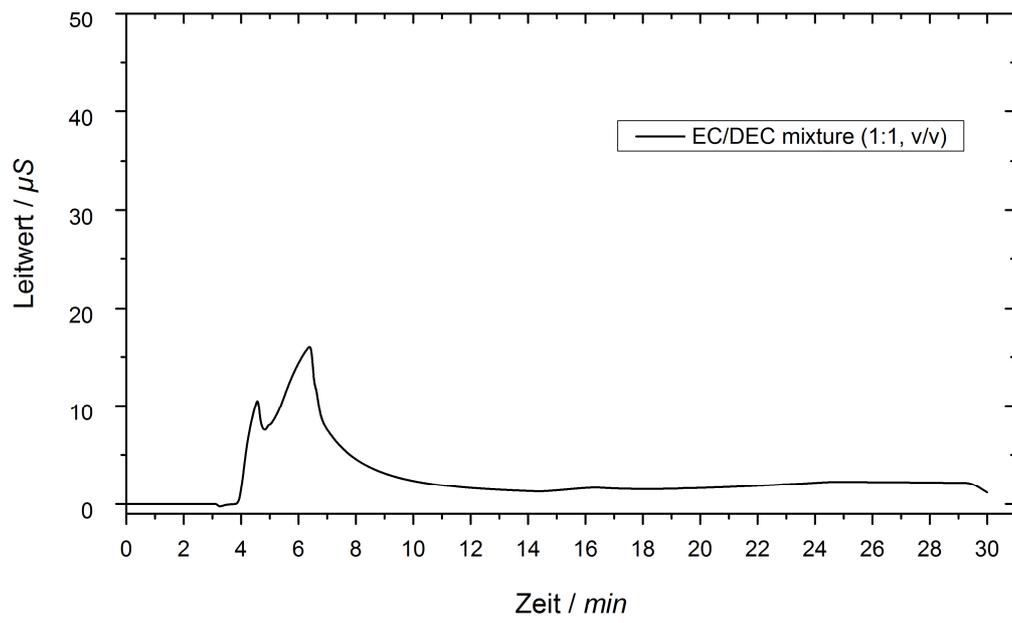


Abb. A4: Chromatogramm der Lösungsmittelmischung EC/DEC (1:1, v/v),
Verdünnung 1:100

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Lithium-Ionen-Akkumulators (nicht maßstabsgetreu).....	6
Abb. 2-2: Entwicklung der Energiedichte von LIB-Rundzellen im 18650-Format. (nach [21]).	7
Abb. 2-3: Schematische Darstellung eines MCMB-Partikels. (nach [3]).....	8
Abb. 2-4: Kristallstruktur von verschiedenen Kathodenmaterialien: (a) Schichtoxid, (b) Spinell, (c) Olivin. (Aus [36])	10
Abb. 2-5: Praktisch erreichbare spezifische Kapazitäten und Nennspannungen häufig eingesetzter Kathodenmaterialien. Die Längen der Ellipsenachsen repräsentieren die aus den Literaturdaten resultierenden Standardabweichungen. (Daten aus [2,3,6,7,36]).....	11
Abb. 2-6: Schematischer Aufbau einer LIB-Fabrik. Bereiche mit Trocknungsschritten (Nr. 4 und 8) und niedriger Luftfeuchte (Nr. 4-12) sind farblich hervorgehoben. Daten aus [7,56,57].	16
Abb. 2-7: (a) Feuchteaufnahme von C-beschichteten LiFePO_4 -Pulvern bei Lagerung in Luft (ϑ : $21\text{ }^\circ\text{C}$, rF: 55 %) und (b) Feuchteabgabe durch Trocknung bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ [64]......	18
Abb. 2-8: Vorgeschlagener Zersetzungsablauf von LiPF_6 in Wasser. (modifiziert nach [65]) .	20
Abb. 2-9: Vorgeschlagener vereinfachter Zersetzungsmechanismus für die Reaktion von LiPF_6 mit Spuren von Wasser in organischen Carbonaten und Reaktionszyklus von HF in Anwesenheit von SiO_2 [66].	21
Abb. 3-1: Skizze der Titrierzelle des 831 KF Coulometers von Metrohm [106].....	32
Abb. 3-2: 3D-Skizze der Karl-Fischer-Titration für Festkörper. Die Verdampfungseinheit ist als Schnitt dargestellt.	34
Abb. 3-3: (a) Mittels cFKT für Feststoffe detektierter Wassermassenanteil in Abhängigkeit der Probenmasse und im Vergleich zum richtigen Wert laut Analysenzertifikat. (b) Gegenüberstellung von detektierten und richtigen Werten der Wassermasse.	39
Abb. 3-4: Schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen. (nach [111])	44
Abb. 3-5: Schematischer Aufbau hochkapazitiver Latex-Anionenaustauscher. (nach [112])	44
Abb. 3-6: Eluentkonzentrationsverlauf der verwendeten IC-Programme.....	46
Abb. 3-7: Skizze des Knopfzellenaufbaus.	48

Abb. 3-8: Effekt-Diagramm zum Einfluss verschiedener Parameter auf die Entladekapazität von Knopfzellen (Qualitätsmerkmal).	50
Abb. 3-9: Skizze des CCCV- Ladeverfahrens.....	52
Abb. 4-1: Zeitabhängige (a) Wasserdetektion und (b) Wasserdetektionsraten, detektiert durch cKFT, beispielhaft dargestellt für eine LiFePO ₄ -Kathode. Die zeitabhängigen Blind- und Driftwerte überlagern die Wasserfreisetzung aus der Probe und tragen zum gemessenen Gesamtgehalt an Wasser bei.	55
Abb. 4-2: Ausgleichsfunktion basierend auf dem Zwei-Term-Modell (s. Tabelle 4-1) sowie deren Extrapolation und Integration. Zugrunde liegen die Messwerte der Wasserdetektionsrate einer LiFePO ₄ -Probe im stabilen Temperaturbereich ab 6 min.	57
Abb. 4-3: Vergleich der spezifischen Wassergehalte von verschiedenen Anoden- und Kathodenmaterialien sowie Separatoren. Wasserdetektion bei Raumtemperatur (kreuzschraffiert), während der Heizperiode (schraffiert) und nach der 15-minütigen Trocknung in der Probe verbleibendes Wasser (ohne Schraffur).	60
Abb. 4-4: Verwendetes Ersatzschaltbild zur Oberflächenabschätzung.	61
Abb. 4-5: (a) Nyquist-Darstellung der Impedanz der verschiedenen mittels EIS gemessenen Elektroden, (b) Frequenzabhängigkeit des negativen Imaginärteils der Impedanz mit hervorgehobenen Maxima bei Frequenz fm''	62
Abb. 4-6: Massenspezifische Doppelschichtkapazitäten der untersuchten Kathodenmaterialien. Diese korrelieren meist mit dem H ₂ O-Gehalt (Abb. 4-3).	63
Abb. 4-7: Wasserresorption in konditionierter Luft (25 °C und 40 % rel. Luftfeuchte) von zuvor getrockneten Proben. Eingezeichnete Kurven zwischen den Messpunkten dienen allein der Anschaulichkeit.....	64
Abb. 4-8: Chromatogramme der zur Normierung dienenden wässrigen Lösungen mit markierten Retentionszeiten der detektierten Anionen. Standard aus (a) F ⁻ , Konzentration 1 · 10 ⁻⁴ mol l ⁻¹ , (b) PO ₄ ³⁻ , Konzentration 1 · 10 ⁻⁴ mol l ⁻¹ . (c) PO ₃ F ²⁻ in eingewogener Konzentration 1 · 10 ⁻⁴ mol l ⁻¹ und Zersetzungsprodukte. (d) PO ₂ F ₂ ⁻ in eingewogener Konzentration 1 · 10 ⁻⁴ mol l ⁻¹ und Zersetzungsprodukte. (e) PF ₆ ⁻ in eingewogener Konzentration 1 · 10 ⁻² mol l ⁻¹ und Zersetzungsprodukte.....	66

Abb. 4-9: Kalibrierfunktionen von (a) Fluorid und (b) Phosphat, ermittelt durch linearen Fit der Peakflächen F . Die Peakflächen wurden anhand von Chromatogrammen an externen Fluorid- und Phosphatstandards mit vier verschiedenen Konzentrationen bestimmt.....	68
Abb. 4-10: Peakflächenveränderung von 0,1 M LiPF_6 in H_2O ; gemessen über einen Zeitraum von 3 Wochen. Verdünnung vor Messung 1:100.....	70
Abb. 4-11: Peakflächenveränderung von 0,1 M PO_3F^{2-} und Hydrolyseprodukten. Verdünnung vor Messung 1:1000.....	71
Abb. 4-12: Zeitliche Entwicklung der Konzentration von HPO_2F_2 und dessen Hydrolyseprodukten in Wasser. Neben den experimentell per IC bestimmten Konzentrationen sind auch die berechneten Gesamtkonzentrationen an Fluor und Phosphor dargestellt. Die Darstellung $0,5 c_F(t)$ wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit $c_P(t)$ gewählt. Im Ausschnitt ist das angenommene Hydrolyseschema von HPO_2F_2 abgebildet.....	72
Abb. 4-13: Konzentrationsänderung von Säure und Wasser nach Zugabe von 1000 ppm _w H_2O zum Batterieelektrolyten (1 M LiPF_6 in EC/DEC (1:1, v/v)). Berechnete Konzentrationsänderung der freien Säure aus Abnahme der Wasserkonzentration.....	74
Abb. 4-14: Beispielhafte Chromatogramme von LiPF_6 in EC/DEC (1:1, v/v), Verdünnung 1:1000 v/v ohne Wasserzugabe und mit Zugabe von 70 mmol l ⁻¹ . Peakzuordnung: (1): F^- , (3): PO_2F_2^- , (5): PF_6^- , (2) und (4): nicht identifiziert, stammen vom EC/DEC Lösungsmittel. Der Ausschnitt zeigt die ersten vier Peaks detaillierter.....	77
Abb. 4-15: Konzentrationsentwicklung der zwei Hydrolyseprodukte, die mittels IC identifiziert wurden: F^- und PO_2F_2^- , ebenso wie die berechneten Konzentrationen von $\text{F}^- + \text{PO}_2\text{F}_2^-$ und $3 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$. Die gestrichelten Linien zeigen die theoretisch erwarteten Konzentrationen bei einer vollständigen Reaktion der 70 mmol l ⁻¹ H_2O nach Reaktionen (12)-(13).....	78
Abb. 4-16: Zeitlicher Verlauf der Wasserkonzentration im Batterieelektrolyten nach unterschiedlichen Reaktionsordnungen; aufgelöst nach $k \cdot t$. (a) Reaktion erster Ordnung: $d[\text{H}_2\text{O}]/dt = k_1[\text{H}_2\text{O}]$, (b) Reaktion zweiter Ordnung: $d[\text{H}_2\text{O}]/dt = k_2[\text{H}_2\text{O}]^2$, (c) Reaktion pseudo-zweiter Ordnung nach Kawamura <i>et al.</i> [42]: $d[\text{H}_2\text{O}]/dt = k_2'[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{LiPF}_6]$	80
Abb. 4-17: Experimentell bestimmte Konzentrationen von H_2O , HF und HPO_2F_2 (Punkte) und deren theoretische Konzentrationen (Linien), berechnet aus den Geschwindigkeitsgesetzen und Bedingungen aus Tabelle 4-3.	84

Abb. 4-18: Abhängigkeit zwischen dem LiPF_6 -Dissoziationsgrad α und der LiPF_6 -Hydrolysekinetik, basierend auf Berechnungen des entwickelten kinetischen Modells.	85
Abb. 4-19: Spannungsprofile des ersten Formierungszyklus je zweier repräsentativer Knopfzellen mit und ohne Wasserzugabe.	87
Abb. 4-20: Zyklenstabilität von Knopfzellen mit und ohne Wasserzugabe, zyklisiert bei einer C-Rate von 1C. Die abgebildeten Mittelwerte (Linien) und Standardabweichungen (schattiert) beziehen sich auf 8 bzw. 10 Zellen.	89
Abb. 4-21: Impedanzspektra zweier in Abb. 4-20 dargestellter Zellen nach dem Zyklieren im vollentladenen Zustand. Gefüllte Punkte zeigen Frequenzen von 1 MHz, 100 Hz und 1 Hz.	90
Abb. A 1: Sprungantwort des PID-Reglers beim Aufheizen eines leeren Probengläschens auf 120 °C.	XXIII
Abb. A 2: Driftwertabhängigkeit von der Durchflussrate des Trägergases Ar im cKFT für Feststoffe. Die Pfeile geben die Richtung der jeweiligen Durchflussratenänderung an. ...	XXIV
Abb. A3: Konzentrationsentwicklung von Wasser und Säure bei der Hydrolyse von LiPF_6 in EC/DEC (1:1, v/v) bei Zugabe von (a) 5 ppm _w , (b) 25 ppm _w , (c) 100 ppm _w	XXVI
Abb. A4: Chromatogramm der Lösungsmittelmischung EC/DEC (1:1, v/v), Verdünnung 1:100	XXVII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Verwendungszweck und Beispiele von Additiven für Elektrolyte in LIB.....	13
Tabelle 3-1: Eingesetzte Standards zur Quantifizierung der LiPF ₆ -Hydrolyseprodukte.....	47
Tabelle 3-2: Parameterkonfiguration der getesteten Knopfzellen.	49
Tabelle 4-1: Auswahl semi-theoretischer und empirischer Dünnschichttrocknungsmodelle, mit: WR = Wasserdetektionsrate; k, k ₁ , k ₂ , a, b, n = Ausgleichsparameter; t = Trockendauer [127],	56
Tabelle 4-2: Ermittelte Proportionalitätskonstanten für Hydrolyseprodukte von PF ₆ ⁻ . (Zugrunde liegende Daten aus Abb. 4-8 - Abb. 4-12.).....	68
Tabelle 4-3: Geschwindigkeitsgesetze und Anfangswerte des vereinfachten kinetischen Modells, hergeleitet aus Gl. (3), (26) sowie den aufgeführten Annahmen und experimentellen Ergebnissen. Dabei sind k ₁ und k _r die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion der Gl. (3) und k ₂ die Geschwindigkeitskonstante der Gl. (26). (* Literaturwerte, ** experimentell ermittelte Werte)	83
Tab. A 7-1: Parametereinstellungen des PID Reglers.....	XXIII
Tab. A 7-2: Multifaktorielle Varianzanalyse der Kapazität (ANOVA-Tabelle).	XXIV

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Andreas Bund, für die Betreuung dieser Arbeit. Seine beständige Unterstützung war der verlässliche Pfeiler, auf den sich diese Promotion stets stützen konnte. Neben der kompetenten fachlichen Förderung sowie der mir eingeräumten Freiheit, das Promotionsthema nach meinen wissenschaftlichen Interessen gestalten zu können, gilt mein Dank auch insbesondere auf menschlicher Ebene dem fürsorglichen und allzeit respektvollen Charakter von Herrn Prof. Bund. Insbesondere die ausnahmslos hilfreichen und wertvollen Besprechungen mit ihm sowie die praktische Unterstützung beim Aufbau des cKFT für Feststoffe werden mir in Erinnerung bleiben. Es bleibt mir ein Rätsel, wie es Herr Prof. Bund trotz der Vielzahl an zu betreuenden (Promotions-) Studenten schafft, stets jedem mit offenem Ohr, gutem Rat und praktischer Hilfe zur Seite zu stehen.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen am Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik bedanke ich mich sowohl für die konstruktive und fruchtbare Zusammenarbeit als auch für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre. Mein Dank für fachliche Unterstützung gilt insbesondere Mario Kurniawan, Magali Camargo, Dr. Clemens Kubeil, Denny Schmidt, Dr. Codruta Vlaic, Dr. Ralf Peipmann, Dr. Violeta Gruia, Dr. Udo Schmidt, Dr. Svetlozar Ivanov, Dr. Adriana Ispas, Dr. Rolf Grieseler und Mathias Fritz.

Mein Dank für die Unterstützung bei der experimentellen Durchführung der Ionenchromatographie gilt insbesondere Frau Anneliese Täglic, den Student/-innen Mara Göttlinger, Michael Jörg Rösch und Heiko Gräbe für ihre Arbeit im Themenkomplex Lithium-Ionen-Batterien sowie Nisrit Pandey für die Unterstützung bei den cKFT Untersuchungen.

Für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion gilt mein Dank der Thüringer Landesgraduiertenförderung und dem Promotionsabschlussstipendium der TU Ilmenau, ohne deren Zuwendungen ein Abschluss der Promotion nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt den Korrekturleser/-innen, allen voran meinem Bruder Thomas Stich, Magali Camargo, Dr. Rolf Grieseler, Dr. Codruța Vlaic, Dr. Ralf Peipmann, Mara Göttlinger, Denny Schmidt und insbesondere auch Dr. Karina Mees. Ihre Betreuung meiner Diplo-

Danksagung

marbeit an der Universität Bayreuth hat mich viele Grundlagen des wissenschaftlichen Arbeitens gelehrt und mir entscheidende Werkzeuge zur Durchführung meiner Promotion mitgegeben.

Veröffentlichungsliste

Im Rahmen dieser Promotion wurden folgende Veröffentlichungen publiziert:

M. Stich, N. Pandey, A. Bund

**Drying and moisture resorption behaviour of various electrode materials
and separators for lithium-ion batteries**

J. Power Sources. 364 (2017) 84–91. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.08.009

M. Steinhauer*, M. Stich*, M. Kurniawan, B.-K. Seidlhofer, M. Trapp,
A. Bund, N. Wagner, K. Friedrich

**In situ Studies of Solid Electrolyte Interphase (SEI) Formation on Crystalline
Carbon Surfaces by Neutron Reflectometry and Atomic Force Microscopy**

ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 35794–35801. doi:10.1021/acsami.7b09181

* *Diese Autoren haben im gleichen Maße zu der Publikation beigetragen.*

M. Stich, M. Göttliger, M. Kurniawan, U. Schmidt, A. Bund

**Hydrolysis of LiPF₆ in Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries
and in Aqueous Media**

J. Phys. Chem. C 122 (2018) 8836–8842. doi:10.1021/acs.jpcc.8b02080

T. Schoetz, M. Kurniawan, M. Stich, R. Peipmann,
I. Efimov, A. Ispas, A. Bund, C. Ponce de Leon, M. Ueda

**Understanding the charge storage mechanism of conductive polymers as hybrid
battery-capacitor materials in ionic liquids by *in situ* atomic force microscopy
and electrochemical quartz crystal microbalance studies**

J. Mater. Chem. A (2018). doi: 10.1039/C8TA06757K

S. Mai, J. Wessel, A. Dimitrova, M. Stich, S. Ivanov, S. Krischok, A. Bund

**Nanoscale Morphological Changes at Lithium Interface, Triggered by the Elec-
trolyte Composition and Electrochemical Cycling**

Journal of Chemistry, (2019) ID 4102382. doi: 10.1155/2019/4102382