

Elektrochemische und gasanalytische Untersuchungen an Lithium-Ionen-Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene
Dissertation
von

Lars Bläubaum, M. Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Juni 2023
Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Petr Novák

Kurzfassung¹

Lithium-Ionen-Batterien mit hoher Zellperformance, langer Lebensdauer und kurzen Ladezeiten stehen aktuell im Fokus der akademischen sowie industriellen Forschung und Entwicklung. Zur Erfüllung dieser Anforderungen werden Lithium-Ionen-Batterien teils bis an ihre physikalischen Grenzen betrieben. Daraus resultiert das steigende Interesse an tiefergehendem Verständnis zu den im Grenzbereich ablaufenden elektrochemischen und chemischen Prozessen. Dieses ist von besonderer Bedeutung, da hierdurch Konzepte zur Verbesserung der Zuverlässigkeit und des sicheren Betriebes für die gesamte Lebensdauer der Batterien erarbeitet werden können. Im Fokus dieser Arbeit steht die Erweiterung des Know-hows zur negativen Elektroden-Passivierungsschicht, der sogenannten „Solid Electrolyte Interphase“ (SEI). Von dieser ist die Lebensdauer, Performance und Sicherheit der Batterie mit abhängig. Die Bildung der SEI in Bezug auf Zusammensetzung und Morphologie ist ein komplexer sowie von vielen Faktoren abhängiger Prozess, welcher noch nicht vollständig verstanden ist. Hierzu gehört unter anderem die Zersetzung des inhärent instabilen Elektrolyten in Abhängigkeit der spezifischen Partikeloberfläche. Bei der Bildung als auch der Degradation und Zersetzung der SEI entstehen Reaktionsgase. Die gezielte Analyse der Reaktionsgase erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Stabilität der SEI.

In dieser Dissertation wird der generelle Einfluss der Partikelgrößenverteilung der negativen Elektrode auf die Zelleigenschaften mit Blick auf Entladekapazitäten, C-Ratenfähigkeiten, Formierungseffizienzen, Potential- sowie Impedanzverhalten analysiert. Es wird gezeigt, dass die Partikelgrößenverteilung einen gravierenden Einfluss auf die Batterieleistung sowie Sicherheit hat. Mittelgroße Partikel mit einer schmalen Verteilung zeigen im Gegensatz zu großen Partikeln beste Performanceeigenschaften. Ebenso begünstigen größere Partikel die ungewollte Entstehung von sicherheitskritischem metallischen Lithium, dem sogenannten Lithium-Plating. Neben diesen generellen Erkenntnissen können ebenfalls potentialabhängig unterschiedliche Formierungscharakteristika festgestellt werden. Hier zeigen sich während der Formierung Hinweise auf eine Beeinflussung der SEI-Bildung durch die Partikelgrößenverteilungen. Zur weiteren Klärung, ob eine unterschiedliche SEI-Bildung stattfindet, wird eine Analysemethode mittels online elektrochemischer Massenspektrometrie zur Detektion von Reaktionsgasen entwickelt. Mit diesem

¹ Erkenntnisse der Kurzfassung wurden bereits in [1, 2] veröffentlicht.

neu entwickelten Messstand kann der Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu abnormen Betriebszuständen von 132 °C untersucht werden. Durch die Analyse der Formierungsgase sowie der temperaturinduzierten Zersetzungsgase können unter anderem Rückschlüsse auf die SEI-Zusammensetzung und deren Stabilität gezogen werden. Durch die Untersuchung dieser Elektroden mittels der genannten Gasanalyse können die Hinweise der elektrochemischen Charakterisierungen bestätigt werden. Die Menge der Formierungsgase beziehungsweise der SEI korreliert mit der spezifischen Oberfläche. Zusätzlich wird der Einfluss anderer Faktoren im temperaturinduzierten Stresstest deutlich. Die Elektroden mit sehr kleinen Partikeln weisen die größten Spannungs- wie auch Kapazitätsverluste auf. In einer weiteren Studie, in der unterschiedliche Formierungsraten untersucht werden, wird ein Einfluss der Formierungsrate auf das Gasungsverhalten festgestellt. Diese verschiedenen Gasentstehungen können wiederum auf unterschiedlich ablaufende SEI-Reaktionen zurückgeführt werden. Somit wird der Einfluss der SEI-Bildung in Abhängigkeit der Stromdichte verdeutlicht.

Da in dem untersuchten Temperaturbereich auch weitere unerwünschte (Neben-)Reaktionen wie Leitsalz- sowie Separatorzersetzung stattfinden können, wird auch der Einfluss von Separatoren auf das Gasungsverhalten sowie der Performanceparameter untersucht. Der Einfluss der Separatoren ist während der Formierung gering, wohingegen im Stresstest deutliche elektrochemische und sicherheitsrelevante Unterschiede sowie Einflüsse auf das Gasungsverhalten beobachtet werden. Aufgrund der vielen gasenden Reaktionen wird in der abschließenden Studie der alleinige Einfluss einiger dieser Reaktionsgase auf die Batterieperformance untersucht. Hierfür werden mit verschiedenen Gasen angereicherte Elektrolyte analysiert, wobei ein signifikanter Einfluss dieser Gase festgestellt werden kann. Beispielsweise verbessert angereichertes CO₂ im Elektrolyten die Performance, die C-Ratenfähigkeit sowie die Ladungstransferprozesse.

Diese Studien demonstrieren den Nutzen der gekoppelten elektrochemischen und instrumentellen Analysemethoden in den Performance- sowie Stabilitätsuntersuchungen an Lithium-Ionen-Batterien. Zusätzlich stellt der im Rahmen dieser Dissertation entwickelte Hochtemperatur-online-Gasanalyse-Messstand für kleinskalige Batterien eine vielversprechende Basis für Untersuchungen von Degradation und Zersetzungsreaktionen dar. Schlussendlich kann diese Methode einen Beitrag zum Verständnis von sicherheitsrelevanten Prozessen leisten.

Abstract¹

Lithium-ion batteries with high cell performance, long lifetime, and short charge times are currently the focus of academic and industrial research and development. Lithium-ion batteries are brought to their physical operating limits to meet these requirements. As a result, there is growing interest in an in-depth understanding of electrochemical and chemical processes at these limits. This knowledge is of particular importance, as it enables suggestions for improved battery reliability and safer operation for the whole lifetime. This work focuses on expanding knowledge of the negative electrode passivation layer, the “Solid Electrolyte Interphase” (SEI). The SEI affects the lifetime, performance, and safety of the battery. The SEI formation in terms of composition and morphology is a complex process depending on many factors, which is not fully understood. The formation process includes, among other things, the decomposition of the inherently unstable electrolyte depending on the specific particle surface area. During the SEI formation, degradation, and decomposition, reaction gases are released. The specific analysis of these gases allows conclusions about the composition and stability of the SEI.

This dissertation analyzes the general influence of different particle size distributions of the negative electrode on cell properties. Here it is found that particle size distributions significantly impact battery performance and safety. Medium-sized particles with a narrow distribution, in contrast to large particles, exhibit the best performance characteristics. Likewise, larger particles promote the unintentional formation of lithium plating, negatively impacting operating safety. In addition, different formation characteristics are found, such as an influence of particle size distributions on SEI formation. An analytical method using online electrochemical mass spectrometry is developed to identify different SEI formations to detect reaction gases. The setup enables temperature-dependent measurements, ranging from room temperature to abnormal operating conditions of 132 °C. By examining cells with different particle size distributions by gas analysis, findings from electrochemical characteristics can be confirmed – the amount of gases formed or the SEI correlates with specific surface area. In addition, the effect of other parameters becomes evident in the temperature stress test. Electrodes with tiny particles exhibit the most significant voltage and capacity losses. In a further study in this work, different formation rates

¹ Results of the abstract have been previously published in [1, 2].

have strongly influenced gassing behavior. Therefore, the gas evolution can be attributed to different SEI reactions. Here, the influence of SEI formation as a function of the current density is shown.

As undesirable (side) reactions take place in the investigated temperature range, the influence of separator types on the gassing behavior and the performance are investigated. The influence of the separators during formation has shown to be minor. In contrast, the temperature stress test discovered significant electrochemical and safety-related differences and influences on gassing behavior. Due to a large number of gas reactions, the individual effects of some of these reaction gases on battery performance are investigated. For this purpose, electrolytes saturated with different gases are analyzed and a significant influence of these gases is found. For example, enriching CO₂ in the electrolyte positively affects performance, C-rate capability, and the charge transfer process.

These studies demonstrate the usefulness of coupled electrochemical and instrumental analytical methods for investigating the performance and stability of lithium-ion batteries. In addition, the high-temperature online gas analysis setup for small-scale batteries, developed in this dissertation, provides a promising base for future studies of degradation and decomposition reactions. Eventually, this method can contribute to the in-depth understanding of safety-relevant processes.

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer in ca. dreieinhalb Jahren am Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik der Technischen Universität Braunschweig und am Institut für Angewandte Materialien - Elektrochemische Technologien des Karlsruher Instituts für Technologie angefertigt. Diese basiert zum großen Teil auf Vorveröffentlichungen und zur Veröffentlichung eingereichten Arbeiten, an denen ich signifikante Teile selbstständig erbracht habe. Der Übersichtlichkeit halber sind diese im Anhang A.1 aufgelistet.

Mein herzlichster Dank gebührt meiner Doktormutter Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer für ihre kontinuierliche und lehrreiche Unterstützung sowie die Ermöglichung an diesen sehr spannenden Thematiken forschen zu können. Hervorheben möchte ich ihre durchweg positive Einstellung, die mir gegebenen Freiheiten zur eigenen Ideenumsetzung, aber auch die konstruktive Kritik, die mich nicht nur durchweg motivierte, sondern durch die ich mich auch nachhaltig fachlich und überfachlich weiterentwickelt habe. Liebe Ulrike, herzlichen Dank.

Besonderen Dank möchte ich auch Prof. Dr.-Ing. Petr Novák für die Übernahme des Zweitgutachtens aussprechen. Mein Dank gilt dabei ebenfalls für die freundliche Einladung zu zwei Kurz-Forschungsaufenthalten am Paul-Scherrer-Institut in der Schweiz, bei denen ich mein Wissen über die online elektrochemische Massenspektrometrie umfangreich vertiefen konnte.

Lieber Dr. Philipp Röse, mit Dir zusammen zu arbeiten war mir eine Ehre und nahezu jeder Labortag ein Highlight. Besonders Dein Engagement mit mir teils spät abends im Labor Versuche durchzuführen, aber auch die vielen, meist sehr leckeren Unternehmungen abseits des Labors werde ich vermissen. Auch möchte ich meinem Gruppenleiter und Projektpartner Florian Baakes besonders danken. Seine vielen theoretischen Denkanstöße und unsere fachlichen Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen.

Meine Reise in die faszinierende Batteriewelt begann bereits in meiner Studienzeit im Jahre 2013 als Hilfskraft am Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig. Auch durfte ich kontinuierlich an verschiedensten Batterithematiken in diversen Praktika arbeiten und konnte hierdurch tiefe Einblicke und Fertigkeiten sammeln. Viele dieser Erfahrungen haben mir wesentlich in der Bearbeitung dieser Dissertation geholfen. Aus diesem Grund möchte ich an dieser Stelle allen Personen freundlichst danken, die mich in den letzten Jahren begleitet

sowie gelehrt haben und dadurch einen entscheidenden Teil zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben, insbesondere bei Dr.-Ing. Vincent Laue und Dr. Hannes Jahnke.

Darüber hinaus möchte ich mich auch bei allen anderen Kolleg:innen sowie meinen ehemaligen Studierenden und Hilfskräften bedanken: Insbesondere bei Dr.-Ing. André Weber, Hoon Seng Chan, Daniel Witt, Oke Schmidt, Frauke Stamereilers, Ruth Witzel, Jessica Riedel, Michelle Allion, André Müller und Leon Schmidt. Die vielen gemeinsamen und lustigen Stunden, aber auch unzähligen sehr lehrreichen Diskussionen über vielseitige Denkansätze zu verschiedensten Forschungsthemen lassen mich auf eine wirklich großartige und unvergessliche Zeit zurückblicken. Ohne dieses Umfeld wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Auch möchte ich mich bei Dr.-Ing. Maximilian Röhe, Michail Gerasimov sowie dem gesamten Werkstatt- und Elektro-Team für die starke Unterstützung im Aufbau der Teststände bedanken. Ebenso möchte ich mich für die großartige Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Hochtemperaturtestzelle bei Herrn Michael Hahn und dem gesamten EL-CELL-Team bedanken. Danken möchte ich auch Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade und Christine Nowak für die gute Zusammenarbeit und Herstellung der Partikelgrößenverteilungselektroden. Mein Dank gilt auch dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) für die Förderung der Projekte „BaSiS“ (03ETE005A) und „DaLion 4.0“ (03ETE017A) sowie der Friedrich und Elisabeth Boysen-Stiftung für die Förderung des Projektes „BOY-159“.

Zu guter Letzt geht mein größter Dank an meine Eltern Ilona und Michael, meine Schwester Anne und meine Lebensgefährtin Svenja sowie meinem langjährigen Freund Johannes Bastian Schwigon. Ebenso möchte ich meinem guten Freund Sebastian Richter danken. Ihr habt mich bedingungslos in meinem Traum unterstützt und immer an mich geglaubt; ihr habt mich oft durch Unternehmungen und Reisen den Institutsalltag vergessen lassen und wart in jeder Situation für mich da. Danke für eure Liebe und Unterstützung.

Karlsruhe, im Februar 2023

Lars Bläubaum

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ziel der Arbeit	2
2	Stand der Technik	5
2.1	Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie	5
2.1.1	Funktionsweise und Aufbau	5
2.1.2	Batteriematerialien	6
2.1.3	Alterungs- und Degradationsprozesse	12
2.1.4	Ladeverfahren	13
2.2	Grundlagen der Massenspektrometrie	14
2.2.1	Allgemeiner Aufbau eines Massenspektrometers	15
2.2.2	Theoretische Grundlagen der Ionisation und Fragmentierung	17
3	Materialien und Methoden	21
3.1	Materialien	21
3.1.1	Elektrodenrezepturen und -prozessierung	21
3.1.2	Separatoren	25
3.1.3	Elektrolyte und Gase	26
3.2	Methoden	28
3.2.1	Testzellen	28
3.2.2	Elektrochemische Charakterisierungen	29
3.2.3	Online-Gasanalyse	32
3.2.4	Mikroskopische Analyse	42
4	Effekt der Partikelgrößenverteilung der negativen Elektrode	45
4.1	Grundlagen der Partikelgrößenverteilung und ihrer Bedeutung in Batterien	45
4.2	Effekt der Partikelgrößenverteilung auf Formierung und Performance	49
4.2.1	Einfluss auf die Batterieperformance	49
4.2.2	Mikroskopische Analyse der Elektroden	62
4.2.3	Einfluss auf das Gasungsverhalten	64
4.3	Erkenntnisse zur Partikelgrößenverteilung	70

5	Auswirkungen des temperaturinduzierten Stresstests	73
5.1	Einführung in die Batteriegasanalytik	74
5.2	Auswirkungen des Stresstests auf das Batterieverhalten	75
5.2.1	Einfluss der Partikelgrößenverteilung	75
5.2.2	Einfluss von Separatoren	82
5.3	Erkenntnisse des Stresstests	89
6	Einfluss von Formierungsgasen auf die Batterie	91
6.1	Allgemeines zu Gasen in Batterieelektrolyten	91
6.2	Ergebnisse und Diskussion zum Einfluss der Formierungsgase	95
6.2.1	Beeinflussung der Batterieperformance	95
6.2.2	Deckschicht- und Ladungstransferprozesse	104
6.3	Erkenntnisse zu gasgesättigten Elektrolyten	107
7	Zusammenfassung und Ausblick	109
	Literaturverzeichnis	113
	Abbildungsverzeichnis	137
	Tabellenverzeichnis	139
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	141
A	Anhang	145
A.1	Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation	145
A.2	Betreute Abschlussarbeiten	146
A.3	Dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen der Separatoren	147
A.4	Darstellung des zweiten Gasanalyse-Messstandes	148
A.5	Parameter der Gasanalyse	149
A.6	Optimierungen der Hochtemperaturtestzelle	150
A.6.1	Vergleich Bypass- mit Direkteingang	150
A.6.2	Vergleich verschiedener Heizraten	151
A.6.3	Reproduzierbarkeit der Gasentwicklung im Stresstest	153
A.7	Ergänzende Fragmentierungen	154
A.7.1	Fragmentierungen des POF_3 und SiF_4	154
A.7.2	Reaktionsmechanismus eines Phosphorsäureesters	154
A.8	Berechnungen	155
A.8.1	Berechnete Impedanzen	155
A.9	Ladeverhalten nach dem Stresstest	157

1 Einleitung

Die europaweit stattfindende Energiewende, mit dem Vorhaben bis zum Jahre 2050 der erste klimaneutrale Kontinent zu werden, unterstützt das Ziel der weltweiten Klimakrise entgegenzutreten. Unter Berücksichtigung der nationalen Anstrengungen soll die Klimaneutralität technologieoffen, wettbewerbsfähig sowie kosteneffizient ermöglicht werden. Somit nimmt Europa wie auch Deutschland eine weltweite Führungsrolle ein, die den Weg einer zukunftsorientierten defossilierten Industrie aufzeigen soll.[3–7] Bereits im Jahr 2019 wurde der nationale Bruttostromverbrauch-Zielwert des Jahres 2025 des Erneuerbaren-Energie-Gesetzes erreicht, da der Anteil der erneuerbaren Energien 40 % überschritt [3]. Im Vergleich dazu liegt der Anteil der erneuerbaren Energien im Verkehrssektor bei unter sechs Prozent, obwohl dieser am gesamten Endenergieverbrauch nahezu 30 % beträgt [8]. Und obwohl dieser Sektor, ebenso wie der Stromsektor, große Einsparpotentiale für die Energiewende aufweist wurde auch im Jahr 2019 weiterhin ein gegenläufiger Einspartrend beobachtet [3, 9]: Der Anteil des Endenergieverbrauchs im Verkehrssektor stieg im Vergleich zum Vorjahr um 1,1 % an und ist somit im Vergleich zum Basisjahr 2005 um insgesamt 7,2 % angestiegen [3]. Für eine Trendumkehr und richtungsweisende Einsparung ist es unabdingbar, die Elektromobilität weiterzuentwickeln und zu fördern. Der Elektromobilität wird eine entscheidende Schlüsselfunktion durch eine CO₂-emissionsarme Fortbewegung zugesprochen [3]. Die Bundesregierung setzt dabei auf eine beschleunigte Verbreitung von Elektrofahrzeugen und fördert Forschungs- und Entwicklungsbestreben zur Verbesserung von Stromspeichertechnologien wie der Lithium-Ionen-Batterien (LIB) [3, 10]. In Europa wird voraussichtlich ab 2035 für neue Personenkraftwagen, welche fossile Brennstoffe benötigen, ein Verbot eingeführt [11, 12]. Hiermit würde der Weg in eine Trendumkehr im Verkehrssektor geebnet werden.

1.1 Motivation

Um die Kundennachfrage sowie -akzeptanz für vollelektrische Fahrzeuge zu steigern und somit eine beschleunigte Verbreitung zu fördern, sind kürzere Ladezeiten sowie höhere Reichweiten unabdingbar. Hierbei steht die Forschung vor einer Herausforderung: Höhere Batteriekapazitäten beziehungsweise schnelleres Laden können nicht ohne Weiteres realisiert werden. Unter anderem entstehen besondere Herausforderungen dadurch, dass die Batterietechnologie in jeder

Umgebungs- und Anforderungssituation unter gleichbleibend hohem Sicherheitsanspruch und Lebensdauer bis an ihre physikalischen Leistungsgrenzen gebracht wird. Beispielsweise können Batterien durch zu hohe Ladeströme bei extremen Umgebungstemperaturen eine Zelltemperatur bzw. ein zu niedriges Potential der negativen Elektrode erreichen, die außerhalb der sicheren Normalbereiche liegen. Um die Batterieperformance von „State-of-the-Art“-Materialien dennoch zu optimieren, ist es notwendig das Know-how über leistungsverbessernde sowie sicherheitskritische Batterieprozesse zu steigern. Durch ein umfassendes Verständnis dieser komplexen Prozesse können LIB, beispielsweise durch geeignete Sensorüberwachung, sicherer an ihren Leistungsgrenzen betrieben werden. Dieses Wissen wird auch zur Entwicklung neuartiger Materialien sowie zur optimierten Material-Struktur-Auslegung und Additivauswahl beitragen.

Um die Basis hierfür zu schaffen, ist es zuallererst notwendig die komplexen, teils irreversiblen sowie sicherheitsrelevanten Prozesse innerhalb einer Batteriezelle zu analysieren. Insbesondere muss ein weitreichendes Verständnis ablaufender Prozesse bei erhöhten Temperaturen erworben werden, das beispielsweise den Einfluss von Material-Eigenschafts-Beziehungen oder der unter Normalbedingungen inerten Separatormaterialien beinhaltet. Ersteres wird Auswirkungen auf die teilweise metastabile Grenzschicht der negativen Elektrode haben. Hier ist allgemein bekannt, dass die Zusammensetzung der sogenannten „Solid Electrolyte Interphase“ (SEI) das Zellalterungsverhalten sowie die Zellperformance beeinflusst. Ebenso können verschiedene SEI-Zusammensetzungen unterschiedliche exotherme Zersetzungsreaktionen eingehen. Der hiervon ausgehende Wärmebeitrag beeinflusst während einer Selbsterhitzungsphase die Geschwindigkeit des Zelltemperaturanstieges. Dies wiederum kann zu einem Brand oder sogar einer Explosion beim thermischen Durchgehen der Batterie führen.

1.2 Ziel der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden im Labormaßstab einige dieser Faktoren untersucht, um das Wissen über komplexe Beziehungen zu erweitern. Hierfür werden etablierte elektrochemische Messmethoden verwendet, um folgende Batterieeigenschaften zu identifizieren: Entladekapazität unter Berücksichtigung der C-Ratenfähigkeit, Coulomb- sowie Energieeffizienzen, Potentialverhalten im Formierungszyklus sowie Impedanzspektren der Batterien. Zusätzlich wird ein kontinuierlicher online elektrochemischer massenspektrometrischer Messstand für die Gasanalytik an LIB entwickelt, welcher neben den gasenden SEI-Bildungsprodukten auch thermisch induzierte Zersetzungsprodukte identifizieren kann. Die hierfür notwendige Hochtemperaturtestzelle wird im Rahmen eines öffentlich geförderten Drittmittelprojektes mit dem Projektpartner EL-CELL zusammen entwickelt, welche ein kontinuierliches und schnelles Aufheizen der Batteriezelle für die Untersuchung der Zersetzungsprodukte ermöglicht. In dem zu untersuchenden Temperaturbereich reagieren neben einigen SEI-Bestandteilen auch andere

Batteriekomponenten zu teilweise gasförmigen Produkten. Mit dieser Gasanalysemethode sollen Rückschlüsse auf elektrochemische und stressinduzierte Prozesse gezogen werden können.

Hierfür wird zuallererst der Einfluss der spezifischen Oberfläche durch vier verschiedene Partikelgrößenverteilungen (PGV) der negativen Elektrode untersucht. Die Oberfläche der Partikel ist der Reaktionsort der SEI-Bildung durch die Reduktion des inhärenten thermodynamisch instabilen Elektrolyten. Hierdurch kann neben dem Einfluss der PGV selbst, auch der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die SEI-Bildung untersucht werden. Zusätzlich wird in einer weiteren Studie der Einfluss der Formierungsrate bei einer PGV untersucht. Neben den Performancestudien werden auch temperaturinduzierte Analysen an den PGV-Elektroden durchgeführt. Dies kann Aufschluss darüber geben, inwieweit unterschiedliche Stromdichten die SEI-Bildungsreaktion sowie die temperaturinduzierte Belastungstests beeinflussen. Neben den SEI-Zersetzungsreaktionen wird in einer weiteren Studie auch der Einfluss von vier verschiedenen Separatormaterialien auf das Degradationsverhalten der LIB untersucht. Zusätzliche Möglichkeiten zur Beeinflussung der Grenzflächenprozesse weisen neben den Elektrodenmaterialien auch die Elektrolytbestandteile auf. Eine andere Zusammensetzung der SEI kann einen Einfluss auf kinetische Prozesse haben. Auch die Solvathülle des Lithium-Ions kann durch Veränderungen des Elektrolyten beeinflusst werden. Dieses kann beispielsweise die Lithiumdiffusion verändern, aber auch die Interkalation. Aus diesem Grund wird ebenfalls der Einfluss von acht verschiedenen Gasen – angereichert in einem Batterieelektrolyten – untersucht.

Diese Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis ablaufender Batterieprozesse liefern und verschiedene Faktoren aufdecken, die die Batterieperformance sowie Sicherheit beeinflussen. Die innerhalb der Batterie zu untersuchenden Prozesse sind schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt.

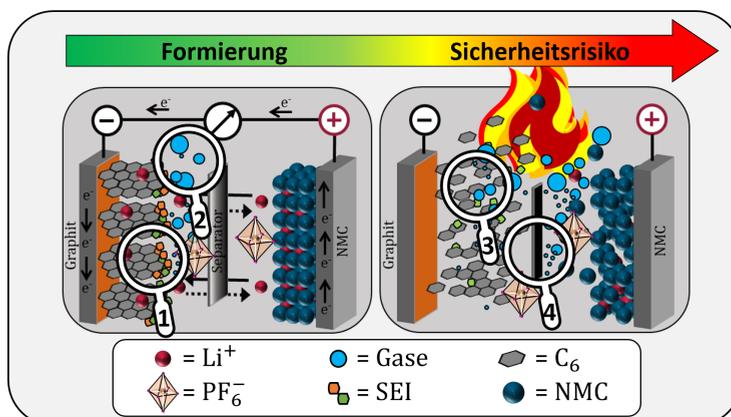


Abbildung 1.1: Darstellung des Batterieerhaltens während der Formierung sowie eines temperaturinduzierten Events; die Lupen repräsentieren den Ort der untersuchten Prozesseinflüsse innerhalb der Batterie: 1) PGV der negativen Elektrode, 2) gasgesättigter Elektrolyt, 3) PGV-Stresstest und 4) Separator-Stresstest.

2 Stand der Technik

2.1 Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie

Im nachfolgenden Kapitel wird eine Übersicht zu typischen LIB-Materialien und deren Eigenschaften im Bezug auf die Zelleistung sowie typische Batterieprozesse und ablaufende Degradationsmechanismen vorgestellt. Dieses Kapitel umreißt die Thematik, welche für das Verständnis der Arbeit von Vorteil ist, stellt aber keine ganzheitliche Übersicht dar. Dem interessierten Leser wird daher insbesondere die referenzierte Fachliteratur empfohlen wie [13–17].

2.1.1 Funktionsweise und Aufbau

Während des Entladevorganges einer Batterie wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt [14]. Hierbei kann zwischen Primär- und Sekundärbatterien unterschieden werden. Der Unterschied bei Letzteren liegt darin, dass diese wieder aufladbar sind. Sie werden auch Akkumulatoren genannt. Typischerweise bilden mehrere sogenannte Batteriezellen die eigentliche Batterie, wobei auch Batterien mit nur einer einzelnen Zelle zum Einsatz kommen. In Abbildung 2.1 ist eine Batteriezelle schematisch dargestellt. Diese besteht aus einem Elektrolyten, einer negativen Elektrode, der Anode¹ und einer positiven Elektrode, der Kathode¹ welche durch einen Separator elektrisch voneinander isoliert werden. Die Reaktionsgleichungen I und II zeigen, dass bspw. während des Entladevorganges das auf den Stromableitern aufgetragene Aktivmaterial an der negativen Elektrode oxidiert beziehungsweise an der positiven Elektrode reduziert wird. Die an der negativen Elektrode frei gewordenen Elektronen fließen im Falle der Entladung durch einen äußeren Stromkreislauf hin zur positiven Elektrode.

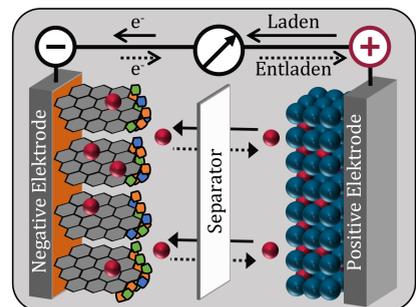
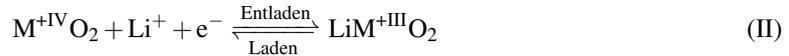
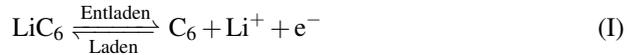


Abb. 2.1: Aufbau einer Batteriezelle.

¹ Definitionsgemäß wird die Elektrode, bei der die Oxidation (bzw. Reduktion) abläuft als Anode (bzw. Kathode) bezeichnet [17, 18]. In der Batteriecommunity werden unabhängig von der Lade-/Entladerichtung die Elektroden nach der Entladerichtung benannt. Die negative (bzw. positive) Elektrode ist immer die Anode (bzw. Kathode).

Zeitgleich migrieren und diffundieren Lithium-Ionen als aktiver Redoxreaktionspartner von der negativen zur positiven Elektrode. Bei der Batterieladung sind die Prozesse umgekehrt.[13, 17]



M: Co, Ni oder Mn

2.1.2 Batteriematerialien

Das Element Lithium (Li/Li^+) weist nach der elektrochemischen Spannungsreihe das negativste Potential von $-3,04 \text{ V}$ auf. Darüber hinaus ist es das leichteste feste Element mit $6,94 \text{ g mol}^{-1}$ bzw. einer Dichte von $0,534 \text{ g mL}^{-1}$ womit Lithium das ideale negative Elektrodenmaterial für höchste Zellspannungen und hohe Energiedichten ist.[13, 19] Jedoch ist die Zellspannung der Batteriezelle nicht nur von der elektrochemischen Spannungsreihe der negativen und positiven Elektrodenmaterialien abhängig. Sie wird durch eine Reihe folgender Überspannungen η reduziert: Ohmsche Überspannung (Widerstand der metallischen Stromsammler, des Elektrolyten und des Aktivmaterials), Durchtrittsüberspannungen (Lade/Entladereaktion) sowie der Diffusionsüberspannung (Transport der Ionen im Elektrolyten sowie im Aktivmaterial). Die Überspannungen sind dabei von der Temperatur, der gewählten Stromrate, des Ladezustandes, der Alterung und Morphologie der Partikel in den Elektroden abhängig.[13] Je nach Zusammensetzung der Materialien und der Herstellungsbedingungen können die Eigenschaften einer LIB stark variieren – wie die ionische und elektrische Leitfähigkeit, die C-Ratenfähigkeit sowie die Sicherheit der Batterie. Die elektrochemischen Prozesse einer Batterie laufen dabei an der Grenzfläche zwischen den Aktivmaterialpartikeln und dem Elektrolyten ab. Damit die Prozesse möglichst ohne große Hinderung ablaufen, weisen die Elektroden in der Regel eine sehr große Oberfläche und Porosität ϵ auf, wodurch die Überspannung durch den Ladungsdurchtritt positiv beeinflusst wird. Neben der Oberfläche ist auch die Partikelgröße des Aktivmaterials entscheidend (Durchmesser von wenigen μm ; bspw. Graphitpartikel ca. $10 \mu\text{m}$ bzw. LiCoO_2 -Partikel ca. $5 \mu\text{m}$).[13] Ebenso beeinflusst die Partikelmorphologie wesentlich die C-Ratenfähigkeit [14]. Dabei besteht das Kompositmaterial der Elektroden in der Regel aus mindestens einem Aktivmaterial, wie Graphit, sowie aus folgenden zwei bis drei Inaktivmaterialien: Mindestens einem Leitadditiv, einem Bindersystem² sowie teilweise aus einem oder mehreren Additiven. Das Kompositmaterial wird dabei auf sehr dünne Metallfolien³, den Stromableitern aufgetragen. Hierbei ist es wichtig, dass

2 Damit die Aktivmaterialien und Leitadditive auf dem Stromsammler haften; ggf. inkl. Suspensionstabilisatoren, wie Natrium-Carboxymethylcellulose, die für den Herstellungsprozess der negativen Elektrode notwendig sein können.

3 Negative Elektrode: Kupferfolie; Positive Elektrode: Aluminiumfolie; ca. $10 \mu\text{m}$ bis $15 \mu\text{m}$.

die (In-)Aktivmaterialien (elektro-)chemisch gegenüber den anderen Batteriematerialien inert sind. Die Zusammensetzung der Elektroden und des Elektrolyten ist für die Batterieperformance entscheidend.[13] Im Nachfolgenden werden typische „State-of-the-Art“-Materialien eingeführt.

2.1.2.1 Negative und positive Elektroden

Bei der Ladung der LIB werden die Lithium-Ionen an der negativen Elektrode mit Graphit als Aktivmaterial durch eine Interkalation zwischen den Graphenschichten im Graphit gespeichert (vgl. Reaktionsgleichung I). Hierbei wird das Elektron von den π -Elektronen des Graphitgerüsts aufgenommen. Dabei liegt das Lithium-Ion zwischen zwei Graphenschichten weiterhin als Li^+ vor [20]. Das anodenseitige Interkalationspotential ist beim Graphit typischerweise zwischen 0 V und 0,25 V bzw. 0,3 V vs. Li/Li^+ [13, 21]. Während der Interkalation dehnt sich Graphit um ca. 9,2 Vol.-% aus. Dies führt zu mechanischem Stress in der Batterie.[13] Expansion und Kontraktion der Aktivmaterialpartikel verursachen Partikelbrüche sowie Adhäsions- und Kohäsionsverluste. Dadurch kann es zu Kapazitätsverlusten⁴ durch isoliertes Aktivmaterial kommen.

Darüber hinaus scheiden sich unterhalb von 0 V vs. Li/Li^+ die Lithium-Ionen als metallisches Lithium (Li^0) an der Oberfläche der Partikel ab. Dieser Vorgang wird als Lithium-Plating bezeichnet und ist temperatur- und ladestromabhängig. Da sich das metallische Lithium meist in Form von Dendriten abscheidet, kann dies Sicherheitsrisiken hervorrufen, da durch sie ein interner Kurzschluss entstehen kann, wenn Dendriten von der negativen Elektrode durch den Separator hin zur positiven Elektrode wachsen. Um diesem bestmöglich vorzubeugen, können herstellenseits maximal zulässige Laderaten in Abhängigkeit der Temperatur vorgegeben und ein Elektrodenbalancing durch eine anodenseitige Kapazitätsüberdimensionierung gewählt werden. Lithium-Metall wird als Aktivmaterial für Primärbatterien eingesetzt, aber lässt sich aufgrund der Dendritenproblematik derzeit nicht risikoarm in Sekundärbatterien verwenden. Typischerweise werden als Anodenmaterialien Aktivmaterialien verwendet, welche (möglichst wenig) über dem Standardpotential vom elementaren Lithium sind, um Lithium-Plating zu verhindern. In Tabelle 2.1 sind häufige negative Elektroden-Aktivmaterialien aufgeführt, wie amorpher Kohlenstoff,

⁴ Die Kapazität der Batterie bzw. des Aktivmaterials beschreibt die maximale speicherbare Menge der elektrischen Ladung. Hierbei kann zwischen der theoretischen und praktischen Kapazität unterschieden werden (vgl. Tabelle 2.1). Die praktische Kapazität gibt die tatsächliche erreichbare Kapazität wieder, welche von vielen Faktoren abhängt, wie der Temperatur, der Entladerate und deren Abbruchspannung. Wohingegen die theoretische Kapazität C_{Th} die maximal mögliche Kapazität angibt. Nachfolgend wird beispielhaft C_{Th} für das Aktivmaterial Graphit berechnet:

$$C_{\text{Th}} = \frac{z \cdot F \cdot 1000}{M \cdot 3600} = \frac{1 \cdot 96.485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1000}{72 \text{ g mol}^{-1} \cdot 3600} \approx 372 \text{ mAh g}^{-1} \quad (2.1)$$

z : Anzahl der übertragenden Elektronen
 F : Faraday-Konstante, $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ [19]
 M : Molare Masse des Graphits, 72 g mol^{-1} [19]

Graphit oder Hard Carbon. Allerdings sind auch Materialien wie Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, kurz LTO) bekannt. Der Vorteil des LTO liegt darin, dass das Potential nicht unterhalb der Zersetzungsspannung von ca. 1 V bis 1,4 V vs. Li/Li^+ der Elektrolytlösungsmittel fällt (vgl. nachfolgendes Kapitel 2.1.2.2). Hierdurch resultiert allerdings eine ca. 1,5 V niedrigere Zellspannung.

Im Gegensatz zu den negativen Aktivmaterialien, bei denen die Materialien sehr niedrige Standardpotentiale aufweisen, weisen die Aktivmaterialien der positiven Elektrode in der Regel sehr hohe Standardpotentiale auf, um eine hohe Zellspannung zu ermöglichen (vgl. Tabelle 2.1). Hierfür werden bspw. Schichtoxide wie das Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO_2 , kurz LCO) eingesetzt. Allerdings führen der hohe Cobalt-Preis sowie Sicherheitsbedenken beim Lithium-Nickel-Oxid (LiNiO_2 , kurz LNO) dazu, dass Kristallstrukturen aus Nickel, Mangan und Cobalt verwendet werden, welche die positiven Eigenschaften der drei Übergangmetalle vereinen und die negativen kompensieren sollen. Beim Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, kurz NMC) werden die Verhältnisse (x, y und z) der Übergangsmetalle für einen spezifischen Batterieinsatz optimiert. Das gewählte Verhältnis hat dabei einen Einfluss auf Kapazität, Nennspannung, C-Ratenfähigkeit, Überladestabilität, Sicherheit sowie Kosten. Ein kostengünstiges Aktivmaterial mit hoher thermischer Stabilität und sehr gutem Sicherheitsverhalten sowie geringer Alterungsanfälligkeit weist das olivinstrukturhaltige Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4 , kurz LFP, engl. lithium iron phosphate) auf, welches allerdings eine geringere Nennspannung als die Schichtoxide besitzt.[13, 14]

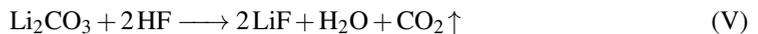
Tabelle 2.1: Übersicht über beispielhafte Aktivmaterialien der negativen und positiven Elektrode [13].

	Aktivmaterial	Akronym	Nennspannung / V vs. Li/Li^+	Kapazität / mAh g^{-1}
Negative Elektrode	Lithiummetall	- (Li^0)	0	3.860 ^a
	Amorpher Kohlenstoff	- (C_6)	0,1 - 0,7	$\approx 200^b$
	Graphit	- (C_6)	0,05 - 0,3	372 ^a
	Hard Carbon	- (C_6)	0,05 - 0,6	350 - 700 ^b
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LTO	1,55	150 ^b
Positive Elektrode	LiFePO_4	LFP	3,4	160 ^b
	LiCoO_2	LCO	3,9	150 ^b
	LiNiO_2	LNO	3,8	170 ^b
	LiNiMnCoO_2	NMC111	3,9	150 ^b
	$\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	NMC622	3,9	180 ^b

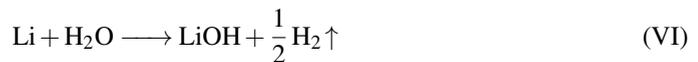
^a Theoretische Kapazität; ^b Praktische Kapazität

2.1.2.2 Separator und Elektrolyt

Neben den Elektroden kommt dem Separator eine wichtige Bedeutung zu: Dieser muss elektrisch isolierend sein aber eine hohe ionische Leitfähigkeit ermöglichen, eine (elektro-)chemische Inertheit gegenüber allen anderen Materialien und einen geringen Schrumpf aufweisen, sowie mechanisch und thermisch stabil sein. Zusätzlich sollte er eine gleichmäßige Porosität haben sowie sehr dünn sein, dabei allerdings Partikelmigration verhindern und gut prozesstechnisch handhabbar sowie kostengünstig sein.[13, 14, 22] Je dünner der Separator ist, desto höher wird die Energiedichte der Batterie. Zudem sinkt der Innenwiderstand mit dünner werdendem Separator (ca. 10 μm bis 25 μm), wobei das Sicherheitsrisiko steigen kann. Der Separator erlangt im Bereich der Batteriesicherheit besondere Bedeutung: Bei einem internen Kurzschluss durch Dendritenpenetration beziehungsweise zu hohe Temperaturen können einige Separatoren schmelzen. Aufgrund der Vielzahl an Anforderungen gibt es keinen idealen Separator für alle Anwendungsfälle.[14] Häufig werden Polyolefine wie Polyethylen (PE) bzw. Polypropylen (PP) eingesetzt [13, 15, 23, 24]. Separatoren werden beispielsweise für bessere Benetzbarkeit sowie bessere Stabilität teilweise mit Keramiken beschichtet. Keramiken können zudem als Fluorwasserstofffänger (HF-Fänger) fungieren [13, 15]. HF stammt dabei meist aus der Reaktion von Restwasser mit Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), welches oft als Leitsalz des Elektrolyten eingesetzt wird (vgl. Reaktionsgleichung III und IV). Die HF-Fänger sollten nachgelagerte Reaktionen, welche durch HF ausgelöst werden und teilweise sogar wieder Wasser produzieren, unterdrücken (vgl. Reaktionsgleichung V).[13, 15, 21, 25]



Die heftige Reaktion von Lithium mit Wasser (vgl. Reaktionsgleichung VI) macht eine besondere Handhabung aller eingesetzten Materialien sowie besonderem Umgang im Herstellungsprozess (teilweise unter Inertgasbedingungen) erforderlich.[13, 15]



Daher werden bei LIB wasserfreie, in der Regel organische, aprotische Elektrolyte verwendet. Typischerweise werden lineare und zyklische Carbonate wie Ethylen- (EC), Dimethyl- (DMC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) als Lösungsmittel eingesetzt (vgl. Tabelle 2.2). Die Anforderungen an Elektrolytlösungsmittel sind neben der (elektro-)chemischen Inertheit (mit Ausnahme der Bildung der Passivierungsschicht, vgl. nachfolgendes Kapitel 2.1.2.3) unter anderem auch

eine niedrige Viskosität sowie ein geringer Schmelzpunkt. Um die, je nach Einsatzgebiet notwendigen Eigenschaften zu erhalten, werden daher meist Mischungen der Lösungsmittel verwendet. Oft werden den Lösungsmitteln Additive wie Filmbildner- (wie Vinylencarbonat, VC), Überladeschutz- oder auch Flammenschutzadditive beigemischt.[13, 14, 26–31] Neben diesen wird häufig das Leitsalz LiPF_6 mit einer Konzentration zwischen $1,0 \text{ molL}^{-1}$ und $1,2 \text{ molL}^{-1}$ in den Mischungen gelöst. Daneben gibt es mehrere Leitsalze, wie beispielsweise Lithiumtetrafluoroborat (LiBF_4).[21] Neben den flüssigen Elektrolyten sind auch ionische Flüssigkeiten, Gel- sowie Festkörperelektrolyte Forschungsthema.[13]

Tabelle 2.2: Struktur und Eigenschaften verschiedener Elektrolytbestandteile [14, 15, 17, 19].

Struktur	Schmelzpunkt / °C	Siedepunkt / °C	Molmasse / g mol^{-1}	Zersetzungspotential / $V_{\text{vs. Li/Li}^+}$
DMC 	2	90	90,1	1,32
EC 	36	243	88,1	1,36
EMC 	-53	107	104,1	-
VC 	22	178	86,0	1,40
LiPF_6 	Zersetzung im Elektrolyt ab ca. 70 °C	-	151,9	> 4,8

2.1.2.3 Negative Passivierungsschicht

Bei der Formierung⁵ von Zellen mit Graphit als Aktivmaterial entsteht an der Grenzfläche zwischen Graphit und Elektrolyt eine Passivierungsschicht, welche meist unter Freisetzung von Gasen⁶ erfolgt.[21] Typische Gasentwicklungen in einem 1 M LiPF_6 EC/DMC-Elektrolyten sind Gase wie CH_4 , C_2H_4 , CO sowie CO_2 . Dabei werden primär C_2H_4 und CO durch die EC-Zersetzung entstehen.[32] Anodenseitig wird diese Deckschicht „Solid-Electrolyte-Interphase“ (SEI, feste Elektrolyt-Grenzschicht) genannt. In Abbildung 2.2 ist der SEI-Ort bzw. die Zusammensetzung sowie Dicke der organischen (wie Polymere und $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$) und anorganischen SEI (wie Li_2CO_3 und LiF) gezeigt.

⁵ Erste Lade/Entladezyklen der LIB; typisch: kleine C-Raten.

⁶ Nicht gasende SEI-Reaktionen werden in dieser Arbeit nicht behandelt, sind aber existent.

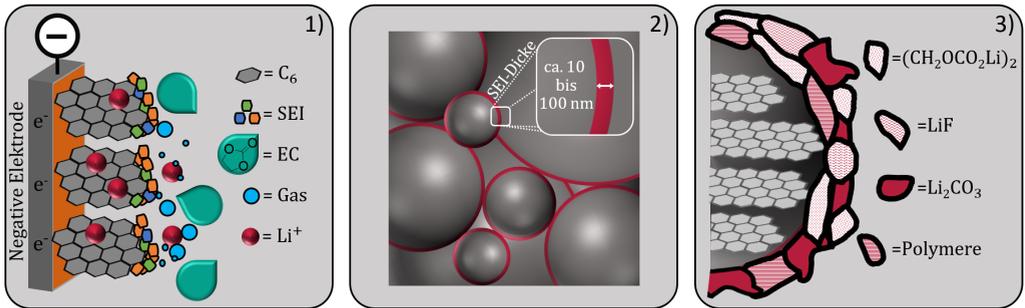
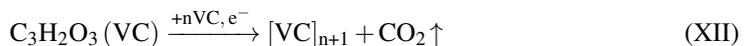
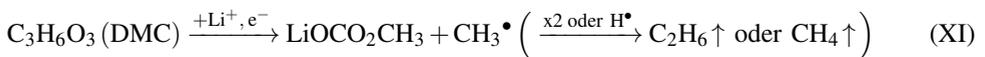
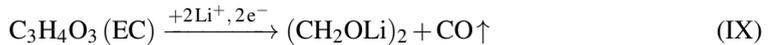
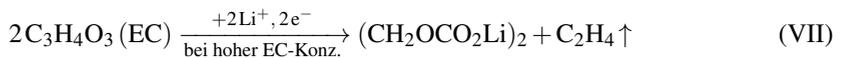


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der SEI: 1) Ort der Entstehung, 2) Dicke (ca. 10 bis 100 nm [33, 34]) und 3) Zusammensetzung; Abbildungen nicht maßstabsgetreu.

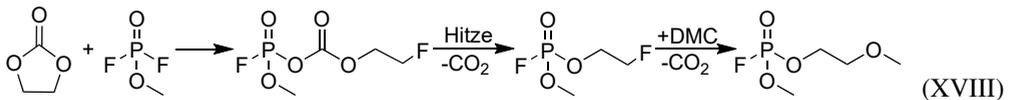
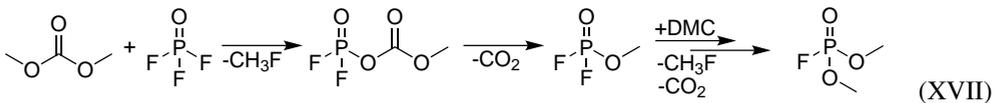
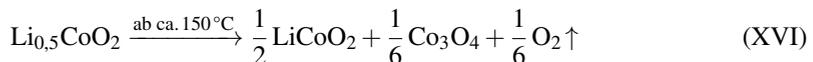
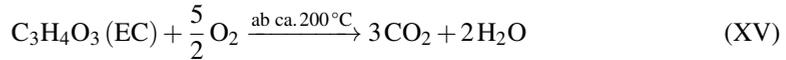
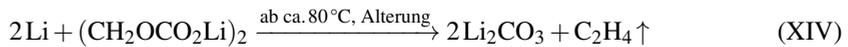
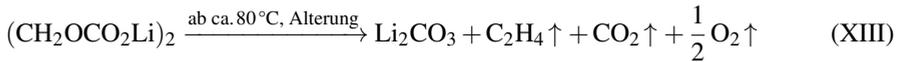
Bei der Bildung dieser Elektrodendeckschicht, welche typischerweise unterhalb von ca. 1,4 V vs. Li/Li⁺ beginnt (vgl. Tabelle 2.2), werden unter anderem irreversibel Lithium-Ionen verbraucht. Allerdings verhindert die Deckschicht die weitere Zersetzung von Lösungsmittelmolekülen und erleichtert das Abstreifen der Solvathülle, wodurch die Performance der negativen Elektrode positiv beeinflusst wird [14, 17]. Je nach Materialzusammensetzung und Konzentration der Lösungsmittel (vgl. Reaktionsgleichung VII bis XI) und Elektrolytadditiven (vgl. Reaktionsgleichung XII) sind eine Vielzahl an SEI-Reaktionen bekannt [15, 21, 26, 27, 32, 35–45].⁷ Eine ideale SEI-Bildung kann aufgrund der Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten und dem derzeitigen Wissensstand nicht ohne Weiteres aufgestellt werden.[21, 46, 47] Die Bildung der SEI wird darüber hinaus von der (Formierungs-)Temperatur und des Alterungsgrades beeinflusst. Das Bestreben dabei ist eine SEI auszubilden, welche einen geringen Innenwiderstand und Selbstentladeeigenschaft verursacht, eine gute Ionenleitfähigkeit sowie geringe Dicke aufweist und mechanisch stabil sowie alterungsbeständig ist.[13, 21, 35, 46]



⁷ Bei gleichem Gasprodukt können entstehende Gase nicht auf die zugrunde liegende Reaktion zurückgeführt werden. Eine Analyse bei nur einem definierten Betriebszustand gibt nur bedingt Rückschlüsse auf ablaufende Reaktionen.

2.1.3 Alterungs- und Degradationsprozesse

Während der Alterung der Batterie reagieren metastabile organische SEI-Verbindungen wie Lithiummethylenedicarbonat $((\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2)$ in stabilere anorganische Verbindungen, wie Li_2CO_3 (vgl. Reaktionsgleichung XIII) [14, 47, 48]. Grundsätzlich gilt, dass mit zunehmender Lebensdauer (kalendarische Alterung), beziehungsweise durch Benutzung (zyklischer Alterung) die Kapazität einer LIB abnimmt und der Innenwiderstand steigt. Die Alterung ist dabei vom Einsatz (wie der C-Rate), der Lagerbedingung wie dem Ladezustand (SOC, engl. state of charge) sowie der Temperatur abhängig. Tiefenentladungen (bspw. Korrosion der Kupferfolie) sowie Überladungen (bspw. Kathodenzersetzungen) beschleunigen ebenfalls die Alterung der Batterie. Oft wird das empfohlene Nutzungsende einer LIB bei 80 %-SOH⁸ angegeben (engl. state of health, Gesundheitszustand der Batterie) [13]. Hohe Temperaturen führen zu Zersetzungsreaktionen der SEI oder des Kathodenmaterials (vgl. Reaktionsgleichung XIII und XVI) [30, 47–50]. Ebenso sind Reaktionen bekannt, wie die Reaktion der Lösungsmittel mit Phosphoroxidfluorid (POF_3 , vgl. Reaktionsgleichung IV), wodurch eine Vielzahl an möglichen Produkten entstehen können. Zur Verdeutlichung sind beispielhafte Reaktionswege in Reaktionsgleichung XVII und XVIII gezeigt [51, 52].



Durch interne sowie externe Wärmequellen kann zwar die Diffusionsüberspannung herabgesetzt werden, allerdings finden ab einem bestimmten Temperaturniveau vermehrt Alterungsprozesse statt. Bis ca. 60 °C gelten LIB meist als stabil, wobei ab ca. 50 °C bereits irreversible Degradationsprozesse beschleunigt ablaufen können. Oberhalb der 60 °C laufen vermehrt exotherme

8 Der SOH gibt das Verhältnis zwischen der nach Zyklus i gemessenen Kapazität C_i zur Anfangskapazität C_0 an.

Reaktionen ab (vgl. Reaktionsgleichungen XIII bis XVI) [53], welche je nach eingesetzter Zellchemie zu einer Selbsterhitzung der Batterie führen können. Zuerst fängt die Zersetzung und Neubildung der SEI an. Dann folgt die Zersetzung des Elektrolyten (Elektrolyt-Anodenreaktion bei ca. 110 °C, Elektrolytzersetzung bei ca. 150 °C) sowie des Kathodenmaterials und Oxidation der restlichen Batteriematerialien, wie dem Elektrolyten. Je nach Zellchemie kann bei einer Temperatur von beispielsweise ca. 150 °C bis 200 °C für LiCoO₂ als Kathodenmaterial (siehe Reaktionsgleichung XVI) eine unwiderrufliche thermische Zersetzung der Batterie eintreten.[13, 30, 48, 54–56] Der dabei freigesetzte Sauerstoff führt dazu, dass andere brennbare Materialien ebenfalls reagieren können. Es sind auch Reaktionen von Inaktivmaterialien in Abhängigkeit des Ladezustandes bekannt, wie die Reaktion des Binders Polyvinylidenfluorid (PVDF) an der negativen Elektrode (siehe Reaktionsgleichung XIX) [57, 58].



Das thermische Durchgehen der Zelle kann in einem Brand oder gar in einer Explosion der LIB enden, bei dem Temperaturen von vielen hundert Grad Celsius auftreten können [59, 60]. Neben den hohen Temperaturen können viele Ursachen zu einem Schadensfall der Batterie führen, wie interne Kurzschlüsse (Dendritenwachstum, mechanische Verformungen oder auch Partikelverunreinigungen) und externe Kurzschlüsse sowie eine falsche Bedienung durch zu hohe C-Raten oder starkes Überladen.[13, 54, 55, 60]

2.1.4 Ladeverfahren

Bei der Formierung und Zyklisierung können verschiedene Lade- und Entladeverfahren⁹ verwendet werden. Hierbei wird häufig eine Kombination aus verschiedenen Verfahren gewählt. In dieser Arbeit werden die Konstantstrom- (CC, engl. constant current) und die Konstantspannungsladung (CV, engl. constant voltage) verwendet. Bei dem CC/CV-Ladeverfahren wird zuerst mit konstantem Strom, dann ab Erreichen eines spannungsabhängigen Umschaltkriteriums mit konstanter Spannung geladen, bis ein strom- beziehungsweise zeitabhängiges Abschaltkriterium erreicht ist. Typischerweise liegen die spannungsabhängigen Umschalt- bzw. Abschaltkriterien im Bereich zwischen ca. 3,0 V und 4,2 V. Die stromabhängigen Abschaltkriterien liegen meist bei einem Strom der gleich oder kleiner als die C/8- bis C/30-Rate ist.[13]

Im Nachfolgenden werden häufig verwendete Terminologien eingeführt, welche im Zusammenhang mit Ladeverfahren beziehungsweise dem Batteriebetrieb im Allgemeinen stehen. Bei der

⁹ Nachfolgend nur Ladeverfahren genannt.

Angabe des Stroms wird die sogenannte C-Rate verwendet, um den Ladestrom beziehungsweise Entladestrom einheitlich zwischen verschiedenen Batterien mit unterschiedlicher Kapazität vergleichbar beschreiben zu können. So handelt es sich beispielsweise beim Laden einer 1 Ah-Batterie mit einer Stromstärke von 1 A um eine 1C-Ladung. Bei einer 500 mAh-Batterie entspricht die gleiche Stromstärke bereits einer 2C-Rate.

Der Ladezustand (SOC, engl. state of charge) beschreibt dabei das Verhältnis zwischen der gespeicherten, beziehungsweise noch entnehmbaren Ladungsmenge zur vom Hersteller angegebenen Kapazität (Nennkapazität) und wird typischerweise als Prozentwert angegeben.

Während der Ladung beziehungsweise Entladung wird die Batterie aus ihrem Gleichgewichtszustand gebracht und es entstehen Überspannungen. Diese Überspannungen sind unter anderem abhängig von der Temperatur, der Stromrate und dem Alterungszustand der Batterie. Um die Leerlaufspannung (OCV, engl. open circuit voltage) der Batterie zu bestimmen, muss diese im Ruhezustand sein. Die OCV entspricht daher der Spannung, bei der die Batterie näherungsweise im Gleichgewichtszustand¹⁰ ist und kein elektrischer Strom fließt.[13]

2.2 Grundlagen der Massenspektrometrie

Im Nachfolgenden werden der Aufbau eines Massenspektrometers (MS) und die theoretischen Grundlagen der Ionisation und Fragmentierung eingeführt. Sie sind für ein besseres Verständnis der in dieser Arbeit angewandten online elektrochemischen massenspektrometrischen (OEMS) Messmethode hilfreich, insbesondere da die Massenspektrometrie keine Hauptanwendung der klassischen Batterieanalytik ist. Dem Leser wird erneut die referenzierte Fachliteratur empfohlen, welche die Thematik und Theorien der Massenspektrometrie vertieft wiedergeben [61–65].

Die Massenspektrometrie ist eine wichtige und heutzutage nicht mehr wegzudenkende Analysemethode innerhalb der instrumentellen Analytik. Grundsätzlich werden im MS sich schnell bewegende, ionisierte Gase aus Analyten, d.h. zu analysierenden Molekülen, erzeugt, welche nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen (m/z) getrennt werden. Dies ermöglicht unter anderem Rückschlüsse auf die Molekülstruktur des Analyten, die Elementarzusammensetzung einer Verbindung, die Molmasse einer unbekannt Substanz und das Isotopenverhältnis eines Elementes. Neben der qualitativen können auch Rückschlüsse zur quantitativen Analyse gezogen werden. Hierbei korreliert die Intensität des Messsignals mit der Häufigkeit des auftretenden m/z -Verhältnisses.[63–65] Dabei müssen für die Analyse die experimentellen Bedingungen zwischen den Referenz- und Probenanalysen identisch oder vergleichbar sein. Da dies nicht immer

¹⁰ Die Selbstentladung der Batterie wird vernachlässigt.

gegeben ist, kann es zu unterschiedlichen Fragmentierungsintensitäten und somit zu verschiedenen Massenspektren führen.[62]

Ein wesentlicher Vorteil der Massenspektrometrie ist die für eine Analyse sehr geringe notwendige Probenmenge [64].¹¹ Besonders gut eignet sich die Analysemethode bei Reinstoffen, beispielsweise für die Molekülstrukturaufklärung. Ebenso geeignet ist sie bei Gemischen, welche vor der massenspektrometrischen Analyse die jeweiligen Moleküle durch eine Trenntechnik separiert, wie bei der Kopplung mit einem Gaschromatographen (GC). Durch die Trennung werden diese nacheinander im MS analysiert. Bei einer Nicht-Auftrennung des Analysegemisches werden somit alle Moleküle zeitgleich und nebeneinander ionisiert, was zu Überlagerung der Massenspektren der Einzelstoffe führt. Dieses erschwert eine Interpretation der erhaltenen Massenspektren. Ebenso sind quantitative Analysen bei ungetrennten Gemischen im Allgemeinen nur begrenzt möglich.[63]

2.2.1 Allgemeiner Aufbau eines Massenspektrometers

Ein typischer Aufbau eines MS ist in nachfolgender Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Prinzipiell lässt es sich in folgende vier Bereiche einteilen:

1. Analyteinlass,
2. Ionenquelle inkl. Ionenbeschleunigungssystem,
3. Trennsystem,
4. Detektor inkl. Auswerteeinheit.[63]

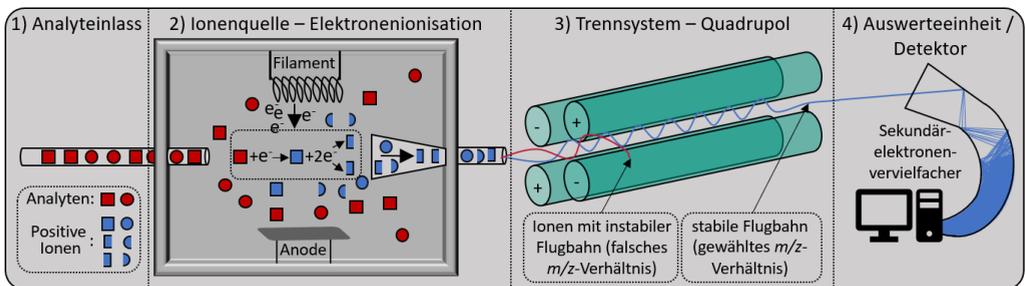


Abbildung 2.3: Darstellung der vier typischen Bereiche eines Massenspektrometers: 1) Analyteinlass, 2) Ionenquelle (hier: Elektronenionisation), 3) Trennsystem (hier: Quadrupol) und 4) Analysatorteil (bestehend aus dem Detektor und der Auswerteeinheit).

¹¹ Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer GSD 320 der Firma PFEIFFER VACUUM weist eine Mindestnachweisgrenze des C-SEM von < 1 ppm auf.

Allerdings können sich die einzelnen Bereiche des Aufbaus zwischen der Vielzahl der kommerziell erhältlichen MS deutlich voneinander unterscheiden, was wiederum zu unterschiedlichen Massenspektren führen kann. Daher sind Spektrenvergleiche von verschiedenen aufgenommenen MS nur bedingt sinnvoll, da es zu fehlerhaften Interpretationen führen kann. Grundsätzlich können sich MS schon beim *Analyteinlass* unterscheiden. Je nach Art der Probe wird unter anderem der direkte beziehungsweise indirekte Einlass verwendet. Der direkte Einlass eignet sich für Proben, welche schwer verdampfbar sind, wohingegen der indirekte Einlass sich sehr gut für (leicht) verdampfbare Proben eignet. Beispielsweise kann die indirekte Probenentnahme extern aus einem Gasraum eines Reaktionsgefäßes oder aus einem Vial erfolgen.[62] In dieser Arbeit werden ausschließlich gasförmige Analyten untersucht, welche in einem Gasraum eines „Reaktionsgefäßes“ vorliegen. Wie in Abbildung 2.3 ersichtlich, erfolgt direkt nach dem Analyteinlass die Bildung der positiven Ionen in der *Ionenquelle*. Für die Ionisierung gibt es eine Vielzahl an Methoden, wie beispielsweise die Elektronenionisation (EI, veraltet Elektronenstoßionisation), die chemische Ionisation und Photo- sowie Laserdesorptionsverfahren [63]. Dabei ist die Fragmentierung der Ionen stark von der gewählten Ionisationsmethode abhängig und somit auch das erhaltene Massenspektrogramm [65].

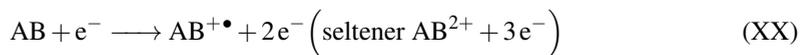
Im Nachfolgenden wird die Methode der EI eingeführt. Bei dieser werden die Analyten für die Ionisierung mit energiereichen Elektronen beschossen, welche aus einem erhitzten Wolfram- oder Rhenium-Draht, dem Filament (Glühkathode) stammen und durch eine Potentialdifferenz zur gegenüberliegenden Anode beschleunigt werden. In der Regel wird eine Potentialdifferenz von 70 V angelegt, damit die so beschleunigten Elektronen eine kinetische Energie von 70 eV aufweisen. Denn die Ionisationsausbeute bei der EI weist für organische Verbindungen ein flaches Maximum zwischen 50 eV und 100 eV auf [61, 63]. Bei der EI wird nur ca. jedes millionste Molekül ionisiert. Nichtionisierte Moleküle werden durch die Hochvakuum pumpen aus der Ionisationskammer entfernt.[63–65] Nach der Ionisierung werden die Ionen durch ein Potentialgefälle innerhalb der Ionenquelle durch Beschleunigungsplatten beschleunigt (nicht in Abbildung 2.3 dargestellt) und als gebündelter Ionenstrahl in das *Trennsystem* überführt.

Neben der Art der Ionisierung unterscheiden sich verschiedene Massenspektren hauptsächlich auch in der Separierungsart der Ionen, dem Trennsystem. Insbesondere werden hierfür Techniken verwendet, die die Ionen durch elektrische oder magnetische Felder trennen: Magnetfeldgeräte, Quadrupol-Ionenfallen, Quadrupol-MS, Orbitraps und viele weitere. Dabei erfolgt die Trennung in Abhängigkeit der atomaren Masseneinheit m zu der Ladungszahl z . Bei einfach geladenen Ionen $z = 1$ ist das m/z -Verhältnis gleich der atomaren Masseneinheit.[63, 65] Im Nachfolgenden wird die Trennung für ein Quadrupol-MS, welches häufig Verwendung findet, beschrieben. Der Ionenstrahl wird zwischen den vier parallel im Quadrat angeordneten Metallstäben (rundlich, idealerweise hyperbolisch) injiziert und durch unterschiedliche elektrische Felder, nach dem

m/z -Verhältnis, voneinander getrennt. Hierfür sind die jeweils diagonalen Stäbe leitend miteinander verbunden und durch das Anlegen einer Grundspannung mit einer Wechselfspannung überlagert, die zwischen den beiden Paaren um 180° phasenverschoben ist. So entstehen alternierende elektrische Felder von positiver und negativer Polarität. Hierdurch werden die positiven Ionen zur Quadrupolmitte bzw. zu den Stäben hin beschleunigt. Je nach m/z -Verhältnis, der angelegten Spannung U sowie der Frequenz f der Wechselfspannung, kann ein Ion mit bestimmtem m/z -Verhältnis auf einer relativ zur Mitte gesehenen stabilen, oszillierenden Flugbahn das Trennsystem durchfliegen. Alle Ionen mit „falschem“ m/z -Verhältnis werden abgelenkt und an den Metallstäben entladen. Anschließend können die Ionen im *Analysatorteil* mithilfe einer Signalverstärkung durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) registriert werden. Im SEV selber lösen die Ionen eine kaskadenartige Elektronenvervielfachung, durch ein Herausschlagen von mehreren Elektronen aus Dynoden, aus. Hierdurch können bereits Kleinstmengen von Analyten analysiert und nachgewiesen werden. Allerdings besteht ein großer Nachteil im SEV an der Veränderung der Empfindlichkeit durch Alterung, was ein häufiges Kalibrieren des MS erforderlich macht.[63–65] Alternativ weniger alterungsanfällig, aber deutlich unempfindlicher bezogen auf die Nachweisgrenze sind Faraday-Detektoren.

2.2.2 Theoretische Grundlagen der Ionisation und Fragmentierung

Für die Ionisierung eines Moleküls oder Elementes wird eine Mindestionisierungsenergie benötigt, um ein Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital (HOMO, engl. highest occupied molecular orbital) zu entfernen.[63] Organische Moleküle benötigen in der Regel eine Ionisierungsenergie von ca. 10 ± 3 eV [63, 64]. Bei einer typisch gewählten Energie von 70 eV können somit sehr reproduzierbare Massenspektren erhalten werden. Die Ionenausbeute wird durch leichte Schwankungen in der Elektronenenergie nicht wesentlich beeinflusst. Die Ionisierung findet typischerweise im Hochvakuum bei 10^{-8} bar bis 10^{-9} bar, nach Reaktionsgleichung XX statt [62, 64, 65].



- AB : Analyt (Molekül)
- AB⁺• : Ionisiertes Molekülion
- e⁻ : (Energiereiches) Elektron
- : Radikal
- + : Positives Ion

Aufgrund des Hochvakuums sind intermolekulare Reaktionen unwahrscheinlich und können in der Regel vernachlässigt werden. Die Doppelsonionisierung findet bei der EI zwar zweitrangig statt, sollte aber nicht vernachlässigt werden, da beispielsweise bei der Ar-Reinstoffmessung und einer Energie von 70 eV diese zu einer ca. 15 % relativen Intensität bei einem m/z -Verhältnis von 20 führt. Ebenso wird bei 70 eV deutlich mehr Energie zugeführt, als zur Ionisierung benötigt, daher kommt es bei Molekülen zu einer zusätzlichen Fragmentierung des Molekülions. Bei der Fragmentierung zerfällt das $AB^{+\bullet}$ zu einem Radikal und einem Ion bzw. es findet eine Umlagerungsfragmentierung unter Bildung eines neuen Moleküls statt (siehe Reaktionsgleichungen XXI bis XXIII) [62, 63].



Typischerweise entstehen so je nach Molekül eine Vielzahl an Fragmentierungen. Im Gegensatz dazu kann eine deutliche Verringerung der Energie zu einer Verringerung der Doppelsonionisierungshäufigkeit, aber auch zur Verringerung des Fragmentierungsverhaltens, bis hin zur Unterdrückung von Fragmentierungen führen [63, 64, 66].

In Abbildung 2.4 ist ein typisches Massenspektrogramm mittels EI (70 eV) des Lösungsmittels DMC abgebildet. Dabei erfolgt die Registrierung im sogenannten Gesamtionenstrom-Modus (TIC, engl. total ion current), bei dem das MS alle m/z -Verhältnisse nacheinander registriert. Neben dem Molekülionenpeak ($[M^{+\bullet}]$) bei m/z 90, ist beispielsweise auch ein Isotopenpeak

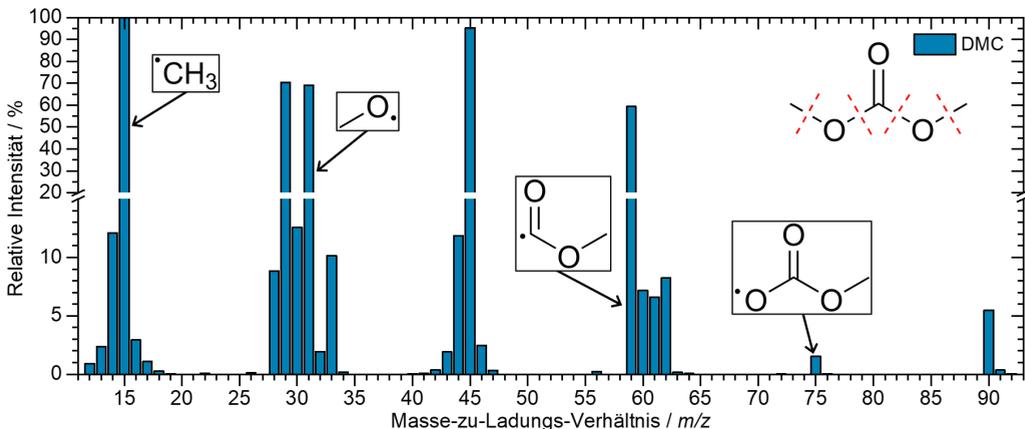


Abbildung 2.4: Darstellung des Massenspektrums (TIC) vom Reinstoff DMC. EI-MS (70 eV, m/z / %): 91 (<1, $[M+1]^{+\bullet}$), 90 (6, $[M^{+\bullet}]$), 75 (2, $[M-CH_3]^+$), 60 (7, $[M-C_2H_6]^+$), 59 (59, $[M-OCH_3]^+$), 31 (69, $[OCH_3]^+$), 15 (100, $[CH_3]^+$).

($[M+1]^{+\bullet}$) bei m/z 91 durch ein ^{13}C -Atom oder ein ^2H -Atom zu beobachten. Zum Vergleich der Isotope sind in Tabelle 2.3 wichtige Isotope in Abhängigkeit ihrer relativen Häufigkeit und Atommasse u aufgelistet. Je nach Anzahl der Isotope nimmt die Häufigkeit und Gewichtung der Isotopenpeaks zu. Darüber hinaus sind eine Vielzahl von Fragmentationenpeaks zu beobachten (beispielsweise bei m/z 75 ($[M-\text{CH}_3]^+$), 60 ($[M-\text{C}_2\text{H}_6]^+$), 59 ($[M-\text{OCH}_3]^+$), 31 ($[\text{OCH}_3]^+$) und 15 ($[\text{CH}_3]^+$), welche vom Zerfall des Molekülions in Fragmente kommen. Diese Fragmentationenpeaks sind für die Aufklärung der Molekülstruktur von großem Nutzen, da die Fragmentierung in der Regel auf chemisch nachvollziehbarem Wege abläuft [64]. Das m/z -Verhältnis mit der höchsten Signalintensität bei m/z 15 wird Basispeak genannt.

Tabelle 2.3: Masse und relative Häufigkeit wichtiger Isotope nach [19].

Isotop	Ordnungszahl	Relative Häufigkeit / %	Atommasse / u
^1H	1	99,972	1,008
^2H	1	0,028	2,014
^{12}C	6	98,84 - 99,04	12,000
^{13}C	6	0,96 - 1,16	13,003
^{14}N	7	99,578 - 99,663	14,003
^{16}O	8	99,738 - 99,776	15,995
^{18}O	8	0,187 - 0,222	17,999
^{36}Ar	18	0,334	35,968
^{40}Ar	18	99,604	39,962

Neben der Registrierung der m/z -Verhältnisse im TIC-Modus, bei dem alle m/z -Verhältnisse nacheinander analysiert werden, werden auch Modi verwendet, welche nur ausgewählte m/z -Verhältnisse analysieren, wie beispielsweise der SIM-Modus (engl. selected ion monitoring) bzw. der MID-Modus (engl. multiple ion detection).[63, 64] Für die Auswertung eines Analysegemisches (qualitativ sowie quantitativ) sollten m/z -Verhältnisse ausschließlich dem jeweiligen Analyten durch Qualifier- und Quantifierionen zugeordnet werden können. Der Vorteil der TIC-Methode liegt an der Registrierung aller vorhandenen m/z -Verhältnisse – somit erfolgt während der Analyse nahezu kein Informationsverlust beispielsweise über unbekannte Fragmentationenpeaks. Dies resultiert allerdings in einer deutlich längeren Messzeit und geringeren Empfindlichkeit.[63] Je nach Fragestellung an die Analytik sollte der Modus, bzw. die ausgewählten m/z -Verhältnisse, stetig angepasst werden.

Die Grenzen der Massenspektrometrie werden deutlich, wenn ungetrennte Gemische analysiert werden und das Gerät eine geringe Auflösung besitzt, welches nur nominelle Massen unterscheiden kann. Bei Vorhandensein von sogenannten „Isobaren“ im Analysegemisch, können deren

Molekülionenpeaks somit nicht unterschieden werden. Als isobar werden Moleküle/Elemente bezeichnet, welche die selbe nominelle Masse aufweisen, wie beispielsweise die Moleküle CO, C₂H₄ und N₂. Alle weisen eine nominelle Masse von 28 u auf. Um diese Moleküle dennoch anhand ihrer Molekülionenpeaks unterscheiden zu können, wird ein MS mit einer sehr hohen Auflösung benötigt, welches die Massen von 28,0061 u (N₂), 28,0313 u (C₂H₄) und 27,9949 u (CO) nebeneinander unterscheiden kann.[63, 65] Eine solche Auflösung hat neben dem wirtschaftlichen Aspekt (höherer Anschaffungspreis) auch deutliche messzeitliche Nachteile zur Folge. Zudem können neben den Molekülionenpeaks auch Fragmentationen anderer Moleküle die m/z -Verhältnisse überlagern (bspw. überlagert ein Fragmentation vom DMC die Molekülionenpeaks beim m/z 28, vgl. Abbildung 2.4). Bei gleichen experimentellen Bedingungen, dem Wissen über alle Analyten und deren Fragmentierungsverhalten, dem Vorhandensein von eindeutigen Qualifikationen und der Ausschluss von Matrixeffekten kann eine kontinuierliche Analyse eines ungetrennten Gemisches mittels Massenspektrometrie ermöglicht werden.

3 Materialien und Methoden¹

In diesem Kapitel werden relevante Materialien und Methoden vorgestellt. Zusätzlich werden die Methodenentwicklung des (Hochtemperatur)-OEMS-Messstandes sowie dessen Kalibrierung und Einflüsse² thematisiert.

3.1 Materialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden, Separatoren, Elektrolyte und Gase werden nachfolgend benannt sowie deren Rezepturen und Eigenschaften vorgestellt.

3.1.1 Elektrodenrezepturen und -prozessierung

Im Folgenden werden die Präparationen und Eigenschaften der negativen und positiven Elektroden aufgelistet. Zur Assemblierung der Batterietestzellen werden alle Elektroden mit einer hochpräzisen Elektroden-Schneidemaschine, dem EL-Cut der Firma EL-CELL, in einheitliche runde Stanzlinge mit einem Durchmesser von 18 mm geschnitten. Das Gewicht der Elektroden wird mit den Waagen XS205 und XA105DU der Firma METTLER TOLEDO bestimmt. Anschließend werden diese über Nacht bei 110 °C bzw. 120 °C in einem Hochvakuumofen ausgeheizt, welcher an einer Handschuhbox (engl. Glovebox) der Firma MBRAUN angeschlossen ist. Nach dem Ausheizprozess werden diese in die wasser- und sauerstofffreie (Anteile unterhalb 0,1 ppm) Argon-Atmosphäre der Handschuhbox eingeschleust. Die Nennkapazitäten C_N der jeweiligen Elektroden werden auf Grundlage des gemessenen Gewichts nach Gleichung 3.1 berechnet. Hierfür wird das Differenzgewicht der Elektrode m_{EI} abzüglich des Stromsammlers m_{SI} mit dem Massenanteil w_{KM} des Aktivmaterials im Kompositmaterial und dessen spezifischer Kapazität C_S miteinander multipliziert. Um Lithium-Plating durch Überladen der negativen Elektrode zu verhindern, ist diese im Vergleich zur positiven Elektrode um mindestens 10 % überdimensioniert. Für die Formierung wird als C-Rate ein Zehntel der C_N der positiven Elektrode verwendet.

1 Teile des Kapitels wurden in [1, 2] veröffentlicht.

2 Weitere Einflüsse zur Heizrate und Direktspülung der Zelle werden im Anhang A.6 diskutiert.

$$C_N = (m_{EI} - m_{St}) \cdot w_{Km} \cdot C_S \quad (3.1)$$

- C_N : Nennkapazität / mAh
 w_{Km} : Massenanteil innerhalb des Kompositmaterials / -
 m_{EI} : Masse der Elektrode / mg
 m_{St} : Masse des Stromsammlers / mg
 C_S : Spezifische Kapazität des Aktivmaterials / mAh g⁻¹

3.1.1.1 Eigenschaften der negativen Elektroden

Die Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten unterschiedlichen negativen Elektroden sind in der nachfolgenden Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der untersuchten negativen Elektroden.

Aktivmaterial	Chargennummer	Aktivmaterialanteil / %	Spezifische Kapazität / mAh g ⁻¹	Flächenspezifische Kapazität / mAh cm ⁻²	Dicke / μm	Porosität ε ^a / %
MCMB	AM	96	325	2,7	74±4	50
MCMB	F1	96	325	2,7	78±5	45
MCMB	F2	96	325	2,7	69±4	45
MCMB	F3	96	325	2,6	66±5	59
SMG104	2607SMG104	96 ^b	350 ^b	2,2 ^{b,c}	49±2	-

^a ε: Porosität basierend auf der aufgetragenen Elektrodenbeschichtungsmasse; ^b Herstellerangabe; ^c ± 5 %

Die vier Mesokohlenstoff-Mikroperlenpulver-haltigen Elektroden (engl. mesocarbon microbeads, MCMB) werden, wie in [1] beschrieben, im Rahmen der BATTERY LABFACTORY BRAUNSCHWEIG (BLB) vom Institut für Partikeltechnik (iPAT) hergestellt. Die Eigenschaften der separierten PGV-Aktivmaterialien werden im nachfolgenden Unterkapitel 3.1.1.2 benannt. Diese Elektroden enthalten 96 Gew.-% des MCMB-basierenden Aktivmaterials sowie 2 Gew.-% Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, Lipaton SB 5521, SYNTHOMER) als Binder und für den Herstellungsprozess als Suspensionsstabilisator 2 Gew.-% Natriumcarboxymethylcellulose (Na-CMC, Walocel Na-CMC2000 PA, DOW WOLFF CELLULOSICS GMBH). Das Aktivmaterial weist eine spezifische Kapazität von 325 mAh g⁻¹ und die daraus gefertigten Elektroden eine flächenspezifische Kapazität von 2,6 mAh cm⁻² bis 2,7 mAh cm⁻², beziehungsweise eine Massenbeladung von ca. 8,7 mg cm⁻² auf. Die Elektrodendicken werden mittels dem Digimetic Indicator 543-575 der Firma MITUTOYO GMBH ermittelt (Stichprobenanzahl $n = 21$). Die Elektrodendicke beträgt 74 ± 4 μm für AM, 78 ± 5 μm für F1, 69 ± 4 μm für F2 und 66 ± 5 μm für F3. Die

Porositäten werden vom Institut für Partikeltechnik mittels Quecksilber-Intrusionsporosimetrie (Quantachrome, Poremaster 60 GT) nach der Methode von Froböse und Titscher et al. [67] bestimmt. Die SMG104-haltige Elektrode wird von der Firma CUSTOMCELLS ITZEHOE GMBH hergestellt. Diese Elektrode besteht zu 96 Gew.-% aus graphitischem SMG104-Aktivmaterial und zu 4 Gew.-% aus Zusatzstoffen einschließlich eines NaCMC/SBR-Bindergemisches sowie einem Leitadditiv. Das Aktivmaterial weist eine spezifische Kapazität von 350 mA h g^{-1} und die Elektrode eine flächenspezifische Kapazität von $2,2 \text{ mA h cm}^{-2}$ sowie eine Elektrodendicke von $49 \pm 2 \mu\text{m}$ auf. Die Kompositmaterialien aller negativen Elektroden sind auf $10 \mu\text{m}$ dicke Kupferfolien aufgetragen.

3.1.1.2 Separierung des negativen Elektrodenmaterials

Für die Herstellung der unterschiedlichen PGV-Elektroden wurden ausgehend vom MCMB-Ausgangsmaterial (AM) mithilfe eines Einradsichters (CFS 5 HD-S, NETZSCH-CONDUX MAHL-TECHNIK GMBH) drei weitere unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen separiert – die drei Fraktionen F1, F2 und F3. Die Separierung erfolgte, ebenfalls wie die Herstellung der Elektroden, im Rahmen der BLB vom Institut für Partikeltechnik. Anschließend wurde mittels einer Laserbeugungsmessung (Helos, H1873, Küvette R2, SYMPATEC GMBH) die Partikelgrößenverteilungen der verschiedenen Proben bestimmt. In Abbildung 3.1 werden die Funktionen dieser volumetrischen Verteilungsdichten der Fraktionen F1 bis F3 und des AM dargestellt.

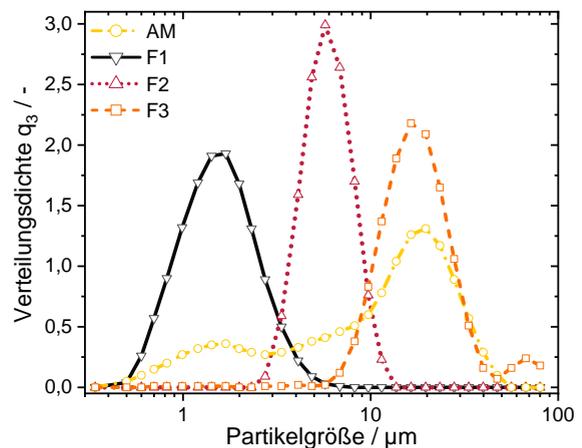


Abbildung 3.1: Volumetrische Verteilungsdichte q_3 der Partikelgrößen von AM, F1, F2 und F3.

Tabelle 3.2 zeigt darüber hinaus die analysierten charakteristischen Parameter der einzelnen PGV-Aktivmaterialproben wie die spezifischen volumetrischen Oberflächen (S_V) sowie die Polydispersitätsindizes (PDI). Letztere beschreibt die Verteilungsbreite eines Partikelgemisches. Die PGV des untersuchten AM reicht von $0,4 \mu\text{m}$ bis ca. $60 \mu\text{m}$. Hiervon ausgehend weisen die drei Fraktionen folgende Merkmale auf: F1 hat die kleinste mittlere Partikelgröße (x_{50}) und die größte S_V , F2 weist eine fast viermal so hohe x_{50} wie F1 auf. Die Fraktion mit den größten Partikeln und somit niedrigster S_V ist F3. Die verschiedenen Proben haben somit signifikante Unterschiede in Bezug der S_V und x_{50} . Jede Fraktion weist bei diesen charakteristischen Parametern eine

deutliche Abweichung zum AM auf, beispielsweise sind die PDI der Fraktionen in etwa halb so groß. Im Gegensatz dazu haben das AM und F2 eine sehr ähnliche S_V . Diese Unterschiede und Gemeinsamkeiten schaffen eine ideale Basis, um den Einfluss der S_V auch im Bezug zur PGV zu untersuchen.

Tabelle 3.2: Eigenschaften der Aktivmaterialpartikel der PGV-Materialien (AM und F1 bis F3).

Aktivmaterial	Akronym	$x_{10} /$ μm	$x_{50} /$ μm	$x_{90} /$ μm	$x_{98} /$ μm	PDI / $\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	$S_V /$ $\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$
Ausgangsmaterial	AM	1,44	12,90	28,63	39,62	2,11	1,36
Fraktion 1	F1	0,84	1,53	2,82	4,01	1,29	4,31
Fraktion 2	F2	3,96	5,86	8,65	10,43	0,80	1,06
Fraktion 3	F3	10,34	17,45	30,89	69,68	1,18	0,38

3.1.1.3 Eigenschaften der positiven Elektroden

Die Elektroden Eigenschaften der drei verschiedenen verwendeten positiven Elektroden von der Firma CUSTOMCELLS ITZHOE GMBH sind in Tabelle 3.3 angegeben. Diese Elektroden haben einen Aktivmaterialanteil von 86 Gew.-% bis 93,5 Gew.-%. Der Anteil der Zusatzstoffe zwischen 6,5 Gew.-% und 14 Gew.-%, schließt einen Binder aus PVDF und ein Leitadditiv ein. Der Hauptunterschied dieser Elektroden liegt im Verhältnis der Übergangsmetalle: Nickel, Mangan und Cobalt. Die verwendeten Verhältnisse betragen 1:1:1 (NMC111) sowie 6:2:2 (NMC622). Die Aktivmaterialien weisen eine spezifische Kapazität von 145 mA h g^{-1} bis 165 mA h g^{-1} und die Elektroden eine flächenspezifische Kapazität von $2,0 \text{ mA h cm}^{-2}$ auf. Die Kompositmaterialien sind auf $20 \mu\text{m}$ dicke Aluminiumfolien aufgetragen.

Tabelle 3.3: Eigenschaften der untersuchten positiven Elektroden.

Aktivmaterial	Chargennummer	Aktivmaterialanteil / %	Spezifische Kapazität / mA h g^{-1}	Flächenkapazität / mA h cm^{-2}	Dicke / μm
NMC111	G77AD	86 ^a	145 ^a	2,0 ^{a,b}	78±5
NMC622	G06AD	86 ^a	165 ^a	2,0 ^{a,b}	82±4
NMC622	K-771	93,5 ^a	160 ^a	2,0 ^{a,b}	70±2

^a Herstellerangabe; ^b ± 5 %

3.1.2 Separatoren

Die Material- und Typenbezeichnungen sowie die Eigenschaften der Separatoren sind in Tabelle 3.4 aufgelistet, welche größtenteils den jeweiligen Datenblättern entnommen sind. Für die Zellassemblierungen werden die Separatoren mittels eines Henkellocheisens in runde Stanzlinge mit einem Durchmesser von 21,6 mm ausgestanzt und anschließend über Nacht im Hochvakuumofen ausgeheizt. Um einer eventuellen Nachkristallisation der Polymere beziehungsweise einem Schrumpfen vorzubeugen, werden die Separatoren schonend bei 60 °C beziehungsweise 80 °C getrocknet und anschließend direkt in die Handschuhbox eingeschleust.

Zur Bestimmung des Schmelzbereichs werden dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen (DSC, engl. differential scanning calorimetry) durchgeführt (vgl. Anhang A.3)³. Für die Performancetests werden doppelagige PE/PP-Separatoren verwendet. Die Separatoren aus GF, Polyethylenterephthalat (PET), PP sowie Polytetrafluorethylen (PTFE) werden für die (Hochtemperatur-)Gasanalysen benutzt. Aufgrund der Tatsache, dass Polyethylen einen Schmelzbeginn bei ca. 120 °C aufweist, wird der PE/PP-Separator nicht bei den Stresstests angewandt. Dies ist damit begründet, dass der Fokus dieser Dissertation insgesamt auf elektrochemisch funktionstüchtigen Batteriezellen liegt. Zum Schutz des Messstandes werden keine Separatoren eingesetzt, die nicht ausreichend temperaturstabil sind. Für die Performancetests werden fertig assemblierte isolierende Separator-Gehäuse aus PP der Firma EL-CELL mit einem Lithium-Referenzring verwendet. Für die Stresstests werden isolierende Gehäuse mit einer Temperaturstabilität bis 200 °C aus Polyetheretherketon (PEEK) assembliert.

Tabelle 3.4: Eigenschaften der verwendeten Separatoren.

Separator	GF	PET	PP	PTFE	PE/PP
Material	Borosilikat Glas	Polyethylen- terephthalat + Al ₂ O ₃	Polypropylen	Polytetra- fluorethylen	Polyethylen / Polypropylen
Typ	Whatman GF/A	Viledon FS 3005-25	Celgard 4560	Omnipore JVWP04700	Viledon FS 2226E / Solupor 5P09B
Schmelzbereich / °C	- ^a	≈ 250 ^a	≈ 160 ^a	- ^a	≈ 130 ^b / 160 ^b
Porosität / %	91	55	55	80	86 / 67
Dicke / μm	260	25	110	30	220
Verwendet für:	PGV / OEMS	OEMS	OEMS	OEMS	PGV / Gas

^a DSC: 25 °C $\xrightarrow{10\text{ °Cmin}^{-1}}$ 300 °C; ^b 25 °C $\xrightarrow{10\text{ °Cmin}^{-1}}$ 180 °C

3 Die DSC-Messungen wurden von Annette Schucker (IAM-ET) und Sabrina Herberger am Institut für Thermische Verfahrenstechnik des KIT durchgeführt. An dieser Stelle ein herzliches Dankeschön für die Messungen.

3.1.3 Elektrolyte und Gase

Für alle Untersuchungen wird ein Elektrolyt⁴ aus EC und DMC im Verhältnis von 1:1 (v:v) mit 1 M LiPF₆ vom Hersteller SIGMA-ALDRICH eingesetzt. Bei der Assemblierung werden je nach Test unterschiedliche Elektrolytvolumina mittels der Reasearch Plus Pipette (20 µL bis 200 µL; $\approx \pm 1,3\%$) der Firma EPPENDORF hinzudosiert. Für die Performancetests werden 103 µL (Kapitel 4) beziehungsweise 100 µL (Kapitel 6) und für die Stresstest-Gasanalysen 150 µL (Kapitel 5.2.1) beziehungsweise 110 µL (Kapitel 5.2.2) Elektrolyt verwendet. Der erhöhte Elektrolytanteil in den Gasanalysen ist darin begründet, dass die Hochtemperaturtestzelle (HTT-Zelle)⁵ im Vergleich zur PAT-Zelle ein offenes System darstellt. Um ein vorzeitiges Batterieversagen durch zu hohen Elektrolytverlust vorzubeugen, wird bei diesen Tests bis zu 50 % mehr Elektrolyt verwendet. In Tabelle 3.5 werden die Elektrolyteigenschaften und dessen Bestandteile sowie weitere Edukte aufgelistet.

Tabelle 3.5: Eigenschaften wichtiger verwendeter Chemikalien und des Elektrolyten [19].

Chemikalien	Summenformel	Siedepunkt / °C	Dichte / g mL ⁻¹	Reinheit / %	Vertreiber
1 M LiPF ₆ -Elektrolyt in EC/DMC 1:1 (v:v)	-	-	1,30 ^a	BG ^b	SIGMA-ALDRICH
Dimethylcarbonat	C ₃ H ₆ O ₃	90	1,06 ^c	99+ trocken	ACROS ORGANICS
Ethylencarbonat	C ₃ H ₄ O ₃	246	1,32 ^d	99+	ACROS ORGANICS
Lithiumhexafluorophosphat	LiPF ₆	Zersetzung ab 107 [68]	2,84	99,99	SIGMA-ALDRICH
Lithiumperoxid	Li ₂ O ₂	-	2,31	95	ABCR

^a Herstellerangabe; ^b Batteriequalität (engl. battery grade); ^c bei 25 °C und 101,325 kPa; ^d bei 39 °C und 101,325 kPa

Für die Analyse des Einflusses der gasgesättigten Elektrolyte in Kapitel 6 wird als Grundlage der 1 M LiPF₆-EC/DMC-Elektrolyt verwendet. Aufgelistet in Tabelle 3.6 werden folgende Gase zur Sättigung eingesetzt: Ar, CO₂, CO, C₂H₄, C₂H₂, H₂, CH₄ und O₂. Ausgehend von diesen Chemikalien werden die gasgesättigten Elektrolyte wie folgt hergestellt: Innerhalb der Argon-Atmosphäre in der Handschuhbox werden für jede Probe 7 mL Elektrolyt in ein 22,4-mL-Vial überführt und gasdicht verschlossen. Anschließend erfolgt die Gassättigung außerhalb der Argon-Handschuhbox unter wasser- und luftfreien Bedingungen. Hierfür wird, wie in

4 Der Elektrolyt wird nach Angaben des Herstellers unter Ar gelagert.

5 Die HTT-Zellen werden im Kapitel 3.2.3 eingeführt.

Abbildung 3.2 dargestellt, ein Spritzeneinlass und -auslass in den Deckel des Vials montiert und je nach Probe das individuelle Gas für 15 min bei Raumtemperatur (ca. 23 °C) durch den Elektrolyten geleitet. Hierdurch werden vorher gelöste sowie überschüssige Gase über der Flüssigkeit abgelassen. Um atmosphärische Verunreinigungen zu vermeiden, wird die Gaszufuhrleitung vor der Verwendung gründlich mit dem jeweiligen Gas gespült und bereits im Vorfeld der Durchfluss eingestellt. Durch einen leichten Überdruck auf der Leitung und somit auch auf den Vial wird sichergestellt, dass keine atmosphärischen Bestandteile, wie Wasser oder Luft in das Vial und somit in den Elektrolyten während der Gassättigung eindringen können.

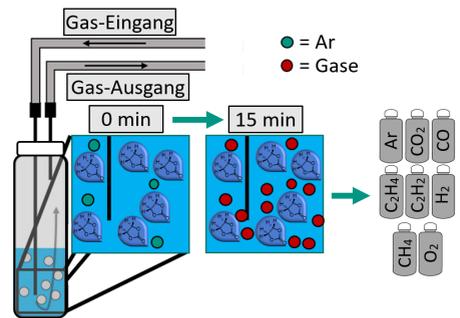


Abb. 3.2: Aufbau und Durchführung der Elektrolyt-Gassättigung.

Tabelle 3.6: Eigenschaften der verwendeten Gase für die Untersuchungen des Gaseinflusses im Elektrolyten sowie der Kalibrierung des MS.

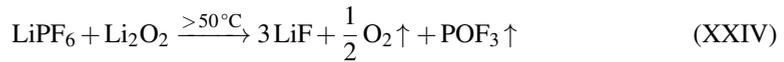
Gase	Summenformel	Reinheit / Vol.-%	Vertreiber	Verwendet für
Argon	Ar	99,996	WESTFALEN	Gassättigung
Argon ^a	Ar	99,999	AIR LIQUIDE	OEMS
Kohlendioxid	CO ₂	99,999	WESTFALEN	Gassättigung
Kohlenmonoxid	CO	99,97	WESTFALEN	Gassättigung
Ethen	C ₂ H ₄	99,95	WESTFALEN	Gassättigung
Ethin ^b	C ₂ H ₂	99,0	WESTFALEN	Gassättigung
Wasserstoff	H ₂	99,999	WESTFALEN	Gassättigung
Methan	CH ₄	99,95	WESTFALEN	Gassättigung
Sauerstoff	O ₂	99,999	WESTFALEN	Gassättigung
Kalibriergas 1 ^c	Ar (Rest)	99,999	WESTFALEN	OEMS
	+CH ₄ (5.025 ppm) ^d	99,5		
	+C ₂ H ₄ (5.025 ppm) ^d	99,5		
	+CO ₂ (5.055 ppm) ^d	99,9		
Kalibriergas 2 ^c	Ar (Rest)	99,999	WESTFALEN	OEMS
	+H ₂ (5.005 ppm) ^d	99,999		
	+CO (4.991 ppm) ^d	99,0		
	+O ₂ (4.700 ppm) ^d	99,999		

^a Verunreinigungen in ppm-mol: H₂O < 2,0; O₂ < 2,0; Kohlenwasserstoffe < 0,2; CO₂ < 0,2, N₂ < 5,0

^b Gelöst in Aceton; ^c Zusammensetzung des Gasgemisches; Reinheit entspricht der vorherigen einzelnen Gas-Reinheit

^d ± 2,00 % relative Analysatoreranz

Als Grundlage der Kalibrierung des OEMS-Messstandes (vgl. Kapitel 3.2.3.2) für die Gase CO_2 , CO , C_2H_4 , H_2 , CH_4 und O_2 werden die Kalibriergase 1 und 2 verwendet. Die genauen Zusammensetzungen sind, nach der Analyse des Herstellers, in Tabelle 3.6 aufgelistet. Neben diesen Gasen wird auch das Leitsalzersetzungs-gas POF_3 kalibriert. Dieses wird nach Reaktionsgleichung XXIV [69, SI] in der HTT-Zelle durch kontrolliertes Erhitzen *in-situ* hergestellt:



3.2 Methoden

Nachfolgend werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden vorgestellt. Hierfür werden zwei verschiedene Drei-Elektroden-Testsysteme der Firma EL-CELL verwendet: Das PAT-System für elektrochemische Charakterisierungen und das HTT-System für zusätzliche on-line-Gasanalysen.

3.2.1 Testzellen

Für alle elektrochemischen Untersuchungen wird ein kommerzieller Drei-Elektroden-Batterieaufbau der Firma EL-CELL verwendet sowie für die Hochtemperaturuntersuchung mit dieser Firma zusammen eine neuartige HTT-Zelle entwickelt. Eine Explosionszeichnung der PAT-Zelle ist in Abbildung 3.3 dargestellt, welche sich wie folgt zusammensetzt: 1) Deckel, 2) Dichtring, 3) oberer Plunger, 4) negative Elektrode, 5) Elektrolyt, 6) assembliertes Separatorgehäuse, 7) positive Elektrode, 8) unterer Plunger und 9) Zellgehäuse.

Das Equipment und die Assemblierung der HTT-Zelle ähnelt der PAT-Zelle. Diese unterscheidet sich lediglich durch ein anderes Zellgehäuse sowie darin, dass bei der HTT-Zelle ein totvolumenreduzierender oberer Plunger und ein temperaturstabileres Dichtringmaterial sowie Separatorgehäuse (PAT: PP; HTT: PEEK) verwendet werden. Die Testzellen sowie das Equipment werden vor der Assemblierung bei 60°C und die PEEK-Materialien bei 120°C unter Hochvakuum ausgeheizt. Direkt im Anschluss werden die Materialien in die

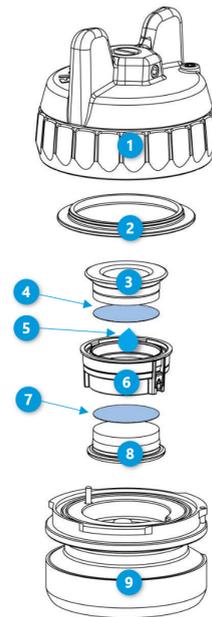


Abb. 3.3: EL-CELL-PAT-Zellaufbau.[70]

Handschuhbox eingeschleust. Bei der Zellassemblierung wird zuerst die positive Elektrode in ein assembliertes Separatorgehäuse gelegt, mit dem unteren Plunger verschlossen und in das Zellgehäuse eingesetzt. Anschließend wird der Separator mit dem Elektrolyten getränkt, die negative Elektrode platziert und unmittelbar danach mit dem oberen Plunger verschlossen. Als letztes wird der Deckel, in dem ein Dichtring eingesetzt ist, auf das Zellgehäuse gesetzt und dieser durch einen Drehmomentschlüssel mit 5 Nm zgedreht.

3.2.2 Elektrochemische Charakterisierungen

Nach der Assemblierung der Drei-Elektroden-Testzellen werden diese bei den Performance-Studien an einen MACCOR INC.-Potentiostaten der Serie 4000 angeschlossen. Bevor die Zellen allerdings zyklisiert werden, wird zunächst eine ausreichende Wartezeit zur Temperaturhomogenisierung⁶, gleichmäßigen Elektrolytverteilung und Binderquellung eingehalten. Die Testzellen befinden sich dabei innerhalb einer auf 25 °C klimatisierten ESPEC EUROPE GMBH-Temperaturkammer des Typs SU 642. Bei den Gasanalysetests werden die Zellen an einen GAMRY des Typs Interface 5000 angeschlossen und in einer selbstgebauten Teststandkammer des Gasanalyse-Messstandes auf 25 °C klimatisiert.

3.2.2.1 Zyklisierung und C-Ratentest

Nach der Wartezeit (je nach Prozedur zwischen 4 h und 12 h; vgl. Tabellen 3.7 bzw. 3.8) werden die Zellen für die Performancetests dreimal mit einer C/10-Rate mittels CC-Ladeverfahren⁶ formiert. Zur Bestimmung des Lade- bzw. Entladestrom wird die Nennkapazität C_N der positiven Elektrode nach Gleichung 3.1 herangezogen. Der Zyklenspannungsbereich und somit die Abbruchkriterien der CC-Schritte liegen bei 2,9 V beziehungsweise 4,2 V. Beim dritten Formierungszyklus wird ein CC-CV-Ladeverfahren zur Bestimmung der Anfangskapazität C_0 verwendet. Die Abbruchbedingung des CV-Schrittes liegt bei einem Strom der gleich oder kleiner als die entsprechende C/20-Rate ist. Die Anfangskapazität wird für den Lade-/Entladestrom der nachfolgenden Zyklisierungstests und C-Ratentests verwendet⁷. Nach der Formierung werden die Testzellen mit einem Entlade-C-Ratentest, gefolgt von einem Zyklentest charakterisiert. Hierbei werden die Zellen mit einer 1C-Rate und dem CC-CV-Verfahren geladen sowie mit der jeweiligen C-Rate mittels CC-Verfahren entladen. In den nachfolgenden Kapiteln sind die Potentiale gegen Li/Li⁺ der Lithium-Referenzelektrode angegeben. Die Formierungs-, C-Raten- sowie

⁶ Je kälter die Batterie bzw. je höher der Entladestrom, desto weniger Energie kann aus der Zelle entnommen werden.

⁷ Bei der PGV-Performancestudie wird nach dem 30. und 50. Zyklus die aus dem vorangegangenen Zyklus tatsächliche Kapazität C_i zur Kalkulation der jeweiligen C-Rate erneut verwendet und entsprechend angepasst.

Zyklentests sind innerhalb der jeweiligen Performancestudien identisch und in Tabelle 3.7 angegeben. Der Unterschied der beiden Performancestudien liegt hauptsächlich auf der Anzahl der verschiedenen C-Raten sowie die Zyklenanzahl im Zyklentest. Während dieser Zyklisierungen, werden zusätzlich jeweils drei Impedanzmessungen durchgeführt. Die Bedingungen dieser Tests werden im nächsten Unterkapitel 3.2.2.2 näher erläutert.

Im Gegensatz zu den Performancetests werden die HTT-Zellen für die Gasanalysetests lediglich einmal anstatt dreimal formiert und mittels CC/CV-Ladeverfahren geladen. Hierdurch soll gewährleistet werden, dass bei den offenen HTT-Zellen so wenig Elektrolyt wie möglich verdampft. Dies ist möglich, da bereits im ersten Formierungszyklus ausreichend initiale Deckschichten gebildet werden, die zur Charakterisierung über die Formierungsgase sowie deren Zersetzung im Stresstest benötigt werden. Nach der Formierung findet bei einem SOC von 50 % der Stresstest statt. Währenddessen wird das Leerlaufspannungsverhalten der Zelle für 10 h aufgezeichnet. Dieses Zyklisierungsprofil des Stresstests ist in Tabelle 3.8 und das Heizprofil des Stresstests in Tabelle 3.10 aufgelistet. Anschließend erfolgt ein C/10-Lade- und C/10-Entlade-Zyklus um die Funktionalität der Zelle sowie die elektrochemische Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Mit dem Vergleich der Entladekapazität vor und nach dem Stresstest wird so im Rahmen des Tests die Temperaturrobustheit der Batterie ermittelt und durch den SOH angegeben.

Tabelle 3.7: Zyklisierungsprofil der Performancetests.

Parameter	Werte
Temperatur / °C	25
Wartezeit / h	10 bis 12
Formierung / C	1/10
C-Ratentest / C	variiert [0,5;1;2;3;5]
Zyklentest / C	1
Ladung	CC/CV
Entladung	CC
Spannungsfenster / V	2,9 bis 4,2

Tabelle 3.8: Zyklisierungsprofil des temperatur-induzierten Stresstests.

Parameter	Werte
Temperatur / °C	25
Wartezeit / h	4 bis 6
1. Ladezyklus / C	1/10; 1/2; 1
1. Entladezyklus / C	1/10
Stresstest-Schritt	OCV für 10 h
2. Zyklus / C	1/10
Ladeart	CC / CV
Entladeart	CC
Spannungsfenster / V	3,0 bis 4,2

Neben den Entladekapazitäten, dem SOH und den Stresstestspannungsverläufen werden zusätzlich auch die Energie-Effizienz (EE) und Coulomb-Effizienz (CE) sowie das potentialabhängige Formierungsverhalten im ersten Zyklus bestimmt (vgl. Anhang A.8).

3.2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine Messmethode zur Charakterisierung der frequenzabhängigen Impedanz Z , beispielsweise von Batterien. In der Regel wird ein sinusförmiger Strom auf die Batterie aufgeprägt und die resultierende, meist phasenverschobene sinusförmige Spannungsantwort gemessen. Dieses wird für verschiedene Kreisfrequenzen des Stroms wiederholt. Die daraus abgeleitete frequenzabhängige Impedanz Z erlaubt es, die Anteile verschiedener Batterieprozesse durch deren Frequenzabhängigkeit zu identifizieren.[13] Typischerweise können LIB-Impedanzspektren in vier Bereiche unterteilt werden: (1) Der Widerstand bei hohen Frequenzen (>1 kHz) enthält den Ladungstransportwiderstand von Stromabnehmer, der Verkabelung sowie dem elektrischen und ionischen Transport durch Elektrode und Elektrolyt; (2) ein kleiner Halbkreis im hohen Frequenzbereich (1 kHz bis 100 Hz), der oft auf Vorgänge in der SEI oder ihrer Grenzfläche zurückgeführt wird; (3) ein großer Halbkreis im mittleren Frequenzbereich (100 Hz bis 0,2 Hz), der sich aus zwei überlagerten Halbkreisen zusammensetzt, welcher den negativen Elektroden/Elektrolyt- und positiven Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen-Doppelschichten und Ladungstransferprozessen zugeschrieben werden kann; und (4) eine monoton ansteigende Gerade bei Frequenzen unter 0,2 Hz, die typischerweise mit Lithium-Feststoffdiffusion innerhalb des Aktivmaterials und anderen langsamen Diffusionsprozessen in Verbindung gebracht wird.[71–75]

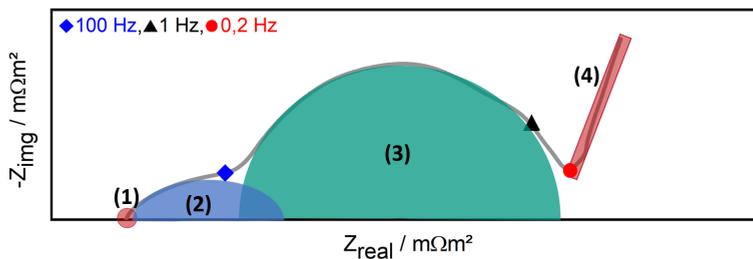


Abbildung 3.4: Nyquist-Plot eines typischen elektrochemischen Impedanzspektrums einer Lithium-Ionen-Batterie.

Die EIS wird in dieser Arbeit eingesetzt, um Unterschiede zwischen den Testzellen sowie Alterungsprozesse zu untersuchen. Dazu werden die Impedanzspektren nach der Formierung sowie zwischen den Zyklisierungsschritten bestimmt. In Tabelle 3.9 sind die Parameter der EIS aufgeführt. Die Messung wird bei jedem Performancetest insgesamt dreimal wiederholt. Für diese Untersuchung wird der 3000 Potentiostat mit Zusatzelektrometer der Firma GAMRY verwendet. Die Impedanzen werden bei einem SOC von 50 % im galvanostatischen Modus mit einer Amplitude von $5 \cdot 10^{-4} A_{\text{rms}}$ zwischen den Frequenzen von 10^{-2} Hz (Kapitel 4) bzw. $2 \cdot 10^{-2}$ Hz (Kapitel 6) bis 10^6 Hz gemessen. Der SOC von 50 % wird wie folgt angefahren: Die unmittelbar vorher ermittelte Kapazität C_i wird verwendet, um ausgehend von einer vollständig geladenen Zelle mit einer $C/5$ - bzw. $C/10$ -Rate zeitabhängig auf die Hälfte der Kapazität zu entladen.

Tabelle 3.9: Parameter der elektrochemischen Impedanzspektroskopie.

Parameter	Werte
Temperatur / °C	25
SOC / %	50
Modus	galvanostatisch
AC Strom / A_{rms}	$5 \cdot 10^{-4}$
Frequenzbereich / Hz	10^{-2} bis 10^6
Messpunkte / Dekade	10

3.2.3 Online-Gasanalyse

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Hochtemperatur-OEMS-Messstand wird insbesondere für die Analyse von Gasen verwendet, die während der Formierung und dem temperaturinduzierten Stresstest entstehen. Gleichzeitig können elektrochemische Parameter bestimmt werden (vgl. Kapitel 3.2.2.1), um die Robustheit der Batterie gegenüber Temperatureinflüssen mittels ihrem Spannungsverhalten zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei nahezu identische Hochtemperatur-OEMS-Teststände entwickelt, aufgebaut und in Betrieb genommen. In Abbildung 3.5 ist der Aufbau des ersten OEMS-Messstandes und im Anhang A.4 in Abbildung A.2 der Aufbau des zweiten OEMS-Messstandes abgebildet.

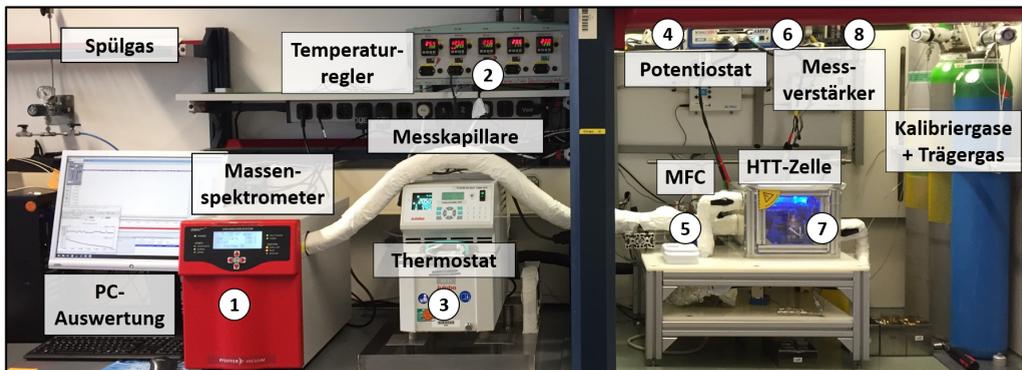


Abbildung 3.5: Aufbau des Hochtemperatur-OEMS-Messstandes; (1) MS: Omnistar GSD 320 OC2 (PTM81217121), PFEIFFER VACUUM, (2) PID-Regler: N480D, B+B SENSORS → Regelung der HTT-Heizstäbe + Begleitheizung, (3) Kryo-Thermostat: CF 31, JULABO → Temperierung der Temperaturkammer, (4) Potentiostat: Gamry Interface 5000, GAMRY INSTRUMENTS, (5) Massendurchflussregler (MFC, engl. mass flow controller): EL-Flow Prestige FG-200CV, BRONKHORST, (6) Trennverstärker: Jumpflex 857-400, WAGO → Implementierung der Zellspannung ins MS, (7) Testzelle: HTT-Zelle, EL-CELL, (8) Messumformer: Jumpflex 857-819, WAGO → Implementierung der Zelltemperatur ins MS.

Grundsätzlich werden die gasförmigen Analyten mit dem Quadrupol-MS identifiziert, dessen Parameter im Anhang in Tabelle A.1 aufgelistet sind. Um dies zu ermöglichen, wird die im nächsten Kapitel vorgestellte HTT-Zelle mittels 1/16"-Rohren an die beheizte MS-Kapillare angeschlossen. Zur Vermeidung von Lösungsmittelkondensation werden die Rohre und Verbindungsstücke mit einer Begleitheizung des Modells SIM der Firma HILLESHEIM auf 125 °C beheizt. Zum wartungsarmen und praktikablen Anschließen der HTT-Zellen werden diese mit QM-Miniatur-Schnellkupplungsstecker (DESO, engl. double-end shutoff) der Firma SWAGELOK an das Messsystem sowie an die Massendurchflussregler (MFC, engl. mass flow controller) angeschlossen. Da bei jedem Kupplungsvorgang 0,1 mL Atmosphärgase in das Messsystem gelangen, wird vor der eigentlichen Messung die Zelle und das System für 10 min mit 12 mL min⁻¹ Ar gespült. Anschließend wird über den Ar-MFC kontinuierlich 0,5 mL min⁻¹ (PGV-Untersuchungen) bzw. 0,65 mL min⁻¹ (Separatoruntersuchung) des Trägergases Argon durch die HTT-Zelle zum MS geleitet. Eine niedrige Durchflussrate verhindert nicht nur ein Austrocknen der HTT-Zelle, sondern ermöglicht auch niedrig konzentrierte Analysebestandteile durch eine geringe Trägergasverdünnung nachzuweisen. Damit vor dem Kapillareingang kein Unterdruck entsteht, liegt die Durchflussrate minimal oberhalb der Grenze, welche das MS im Betrieb benötigt. Da ein MS stark druckempfindlich ist, werden überschüssige Gase durch die erhöhte Durchflussrate über einen Seitenausgang abgeleitet. Dieser Seitenausgang ist vor dem Kapillareingang montiert und ermöglicht höhere Durchflussraten, als das MS aufnehmen kann, auf Atmosphärendruck abzuführen. Somit kann das System zum Reinigen mit 12 mL min⁻¹ Ar durchspült werden, bzw. überschüssige Gase ableiten, die bei einer starken Gasentwicklung entstehen. Durch ein Ölbadsystem können keine Atmosphärgase in das Messsystem durch diesen Seiteneingang gelangen. Eine Beispielmessung dieser kontinuierlichen Gasanalyse während der Formierung und dem Stresstest wird in Abbildung 3.6 (a) und (b) gezeigt (nach Basislinienkorrektur, Glättung und Proportionalitätsfunktion – siehe Kapitel 3.2.3.2). Erkennbar ist, dass während des ersten Ladezyklus die Formierungsgase H₂, CH₄, C₂H₄, CO und CO₂ und beim anschließenden Stresstest weitere Gase wie POF₃ entstehen. Das Temperaturprofil wird in Kapitel 3.2.3.1 vorgestellt.

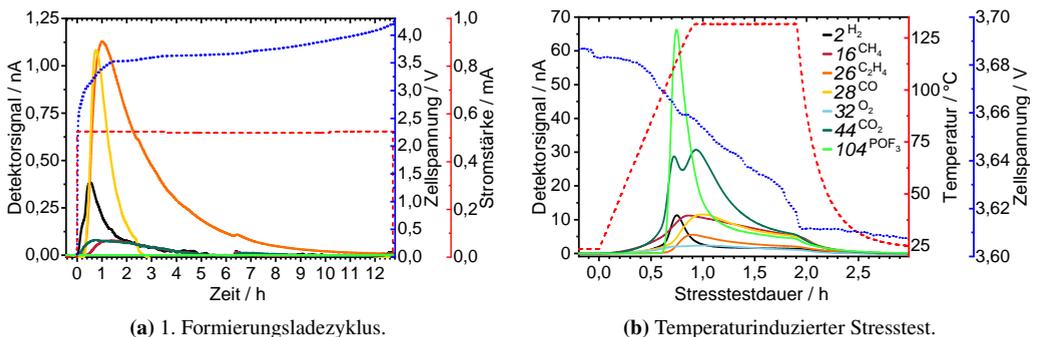


Abbildung 3.6: OEMS-Messungen; Graphit gegen NMC622, 1 M LiPF₆ EC:DMC (1:1 v:v); *m/z*-Signal nach Basislinienkorrektur, Glättung und Anwendung der Proportionalitätsfunktion – vgl. Kapitel 3.2.3.2.

3.2.3.1 Hochtemperaturtestzelle und Stresstestmethode

Für die kontinuierliche Untersuchung von entstehenden Gasen während des normalen sowie abnormalen Betriebs wird eine Testzelle in Kooperation mit der Firma EL-CELL entwickelt, welche ein homogenes Aufheizen und eine schnelle Gasentnahme ermöglicht. Hierbei werden Temperaturgradienten über die Zelle größtenteils vermieden und somit die Gasentwicklung dieser (Neben-)Reaktionen für definierte veränderte temperaturabhängige Betriebspunkte zeitlich erfassbar. Darüber hinaus liefert die HTT-Zelle Informationen über die vorherrschende Zellspannung in Abhängigkeit der Temperatur. Insgesamt werden mehrere verschiedene Prototypen getestet und der erfolversprechendste auf Basis aller experimentellen Erfahrungen aller Prototypen optimiert. Im Folgenden wird der finale Prototyp der HTT-Zelle mit Bypass-Spülung vorgestellt. Ein Vergleich dieses Prototypen mit einem bestehend aus einer Bypass- und Direktdurchspülung wird im Anhang A.6.1 vorgestellt. Der finale Prototyp ist in Abbildung 3.7 (a) und der schematische Aufbau sowie die Funktionsweise dieser Zelle in Abbildung 3.7 (b) dargestellt.

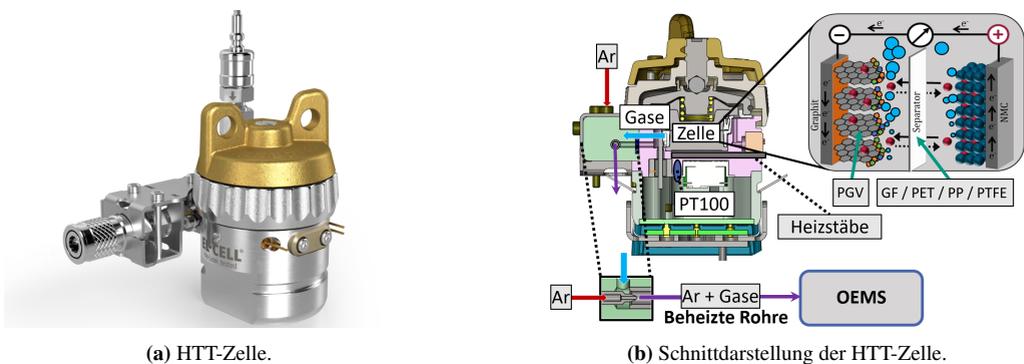


Abbildung 3.7: Darstellung der entwickelten HTT-Zelle in Kooperation mit der Firma EL-CELL.

Die entstehenden Gase gelangen durch einen Seitenausgang im Zellgehäuse (mit geringem Durchmesser) in das OEMS-Messsystem, welche sich auf gleicher Höhe zu den parallel angeordneten Elektroden befindet. An dieser Öffnung ist ein Bypass angebracht, durch den das Trägergas Argon hindurchströmt, wodurch die austretenden Gase durch die beheizten Rohre ins MS transportiert werden. Unterstützend zum Austritt der Gase durch Diffusion und Konvektion wird der Totraum der Zelle durch Optimierung des oberen Plungers reduziert. In Abbildung 3.8 (a) wird das Ansprechverhalten des Messsystems während der Formierung bezogen auf die Gasanalysen gezeigt. Es ist erkennbar, dass kurze Zeit nach dem Formierungsbeginn erste Gase analysiert werden können (hier dargestellt C_2H_4 durch die Zersetzung des EC; siehe Reaktionsgleichung VII und VIII). Zusätzlich ist die Reproduzierbarkeit der Gasentwicklung von drei Testdurchläufen mit gleicher Zellchemie bei der Formierung (siehe Abbildung 3.8 (a)) sowie dem Stresstest (siehe Abbildung 3.8 (b)) dargestellt.

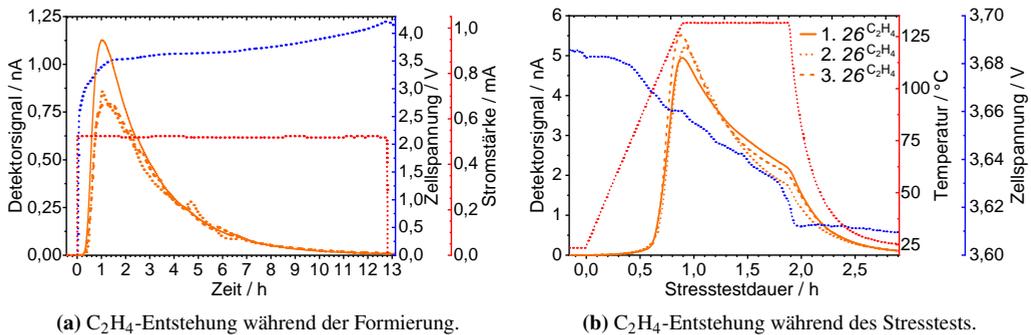


Abbildung 3.8: Reproduzierbarkeit der C_2H_4 -Gasentwicklung bei OEMS-Messungen von drei identischen Zellen mit gleicher Zellchemie, Graphit gegen NMC622, GF-Separator, 1 M LiPF₆ EC:DMC (1:1 v:v); Die Zellspannung sowie der Temperaturverlauf ist zur besseren Übersicht nur von einem Durchlauf abgebildet – eine Abbildung mit allen Verläufen ist im Anhang A.6.3 gezeigt; m/z -Signal nach Basislinienkorrektur, Glättung und Anwendung der Proportionalitätsfunktion – vgl. Kapitel 3.2.3.2.

Unter Berücksichtigung der Störeinflüsse⁸ bei kleinskaligen Testzellen sowie unterschiedlicher Anstiege der Basislinien zu Beginn jeder Messung bzw. generell Ungenauigkeiten bei der manuellen Bestimmung der Basislinie (vgl. Abbildung A.3 im Anhang A.5) wird insgesamt eine gute Reproduzierbarkeit (von ca. $\pm 4\%$ bis ca. $\pm 50\%$) erreicht. Insbesondere zeigt sich die geringere Reproduzierbarkeit bei den Analyten, die sehr geringe Mengen aufweisen, wie bei der Formierung entstehendes CO_2 . Aber auch während des Hochheizschrittes zeigt insbesondere das Gas POF_3 eine geringere Reproduzierbarkeit (vgl. Abbildung A.8 im Anhang A.6.3). Dies wird unter anderem auf bekannte Folgereaktionen zu Phosphorsäureestern zurückgeführt [51, 52, 76–78]. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass in einem Testdurchlauf alle Zellparameter so konstant wie möglich gehalten werden. Auch die Proben-/Zellmatrix bzw. der Aufbau des Messsystems sollten möglichst identisch sein, da verschiedene Oberflächen oder Materialien unterschiedliche Benetzungs- und Adsorptionseffekte ausbilden. Dies kann wiederum einen Einfluss auf die Richtigkeit und Genauigkeit der Messergebnisse haben, was zu einem schlechteren Analyseresultat führen kann. Um weitere Störeinflüsse zu vermeiden, ist das HTT-Zellgehäuse elektrisch vom MS isoliert. Hierfür wird eine temperaturbeständige Capton-Folie zwischen dem Bypass und dem Zellgehäuse geklebt. Ebenso wird die Zellspannung durch Trennverstärker galvanostatisch getrennt ins MS implementiert. Somit können Messstörungen beziehungsweise Rückkopplungen vom MS auf die elektrochemischen Messungen vermieden werden. Für den Stresstest werden die Zellen jeweils mit zwei 50-W-Hochleistungs-Heizpatronen der Firma MAXIWATT aufgeheizt. Die Steuerung des Aufheizens der HTT-Zellen im Sinne des Stresstests erfolgt über einen PID-Regler, der die Zelle geregelt erhitzt (siehe Tabelle 3.10)⁹. Zur Überprüfung des Tempera-

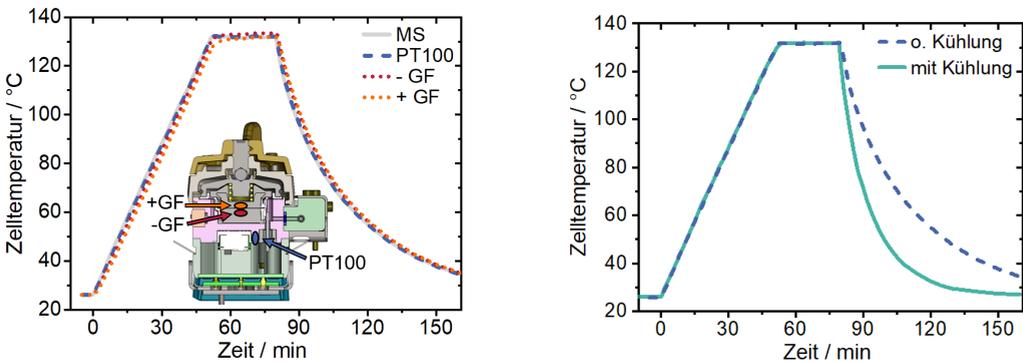
⁸ Randeffekte der 18 mm Elektroden, Inhomogenitäten der Elektroden, Dosierung von sehr geringen Elektrolytvolumina ($\pm 1,3\%$), Löslichkeit von Gasen im Elektrolyten, Temperatureinstellung ($\pm 1-2^\circ C$), Temperaturmessung ($\pm 0,4-1^\circ C$), unterschiedlichem Restwassergehalt im System, Folgereaktionen von Analyten wie POF_3 und teilweise sehr geringer Analytmengen (dadurch zu geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis).

⁹ Angelehnt an verschiedene internationale Sicherheitstests wie IEC 62133 oder GB/T 31,485; Häufige Testparameter: Heizrate von 0,5 bis $5^\circ C min^{-1}$ (oft $2^\circ C min^{-1}$), Testtemperatur von $130^\circ C$, Haltezeit von 10 bis 60 min [54].

Tabelle 3.10: Heizprofil der HTT-Zelle während des Stresstests; Hochheizschritt erfolgt stromlos bei ca. 3,7 V.

Parameter	Werte
Start-/Endtemperatur	25 °C
Heizrate ⁹	2 °C min ⁻¹
Stresstesttemperatur ⁹	132 °C
Haltezeit der Stresstesttemperatur ⁹	60 min
Konvektive Kühlung	≈ 25 °C kalte Luft

turgradienten der Zelle und der Übereinstimmung der aufgenommenen Temperatur in Abhängigkeit des Zellortes, wird neben dem Signal des innerhalb der HTT-Zelle festverbauten PT100-Temperaturfühlers, das Temperatursignal unterhalb und oberhalb eines GF-Separators miteinander verglichen. Für diese Überprüfung werden zwei Thermoelemente des Typs K unterhalb des Zell-Dichtrings durchgeführt und eine Zelle assembliert. In Abbildung 3.9 (a) sind neben der Ortsdarstellung der drei Temperaturfühler auch die verschiedenen Temperaturverläufe¹⁰ abgebildet. Hierbei kann eine gute Signalvergleichbarkeit aller vier Temperaturwerte in Abhängigkeit der Zeit zueinander festgestellt werden. Allerdings zeigt die Temperatur oberhalb des Separators eine ca. 2 °C min⁻¹-Verzögerung, welche auf den 260 µm-dicken Separator zurückgeführt werden kann. In Abbildung 3.9 (b) ist der Einfluss der konvektiven Luftkühlung der selbstgebauten Temperaturkammer dargestellt. Im Folgenden wird das vorgestellte Stresstestprofil sowie eine für alle Stresstestuntersuchungen konvektive Kühlung verwendet.

**(a)** Temperaturverlauf in Abhängigkeit des Sensorortes.**(b)** Temperaturverlauf mit bzw. ohne konvektive Kühlung; Temperatur-MS-Signal.**Abbildung 3.9:** Temperaturverlauf der HTT-Zelle; MS: Signal im MS, PT100: Signal des PT100, - GF: Thermoelementensignal unterhalb des GF, + GF: Thermoelementensignal oberhalb des GF.

¹⁰ Die in Abb. 3.9 abgebildeten Temperaturverlaufstests weisen eine Haltezeit der Stresstesttemperatur von 30 min auf.

3.2.3.2 Kalibration

Die quali- und quantitative Analyse erfolgt unter anderem mittels einer externen Kalibrierung. Hierfür wird das Kalibriergas 1 oder 2 (Zusammensetzung siehe Tabelle 3.6) zusammen mit dem Argonträrgas in den Messstand geleitet. Durch die Argon- sowie Kalibriergas-Durchflussmengen kann das jeweilige Kalibriergas auf eine im jeweiligen Messbereich geeignete Gaskonzentration verdünnt werden. Die eigentliche Kalibration erfolgt über eine automatisierte, zeitabhängige Ansteuerung des Kalibriergas-MFC. Die unterschiedlichen Analysemengen werden vom MS detektiert. Über die korrespondierenden Peakflächen im Massenspektrogramm (vgl. Gleichung 3.4) wird für jedes Gas die jeweilige Analysefunktion bestimmt. Aus dieser wird die externe Kalibrierfunktion nach Gleichung 3.5 ermittelt und neben der Proportionalitätsfunktion (vgl. Tabelle 3.11 und Gleichung 3.3) für die Auswertung der Analyse verwendet. In Abbildung 3.10 sind die Kalibriergeraden und in Tabelle 3.11 die Responsefaktoren der jeweiligen Durchflussmengen folgender Gase dargestellt: H₂, CH₄, C₂H₄, CO, O₂, CO₂, DMC und POF₃.

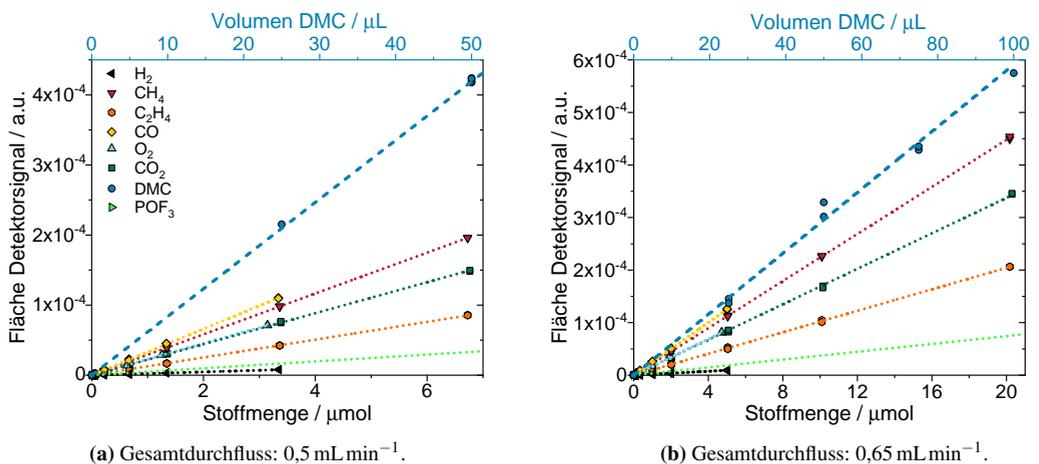


Abbildung 3.10: Darstellung der OEMS-Kalibrierungsgeraden bei verschiedenen Gesamtdurchflussraten folgender Analyten: H₂, CH₄, C₂H₄, CO, O₂, CO₂, DMC und POF₃ (Reihenfolge nach aufsteigendem m/z -Verhältnis); gestrichelte Linie: Volumen in μL , gepunktete Linien: Stoffmenge in μmol .

Die Kalibration für POF₃ erfolgt mittels *in-situ*-Herstellung dieses Gases. Hierbei kann die Stoffmenge des POF₃ durch die Stoffmenge des O₂ bestimmt werden, da diese nach Reaktionsgleichung XXIV die Hälfte der äquivalenten Menge des Sauerstoffs entspricht.¹¹ Im verwendeten Elektrolytgemisch kann das Lösungsmittel DMC während der geplanten thermischen Belastungstests verdampfen bzw. sieden. Daher wird das Lösungsmittel DMC mittels einer Vollverdampfungsmethode kalibriert. Von 0 bis 100 μL wird in 25 μL -Schritten DMC in eine HTT-Zelle

¹¹ Unter der Annahme, dass das m/z -32-Signal allein dem Sauerstoffmolekül der Reaktion sowie m/z 104 allein dem POF₃ zugeordnet werden kann.

überführt und rückstandslos verdampft. Die korrespondierenden Peakflächen des m/z -90-Signal werden dann für die Bestimmung des DMC-Anteils verwendet.

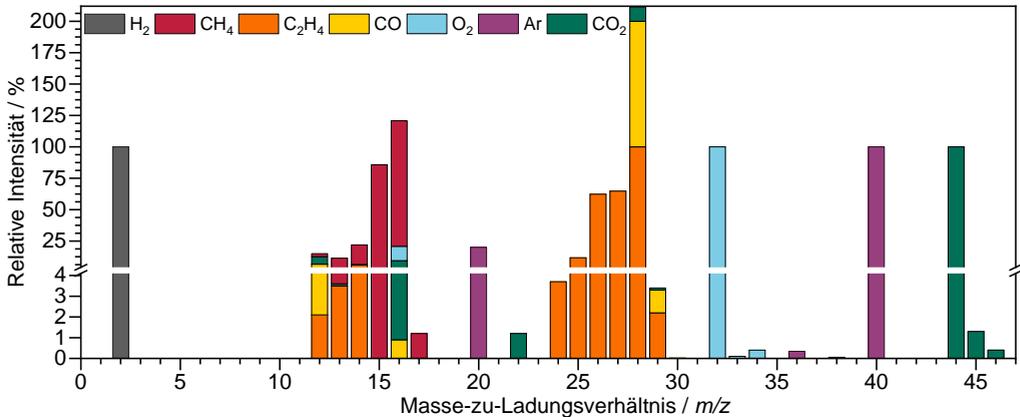


Abbildung 3.11: Darstellung der Fragmentierungsmuster und relativen Intensitäten der Gase H₂, CH₄, C₂H₄, CO, O₂, Ar und CO₂; Daten der Fragmentierungsmuster aus der Quadera Spektren-Bibliothek (MS Software).

Die Analyse einzelner oder getrennter Analyten lässt sich über die jeweiligen Fragmentierungsmuster nahezu zweifelsfrei bestimmen. Die OEMS-Messmethode stellt allerdings eine kontinuierliche online-Analyse ohne Trennung der Analyten dar. Somit werden keine einzelnen Reingase sondern Gasgemische analysiert, welche gleichzeitig ionisiert werden und nicht voneinander getrennt im MS ankommen. Die Interpretation der Massenspektren stellt aufgrund der Interferenz einiger Molekül- und Fragmentionenpeaks eine Herausforderung dar. Denn – wie in Abbildung 3.11 erkennbar, interferieren einige Analyten auf den gleichen m/z -Verhältnissen. Beispielsweise bilden die Analyten C₂H₄, CO und CO₂ ein Signal auf dem m/z 28. Ebenso gibt es für CO kein eigenständiges Fragment, über welches dieses Gas innerhalb dieses Gemisches zweifelsfrei bestimmt werden kann. Vom jeweiligen m/z -Wert setzt sich der Gesamtionenstrom $I_{m/z}^0$ aus dem jeweiligen m/z -Signal aller Komponenten $I_{m/z}^{i,j}$ sowie dem Hintergrundsignal $B_{m/z}$ zusammen (vgl. Gleichung 3.2).

$$I_{m/z}^0 = \sum I_{m/z}^{i,j} + B_{m/z} \quad (3.2)$$

- $I_{m/z}^0$: Gesamtionenstrom des m/z -Wertes
- $I_{m/z}^{i,j}$: m/z -Signal des Analyts i bzw. der Komponenten j
- $B_{m/z}$: Hintergrundsignal des m/z -Wertes

Das Hintergrundsignal $B_{m/z}$ wird bspw. durch Verunreinigungen im Trägergas, undichte Stellen im Messsystem bzw. einem Signal-Offset verursacht und durch eine manuelle Bestimmung der Basislinie korrigiert. Zur näherungsweisen Auswertung der Messungen und Bestimmung

der Analyten i können diese über die jeweiligen stoffspezifischen Fragmentierungsmuster sowie deren relativen Intensitätsanteile $\chi_{m/z}^j$ aller bekannten Komponenten j ermittelt werden. Anschließend wird nach Gleichung 3.3 über eine Proportionalitätsfunktion $f(\chi_i)$, abzüglich des Hintergrundsignals¹² $B_{m/z}$, der alleinige Anteil des Messsignals $I_{m/z}^i$ vom Analyten i am Gesamtionenstrom $I_{m/z}^0$ berechnet:

$$I_{m/z}^i = I_{m/z}^0 - \sum (I^j \cdot \chi_{m/z}^j) - B_{m/z} = f(\chi_i) \quad (3.3)$$

I^j : Signal des Qualifiers der Störkomponente
 $\chi_{m/z}^j$: m/z -Anteil proportional zum I^j
 $f(\chi_i)$: Proportionalitätsfunktion

Somit kann bei einer Probenmatrix, bestehend aus C_2H_4 , CO und CO_2 der 28- m/z -Anteil des CO näherungsweise bestimmt und bei Vorhandensein eines Restsignals die Stoffmenge ermittelt werden. Nach der Berechnung des Analytanteils am jeweiligen m/z -Signal kann durch Gleichung 3.4 die Fläche A_i über das Integral berechnet werden. Anschließend kann über den Responsefaktor des Analyten, welcher durch die externe Kalibration ermittelt wird, die Stoffmenge des Analyten n_i (vgl. Gleichung 3.5) halbquantitativ bestimmt werden.

$$A_i = \int_a^b f(\chi_i) d\chi_i \quad (3.4)$$

$$n_i \approx A_i \cdot S_i^{-1} \quad (3.5)$$

A_i : Fläche des Analytsignals i
 n_i : Stoffmenge des Analyten i
 S_i : Responsefaktor des Analyten i

Darüber hinaus wird anhand der gleichbleibenden Argon-Durchflussmenge der 36 m/z -Wert des Argon-Isotops als interner Standard verwendet. Hierfür wird der Quotient Θ_{36} eines festgelegten Ar-Sollwerts I_{36}^0 zum Ar-Istwert I_{36} bestimmt und zusätzlich in den Auswertefunktionen sowie den Kalibrierfunktionen berücksichtigt ($\Theta_{36} = \frac{I_{36}^0}{I_{36}}$). Dies berücksichtigt neben Empfindlichkeitsverlusten des Detektors auch Verluste des Analysegemisches. Denn bei einer zu starken Gasentwicklung können Anteile des Gemisches nicht vom MS aufgenommen werden und ein sonst eher unüblich großer Teil des Gasvolumens entweicht über den Seitenausgang des Messstandes. Infolgedessen detektiert das MS eine zu geringe Analytstoffmenge.

¹² Anmerkung: Teilweise sind unterschiedliche Anstiege der Basislinien zu Beginn jeder Messung (bspw. bei m/z 2) bzw. generelle Ungenauigkeiten bei der manuellen Bestimmung der Basislinie möglich (vgl. Anhang A.5), insbesondere bei niedrigem Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund einer geringen Analytkonzentration.

Tabelle 3.11: Relevante Analyt-Fragmentierungsmuster und deren Berücksichtigung bei der Auswertung; fettgedruckte m/z -Werte sind die jeweiligen Quantifierionen.

Gas	Relevante Fragmentierungen	Proportionalitätsfunktion $f(\chi_i)$	Responsefaktor S_i bei 0,5 / 0,65 mL min ⁻¹	
Ar	40 [*] , 36 , 18	$\Theta_{36} = \frac{I_{36}^0}{I_{36}}$	-	-
H ₂	2 [*]	$(I_2 - \chi_{26} \cdot I_{26} - \chi_{90} \cdot I_{90}) \cdot \Theta_{36}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$
CH ₄	16 [*]	$(I_{16} - \chi_{28} \cdot I_{28} - \chi_{32} \cdot I_{32} - \chi_{44} \cdot I_{44} - \chi_{90} \cdot I_{90}) \cdot \Theta_{36}$	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H ₄	28 [*] , 27, 26	$(I_{26} - \chi_{90} \cdot I_{90}) \cdot \Theta_{36}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$
CO	28 [*] , 16	$(I_{28} - \chi_{26} \cdot I_{26} - \chi_{44} \cdot I_{44} - \chi_{90} \cdot I_{90}) \cdot \Theta_{36}$	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$
O ₂	32 [*] , 16	$(I_{32} - \chi_{90} \cdot I_{90}) \cdot \Theta_{36}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	44 [*] , 28, 16	$(I_{44} - \chi_{90} \cdot I_{90}) \cdot \Theta_{36}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$
DMC	90 [*] , 44, 32, 28, 26, 16	$I_{90} \cdot \Theta_{36}$	$8,38 \cdot 10^{-6}$	$5,91 \cdot 10^{-6}$
POF ₃	104 [*] , 85, 69	$I_{104} \cdot \Theta_{36}$	$4,90 \cdot 10^{-6}$	$3,72 \cdot 10^{-6}$

[†] Molekülionenpeak; * Basispeak

Die Auswertung während des Stresstests wird komplexer, da die Probenmatrix weitere Komponenten beinhaltet. Während des Stresstests verdampft bspw. DMC temperatur- und konzentrationsabhängig unterschiedlich stark und überlagert zusätzlich die m/z -Signale der Batterie-Zersetzungs-gase. Somit werden während des Stresstests eine Vielzahl von gleichen Fragment- bzw. Molekülionen unterschiedlich überlagert. Aus diesem Grund kann bereits eine minimale Abweichung der bestimmten Fragmentierungsintensitäten zu falschen Rückschlüssen in der Auswertung durch die Proportionalitätsfunktion führen. Grundsätzlich ist es nicht möglich, dass ein negatives Signal beziehungsweise eine negative Analytmenge vorliegt. Da ein solcher Umstand eine zu hoch bestimmte relative Intensität des Fragmentierungsverhaltens bedeuten kann, wird bei der Bestimmung der Proportionalitätsfaktoren neben der Grundlage des jeweiligen Fragmentierungsmusters folgende Bedingung aufgestellt: Das anteilige m/z -Signal durch die Funktion darf nicht kleiner null werden. Im Falle eines Negativwertes durch einen zu hohen ermittelten Faktor wird dieser bis zum Erreichen der Nulllinie entsprechend korrigiert.¹³ Eine solche Abweichung im Fragmentierungsverhalten lässt einen Effekt der Komponentenmatrix¹⁴ vermuten. Beispielsweise könnten sich adsorbierte Stoffe bei der Reinstoffbestimmung lösen oder auch bereits gelöste Gase im Lösungsmittel DMC das Messsignal verfälschen. Infolgedessen wird das Fragmentierungsmuster des Reinstoffes fehlerhaft bestimmt. Darüber hinaus wird das Fragmenten-

13 Die Überprüfung der Auswertung durch Fragmentierungsanteile erfolgte mit mehreren Durchläufen. Dennoch wird hierbei ein Kompromiss eingegangen, da durch die Reduzierung des Faktors die berechnete Signalintensität des Analyten $I_{m/z}^i$ zu stark bestimmt und somit die resultierende Stoffmenge n_i zu hoch berechnet werden könnte.

14 Der Matrixeffekt beschreibt die Einflüsse durch weitere Probenbestandteile bzw. der Matrix auf die Analyse.

tierungsmuster von vielen Geräteparametern beeinflusst.¹⁵ Und – bezogen auf die relativen Fragmentanteile unterliegt die Fragmentierung von Natur aus einem statistisch leicht schwankenden Fragmentierungsverhalten. Somit führt die Anwendung eines anderen Proportionalitätsfaktors zu einer zu niedrig oder zu hoch berechneten Signalintensität des jeweiligen Analyten. Dennoch ist bei Verwendung von gleichen Messbedingungen (wie gleiche Elektrolytart und -menge) und ähnlich verdampften DMC-Mengen sowie konstant gehaltenen Proportionalitätsfaktoren der systematische Fehler bei allen nahezu gleich groß. Unter der zusätzlichen Annahme, dass in der Analysematrix nur die Gase Ar, H₂, CH₄, C₂H₄, CO, O₂, CO₂ und POF₃ sowie DMC vorhanden sind, können die Analyseergebnisse relativ zueinander ausgewertet und die qualitative bzw. quantitative Bestimmung als Näherung (halbquantitativ) herangezogen werden. An dieser Stelle sei bereits angemerkt, dass im Sinne der Messgenauigkeit die „Richtigkeit“ durch diese eventuellen systematischen Fehler mittels einem weiteren Analyseverfahren überprüft werden muss.

Allgemein gilt, dass im Gegensatz zu Reinstoffen die zeitgleiche Auswertung von Gemischen komplexer ist, einhergehend mit einer geringeren Selektivität sowie Empfindlichkeit. Die Sicherheit des Analyseresultates von Analyten, die eine Vielzahl von gleichen Fragmentationen aufweisen (vgl. CH₄ und m/z 16), ist unsicherer als von Analyten die nahezu alleinige Fragmentationen zur Bestimmung aufweisen (vgl. POF₃ und m/z 104). Dieser Kompromiss ermöglicht die online-Analyse der Gase während der Formierung sowie der temperaturinduzierten Zersetzungsprozesse. Weiterhin stellen unbekannte Analyten eine unbekannte Fehlerquelle dar. Aufgrund der Vernachlässigung der Fragmentierungsmuster in der Analysematrix kann hierdurch die Auswertung verfälscht werden. Dies kann fehlerbehaftete Rückschlüsse begünstigen. Beispielsweise zeigt sich bei TIC-Messungen ein unbekanntes Signal bei m/z 155. Es wird festgestellt, dass dieses Signal erst im Anschluss an die Entwicklung von POF₃ entsteht. Somit kommt das Signal des m/z 155 wahrscheinlich von einer Folgereaktion des POF₃ mit anderen Batteriebestandteilen. Aus der Literatur ist bekannt, dass POF₃ mit DMC, beziehungsweise EC, Reaktionen eingeht [51, 52, 76–78]. Dies lässt vermuten, dass es sich bei dem m/z 155 um ein Ion eines Phosphorsäureesters handelt.¹⁶ Diese unbekannt Phosphorsäureester können allerdings ebenso Fragmente, beispielsweise m/z 104, 44, 28, etc. aufweisen, welche damit deren Signalintensitäten erhöhen und somit die Auswertung verfälschen. Ebenso sollte bei der Verwendung von GF als Separator berücksichtigt werden, dass dieser unter Bildung von SiF₄ eine Reaktion mit HF eingehen kann [79, 80]. Da SiF₄ ebenso wie POF₃ einen Molekülionenpeak von m/z 104 aufweist, wird bei Verwendung des GF-Separators das Fragmentierungsverhalten der m/z -Verhältnisse von 104, 85 und 69 berücksichtigt (siehe Anhang A.7.1). Anhand der unterschiedlichen Fragmentierungsmuster¹⁷ und des Signalverlaufs können die Anteile am m/z -104-Signal hauptsächlich dem Gas

15 Grundsätzlich gilt, dass das Spektrum stark von der Probenaufnahmebedingung und den Betriebsparametern abhängt [63]. Aufgrund der 1 m langen 200 °C heißen Kapillare, wird daher von einem gleichen temperaturabhängigen Schwingungsenergiebeitrag der Analyten ausgegangen, trotz unterschiedlicher Proben temperatur während des Stresstests.

16 Im Anhang A.7.2 ist ein möglicher Reaktionsmechanismus bzw. ein mögliches Ion mit m/z 155 dargestellt.

17 Daten des SiF₄-Fragmentierungsmusters stammen aus der Quadera Spektren-Bibliothek (MS-Software).

POF₃ zugeordnet werden. Dennoch muss für eine selektive bzw. spezifische Analysemethode in Zukunft auch der Fokus zur Identifizierung von allen (unbekannten) Analyten gesetzt und idealerweise bei jeder Messung überwacht werden. Es wird darauf hingewiesen, dass die geringere Selektivität durch die Überlagerung der Fragmentationen mit in den Bewertungen der Analyseergebnisse berücksichtigt werden muss. Dies gilt insbesondere, da bei Verwendung der SIM- bzw. MID-Methode nicht die Anzahl weiterer entstehender Produkte und deren Einflüsse aufgedeckt werden kann. Aus diesem Grund müssen für die Genauigkeit der Analysemethode alle Analyten mit in die Bewertungsmatrix einfließen. Dennoch eignet sich diese Methode zur Aufdeckung und Klärung von unterschiedlichem Zersetzungsverhalten in Abhängigkeit der jeweiligen eingesetzten Batteriematerialien.

3.2.4 Mikroskopische Analyse

Zur Überprüfung der oberflächigen Materialbeschaffenheit der Elektroden sowie der Separatoren werden diese mit einem Laserscanning-Mikroskop (VK-9710, Nikon, 150X/0.95, W.D. = 0.2) sowie einem 4k-Digitalmikroskop (VHX-S770E, VHX E20 bis E500) der Firma KEYENCE DEUTSCHLAND GMBH oder mit einem Weitfeld-Konfokalmikroskop (Smartproof 5; Apochromat 10x/0,4 und 50x/0,95, DIC M27, a = 0,22 mm) der Firma CARL ZEISS AG mikroskopiert. Dabei ist hervorzuheben, dass das Weitfeld-Konfokalmikroskop in einer Ar-Handschuhbox betrieben wird. Für die Untersuchungen werden die jeweiligen Proben vor der Benutzung sowie nach einem Performancetest beziehungsweise dem Stresstest analysiert. In Abbildung 3.12 ist beispielhaft die Oberfläche einer frischen PGV-Elektrode der Fraktion 3 dargestellt.

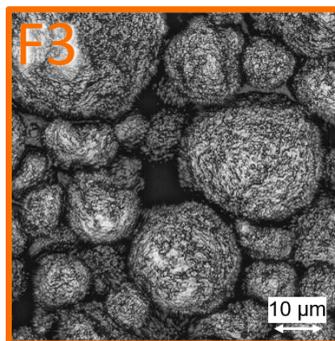
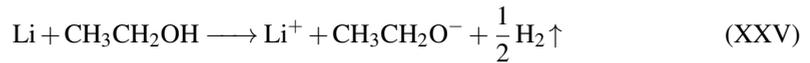


Abbildung 3.12: Laserscanning-Mikroskopaufnahme der PGV-F3-Elektrodenoberfläche.

Im Gegensatz zu den frischen Proben können die bereits verwendeten Proben nicht direkt mikroskopiert werden. Nicht verdampfbare Rückstände des Elektrolyten (wie EC und LiPF₆) stören bei der Visualisierung der Oberfläche, da hierdurch weißliche Kristallisationsrückstände die

eigentliche Oberfläche bedecken. Um die Reste des Elektrolyten zu entfernen, werden die benutzten Elektroden sowie Separatoren zweimal mit ca. 10 mL DMC gewaschen und erst anschließend mikroskopisch untersucht. Hierdurch können neben der optischen Visualisierung des Lithium-Platings auch sehr gut Beschädigungen sowie Verfärbungen der Separatoren nachgewiesen werden. Um zusätzlich makroskopische Risse unterhalb des Lithium-Platings bei den PGV-Elektroden sichtbar zu machen, wird das metallische Lithium mittels eines Ethanolbads unter Freisetzung von Wasserstoff entfernt (vgl. Reaktionsgleichung XXV).



Aufgrund der guten Löslichkeit von Lithiumethoxid in Ethanol [81], kann die vorher durch Lithium-Plating bedeckte Oberfläche anschließend mikroskopiert werden. Hierdurch werden allerdings alle Substanzen verändert, die mit einem protischen Lösungsmittel reagieren. Ebenso reagiert interkaliertes Lithium mit Ethanol. Dies ermöglicht trotzdem die Identifizierung von Partikelbrüchen unterhalb der Lithium Beschichtung.

4 Effekt der Partikelgrößenverteilung der negativen Elektrode¹

Der Inhalt dieses Kapitels wurde größtenteils bereits von L. Bläubaum, F. Röder, C. Nowak, H. S. Chan, A. Kwade und U. Krewer unter dem Titel „Impact of Particle Size Distribution on Performance of Lithium-Ion Batteries“ im Journal *ChemElectroChem* (doi: 10.1002/celec.202001249, CC BY 4.0 International, [1]) veröffentlicht. Ebenso wurden im Vorfeld bereits einige Ergebnisse auf der internationalen Konferenz „Kraftwerk Batterie“ unter dem Postertitel *Impact of Particle Size Distribution on Performance and Aging of Lithium-Ion Batteries* am 03.04.2019 sowie auf der internationalen Konferenz „29th ISE Topical Meeting“ unter dem Vortragstitel *Impact of Particle Size on Gas Evolution and Performance including Temperature Abuse of Lithium-Ion Batteries* am 21.04.2021 vorgestellt. Die Bilder und Texte sind teilweise abgeändert und vollständig der deutschen Sprache angepasst.

4.1 Grundlagen der Partikelgrößenverteilung und ihrer Bedeutung in Batterien

Das Verständnis der komplexen und teils irreversiblen Batterieprozesse im Bezug auf Performance und Sicherheit sowie Verringerung der Zellalterung ist eine zentrale Thematik dieser Dissertation. Ein wichtiger Einflussfaktor hierbei ist die Partikelgröße der Aktivmaterialien der Elektroden, welche die elektrochemische Leistung einer Batterie beeinflusst [82–84]. Beispielsweise haben Lithium-Ionen in kleineren Partikeln kürzere Feststoffdiffusionswege als in größeren Partikeln. Auch verursachen kleinere Partikel ein geringeres Überpotential und ermöglichen somit eine höhere C-Ratenfestigkeit. Allerdings laufen bei den kleineren Partikeln durch die größere spezifische Oberfläche auch mehr Passivierungsreaktionen ab. Diese führen zu mehr SEI-Bildung und gleichzeitig wiederum zu mehr irreversiblen Kapazitätsverlusten. Daher ist es für eine Optimierung der elektrochemischen Performance von Batterien wichtig, den Einfluss der Partikelgröße sowie der Partikelgrößenverteilung (PGV) auf die Leistung und Degradation zu berücksichtigen.

¹ Teile dieses Kapitels wurden bereits in [1] veröffentlicht.

In der Elektroden- beziehungsweise Batterieherstellung ist die Produktion der Aktivmaterialpartikel einer der ersten Prozessschritte. Um eine gewünschte Partikelgröße zu erhalten sind unter anderem die Granulierung und das mechanische Mahlen gängige Methoden. Im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit und Leistungsfähigkeit liefert beispielsweise das Kugelmahlen für Silizium als negatives Elektrodenmaterial eines der vielversprechendsten Produktresultate [85–89]. Es wurde festgestellt, dass durch das Kugelmahlen Strukturen von mikrometrischen Silizium-Agglomeraten von ca. 10 μm erreicht werden können. Diese Struktur gewährleistet kurze Diffusionswege der Lithium-Ionen, während die mikrometrischen Agglomerate eine gute Partikelnetzwerkonnktivität ermöglichen. Allerdings entsteht beim Kugelmahlen nicht nur eine einzige Partikelgröße sondern eine breite Verteilung von Primärpartikeln. Bei der Herstellung von Graphit in Batteriequalität, bspw. aus Naturgraphit, wird die Form und die PGV dieser Partikel durch Mahl- und Klassifizierungsprozesse gesteuert [90–92]. Neben dem mechanischen Zerkleinern gibt es viele weitere Techniken um die Partikelgröße und die PGV einzustellen und zu kontrollieren, beispielsweise durch Sieben oder Sichten. Insgesamt ist es wichtig, die PGV für die Batterieoptimierung zu berücksichtigen und deren Einfluss systematisch zu untersuchen.

Neben den Mahl- und Klassifizierungsprozessen zur Einstellung der Partikelgröße und PGV gibt es bei der Elektrodenherstellung viele weitere Prozessschritte, die die Eigenschaften der Batterien mitbestimmen. So beeinflusst beispielsweise das Kalandrieren die Porosität und Dicke der Elektrode [93–98]. Die Dicke der Elektrode beeinflusst wiederum den Diffusionsweg, denn je dicker die Elektrode, desto länger ist die Diffusionslänge der Lithium-Ionen [96]. Ähnlich verhält es sich mit der Partikelgröße und der PGV, da diese nicht nur wesentlich die Feststoffdiffusion beeinflussen, sondern auch die Tortuosität und Porosität der Elektrode und somit den Elektrolytdiffusionsweg [67, 99, 100]. Hohe Überspannungen, aufgrund von Feststoffdiffusion und Grenzflächenwiderständen verringern die Energie-Effizienz und können zu Sicherheitsrisiken führen. Diese zu Berücksichtigen ist besonders bei der negativen Elektrode wichtig, da ein hohes Überpotential das Potential gegen Li/Li^+ auf Null absenken kann, was zu sicherheitskritischem Lithium-Plating führt [101]. Um das Auftreten von Lithium-Plating auf der negativen Elektrode zu verhindern, ist es wichtig, beeinflussbare Überspannungen durch die PGV zu identifizieren und zu reduzieren. Hierbei kann Lithium-Plating neben optischen *ex-situ*- auch durch *in-situ*-Messungen über ein Drei-Elektroden-System [101, 102] oder wie von Harting et al. vorgestellt, durch die nichtlineare Frequenzganganalyse nachgewiesen werden [103].

Viele verschiedene Aktivmaterialien und deren Partikelgrößen wurden bisher in zahlreichen Studien untersucht. Unter anderem untersuchten Tran et al. [84], Buqa et al. [104] und Wang et al. [105] die Auswirkungen verschiedener Graphitmaterialien auf die Zyklenstabilität, die C-Ratenfähigkeit und das Interkalationsverhalten. Sie fanden heraus, dass die Art des Materials, die Partikelgröße, die Porosität, die Elektrodendicke und -beladung einen Einfluss auf die Batterieleistung haben. Beispielsweise verursachen größere Partikel eine schlechtere Interkalationskinetik

und eine langsamere Diffusionsgeschwindigkeit. Hierbei untersuchten Buqa et al. [104] in einer Studie drei verschiedene x_{90} -Graphitpartikelgrößen von 6 μm , 15 μm und 44 μm und zeigten, dass die C-Ratenfestigkeit mit steigender Partikelgröße abnimmt. Zudem zeigten Buqa et al. [106], Goers et al. [107] und Spahr et al. [108], dass die Wahl des Graphitmaterials und dessen Partikelgröße Auswirkungen auf die SEI-Bildung und Exfoliation hat und durch Überspannung, Stromdichte sowie Oberfläche beeinflusst wird. Zavalis et al. [109] wiesen experimentell nach, dass die Alterung des positiven Elektroden-Aktivmaterials zu strukturellen Veränderungen führt, was wiederum die Verteilung der Partikel beeinflusst. Ebenso konnten in dieser Studie im graphitbasierten negativen Elektroden-Aktivmaterial Mikrorisse festgestellt werden. Neben den Mikrorissen soll das Graphitmaterial vor allem durch die Passivierungsschicht und durch dessen elektrische Isolierung altern, was einen Kapazitätsverlust zur Folge hat. Ein ähnliches Alterungsverhalten, bedingt durch strukturelle Veränderungen mittels Rissbildungen, wurde auch von Vetter et al. [110] beschrieben. Abgesehen von Graphitmaterialien gibt es mehrere Studien zu anderen Materialtypen wie Silizium, LiFePO_4 oder LiMnPO_4 . In diesen Studien konnte ebenfalls ein Einfluss der Partikelgröße auf die Batterieleistung festgestellt werden. Im Allgemeinen verbessern kleinere Partikel, bedingt durch die kürzere Diffusionslänge, die Kapazitätsretention [111–113]. Neben experimentellen Studien simulierten Mei et al. [114] und Du et al. [115] den Effekt der Partikelgröße und zeigten, dass die Energie- und Leistungsdichte mit kleinerer Partikelgröße aufgrund einer geringeren Überspannung steigt.

In einigen Arbeiten wurde bisher, größtenteils simulationsbasiert, der Einfluss der Verteilung der Partikelgröße seitens der negativen Elektrode auf die elektrochemische Batterieperformance untersucht. Unter anderem zeigten Röder et al. [100] und Farkhondeh et al. [116], dass die PGV die Zellperformance, die Kapazität sowie C-Ratenfähigkeit stark beeinflusst. Darüber hinaus deutet die modellbasierte Analyse darauf hin, dass eine Änderung der PGV, verursacht durch Degradation, die Batterieeigenschaften beeinflusst [100]. Im Wesentlichen wurde argumentiert, dass Risse innerhalb der Partikel und Agglomeration von Partikeln eine Veränderung der PGV verursachen und dadurch die Leistung der Batterie beeinflusst wird. Eine weitere simulationsbasierte Arbeit wurde von Chung et al. [117] vorgestellt. Sie fanden heraus, dass monodisperse Elektroden aufgrund des besseren Verhältnisses von Oberfläche-zu-Volumen eine höhere Leistungsdichte bei hohen Entladeraten erzielen können. Darüber hinaus zeigte die Simulationsarbeit von Lee et al. [118], dass ungleiche Lithium-Ionen-Konzentrationen, verursacht durch inhomogene PGV, zu erheblichen Potentialverlusten der gesamten Zelle führen. Auch die Modellierungsarbeit von Du et al. [115] und Taleghani et al. [119] zeigt, dass die verfügbare Energie mit höherer C-Rate abnimmt und größere Partikel höhere Diffusionsüberspannungen aufweisen.

Bisher existieren wenige experimentelle Studien, die den PGV-Einfluss gezielt auf der negativen Elektrodenseite untersucht haben. Unter anderem charakterisierten Ender et al. [120] die Polydispersität des Graphits durch 3D-rekonstruierte Röntgentomographie. Sie kamen zu dem

Ergebnis, dass das Porennetzwerk der energiereichen Materialien den Elektrolyttransport einschränkte. Nowak et al. [121] untersuchten experimentell die Auswirkungen der Partikelgröße und der PGV bei einem Dual-Ionen-Batteriesystem. Capone et al. [122] analysierten den Effekt der PGV bei roten Phosphor-Kohlenstoff-Kompositelektroden für Natrium-Ionen-Batterien. Sie fanden heraus, dass die Zyklenlebensdauer durch unterschiedliche PGV des roten Phosphors beeinflusst wird, wobei kleinere Partikelanteile im Bereich von $2\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$ die Zyklenlebensdauer verbessern. In mehreren Arbeiten wurde der Einfluss der PGV für die positive Elektrode untersucht. Unter anderem wurde gezeigt, dass unterschiedliche PGV die Batterieperformance, das Impedanzverhalten und auch die Herstellungseigenschaften beeinflussen können [123–125].

Die meisten Untersuchungen, die sich mit dem Einfluss der PGV beschäftigen, wurden auf Grundlage von Simulationen durchgeführt. Wahrscheinlich ist dieses auf die Schwierigkeiten der experimentellen Herstellung definierter PGV mit vordefinierter mittlerer Partikelgröße und Herstellung von vergleichbaren Elektroden zurückzuführen. Dennoch zeigen diese modellbasierten, wie auch wenige experimentelle Studien eindeutig, dass die Partikelgrößenverteilung auf der negativen Elektroden Seite einen signifikanten Einfluss auf die Leistung und das Alterungsverhalten von LIB hat. Aus diesem Grund ist es für die Verbesserung der Batterieleistung unerlässlich, systematische experimentelle Untersuchungen zu dem Einfluss der Partikelgröße und PGV vom exakt gleichen Material durchzuführen. Hiermit kann ein Beitrag zum besseren Verständnis geliefert werden, indem aufgezeigt wird, wie sich verschiedene PGV seitens der negativen Elektrode auf die Batterieleistung auswirken; einschließlich des Einflusses bei der Formierung unter anderem im Bezug auf das Gasungs- sowie das Überspannungsverhalten bis hin zum Einfluss auf die Alterung.

In diesem Kapitel werden die Einflüsse unterschiedlicher Partikelgrößen und PGV anhand eines ausgewählten negativen Elektroden-Aktivmaterials untersucht. Die unterschiedlichen Effekte werden anhand von Zyklisierungs-, C-Ratenfähigkeits- und elektrochemischen Impedanzspektroskopie-Tests, online-Gasuntersuchungen sowie *post-mortem*-Analysen aufgezeigt. Um Unterschiede zwischen den Fraktionen zu vermeiden (im Bezug auf die Partikelstruktur und der Oberflächenmodifikation), werden im Folgenden drei verschiedene Fraktionen (F1 bis F3) aus der gleichen Charge des AM hergestellt und analysiert (vgl. Kapitel 3.1.1.2). An dieser Stelle geht es nicht ausschließlich darum, die Zyklenstabilität oder Leistungsfähigkeit bzw. C-Ratenfähigkeit zu optimieren, sondern den Einfluss der Partikelgröße und PGV auf die Eigenschaften der negativen Elektrode zu untersuchen und zu verstehen. Aus diesem Grund wird bei der Herstellung der negativen Elektroden auch auf Leitfähigkeits-Additive verzichtet, damit die Effekte allein auf das negative Aktivmaterial zurückgeführt werden können. Für die Separierung der verschiedenen Fraktionen wird ein Aktivmaterial aus kugelförmigen Partikeln ausgewählt, damit eine relativ einfache Trennung in verschiedene Partikelgrößen und PGV ermöglicht wird. Daneben werden

auch in physikalisch-chemischen Batteriemodellen in der Regel kugelförmige Partikel angenommen und somit wird eine Verwendbarkeit in zukünftigen Simulationsarbeiten ermöglicht. Im Folgenden wird gezeigt, dass alle wichtigen Leistungsparameter, wie Lade-/Entladeeigenschaft, Kapazität, CE und EE, Zyklenstabilität und C-Ratenfähigkeit sowie das Gasungsverhalten von der Partikelgröße und auch der PGV beeinflusst werden.

4.2 Effekt der Partikelgrößenverteilung auf Formierung und Performance

Im Folgenden wird der Einfluss der Partikelgröße und PGV auf die Batterieleistung analysiert. Als Grundlage wird hierfür die Entladekapazität herangezogen sowie ausgewählte Formierungseigenschaften charakterisiert, wie das Potentialverhalten während der Formierung und die CE und EE. Die Performanceunterschiede zwischen Partikelgröße und PGV werden im Anschluss auch im Bezug auf ihre C-Ratenfähigkeit sowie auf das Alterungsverhalten näher untersucht und bewertet. Zusätzlich werden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie Unterschiede aufgrund der verschiedenen Partikelgrößen und PGV aufgezeigt. Anschließend visualisieren *post-mortem*-Analysen einige Erkenntnisse. Zuletzt wird das Gasungsverhalten während der Formierung untersucht, um getroffene Annahmen zusätzlich zu bestätigen.

4.2.1 Einfluss auf die Batterieperformance

Übersicht halber wird zur Unterscheidung der drei verschiedenen Fraktionen F1 (x_{50} : 1,53 μm , PDI: 4,31), F2 (x_{50} : 5,86 μm , PDI: 1,06) und F3 (x_{50} : 17,45 μm , PDI: 0,38) sowie dem Ausgangsmaterial (AM, x_{50} : 12,90 μm , PDI: 1,36) auf Kapitel 3.1.1 und Tabelle 3.2 verwiesen.

4.2.1.1 Entladekapazität der verschiedenen PGV-Elektroden

In Abbildung 4.1 sind die Verläufe der mittleren spezifischen Entladekapazitäten inklusive der korrespondierenden Standardabweichungen der vier verschiedenen PGV über die Zyklisierung dargestellt. Hier kann beobachtet werden, dass alle Elektroden am Ende der C/10-Formierung eine ähnliche Entladekapazität aufweisen, wobei die mittlere Entladekapazität von Zellen mit Aktivmaterial aus Fraktion 1 (F1) ungefähr 8 % niedriger ist. Diese Abweichung ist aber nicht signifikant, da sie noch im Fehlerbereich der anderen Elektroden liegt. Diese Abweichung kann mit einer eventuellen erhöhten SEI-Bildung erklärt werden. Darüber hinaus wird während der Formierung ein weiterer Unterschied beobachtet: Elektroden mit größeren Partikeln wie AM

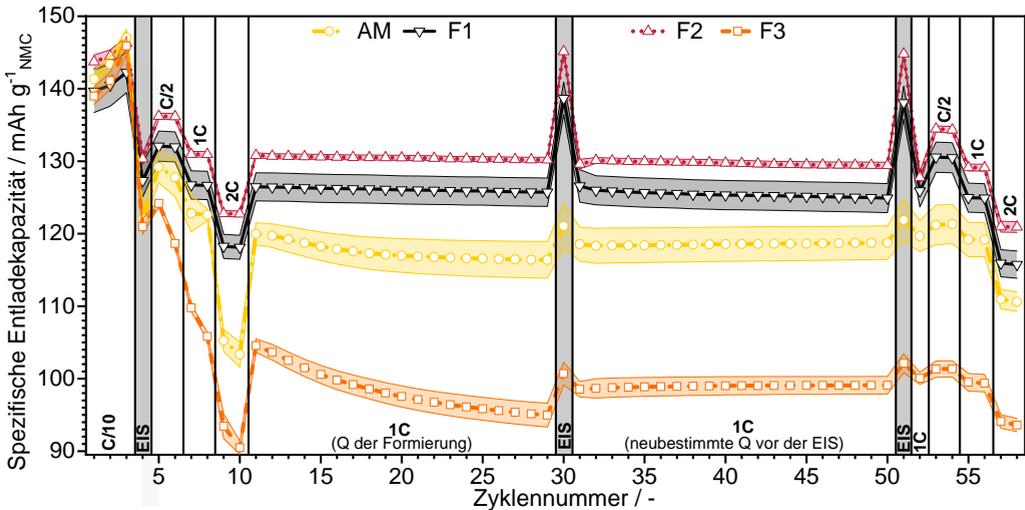


Abbildung 4.1: Spezifische mittlere Entladekapazität der PGV-Vollzellen F1 bis F3 und AM in Abhängigkeit der Zyklennummer unter Berücksichtigung der C-Rate; $n = 4$, der schattierte farbige Bereich gibt die Standardabweichung an.

und F3 zeigen einen stärkeren Kapazitätsanstieg zwischen den drei Formierungsschritten. Der Einfluss der PGV und somit die Unterschiede der Entladekapazität werden unmittelbar nach der Formierung während der Zyklierung sowie den beiden C-Ratentests deutlich. Da allerdings bei höheren Entladeströmen höhere kinetische Verluste auftreten, wie durch Konzentrationsüberspannungen, sind diese Unterschiede in den Entladekapazitäten zu erwarten. Insgesamt gilt, dass diese Verluste stark von der Oberfläche und der Diffusionslänge abhängen. Die höchste Entladekapazität, mit einer sehr geringen Standardabweichung weist die F2-Elektrode mit einer schmalen Verteilung und mittleren Partikelgröße während der C-Raten- und Zyklierungstests auf. Obwohl die Oberfläche des AM ähnlich groß zu F2 ist, zeigen die Elektroden vom AM eine deutlich geringere Entladekapazität. Die geringste Entladekapazität wird bei der F3-Elektrode mit den sehr großen Partikeln festgestellt. Die signifikanten Unterschiede in der Entladekapazität sind auf die unterschiedliche Verteilung (Polydispersitätsindex, PDI) und die mittlere Partikelgröße (x_{50}) zurückzuführen (vgl. Tabelle 3.2). Mit Ausnahme der F1-Elektrode mit sehr kleinen Partikeln nimmt die Entladekapazität zu, wenn x_{50} abnimmt. Diese experimentellen Ergebnisse stimmen größtenteils mit den Simulationsergebnissen von Röder et al. [100] überein. Eine schmale PGV mit kleinen bis mittleren Partikelgrößen verursacht vergleichsweise geringere kinetische Verluste und ermöglicht somit eine höhere Entladekapazität. Dieser Trend ist allerdings nicht monoton, da Zellen mit der kleinsten Partikelgröße (F1) zwar eine bessere Entladekapazität als das AM aufweisen, aber auch eine geringere Entladekapazität im Vergleich zu Zellen mit F2.

Aufgrund des nicht monotonen Verhaltens, kann der positive Effekt einer geringeren Feststoffdiffusionslänge durch eine abnehmende Partikelgröße zur Verbesserung der Batterieleistung nur

bis zu einer bestimmten Partikelgröße ausgenutzt werden. Eine Ursache für den gegenläufigen Trend bei F1 könnte auf stark erhöhte SEI-bedingte Verluste bei sehr kleinen Partikeln zurückgeführt werden. Diese These wird auch durch eine Studie zum SEI-Wachstum von Röder et al. [126] unterstützt, wonach kleine Partikel aufgrund von SEI-Bildung zu deutlich mehr Kapazitätsverlust führen. Somit zeigen diese Ergebnisse bereits, dass eine Performancesteigerung durch Reduzierung der Partikelgröße limitiert ist und eine Reduzierung der Partikelgröße auch negative Auswirkungen auf die Zelleistung haben kann. Ein negativer Effekt nimmt hierbei mit abnehmender Partikelgröße zu und führt bei sehr kleinen Partikeln zu stärkeren Leistungseinbußen, als durch die Reduzierung der Partikelgröße und somit Verringerung der Feststoffdiffusionsverluste erreicht werden kann. Diese Beobachtung ist im Einklang mit früheren Studien, da im Vergleich die Partikelgröße x_{50} von F1 weniger als halb so groß als die anderen kleinen untersuchten x_{50} -Graphitpartikelgrößen (etwa 3 bis 4 μm) und etwa 2 bis 16 Mal kleiner als die üblicherweise verwendeten x_{50} -Partikelgrößen ist [104, 106, 121].

Neben den Unterschieden in der Batterieleistung wirken sich die verschiedenen Partikelgrößen und PGV auch auf die Alterung bzw. deren Degradation aus. Hier kann beobachtet werden, dass die Entladekapazität von Zellen mit F3 während der ersten 29 Zyklen deutlich abnimmt. Der gleiche Trend, wenn auch weniger stark ausgeprägt, kann für Zellen mit dem AM festgestellt werden, wohingegen die Leistung während der Zyklisierung von Zellen mit F1 und F2 stabil bleibt. Somit scheint der PDI ebenso wichtig zu sein wie x_{50} oder die spezifische Oberfläche S_V . Insgesamt zeigen die Elektroden mit F3 und AM und somit die Elektroden mit großen Partikeln bei weitem die stärkste Verschlechterung. Innerhalb der Alterung kann beobachtet werden, dass die Kapazität und die C-Raten-Performance sich für F3 und das AM merklich verbessert, nachdem der Strom der C-Rate nach Zyklus 30 und 50 an die tatsächliche Zellkapazität angepasst wird (durchgeführt nach der EIS-Messung). Bei Zellen mit F3 und dem AM ist der Kapazitätsverlust beim C-Ratentest zwischen der 1C- und 2C-Rate nach der Zyklisierung weniger ausgeprägt als direkt nach der Formierung, was auf die angepasste Strombelastung zurückzuführen ist oder auf eine Änderung der Elektrodeneigenschaften hinweist, wie im Folgenden erläutert wird.

Einen Überblick über mögliche Degradationsmechanismen, die sich auf die Elektrodeneigenschaften und damit auf die Leistung auswirken können, zeigt die Abbildung 4.2. Aufgrund der Expansion der Partikel während des Ladeprozesses, können große Partikel aufgrund des größeren mechanischen Stresses Rissbildungen aufweisen und somit zur Alterung der Zelle wesentlich beitragen. Dieses kann für die Ergebnisse in dieser Arbeit als mögliche Ursache für den Kapazitätsverlust von F3 abgeleitet werden. Diese Effekte wurden bereits in ähnlicher Weise für Graphitpartikel von Lin et al. [131] und Bhattacharya et al. [132] vorgeschlagen. Wie von Röder et al. [100] erläutert, vergrößern Partikelrisse die Oberfläche und verringern somit die Diffusionslänge und Überspannung. Allerdings können diese Risse auch zu inter- und intramolekularen Kontaktverlusten der Aktivmaterialien führen und somit auch zu einer schlechteren elektronischen

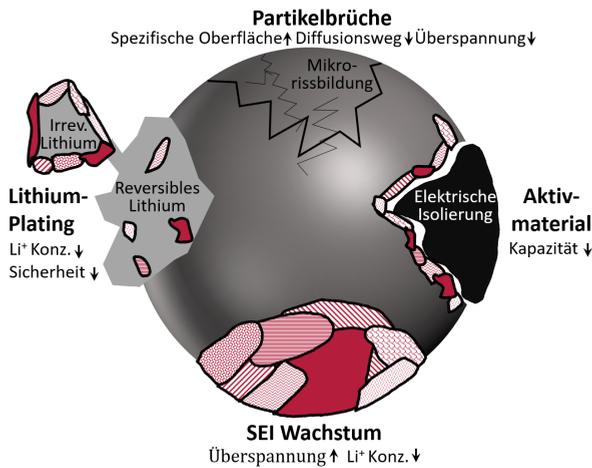


Abbildung 4.2: Darstellung möglicher Degradationsprozesse an negativen Elektrodenpartikeln und deren Effekte auf die Eigenschaften einer Batterie; Folgende Mechanismen zu Kapazitätsverlusten oder -verbesserungen innerhalb einer Batterie werden berücksichtigt: Partikelrisse [109, 110, 127], irreversibles Lithium-Plating [110, 128], Verlust des Aktivmaterials aufgrund von Makro- oder Mikrorissen, welche wiederum zu Kontaktverlusten und elektrischer Isolierung führen können [82, 129, 130] sowie SEI-Wachstum [110].

Leitfähigkeit des Kompositmaterials führen, oder die Verbindung zum Stromsammler unterbrechen. Infolgedessen würde die Kapazität während der Zyklisierung allmählich abnehmen. Wie in Abbildung 4.1 zu beobachten, deutet die Verringerung der Differenz zwischen der 1C- und 2C-Kapazität und somit Verbesserung der C-Ratenfähigkeit für F3 und AM nach der Stromanpassung darauf hin, dass bei den großen Partikeln eine Vergrößerung der Oberfläche stattfindet. Eine weitere mögliche Erklärung für den Kapazitätsverlust bei den großen Partikeln ist die Bildung von irreversiblen Lithium-Plating, welches durch Kontaktverlust des Lithium-Platings zur Elektrode entsteht. Hierdurch würde dem System Lithium entzogen, da es nicht mehr für die Insertions- beziehungsweise Interkalationsprozesse zu Verfügung steht.

4.2.1.2 Lade- und Entladeeigenschaften

Im Folgenden werden mögliche Ursachen der Kapazitätsunterschiede der PGV-Elektroden durch das unterschiedliche potentialabhängige Interkalationsverhalten analysiert. Zur Bewertung des Einflusses der Partikelgröße wird unter anderem die Formierungs-SEI-Bildung durch die CE bzw. EE herangezogen. Im nachfolgenden Kapitel 4.2.3 werden die Erkenntnisse aus dieser elektrochemischen Charakterisierung mit dem Gasungsverhalten während der Formierung verglichen und der Einfluss der PGV auf die SEI-Bildung validiert.

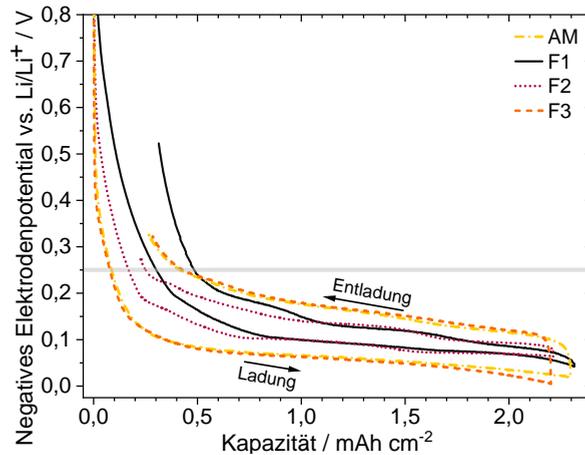


Abbildung 4.3: Negatives Elektrodenpotential in Abhängigkeit der Kapazität während des ersten Lade- und Entladeschrittes; unterhalb der grauen Linie: Lithium-Interkalationspotentialbereich nach [21].

In Abbildung 4.3 sind die Potentialverläufe der vier verschiedenen negativen Elektroden während des ersten Formierungszyklus dargestellt. Bereits hier ist der Einfluss der Partikelgröße und PGV erkennbar: Im Vergleich zu Zellen mit F1 und F2 weisen Zellen mit F3 und AM zu Beginn der Formierung deutlich niedrigere Potentiale sowie einen stärkeren Potentialabfall auf. Darüber hinaus sind die Potentialplateaus zwischen 0,25 V und 0 V gegen Li/Li^+ bei Zellen mit F1 und F2 deutlich ausgeprägter. Diese Potentialplateaus beinhalten neben den verschiedenen Lithium-De-/Interkalationsphasen im negativen Elektrodenmaterial auch weiteres SEI-Wachstum während der ersten Zyklisierungen [133].

Da die starke Potentialabnahme nur bei den F3- und AM-Elektroden beobachtet wird, kann ein thermodynamischer Effekt ausgeschlossen werden. Infolgedessen müssen kinetische Effekte für diesen Trend verantwortlich sein. Wie bereits erwähnt, weisen Partikel mit einer kleineren x_{50} -Partikelgröße, wie bei den Zellen mit F1, eine höhere spezifische Oberfläche auf. Diese größere Oberfläche bietet insgesamt mehr Reaktionsorte für unerwünschte (Neben-)Reaktionen, wie die Bildung der SEI [126]. Diese Reaktionen führen letztendlich zu einem höheren irreversiblen Verlust von Lithium-Ionen und infolgedessen zu einer stärker ausgebildeten Passivierungsschicht. Dieses Verhalten kann im ersten Ladezyklus beobachtet werden, da die notwendige Ladungsmenge zum Erreichen des Interkalationsbereiches bei Zellen mit F1 gefolgt von Zellen mit F2 am höchsten ist. Dieses Verhalten deckt sich auch in der bereits erwähnten geringeren Entladekapazität von Zellen mit F1 während der dritten Formierung, da hier der größte Lithiumverlust auftritt. Auf der anderen Seite zeigen die Elektroden mit sehr großen Partikeln, wie F3 und AM, bei denen größere kinetische Verluste auftreten, deutlich stärkere Potentialveränderungen innerhalb der vier Elektroden auf. Ein weiterer Hinweis für den stärkeren Einfluss der kinetischen Verluste bei Zellen mit F3 und AM ist die größere Hysterese zwischen der ersten Ladung und

Entladung. Im Vergleich dazu ist diese bei Zellen mit F1 und F2 deutlich geringer ausgeprägt. In diesem Zusammenhang muss allerdings auch die Porosität mit betrachtet werden, da diese ebenfalls einen Einfluss auf das Potentialverhalten haben kann. Die Elektroden mit F3 und AM weisen höhere Porositäten auf als die Elektroden mit F1 und F2. Zusätzlich ist der Unterschied der Porosität zwischen den Elektroden mit AM, F1 und F2 geringer als zwischen AM und F3. Dennoch weisen die Elektroden mit AM und F3 nahezu das gleiche Potentialverhalten auf. Dieser Umstand zeigt, dass die Partikelgröße und PGV einen größeren Einfluss durch deren kinetischen Verluste auf die Zellperformance aufweisen, als die Porosität der Elektroden. Zusätzlich führt eine höhere Porosität in der Regel zu einer Verringerung, anstatt zu einer Erhöhung der Überspannungen. Infolgedessen ist bei den großen Partikelgrößen-Elektroden der negative Effekt geringer ausgeprägt, denn der negative Einfluss überlagert das positive Verhalten der Porosität durch die größeren Partikel.

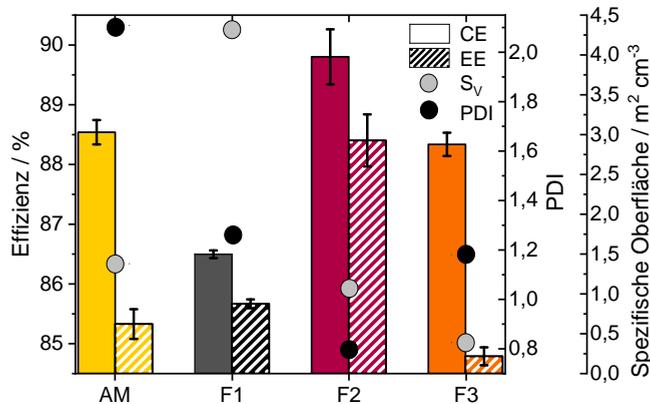


Abbildung 4.4: Berechnete CE und EE während des ersten Formierungszyklus inklusive Standardabweichung; $n = 4$, im Vergleich dazu sind die jeweiligen S_v (grau) sowie der PDI (schwarz) aller vier Elektrodentypen angegeben.

Zum Vergleich der verschiedenen Effizienzen sind in Abbildung 4.4 die CE und EE des ersten Formierungszyklus dargestellt, welche nach Gleichung A.1 und A.2 berechnet wurden. Innerhalb der PGV-Elektroden weisen die Zellen mit F2 während des ersten Lade- und Entladezyklus die höchste CE und im Gegensatz dazu, die Zellen mit F1 die niedrigste auf. Im Allgemeinen bedeutet eine geringe CE, dass ein signifikanter Teil der verwendeten Lademenge nicht in reversible Lithiumkapazität fließt und somit bei der Entladung nicht mehr zur Verfügung steht. Dies bedeutet, dass ein Prozess während der Ladung zu einem höheren Verlust an reversiblen Elektronen führt, beispielsweise durch eine (Neben-)Reaktion wie der Reduktion des Elektrolyten zur Bildung der SEI. Somit sollte theoretisch die F3-Elektrode die beste CE aufweisen, sofern die (Neben-)Reaktionen während der Formierung und die spezifische Oberfläche proportional zueinander sind. Da die Zellen mit F3 nicht die höchste CE aufweisen, sondern sogar eine

niedrigere CE als die Zellen mit AM, liegt es nahe, dass diese Proportionalitätsannahme nur vereinfacht gelten kann. Eine mögliche Erklärung für die geringere CE von Zellen mit F3 könnte die höhere Überspannungsdifferenz zwischen dem Lade- und Entladeschritt der F3-Elektrode liefern, welche dazu führen kann, dass das Zellspannungsabbruchkriterium früher erreicht wird. Eine weitere Möglichkeit ist, dass verschiedene Ladestromdichten, aufgrund gleicher C-Rate bei verschiedenen spezifischen Oberflächen, zu unterschiedlichen SEI-Reaktionen führen, was wiederum einen Einfluss auf die insgesamt benötigten Elektronen zur Bildung der SEI hat. Im Vergleich zur CE zeigen die EE ein anderes Elektrodenranking. Zwar zeigt erneut die schmale PGV mit den mittleren Partikeln (F2) die beste Effizienz, diesmal allerdings gefolgt von der F1-Elektrode mit den kleinsten Partikeln, anschließend folgt die AM-Elektrode. Die geringste EE kann bei der F3-Elektrode mit den großen Partikeln beobachtet werden. Wie in Abbildung 4.3 erkennbar, weist die F1-Elektrode ein geringes Überpotential auf, was die Ursache für die deutlich geringere CE/EE-Differenz der F1-Elektrode ist und somit eine mögliche Erklärung für die bessere EE im Vergleich zu Zellen mit AM und F3 liefert. Aufgrund der großen CE/EE-Differenz wird bereits hier ersichtlich, dass große Partikel schon bei einer C/10-Ladung bzw. Entladung erhebliche Energieeinbußen verursachen können. Hier scheinen die Transportverluste aufgrund des deutlich größeren Feststoffdiffusionsweges ausschlaggebend zu sein.

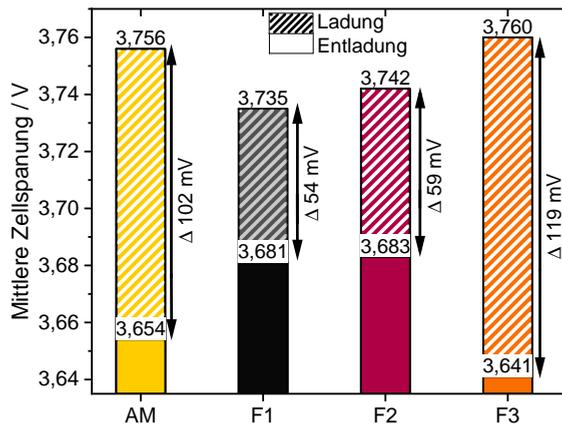


Abbildung 4.5: Nennspannungen der PGV-Elektroden während der Ladung (gestrichelt) und der Entladung (durchgezogen); $n = 2$, ermittelt aus dem zweiten C/10-Formierungszyklus.

Um die Auswirkungen der verschiedenen Partikel auf das Elektrodenpotential ohne die starken Einflüsse der initialen SEI-Bildung sowie Alterungsphänomene beurteilen zu können, wird der zweite C/10-Zyklus herangezogen. Hierfür wird die Nennspannung anhand des arithmetischen Mittels der Lade-/Entladekurve im gesamten Potentialfenster berechnet und in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Differenz der Nennspannung zwischen der Ladung und Entladung sollte in guter Näherung mit der Partikelgröße korrelieren. Da bei größeren Partikeln während der Lade-

bzw. Entladeprozesse ein längerer Feststoffdiffusionsweg zurückgelegt werden muss, entsteht innerhalb des Partikels ein größeres Lithium-Ionen-Konzentrationsprofil. Dieses wiederum führt innerhalb der Batterie zu einer höheren Überspannung und somit zu einer größeren Spannungsdifferenz. Dieser Effekt des zunehmenden Spannungsunterschiedes kann in dieser Untersuchung beobachtet werden. Die Nennspannungsdifferenzen von der Elektrode mit den kleinen Partikelgrößen (F1) über die mit mittleren Partikeln (F2) bis zu der Elektrode mit den großen Partikeln (F3) nehmen zu. Besonders ausgeprägt ist der Unterschied bei der F3-Elektrode, was den stärkeren Einfluss der großen Partikel auf das Überpotential bestätigt. Die Spannungsdifferenz beträgt bei der AM-Elektrode etwa 102 mV, womit diese Elektrode zwischen der F2- und F3-Elektrode liegt, allerdings näher an der F3-Elektrode. Obwohl die Elektroden mit F2 und AM eine ähnliche S_V aufweisen, ist der Spannungsabfall der AM-Elektrode nahezu doppelt so hoch wie bei der F2-Elektrode. Da das AM im Vergleich zur F2 eine deutlich breitere PGV aufweist und zusätzlich einen größeren Anteil an großen anstatt an kleineren Partikeln hat (vgl. Abbildung 3.1), ist der deutliche Spannungsabfall bei den Zellen mit AM auf den Anteil der großen Partikel zurückzuführen. Somit wird hier bereits deutlich, dass es für Batterieoptimierungen bezüglich der EE wichtig ist, nicht nur die spezifische Oberfläche des Partikelgemisches, sondern auch die Partikelgröße sowie die PGV zu berücksichtigen.

Im Folgenden wird das negative Potential während des 1C-Ladeverhaltens nach der Formierung und dem ersten C-Ratentest vom siebten Zyklus mit dem 29. Zyklus und somit ersten Alterungseffekten verglichen. Dies soll Aufschluss darüber geben, wie sich das Alterungsverhalten der verschiedenen Partikelgrößen und PGV auf das Potentialverhalten auswirkt. In Abbildung 4.6 sind die negativen Elektrodenpotentiale während des Ladeprozesses vom siebten Zyklus (1C-Zyklus im C-Ratentest der ungealterten Zelle) und 29. Zyklus (letzter Zyklus während der ersten 1C-Alterungsphase) bei einer 1C-Rate in Abhängigkeit der Kapazität dargestellt. Während des 1C-Ladezyklus im siebten Zyklus, kann zwischen der F1- und F2- Elektrode kein nennenswerter Unterschied im Potentialverlauf beobachtet werden. Auch liegen die Potentiale dieser beiden Elektroden immer oberhalb des kritischen Lithium-Plating-Potentials von 0 V gegen Li/Li^+ , wohingegen die Potentiale von Zellen mit F3 und AM deutlich unterhalb des 0 V-Potentials abfallen. Somit neigen die Elektroden mit F3 und AM bereits bei einer 1C-Laderate dazu, Lithium-Plating auszubilden. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf die hohen Überspannungen aufgrund der längeren Diffusionswege innerhalb der großen Partikel zurückzuführen. Nach dem relativ steilen Potentialabfall folgt bei der F3- und AM-Elektrode ein langsamer Potentialanstieg, was dem Lithium-Plating zugeordnet werden kann. Auch weisen alle PGV-Elektroden einen typischen Potentialabfall im CC-Betrieb, gefolgt von einem leichten Anstieg im CV-Betrieb auf.

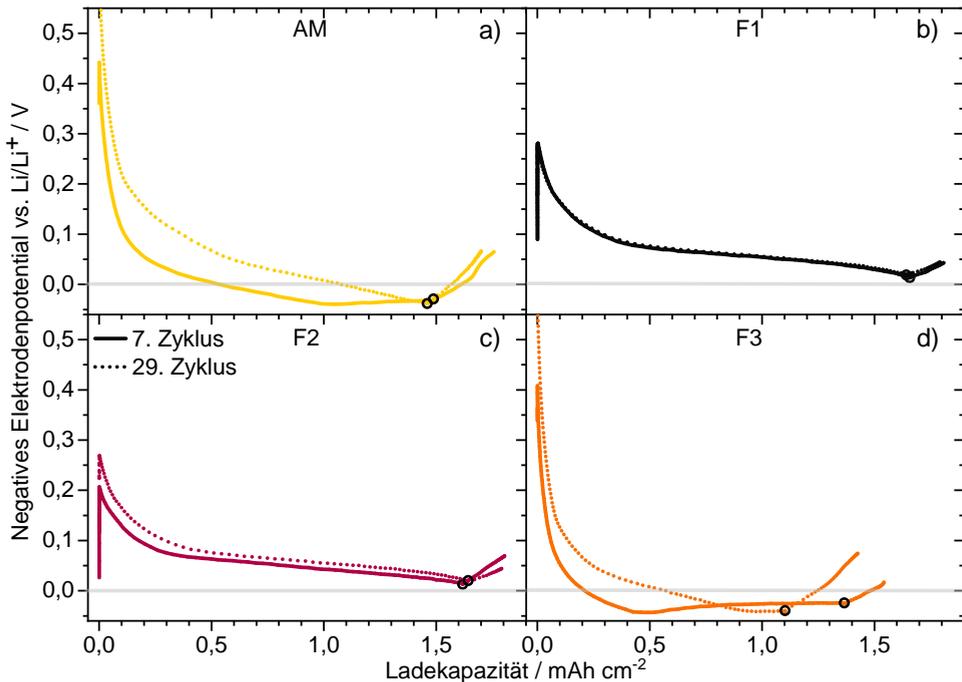


Abbildung 4.6: Negative Elektrodenpotentiale der untersuchten PGV-Elektroden während des Ladevorgangs im siebten sowie 29. Zyklus; a) AM, b) F1, c) F2 und d) F3; Kreis: Wechsel vom CC- zum CV-Schritt.

Während der Alterung kann bei der F1-Elektrode zwischen den beiden unterschiedlichen 1C-Ladezyklen kein signifikanter unterschiedlicher Potentialverlauf beobachtet werden. Auch bei der F2-Elektrode ist der Potentialverlauf nahezu identisch und lediglich zu einem insgesamt höheren Potential nach oben verschoben. Im Gegensatz zu den Elektroden mit den kleinen Partikeln, sind die Potentialverläufe der F3- und AM-Elektrode mit zunehmender Zyklenzahl durch Alterungseffekte deutlich unterschiedlicher. Das 0 V-Potential wird während des Ladevorganges wesentlich später unterschritten und somit erfolgt die Lithiumabscheidung erst bei einer höheren Ladekapazität. Infolgedessen wird während der Alterung insgesamt weniger Lithium-Plating gebildet. Auch die Potentialverläufe dieser Elektroden ändern sich während der Zyklierung. Insgesamt ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der mittleren Partikelgröße x_{50} bei nahezu gleichem PDI (F1 bis F3) zu einer geringeren Kapazität im CC-Schritt und einer höheren Kapazität im CV-Schritt führt. Auch Buqa et al. [104] zeigten bereits in ihrer Arbeit, dass die Partikelgröße und die Elektrodendicke entscheidende Einflussfaktoren sind, um Lithium-Plating sowie die C-Ratenfähigkeit zu beeinflussen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass bei einer breiten Verteilung aufgrund eines höheren Anteiles von großen Partikeln das Risiko von Lithium-Plating, Partikelrissen und Kontaktverlusten erhöht wird. Begünstigt wird

dieses insbesondere durch das geringere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses bei großen Partikeln. Aufgrund des früheren Erreichens des CV-Schrittes üben große Partikel zusätzlich einen Einfluss auf die Schnellladefähigkeit der negativen Elektroden aus. Da im CV-Schritt die C-Rate kontinuierlich abnimmt, dauert die Ladezeit zum Erreichen des SOC 100 infolgedessen länger.

In der Praxis werden Batterien bei unterschiedlichen und auch höheren Lade- sowie Entladeströmen betrieben, als während der Formierung. Damit der Einfluss der PGV während des Betriebes unter höheren Strombelastungen bewertet werden kann, werden im Folgenden die Ergebnisse des C-Ratentest vorgestellt. In Abbildung 4.7 sind die Entladespannungen nach der Formierung bei verschiedenen C-Raten sowie nach 51 Zyklen dargestellt.

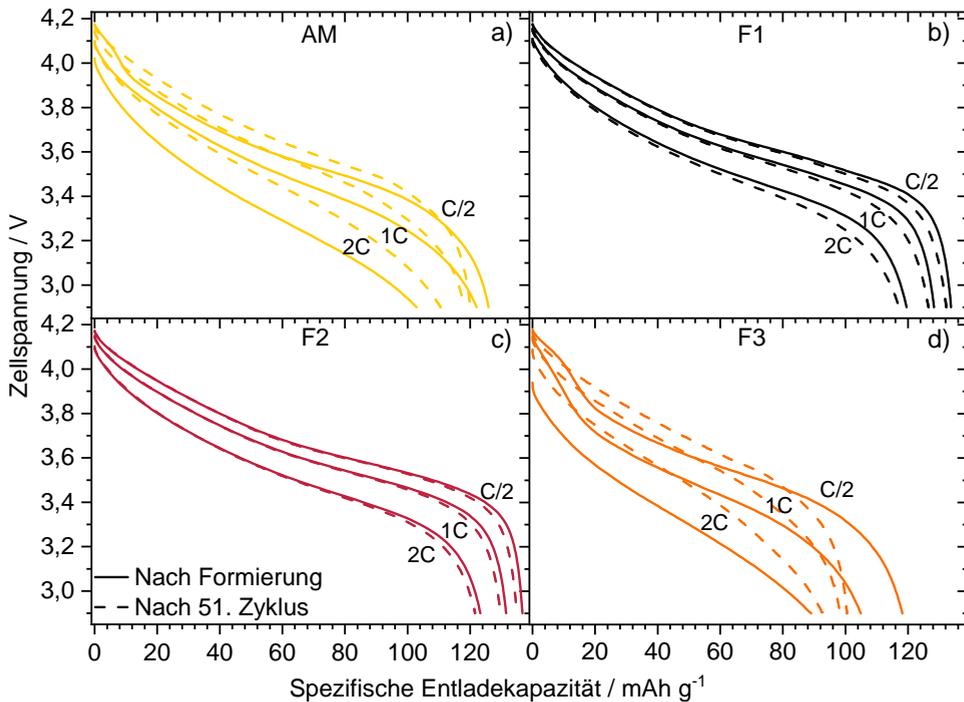


Abbildung 4.7: Vollzellenspannung in Abhängigkeit der Entladekapazität aller PGV-Elektroden; gezeigt ist der C-Ratentest nach der Formierung sowie nach 51 Zyklen für a) AM, b) F1, c) F2 und d) F3.

Hier kann beobachtet werden, dass üblicherweise höhere Kapazitäten bei kleineren C-Raten durch geringere kinetische Verluste erreicht werden. Ebenso bestätigt sich der Trend, dass größere Partikel einen höheren kinetischen Verlust aufweisen – somit ermöglichen die Zellen mit F1 und F2 im Bezug auf die theoretisch erreichbare Entladekapazität, verglichen mit den Zellen mit F3 und AM, eine bessere C-Ratenfähigkeit. Auch kann bei den Elektroden mit den größeren

Partikeln, F3 und AM, im Vergleich zu den Elektroden mit kleineren Partikeln, F1 und F2, zu Beginn ein größerer Spannungsverlust beobachtet werden. Dieses bestätigt ebenfalls, bedingt durch größere Partikel, höhere kinetische Verluste. Zusätzlich kann bei den Zellen mit F3 und AM, insbesondere bei der C/2- aber auch während der 1C-Rate, eine Änderung des Kurvenverlaufs bei ca. 25 mA h g^{-1} beobachtet werden. Nach Smart et al. [134] ist ein solcher Kurvenverlauf bei Vorhandensein von metallischem Lithium typisch. Somit kann dieses Verhalten vorhandenem Lithium-Plating zugesprochen werden, welches unter Bezugnahme mit den Erkenntnissen des negativen Elektrodenpotentials unterhalb 0 V übereinstimmt (siehe Abbildung 4.6). Infolgedessen wird hier erneut festgestellt, dass bei großen Partikeln bereits niedrige C-Raten zu Lithium-Plating führen können.

Teilweise können deutliche Unterschiede im C-Raten-Verhalten durch die Zellalterung beobachtet werden. Im Vergleich zum ersten C-Ratentest, zeigen die Zellen mit F1 und F2 nach 51 Zyklen eine nahezu unveränderte Entladekurve auf. Lediglich eine geringfügige erhöhte Gesamtüberspannung und eine minimale Abnahme in der Entladekapazität können festgestellt werden. Dieses Verhalten kann unter anderem auf das SEI-Wachstum zurückgeführt werden. Dahingegen weisen die Zellen mit F3 und AM deutlichere Unterschiede im Kurvenverlauf auf. Nach der Zyklisierung zeigen diese Elektroden einen typischeren Spannungsverlauf, da der Effekt des Spannungsabfalls zu Beginn der Entladung nicht mehr festgestellt werden kann. Da dieser Effekt dem Vorhandensein von reversiblen Lithium-Plating beziehungsweise Lithium-Stripping zugesprochen wird, scheint dieses nicht mehr stattzufinden. Ursachen für diese Veränderung sind den abgelaufenen Alterungsprozessen zuzuschreiben, möglicherweise findet eine Elektrodenveränderung durch makroskopische oder mikroskopische Partikelrisse statt. Auch ist die Zellspannung nach der Zyklisierung deutlich höher, wobei die 2C-Rate die größte Verbesserung im Bezug auf die Zellspannung und somit Verringerung der kinetischen Verluste aufzeigt. Hierbei muss beachtet werden, dass der zweite C-Ratentest mit einer an die Alterung angepassten Stromstärke durchgeführt wird. Da der Kapazitätsverlust bei den Zellen mit F3 und AM deutlich ausgeprägter ist, wird die Stromstärke bei diesen Elektroden im Vergleich zu den Zellen mit F1 und F2 stärker verringert (bis zu 30 %). Alleine dieses führt zu einem großen Einfluss auf die Entladekurve und somit zu einer deutlicheren Verringerung der kinetischen Verluste.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die C-Ratenfähigkeit mit abnehmender Partikelgröße verbessert wird, wobei bei einer breiten PGV (wie AM) die C-Ratenfähigkeit von den großen Partikeln dominiert wird. Somit reicht die Betrachtung der mittleren Partikelgröße x_{50} allein nicht für eine Bewertung der Schnell(ent)ladefähigkeit des Aktivmaterials aus.

4.2.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Um die Auswirkungen der Partikelgröße und PGV auf ohmsche, kinetische sowie Massentransportverluste innerhalb der LIB separat zu bestimmen, werden im Folgenden die Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie vorgestellt. Darüber hinaus werden auch die Einflüsse der Alterung auf diese Verluste analysiert. In Abbildung 4.8 sind die Nyquist-Diagramme der gemessenen Impedanzen dargestellt. Hierbei sind der Übersichtlichkeit halber ausgewählte Frequenzen markiert, um die Prozesse und Verluste bei charakteristischen Frequenzen besser unterscheiden zu können (vgl. Kapitel 3.2.2.2). In Abbildung 4.8 ist zu erkennen, dass signifikante Unterschiede in den Impedanzen zwischen den Elektroden der verschiedenen Fraktionen und AM bestehen. Hierbei ist festzustellen, dass der jeweilige Betrag der Impedanz $|Z|$ bei einer Frequenz von 0,02 Hz, welcher sich aus den kumulativen Beiträgen der SEI-Prozesse sowie den kinetischen und Transportverlustprozessen zusammensetzt, mit den Ergebnissen der galvanostatischen Lade-/Entladeversuche übereinstimmt: Zellen mit F1 und F2 haben die insgesamt niedrigsten Impedanzen sowie beste C-Ratenfähigkeiten und Entladekapazitäten, während Zellen mit AM und F3 insgesamt hohe Impedanzen und schlechte C-Ratenfähigkeiten sowie Kapazitäten aufweisen. Im Allgemeinen nimmt die Impedanz mit der mittleren Partikelgröße zu: Die F1-Zelle hat direkt nach der Formierung bei 0,02 Hz ein $|Z|$ von etwa $2,4 \text{ m}\Omega\text{m}^2$, gefolgt von der Zelle mit F2 mit $3,4 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ und abschließend der Zelle mit F3 mit $11 \text{ m}\Omega\text{m}^2$. Im hohen und mittleren Frequenzbereich (1 kHz bis 0,2 Hz) können für Zellen mit F1 und F2 näherungsweise zwei Halbkreise und für Zellen mit F3 und AM ausschließlich überlagerte Halbkreise beobachtet werden. Somit haben die SEI-Prozesse in Zellen mit F1 und F2 einen größeren Einfluss als die kinetischen Verluste durch Ladungstransferprozesse. Dies steht im Gegensatz zu Zellen mit F3 und AM, in denen die kinetischen Verluste dominieren.

Aufgrund der Verteilungsbreite vom AM (Breite über alle drei Fraktionen) wird diese Elektrode mit den anderen verglichen. Hier zeigt sich ein ähnlicher Trend wie bei den zuvor diskutierten C-Ratenfähigkeiten sowie negativen Elektrodenüberspannungen. Denn, obwohl AM eine viel kleinere mittlere Partikelgröße als F3 hat, verhalten sich die Zellen mit AM und F3 erneut sehr ähnlich. Dieses deutet darauf hin, dass die PGV nicht nur für die C-Ratenfähigkeit und Überspannung, sondern auch für die Impedanz von Bedeutung ist. Auffällig ist auch, dass alle Elektrodenimpedanzen bei 50 kHz die Abzisse noch nicht schneiden; möglicherweise aufgrund von deutlich erhöhten Grenzflächeneffekten durch Kontaktwiderstände zwischen den Korngrenzen, Partikeln und Stromsammlern. Diese Einschätzung wird durch die Tatsache gestützt, dass im Gegensatz zu „normalen negativen Elektroden“ keine Leitfähigkeitsadditive verwendet werden und daher hohe Kontaktwiderstände zu erwarten sind.

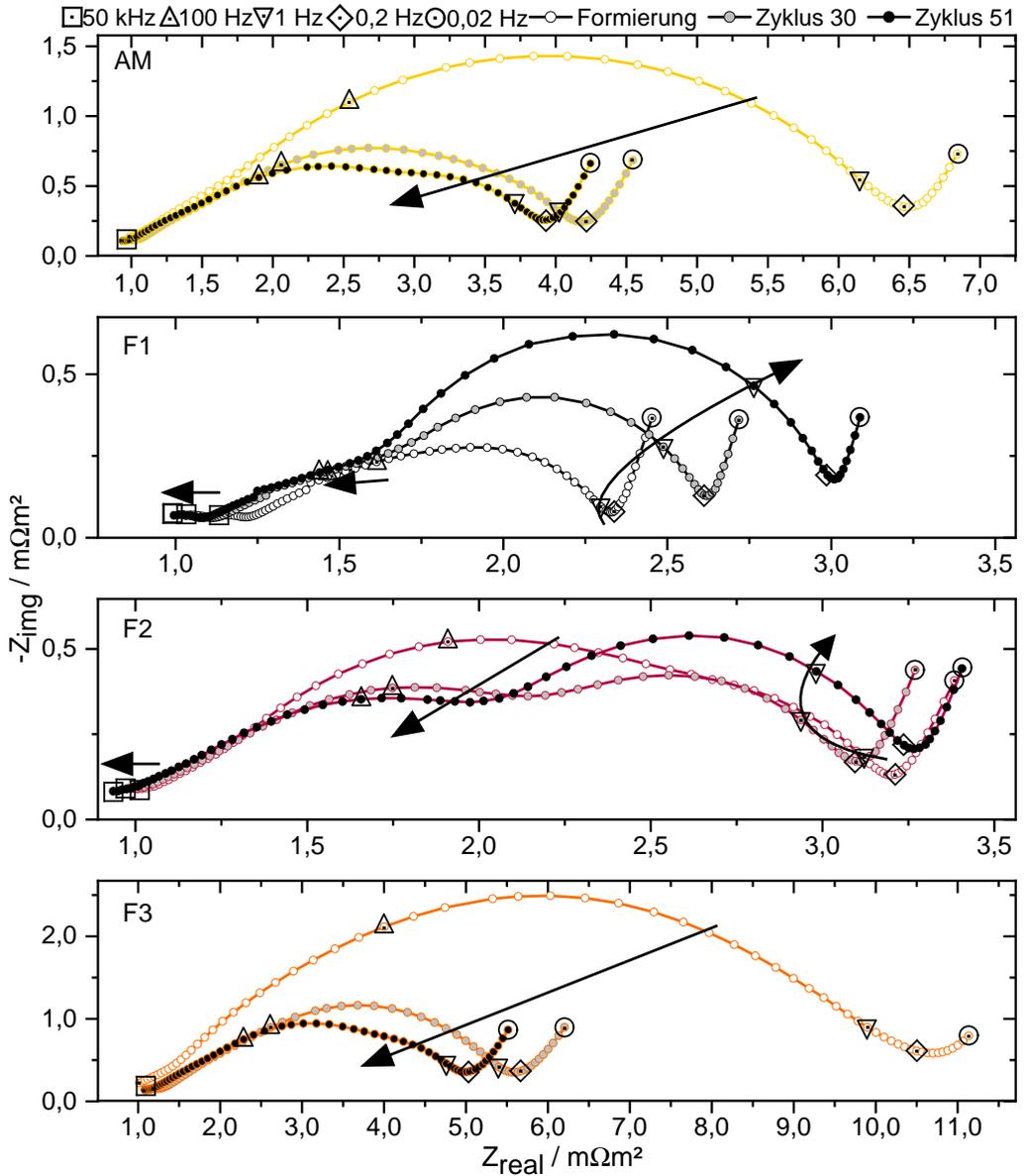


Abbildung 4.8: EIS-Spektren der PGV-Vollzellen bei einem SOC 50 nach der Formierung sowie während dem 30. und 51. Zyklus: AM, F1, F2 und F3; die Pfeile zeigen den Trend der Kurven in Abhängigkeit der Alterung an; zur besseren Veranschaulichung sind die Achsen für AM bis F3 unterschiedlich skaliert.

Mittels der Impedanzspektren in Abhängigkeit der Zyklisierung, kann der Einfluss der verschiedenen Partikelgrößen und PGV auf die Alterung der Batterie durch Veränderung der SEI- und Ladungstransferprozessen sowie dem generellem Widerstand gezeigt werden. Die Fraktionen ohne die großen Partikelgrößen, F1 und F2, zeigen, dass die Impedanzen im Hochfrequenzbereich abnehmen, was möglicherweise auf eine Verbesserung des Partikelkontakts oder der SEI-Eigenschaften zurückzuführen ist. Mögliche Erklärungen liefern beispielsweise morphologische Veränderungen durch Degradationen der SEI, welche zu einer kompakteren und ionisch leitfähigeren Schicht führen könnten. Während der Alterung wird der Impedanzbetrag der SEI-Prozesse von Zellen mit F1 und F2 kleiner, wohingegen bei Zellen mit F3 und AM der hochfrequente Halbkreis weiterhin gänzlich überlagert und somit nicht sichtbar wird. Beim niederfrequenten Halbkreis kann bei Zellen mit F1 und F2 ein Anstieg der Impedanz sowie der charakteristischen Zeitkonstanten beobachtet werden, welcher auf erhöhte kinetische Verluste hindeutet. Dies steht im Gegensatz zum Impedanzverhalten von Zellen mit F3 und AM, wo eine Verbesserung der Kinetik festgestellt wird. Eine mögliche Erklärung für das letztgenannte Phänomen wurde von Bieker et al. vorgeschlagen [135] – die Impedanzabnahme während der Alterung kann auf eine Verdichtung des Kompositmaterials oder durch Mikro-/Makrorisse der größeren Aktivmaterialpartikel zurückgeführt werden. Letztere, ebenso wie Lithium-Plating/Stripping-Prozesse, führen zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Hierdurch nehmen wiederum die kinetischen Verlustprozesse ab, da beispielsweise durch die Partikelrisse mehr Interkalationseintrittsorte zur Verfügung stehen und auch der mittlere Feststoffdiffusionsweg abnimmt. Mögliche Einflüsse sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Zellen mit AM und F2 unterscheiden sich deutlich im Impedanzverhalten, obwohl diese eine ähnliche spezifische Oberfläche aufweisen. Zurückgeführt werden kann dies auf die stark unterschiedliche Verteilungsbreite. Denn die breite Verteilung des AM besteht aus einem größeren Anteil großer Partikel, wie F3, und einem deutlich geringerem Anteil kleinerer Partikel, wie F1 und F2.

Hier zeigt sich, dass sowohl die PGV als auch die Partikelgröße große Einflüsse auf das Impedanzverhalten aufweisen. Generell gilt hier: Je größer die Partikel und breiter die PGV, desto größer die Impedanzen und korrespondierend höhere kinetische Verluste.

4.2.2 Mikroskopische Analyse der Elektroden

In Abbildung 4.9 sind die ungenutzten Elektrodenoberflächen der vier PGV-Elektroden vor der Assemblierung und zum Teil in Abbildung 4.10 nach Zyklisierung gezeigt. Der Unterschied der Partikelgrößen sowie PGV wird durch die Mikroskopieaufnahmen sehr gut visualisiert.

In Abbildung 4.10 sind zusätzlich die Mikroskopiebilder der F2- und F3-Elektrode nach dem Zyklentest abgebildet. Im Vergleich zur Oberfläche vor der Assemblierung, ist nach der Zyklisierung eine deutliche Ablagerung auf der Oberfläche bei der F3-Elektrode erkennbar. Direkt nach

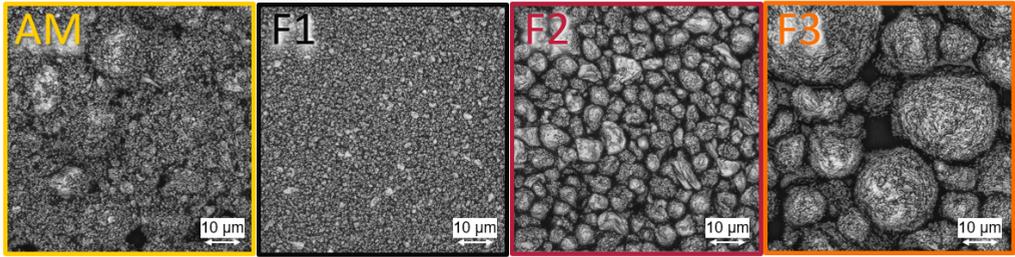


Abbildung 4.9: Mikroskopiebilder aller negativen PGV-Elektrodenoberflächen; AM sowie F1 bis F3.

der Öffnung weisen diese Ablagerungen bei den AM- und F3-Zellen einen metallischen Charakter auf. Beim Waschen mit dem aprotischen Lösungsmittel DMC konnte keine signifikante Änderung der Ablagerung festgestellt werden. Im Anschluss an die optische erste Begutachtung werden diese metallischen Ablagerungen mit Ethanol gewaschen. Beim Waschen mit diesem protischem Lösungsmittel werden die Ablagerungen entfernt. Hierbei kann eine deutliche Gasentstehung beobachtet werden, bei der es sich vermutlich nach Reaktionsgleichung XXV um Wasserstoffgas als Reaktionsprodukt des metallischen Lithiums mit dem protischen Lösungsmittel handelt. Im Gegensatz zu den AM- und F3-Elektroden, kann keine signifikante Veränderung der Oberfläche bei den F1- und F2-Elektroden festgestellt werden, sodass für diese auch lokal keine Lithiumabscheidung nachgewiesen werden kann. Dieses stimmt mit den elektrochemischen Ergebnisse überein (vgl. Abbildung 4.6).

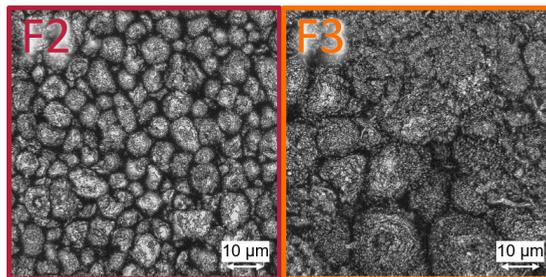


Abbildung 4.10: Negative Elektrodenoberfläche der F2- und F3-Elektrode nach den Performancetests; bei der F3-Elektrode ist durch die Oberflächenabscheidungen deutlich Lithium-Plating beobachtbar.

Weitere mikroskopische Untersuchungen der mit Ethanol gewaschenen F3-Elektroden konnten keine erkennbaren Risse innerhalb der großen Partikel nachweisen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Somit kann die Hypothese der makroskopischen Risse nicht bestätigt werden. Erkenntnisse von Chan et al. [136] deuten darauf hin, dass sich mikroskopische Risse innerhalb der Partikel bilden. Die Analyse dieser Proben fand mittels einer Focus-Ion-Beam-Rasterelektronenmikroskopie-Methode statt. Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme der größer werdenden Oberfläche während der Batteriealterung bei großen Partikeln.

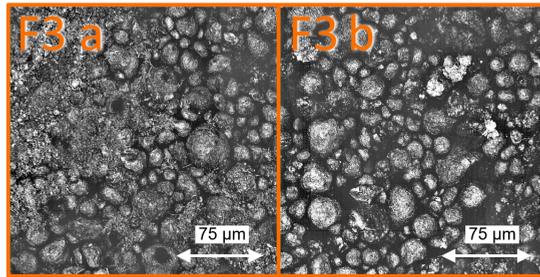


Abbildung 4.11: Negative Elektrodenoberfläche von F3-Elektroden im Vergleich vor und nach dem Ethanolbad; Aufnahmen innerhalb Ar-Atmosphäre mittels dem Zeiss-Lichtmikroskop, links: Oberflächenabscheidung deutet auf Lithium-Plating hin.

4.2.3 Einfluss auf das Gasungsverhalten

Wie bereits in den vorangegangenen Unterkapiteln (bspw. Kapitel 4.2.1.2) erwähnt, deutet die elektrochemische Charakterisierung der LIB darauf hin, dass die PGV einen starken Einfluss auf die SEI-Bildung hat. Während der Formierung zeigt beispielsweise die CE einen nicht gleichen irreversiblen Kapazitätsverlust. Dies kann auf unterschiedliche SEI-Bildungen zurückgeführt werden (vgl. Abbildung 4.4). Daneben zeigen einige Studien den Nutzen der online-Gasanalyse in der Aufklärung von verschiedensten Batterieprozessen, wie beispielsweise die der Passivierungsschichten [137–144] – für eine detailliertere Literaturübersicht zu den online-Gasanalysen wird auf das Kapitel 5.1 verwiesen. Nachfolgend wird daher mit der vorgestellten OEMS-Methode (vgl. Kapitel 3.2.3) das Gasungsverhalten während der Formierung analysiert, um Unterschiede in der SEI-Bildung genauer zu untersuchen. Denn – Formierungsgase sind direkt proportional zu gasenden SEI-Reaktionen. Daher können mit dieser Methode Rückschlüsse auf die SEI-Bildung und begrenzt auch auf deren Zusammensetzung gezogen werden. Somit kann der Einfluss der spezifischen Oberfläche durch die verschiedenen PGV-Elektroden auf die SEI-Bildung direkt während der Formierung und zusätzlich zur nachgelagerten elektrochemischen Charakterisierung ermittelt werden. Ebenfalls deuten einige Ergebnisse darauf hin, dass die SEI-Bildungsreaktionen von der Ladestromdichte abhängig sind. Um diesen Einfluss der Ladestromdichte genauer zu untersuchen, wird das Gasungsverhalten nicht nur in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche, sondern auch durch verschiedene Formierungsraten² untersucht. Die OEMS-Gasanalyse kann Annahmen, Rückschlüsse bzw. Erkenntnisse der elektrochemischen Charakterisierungen be- oder entkräften und ist somit eine unabdingbare Methode zur Untersuchung komplexer Batteriefragen.

² C-Rate während der Formierung.

4.2.3.1 Gasungsverhalten der PGV-Elektroden

In der nachfolgenden Abbildung 4.12 (a) sind die ersten Ladezyklen der PGV-Elektroden zu sehen. Es wird beobachtet, dass bei der C/10-Formierung die Menge des entstehenden Formierungsgases Ethen (C_2H_4) sich bei den vier negativen Elektroden unterscheidet. Dieses ist ein (Neben-)Produkt der initialen SEI-Bildung und entsteht bei den Reaktionen VII und/oder VIII. Daher kann Ethen aufgrund der Vielzahl möglicher SEI-Reaktionen nicht eindeutig einer bestimmten SEI-Reaktion zugeordnet werden, beziehungsweise bei Ablauf mehrerer „gleichgänger“ Reaktionen nicht voneinander unterschieden werden. Infolgedessen kann mittels dieser Analytik ein Trend der SEI-Zusammensetzung, nicht aber der genaue Reaktionspfad ermittelt werden. Unter Berücksichtigung dieser beiden Reaktionen sind bereits zwei SEI-Bestandteile möglich: Li_2CO_3 und $(CH_2OCO_2Li)_2$.

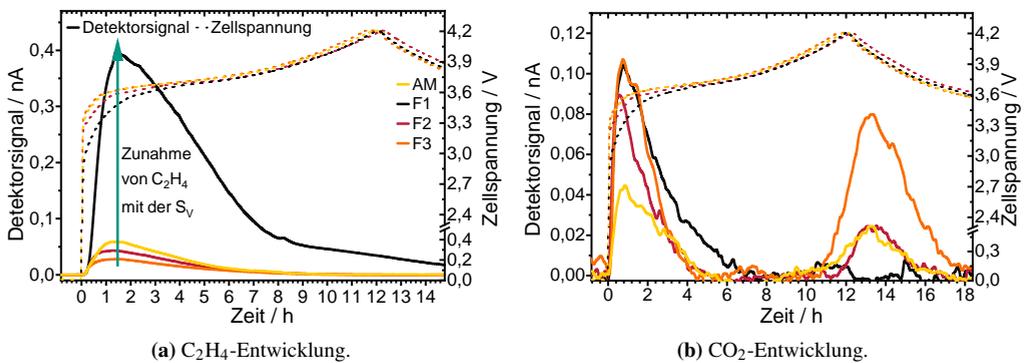
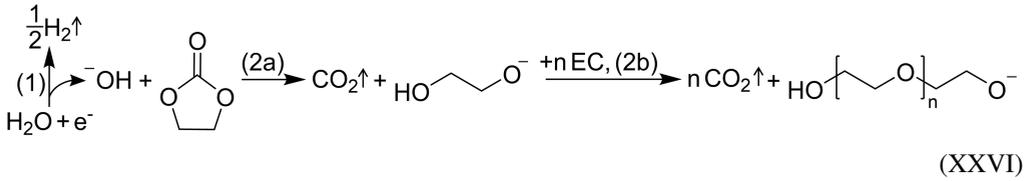
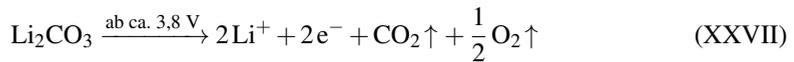


Abbildung 4.12: Einfluss der Partikelgröße und PGV auf die (a) C_2H_4 - und (b) CO_2 -Gasentwicklung; gezeigt ist das Gasungsverhalten während des ersten Ladens bei der Formierung; m/z -Signal nach Basislinienkorrektur, Glättung und Anwendung der Proportionalitätsfunktion – vgl. Kapitel 3.2.3.2; Grüner Pfeil: Trend der Zunahme der Gasmenge in Abhängigkeit der S_V .

Im Gegensatz zu allen anderen detektierten Gasen (H_2 , CH_4 , C_2H_4 und CO), sind beim Gas CO_2 nicht nur eine, sondern zwei getrennte Gasentwicklungen sichtbar – zum Beginn und zum Ende des ersten Ladezyklus (vgl. Abbildung 4.12 (b) und Abbildung 4.13). Es ist bekannt, dass CO_2 langsam bei der Hydrolyse des Lösungsmittels EC gebildet wird. Deutlich schneller läuft dieser Schritt mit Hydroxid-Ionen ab, welche zu Beginn der Formierung durch die Reduktion von Wasserrückständen in der Zelle gebildet werden. Nach Reaktionsgleichung XXVI wird durch diese vorgelagerte elektrochemische Reaktion (Reaktionspfad 1) zu Beginn der Formierung das Gas CO_2 gebildet (Reaktionspfade 2a und 2b).[140, 143, 145]



Bei fast vollständiger Ladung findet die zweite CO_2 -Bildung statt. Diese deutet darauf hin, dass weitere (Neben-)Reaktionen in Abhängigkeit des Ladezustandes bzw. der Zellspannung stattfinden. Da mit dieser Messmethode entstehende Gase aller Bestandteile, inklusive beider Elektroden detektiert werden, kann CO_2 auch an der positiven Elektrode gebildet werden. Hier ist bekannt, dass an der positiven Elektrode nach Reaktionsgleichung XXVII Li_2CO_3 ab ca. 3,8 V unter anderem zu CO_2 und O_2 oxidiert. Sowohl in der Literatur als auch bei diesen Untersuchungen wird kein O_2 bei dieser Spannung detektiert. Es wird daher angenommen, dass Sauerstoff in einer Folgereaktion direkt mit dem Elektrolyten reagiert.[144, 146–149]



Der zweite CO_2 -Peak kann nur bei den Elektroden mit den größeren Partikeln (AM, F2 und F3) eindeutig festgestellt werden. Zudem ist an der negativen Elektrode ein solcher Effekt der CO_2 -Entwicklung unbekannt und kann somit keinem Prozess zugeordnet werden. Der Grund dieser Unterschiede kann nicht im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden. Die unterschiedlichen CO_2 -Mengen könnten jedoch durch eine oberflächenabhängige CO_2 -Adsorption an der negativen Elektrode begründet sein.

Für CO_2 , aber auch für die anderen Gase, werden in Abbildung 4.13 die halbquantitativ ermittelten Stoffmengen³ dargestellt. Durch die Gasanalyse können folgende Trends festgestellt werden. Die Bildung des H_2 ist bei allen Elektroden ähnlich und folgt einem leichten oberflächenabhängigen Trend. Diese Gasentstehung wird auf die Reaktion von Restwasser zurückgeführt [150]. Das Restwasser sollte bei allen Zellen ähnlich hoch sein, da immer unter gleichen Bedingungen gearbeitet und die Materialien gleichermaßen getrocknet wurden. Ein Teil des Restwassers kommt vom Elektrolyten (wenige ppm), den positiven Elektroden sowie den restlichen Zellbestandteilen. Neben diesen homogenen Restwassereinträgen weisen nur die negativen Elektroden Unterschiede auf. Durch die verschiedenen Elektrodenoberflächen ist eine unterschiedliche oberflächenabhängige H_2O -Adsorption möglich. Hierdurch kann der heterogene Wassereintrag begründet werden, welcher den leichten Trend der H_2 -Entwicklung erklärt. Ebenso sind die

³ Unter Berücksichtigung der aufgestellten Annahmen für die Auswertung der OEMS-Analyse – vgl. Kapitel 3.2.3.2. Ebenso wird angemerkt, dass die Basislinien von m/z 2 (H_2), 16 (CH_4) und 44 (CO_2) aufgrund von Signal-zu-Rausch-Verhältnissen bei sehr niedrigen Konzentrationen schwer zu ermitteln sind und teilweise einen untypischen Verlauf aufzeigen.

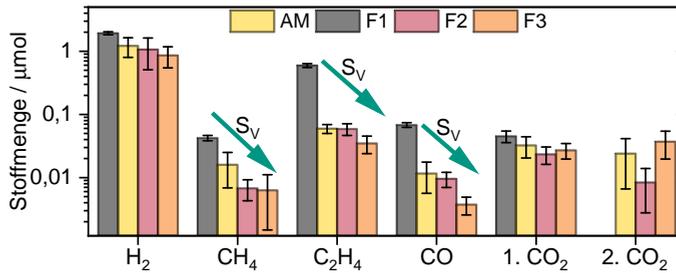


Abbildung 4.13: Halbquantitativ ermittelte Stoffmengen³ der Formierungsgase in Abhängigkeit der PGV-Elektroden; Näherungsweise mittels der Proportionalitätsfunktion inkl. Basislinienkorrektur und externen Kalibration berechnet – vgl. Kapitel 3.2.3.2; $n = 3$, Grüner Pfeil: Trend der Abnahme der Gasmenge in Abhängigkeit der S_V , 1. CO₂ und 2. CO₂ stehen für die jeweiligen Stoffmengen des 1. beziehungsweise 2. Peaks der CO₂-Gasentwicklung, vgl. Abbildung 4.12 (b).

entstehenden Gas Mengen von CH₄, C₂H₄ und CO von der spezifischen Oberfläche der Aktivmaterialien abhängig. Je größer die spezifische Oberfläche und je kleiner die mittlere Partikelgröße bei gleicher Breite der Verteilung, desto mehr Gas wird gebildet. Diese Gase können den typischen SEI-Reaktionen wie in Reaktionsgleichungen VII (C₂H₄), X (CO) und XI (CH₄) zugesprochen werden. Ein schwacher Trend für die erste CO₂-Entwicklung kann, wie bereits für das Gas H₂, mit dem unterschiedlichen Restwassergehalt und der nachgelagerten Reaktion zusammenhängen. Ebenso berichtet Zhang et al. [27], dass CO₂ mit den Hydroxid-Ionen wiederum Carbonat-Anionen bilden, welche zu Bildung von Li₂CO₃ führen. Dies erklärt den im Vergleich zum H₂ geringeren CO₂-Gehalt. Dagegen kann bei der zweiten CO₂-Gasentwicklung kein eindeutiger Trend beobachtet werden.

Die Ergebnisse dieser Gasuntersuchungen zeigen, dass die Art und Menge der stattfindenden Reaktionen größtenteils von der Partikelgröße und der damit korrelierenden spezifischen Oberfläche abhängig sind. Somit können die elektrochemischen Ergebnisse mit dieser Gasuntersuchung, in Bezug auf die SEI-Bildung, in Abhängigkeit der verschiedenen PGV-Elektroden bestätigt werden. Je größer die Oberfläche ist, desto mehr SEI wird gebildet.

4.2.3.2 Variation der Formierungsrate

Im vorangegangenen Kapitel 4.2.3.1 wird ein Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die SEI-Bildung mittels Gasanalyse festgestellt. Ebenso ist es denkbar, dass nicht nur die spezifische Oberfläche, sondern allgemein die Stromdichte während der Formierung einen Einfluss auf ablaufende SEI-Reaktionen hat. Da die Formierungsrate, ebenso wie die spezifische Oberfläche die oberflächenspezifische Stromdichte beeinflussen, wird im Folgenden der Einfluss der Formierungsrate auf die SEI-Bildung analysiert. Hierfür werden drei verschiedene Formierungsraten auf das Gasungsverhalten untersucht und miteinander verglichen. Die Untersuchung wird am

Beispiel der F1-Elektrode mit der sehr großen spezifischen Oberfläche durchgeführt, da diese die meiste SEI-Bildung zeigt. In Abbildung 4.14 sind die Gasentwicklungen der untersuchten Formierungsrate dargestellt.

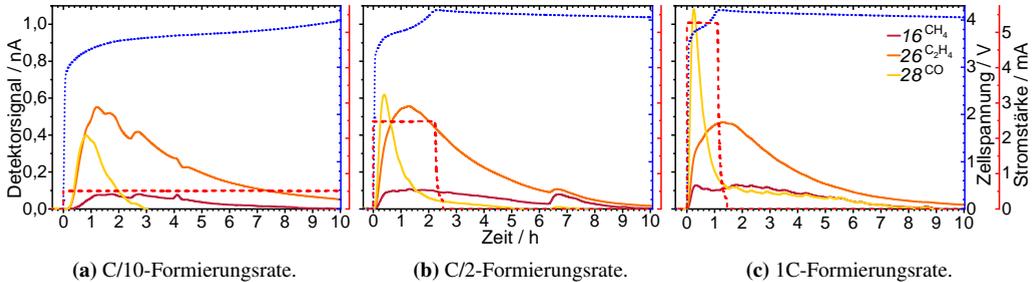


Abbildung 4.14: Gasentwicklung der F1-Elektrode in Abhängigkeit der Formierungsrate während des ersten Ladevorganges. Zur besseren Vergleichbarkeit und Prozesszuordnung wird bei der C/2- sowie 1C-Rate, der Pausenschritt nach der Ladung auf insgesamt 10 h verlängert; m/z -Signal nach Basislinienkorrektur, Glättung und Anwendung der Proportionalitätsfunktion – vgl. Kapitel 3.2.3.2.

Beim CO-Signal (m/z 28) ist erkennbar, dass die Detektorsignalintensitäten und somit die Gas-mengen deutlich unterschiedlich ausgeprägt sind. Je höher die Formierungsrate, desto mehr CO wird gebildet. Somit zeigt sich bereits hier, dass die Gasentwicklung der F1-Elektrode von der Formierungsrate beeinflusst wird. Dies wiederum kann darauf zurückgeführt werden, dass die potentialabhängigen elektrochemischen Zersetzungsreaktionen der Lösungsmittel unterschiedlich angesprochen werden. Je höher die C-Rate ist, desto höher ist die Überspannung und umso geringer das Elektrodenpotential. Demzufolge könnten vermehrt Reduktionsreaktionen ablaufen, welche zur Bildung von CO führen (vgl. Reaktionsgleichung IX). Auch ausgehend vom Lösungsmittel DMC ist die SEI-Entstehung unter Bildung von CO möglich (vgl. Reaktionsgleichung X). Somit ist es denkbar, dass mit höherer Formierungsrate schneller das DMC-Zersetzungs-potential erreicht wird (vgl. Tabelle 2.2).

In Abbildung 4.15 wird der Einfluss der Formierungsrate auf alle produzierten Gase und somit auch auf die SEI-Reaktionen deutlich. Die halbquantitativ ermittelten Stoffmengen³ von CH₄ und CO nehmen mit steigender C-Rate zu, die der anderen Gase ab (H₂, C₂H₄ und CO₂). Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Gasverhältnisse verändert sich somit die SEI-Zusammensetzung mit der Formierungsrate. Daher könnte sich weniger (CH₂OCO₂Li)₂, Li₂CO₃ und (Poly-)Ethylenglykol aus der EC-Reaktion gebildet haben, da weniger C₂H₄ (vgl. Reaktionsgleichung VII und VIII) und H₂/CO₂ analysiert werden (vgl. Reaktionsgleichung XXVI). Folglich würde sich mehr LiOCO₂CH₃, (CH₂OLi)₂ und LiOCH₃ aus der EC- und DMC-Reduktion bilden, da mehr CH₄ (vgl. Reaktionsgleichung XI) und CO festgestellt werden (vgl. Reaktionsgleichung IX bzw. X). Diese Annahme der Zusammensetzung kann allerdings nur stark vereinfacht gelten, da der Ursprung der Gase keiner eindeutigen Reaktion zugeordnet werden kann.

Beispielsweise kann Li_2CO_3 auch aus einer DMC-Reduktion entstehen (vgl. Reaktionsgleichung XI und Folgereaktion des $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$ unter CH_4 -Abspaltung). Für ein genaueres Bild der SEI-Zusammensetzung sollten weitergehende Analysen durchgeführt werden. Durch Isotopenmarkierung der Lösungsmittel könnten beispielsweise genauere Einblicke in ablaufenden Reaktionen ermöglicht werden [37]. Einen ähnlichen Trend der Gasentwicklungen beobachteten Leißing et al. [151] in einer Studie, bei der in Abhängigkeit der C/20-, C/10-, C/5-, 1C- und 2C-Formierungsrate das Gasvolumen und dessen Zusammensetzung untersucht wurden. Sie zeigten unter anderem, dass bei kleinster Formierungsrate am meisten H_2 entsteht und mit steigender Formierungsrate mehr CO gebildet wird. Neben CO entstehen allerdings auch mit steigender C-Rate vermehrt die Gase C_2H_4 und nur teilweise CH_4 . Diese geringen gegensätzlichen Trends der Studien können in den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Zellchemien begründet sein, da unter anderem in der Studie von Leißing et al. das Additiv VC verwendet wurde, welches zur SEI-Bildung beiträgt.

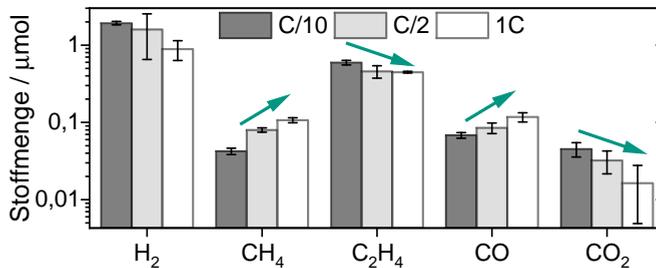


Abbildung 4.15: Halbquantitativ ermittelte Stoffmengen³ der Formierungsgase der F1-Elektrode in Abhängigkeit der Formierungsrate; Näherungsweise mittels der Proportionalitätsfunktion inkl. Basislinienkorrektur und externen Kalibration berechnet – vgl. Kapitel 3.2.3.2; $n = 3$, Grüner Pfeil: Trend der Zu- bzw. Abnahme der Gasmenge in Abhängigkeit der Formierungsrate.

Abschließend ist zu sagen, dass nicht nur die spezifische Oberfläche (vgl. Kapitel 4.2.3.1), sondern auch die Formierungsrate einen Einfluss auf das Gasungsverhalten, beziehungsweise auf die SEI-Bildung haben. Die spezifische Oberfläche bestimmt die Gesamtmenge der ablaufenden Reaktionen, bis die Passivierungsschicht (SEI) weitere Zersetzungen selbst verhindert. Darüber hinaus beeinflusst die oberflächenspezifische Stromdichte die Art der ablaufenden Reaktionen. Da die Stromdichte durch die C-Rate, aber auch durch die spezifische Oberfläche beeinflusst wird, sollte bei Veränderung der Partikelgröße der Einfluss auf die SEI-Bildung mit berücksichtigt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen den Rückschluss zu, dass aufgrund der Komplexität der ablaufenden Reaktionen standardisierte Formierungs-C-Raten, nicht im Sinne einer bestmöglichen, sich ausbildenden Passivierungsschicht ausreichen und daher kritisch auf ihre Sinnhaftigkeit überprüft werden sollten.

4.3 Erkenntnisse zur Partikelgrößenverteilung

Naturgemäß weisen Gemische aus Partikeln und somit auch die Aktivmaterialien für Batterieelektroden eine Verteilung der Partikelgrößen auf, was hauptsächlich auf den Herstellungsprozess zurückzuführen ist. In diesem Kapitel wurde der Einfluss von negativen graphitischen Elektrodenmaterialien im Bezug auf unterschiedliche Partikelgrößen sowie Partikelgrößenverteilungen auf die Performance einer Lithium-Ionen-Batterien vorgestellt. Es werden allgemeine Trends bezüglich der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung für die Batterieleistung, die Zyklenstabilität, das Impedanzverhalten sowie dem initialen Gasungsverhalten festgestellt. Diese Erkenntnisse können ferner bei der Auswahl oder Anpassung von Aktivmaterialien für Elektroden berücksichtigt werden und leisten somit einen Beitrag für Batterieoptimierungen sowie Steigerung der Batteriesicherheit unter Normalbedingungen.

Die experimentellen elektrochemischen Untersuchungen ergeben, dass die Korrelation zwischen der Partikelgröße und der Entladekapazität nicht streng monoton vorliegt. Im Allgemeinen kann folgender Trend beobachtet werden. Mit kleiner werdender x_{50} -Partikelgröße kann eine höhere spezifische Kapazität erzielt werden. Dieser Trend bestätigt viele vorangegangene Arbeiten, ist allerdings nicht allgemein gültig. Es kann eine Abweichung zur monotonen Korrelation bei sehr kleinen Partikeln festgestellt werden (F1-Elektrode, x_{50} von etwa 1,5 μm). Dieser gegenläufige Trend wird hauptsächlich auf vermehrtes SEI-Wachstum und somit höherem Lithiumverlust zurückgeführt, was zu einer geringeren Kapazität führt. Diese vermehrte SEI-Bildung bei kleineren Partikeln wird neben den elektrochemischen Charakterisierungen auch durch die Gasanalyse bestätigt. Darüber hinaus zeigen weitergehende Gasanalysen, dass die Art der SEI-Reaktionen von der Formierungsstromdichte abhängig ist. Somit spielt die spezifische Oberfläche und auch die Formierungsrate für die Menge und Art der SEI-Bildung eine wesentliche Rolle. Im Vergleich zu der x_{50} -Partikelgröße weist auch die Partikelgrößenverteilung einen deutlichen Einfluss auf Überspannungen und kinetische Prozesse auf. Hier zeigt sich, dass die Performance größtenteils von den großen Partikeln dominiert wird. Zellen mit dem Ausgangsmaterial, bei denen die Partikel eine breite Verteilung aufweisen und somit Partikel aus allen Fraktion (F1, F2 und F3) enthalten, zeigen ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wie Zellen mit F3 auf, obwohl die mittlere Partikelgröße des Ausgangsmaterials zwischen F2 und F3 liegt und sogar eine leicht größere spezifische Oberfläche als F2 hat. Daraus lässt sich schließen, dass nicht nur die x_{50} -Partikelgröße bzw. die spezifische Oberfläche sondern auch die Partikelgrößenverteilung, insbesondere der Anteil von großen Partikeln, die Performance von Lithium-Ionen-Batterien wesentlich beeinflussen kann.

Neben den initialen Formierungs-Performancetests wird auch das Degradationsverhalten der Batteriezellen untersucht. Dabei können viele Effekte aus vorangegangenen Simulationsergebnissen mit dieser Studie bestätigt werden [100, 115, 119, 152]. Die Ergebnisse dieser Arbeit

zeigen, dass sehr kleine Partikelgrößen wiederum zu einem höheren Kapazitätsverlust führen können, der hauptsächlich auf starkes SEI-Wachstum zurückzuführen ist, während große Partikel anfälliger für Lithium-Plating sind. Eine breite Partikelgrößenverteilung führt schneller zu einer Verschlechterung des Zyklisierungsverhaltens und kann somit zu einer deutlichen Verringerung der Batterieleistung führen, als eine schmale Partikelgrößenverteilung. Das kann auf die teilweise unterschiedlichen Alterungseffekte der kleinen beziehungsweise großen Partikel zurückgeführt werden. Da kleinere Partikel während der Formierung stärkeres SEI-Wachstum aufweisen, sind Alterungseffekte bedingt durch SEI-Degradationen stärker, wohingegen größere Partikel höhere kinetische Verluste, Kapazitätsverluste sowie Lithium-Plating begünstigen. Darüber hinaus kann während der Alterung bei den Elektroden mit größeren Partikeln beziehungsweise einer breiteren Verteilung eine deutliche Impedanzabnahme festgestellt werden. Elektroden mit größeren Partikeln weisen im Allgemeinen größere Transportverluste auf, was zu einer deutlich größeren Gesamtimpedanz und Überspannung führt. Die Abnahme der Impedanz kann darauf zurückgeführt werden, dass während der Alterung bei Elektroden mit großen Partikeln die spezifische Oberfläche durch entstehende Mikrorisse vergrößert wird, wodurch die kinetischen Überspannungen und Transportverluste verringert werden. Hierdurch wird unter anderem das Auftreten von Lithium-Plating verringert. Allerdings begünstigen die Mikrorisse auch weiteres SEI-Wachstum und können zu einer Isolierung von Aktivmaterialpartikeln führen, was wiederum zu Kapazitätsverlusten führt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verwendung von Partikeln mittlerer Größe mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung die Batterieleistung, die Lebensdauer und die Sicherheit gegenüber anderen Partikelgrößen und Verteilungen verbessert. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse werden Partikel, die der F2 entsprechen, für die Verwendung als Aktivmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien empfohlen. Darüber hinaus können diese Untersuchungen als Grundlage für ein modellbasiertes Elektrodendesign verwendet werden. Insbesondere wird das Zusammenspiel auf experimentellen und modellbasierten Untersuchungen empfohlen, um die teils sehr zeitaufwendigen und kostspieligen Experimente zu reduzieren. Zusätzlich können modellbasierte Untersuchungen die Interpretation der Ergebnisse unterstützen oder sogar erst erlauben, wodurch ein deutlicher Erkenntnisgewinn ermöglicht wird. Dieses Zusammenspiel unterstützt eine schnellere, bessere und wirtschaftlichere Entwicklung von Batterien.

Für die Optimierung und Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien sollte daher nicht nur die Partikelgröße, sondern auch die Partikelgrößenverteilung sowie die Formierungsstromdichte bei experimentellen und modellbasierten Untersuchungen berücksichtigt werden.

5 Auswirkungen des temperaturinduzierten Stresstests

Der Inhalt dieses Kapitels basiert zum Teil auf Erkenntnissen, welche bereits auf der internationalen Konferenz „29th ISE Topical Meeting“ unter dem Vortragstitel *Impact of Particle Size on Gas Evolution and Performance including Temperature Abuse of Lithium-Ion Batteries* am 21.04.2021 vorgestellt wurden. Des Weiteren wurden zum Teil Erkenntnisse auf dem Batterieforum als Poster mit dem Titel *Battery Safety Simulation and Experimental Investigations: The Undefeatable Team* am 27.01.2021 gezeigt. Die Bilder und Texte sind der deutschen Sprache angepasst.

Das Verständnis über ablaufende exotherme Reaktionen ist von entscheidender Bedeutung, um die Sicherheit der Batterie erhöhen zu können und Sicherheitsbedenken in Batterien zu minimieren. Bereits Temperaturen von ca. 60 °C bis 110 °C führen dazu, dass Zersetzungen und Neubildungen der negativen Elektrodenpassivierungsschicht beginnen [30, 53, 58, 68, 153, 154]. Um eine Selbsterhitzung oder thermisches Durchgehen zu vermeiden, ist es daher wichtig, dass Batteriekomponenten vom entladenen bis vollgeladenen Zustand sowie unter erhöhten Temperaturen, im Bezug auf ungewollte Nebenreaktionen, stabil oder idealerweise inert sind. Zur Bewertung der Batteriesicherheit werden verschiedene Stresstests durchgeführt, wie Nagel-, Ofen-, Kurzschluss-, Überladungs oder auch Quetschtests. Dabei müssen kommerzielle Batterien je nach Test und Einsatzort verschiedene internationale Standards und gesetzliche Regelungen erfüllen.[54, 58, 155–157] Bei all diesen Tests kann es zu einem (weiteren) starken Temperaturanstieg der Batteriezelle kommen. Somit wird deutlich, auf welcher vielfältigen Art und Weise (mechanisch, thermisch bzw. (elektro-)chemisch) es zu sicherheitskritischen Batterieausfällen kommen kann. Da ein Temperaturanstieg in einer Zelle zu einer thermischen Propagation im gesamten Batteriestapel führen kann [158], verdeutlicht dies den Stellenwert über das Wissen von temperaturinduzierten Reaktionen. Neben diesem Worst-Case-Szenario können die unter erhöhten Temperaturen ablaufenden komplexen Reaktionen auch zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust, inklusive einem Spannungsabfall oder zu einem Druckanstieg aufgrund von Gasentwicklungen innerhalb der Batteriezelle führen.

5.1 Einführung in die Batteriegasanalytik

Durch diese in der Batterie entstehenden Gase können, wie bereits bei der Formierung (vgl. Kapitel 4.2.3), Erkenntnisse über die (Neben-)Reaktionen und deren Bedingungen erhalten werden, welche bei der Aufklärung der ablaufenden (Zersetzungs-)Prozesse hilfreich sind. Im Allgemeinen entstehen unter verschiedenen Betriebsbedingungen Gase wie C_2H_4 , O_2 , CO_2 und POF_3 , die auf verschiedene Nebenreaktionen zurückgeführt werden können [27, 40, 110, 141, 159–164]. Eine Herausforderung liegt dabei in der Probenentnahme der Gasgemische aus der Batteriezelle, da diese hermetisch verschlossen ist. Ebenso ist aufgrund der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten die Verknüpfung der zugrundeliegenden Reaktionen der entstehenden Gasprodukte nicht ohne Weiteres machbar. Allerdings können mehrere analytische Methoden genutzt werden, um Batteriegase zu identifizieren und um beispielsweise die (Neu-)Bildung, als auch Degradation beziehungsweise Zersetzung der SEI zu untersuchen. Unter anderem kann für die Gasanalyse an LIB die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) angewandt werden [165, 166]. Diekmann et al. untersuchten beispielsweise bei einem Nageltest den Einfluss des Nagelmaterials und unter anderem die dabei entstehenden Gase CO und HF [165]. Ebenso werden zur Analyse GC-, LC- (Flüssigchromatographie, engl. liquid chromatography) und IC/MS-Methoden (Ionenchromatographie) [27, 51, 52, 164, 167–169] sowie die online elektrochemische Massenspektrometrie (OEMS) für Batteriegase eingesetzt. Hier sind die jeweiligen Arbeitsgruppen um Gasteiger, Janek und Novák genannt, bei denen unter anderem Formierungsgase beziehungsweise Zersetzungsgase an LIB sowie teilweise auch andere Batteriesysteme wie Lithium-Luft-Batterien untersucht wurden [69, 137, 139, 141, 150, 160, 161, 163, 164, 166, 170–176]. Auch die Gaszusammensetzung beziehungsweise Analyse der Anodenoberfläche von thermisch gealterten Batterien bei Temperaturen bis zu 60 °C wurde in einigen Studien betrachtet [27, 177, 178].

Bei abnormalem Temperaturverhalten, bspw. durch die Selbsterhitzungsphase einer Nachbarzelle verursacht oder auch durch extreme Umgebungs- bzw. Umweltbedingungen, können allerdings auch Temperaturen weit oberhalb der 60 °C entstehen. Hier untersuchten einige Gruppen mittels OEMS und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR, engl. nuclear magnetic resonance) die thermische Zersetzung des Leitsalzes $LiPF_6$ bei Temperaturen über 60 °C [163, 179]. Bei diesen Temperaturen können thermisch induzierte Zersetzungsreaktionen ablaufen, bei denen vermehrt Gasentwicklung stattfindet (vgl. Reaktionsgleichung XIII). Um temperatur-

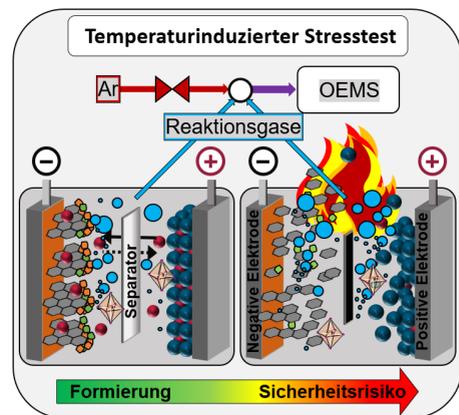


Abb. 5.1: Darstellung des Stresstests.

induzierte Prozesse systematisch und kontrolliert untersuchen zu können, wird in diesem Kapitel die Hochtemperatur-online-Gasanalysemethode angewandt (vgl. Kapitel 3.2.3). Der schematische Ablauf dieses temperaturinduzierten Stresstests (TIS) ist in Abbildung 5.1 dargestellt sowie in Kapitel 3.2.3.1 erklärt. Um Zersetzungsprozesse der Passivierungsschicht zu analysieren, werden die PGV-Elektroden, welche bereits im Kapitel 4 vorgestellt wurden, auf die thermische Stressresistenz analysiert. Ebenso wird der Einfluss von vier verschiedenen Separatoren auf die Gasentwicklung und das elektrochemische Verhalten bei erhöhten Temperaturen untersucht.

5.2 Auswirkungen des Stresstests auf das Batterieverhalten

Im Folgenden wird der Einfluss verschiedener Batteriematerialien auf die Resistenz gegen temperaturinduzierten Stress überprüft. Zur Bewertung dieser wird der Verlauf der OCV-Kurven sowie der SOH_{TIS} herangezogen. Unter Zuhilfenahme der Analyse der entstehenden Gase werden Annahmen aufgestellt, um die Ursachen der unterschiedlichen Einflüsse zu klären. Hierfür wird die in Kapitel 3.2.3 vorgestellte Hochtemperatur-online-Gasanalysemethode verwendet. Ebenso werden optische *post-mortem*-Analysen zur Klärung herangezogen.

5.2.1 Einfluss der Partikelgrößenverteilung

In diesem Unterkapitel werden die PGV-Elektroden im temperaturinduzierten Stresstest auf Robustheit überprüft und die Ergebnisse diskutiert. Zum besseren Verständnis der Unterschiede dieser Elektroden wird auf das Kapitel 3.1.1, insbesondere auf die Tabelle 3.2 verwiesen.

5.2.1.1 Elektrochemisches Verhalten

In Abbildung 5.2 sind die OCV-Verläufe der Zellen mit den verschiedenen PGV-Elektroden AM, F1, F2 und F3 während des Stresstests dargestellt. Die Startbedingungen dieser PGV-Zellen im Stresstest sind ähnlich. Allerdings haben die Zellen mit den kleineren und mittleren Partikeln (F1 und F2) vor dem Stresstest insgesamt eine um ca. 10 mV höhere Zellspannung. Zu Beginn der Aufheizphase nimmt die Spannung bei allen PGV-Zellen zuerst um mehrere μV zu. Im Gegensatz dazu nehmen die Spannungen während der verbleibenden Aufheizphase sowie der einstündigen Haltezeit bei 132 °C, in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche, unterschiedlich stark ab. Die größte Abnahme in der Zellspannung von ca. 150 mV kann bei den Zellen mit den F1-Elektroden und der größten spezifischen Oberfläche (S_V ca. $4,3 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$) beobachtet werden, gefolgt von

den AM-Elektroden (S_V ca. $1,4 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$) und F2-Elektroden (S_V ca. $1,1 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$) mit einer Abnahme von 73 mV bzw. 56 mV. Entsprechend ist bei den Zellen mit der F3-Elektrode und der kleinsten spezifischen Oberfläche (S_V ca. $0,4 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$) die geringste Abnahme von ca. 27 mV zu beobachten. Insgesamt gilt für den OCV-Verlauf, dass mit zunehmender Oberfläche S_V der negativen Elektrode, die Zellspannung früher und stärker abnimmt. Nach der Heizphase nehmen die Spannungen der F1-, F2- und AM-Zellen anfangs wieder leicht zu, dann stetig bis zum Ende der 10 h-Wartezeit ab. Nur bei der F3-Zelle ist keine leichte Zunahme, sondern stetige Abnahme festzustellen.

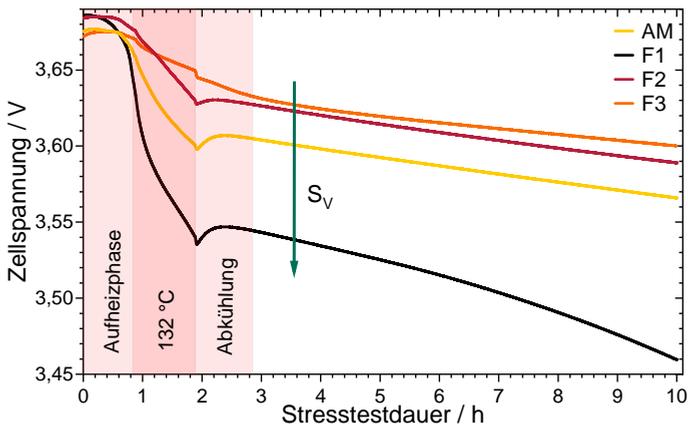


Abbildung 5.2: Mittelwert der OCV der PGV-Zellen AM, F1, F2 und F3 während des Stresstests; $n = 2$, Grüner Pfeil: Trend der Abnahme der OCV in Abhängigkeit der S_V .

Das beobachtete Verhalten der Zellspannung kann unter anderem auf die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung zurückgeführt werden [17, 18]. Beispielsweise untersuchten Abdul-Quadir et al. [180] eine im Vergleich zu den untersuchten PGV-Zellen ähnlichen Zellchemie (Graphit gegen NMC, LiPF_6 -Elektrolyt) auf die temperaturabhängige Spannungsänderung. In deren Arbeit wird gezeigt, dass sich die Spannungsänderung mit der Temperatur je nach Ladezustand zwischen ca. $-0,45 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$ und $+0,05 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$ ändert. Sie zeigten, dass bei SOC 40 % und 60 % die Zellspannung mit steigender Temperatur leicht zunimmt. Im Gegensatz dazu nimmt bei einem Ladezustand von SOC 20 % und 80 % die Zellspannung mit steigender Temperatur ab. Nach deren Beobachtungen wäre somit zu erwarten, dass bei gleichbleibendem Ladezustand während des Stresstests die Zellspannung um maximal ca. 5 mV zunimmt. Daher kann beim Stresstest die anfängliche leichte Zunahme der Zellspannung mit der Temperaturerhöhung erklärt werden. Allerdings wird nach der anfänglichen Zunahme eine stetige Abnahme in der Zellspannung beobachtet, welche aufgrund ablaufender Zersetzungsreaktionen und dem hiermit einhergehenden Lithiumverbrauch (Selbstentladung) begründet werden kann. Dies wird auf Zersetzungsprozesse zurückgeführt, welche mit Zunahme der spezifischen Oberfläche vermehrt ablaufen.

Eine mögliche Erklärung könnte die Zersetzung der initialen SEI sein. Die SEI ist meist aus thermisch instabilen organischen sowie thermisch stabileren anorganischen Verbindungen aufgebaut. Dabei zersetzt sich insbesondere die organische SEI ab ca. $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vgl. Reaktionsgleichung XIII) [181]. Bei der Zersetzung der SEI entstehen neben spezifischen Gasen auch Freiräume in der SEI [173], welche spontan mit dem inhärent instabilen Elektrolyten und den interkalierten Lithium-Ionen, unter Bildung neuer SEI-Spezies reagieren (siehe Reaktionsgleichung VIII und XIV). Diese Reaktionen der negativen Elektrode, unter „Verbrauch der gespeicherten Ladung“, erklären die Spannungs- und Kapazitätsabnahme.[182] Infolgedessen führt eine höhere S_V zu mehr möglichen Reaktionsstellen, womit die Prozesse, die zu einer Selbstentladung führen auch vermehrt ablaufen können. Somit überlagert die Selbstentladung die temperaturabhängige Zunahme der Zellspannung. Dabei entsteht in Abhängigkeit des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses und den vermehrt ablaufenden Zersetzungsreaktionen bei kleineren Partikeln, im Vergleich zu größeren Partikeln, ein stärkerer Lithium-Konzentrationsgradient im Partikel. In der (Auf-)Heizphase werden somit kleinere Partikel stärker aus dem Gleichgewichtszustand gebracht. Die anfänglich zu beobachtende Spannungszunahme in der Abkühlphase kann somit durch Relaxation erklärt werden. Diese korreliert mit dem Lithium-Konzentrationsgradienten im Partikel und nimmt dementsprechend mit der S_V ab. Ebenfalls könnte aufgrund der unterschiedlichen Selbstentladung und somit verschiedenen Ladezuständen die Zellspannung während der Abkühlung bei F1, F2 und AM zunehmen ($< 0\text{ mV }^{\circ}\text{C}^{-1}$) bzw. bei F3 abnehmen ($> 0\text{ mV }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

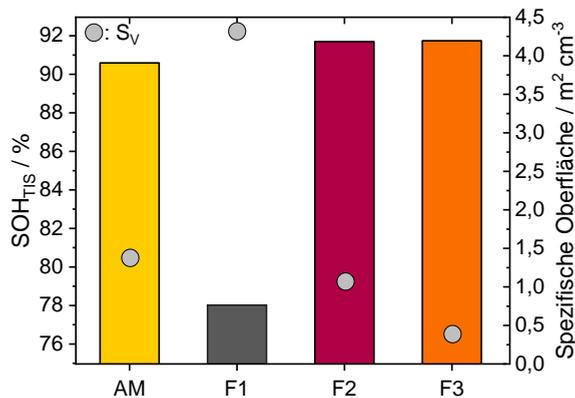


Abbildung 5.3: SOH_{TIS} der PGV-Batterien AM, F1, F2 und F3 nach dem Stresstest; $n = 2$.

Da der beschriebene irreversible Lithiumverbrauch zu einem geringeren SOH führt, wird im Folgenden der Verbrauch von Lithium-Ionen durch den Stresstest anhand des Gesundheitszustandes (SOH_{TIS}) ermittelt und die vier PGV-Resultate miteinander verglichen. Hierzu wird die C/10-Entladekapazität C_{TIS} unmittelbar nach dem Stresstest mit der C/10-Entladekapazität C_0 vor dem Stresstest dividiert und der SOH_{TIS} nach Gleichung A.3 berechnet (siehe Anhang A.8).

In Abbildung 5.3 ist der SOH_{TIS} der PGV-Elektroden gezeigt, wobei deutliche Unterschiede beobachtet werden können. Wie bereits beim OCV-Verlauf kann erneut ein (schwacher) Trend in Abhängigkeit der S_V festgestellt werden. Je größer die S_V ist, desto stärker ist die Abnahme des SOH_{TIS} . Dabei weist erneut die F1-Elektrode die stärkste Abnahme auf. Wohingegen die F2- und F3-Elektroden, dicht gefolgt von der AM-Elektrode sehr ähnlich zueinander sind. Auffällig ist, dass der Trend mit dem Anteil der sehr kleinen Partikel x_{10} korreliert. Neben der SOH_{TIS} -Auswertung kann auch der C/10-Entladespannungsverlauf der vier Elektroden Hinweise auf die Stressresistenz geben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Verbrauch von Lithium-Ionen nicht nur in einer Kapazitätsabnahme, sondern auch in einem insgesamt niedrigeren Spannungsverlauf resultiert. In Abbildung 5.4 ist die Entladespannung in Abhängigkeit der Kapazität der PGV-Zellen dargestellt. Bei allen Zellen ist eine signifikante Veränderung zwischen der Formierung und nach dem temperaturinduzierten Stresstest beobachtbar. Der stärkste Unterschied kann erneut bei der F1-Zelle festgestellt werden, welcher unter anderem auf den höchsten Lithiumverlust und potentiell auf die Veränderung der SEI zurückgeführt werden kann.

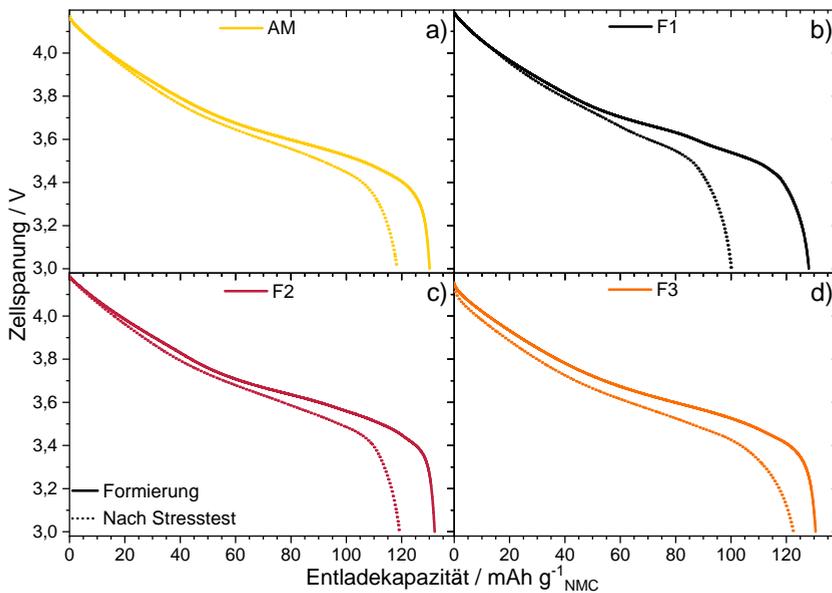


Abbildung 5.4: C/10-Entladespannung der PGV-Testzellen während der Formierung und nach dem Stresstest; a) AM, b) F1, c) F2 und d) F3.

Diese Erkenntnisse stimmen somit mit dem in Kapitel 4 festgestellten Trend überein, wo gezeigt wurde, dass die Menge der initialen SEI proportional zur S_V ist. Zusätzlich zeigen die Ergebnisse des Stresstests, dass mit steigender S_V auch die Selbstentladung im Stresstest zunimmt, die Elektrode also zunehmend weniger stressresistent ist.

5.2.1.2 Gasentwicklung während des Stresstests

Neben dem elektrochemischen Verhalten geben auch die Gasentwicklungen während des temperaturinduzierten Stresstests Hinweise auf die Stressresistenz, welche im Folgenden miteinander verglichen werden. In Abbildung 5.5 sind die jeweiligen Gasverläufe der OEMS-Messungen und in Abbildung 5.6 die halbquantitativ ermittelten Stoffmengen¹ der entstehenden Gase sowie die während des Stresstests verdampften Volumina des Lösungsmittels DMC dargestellt.

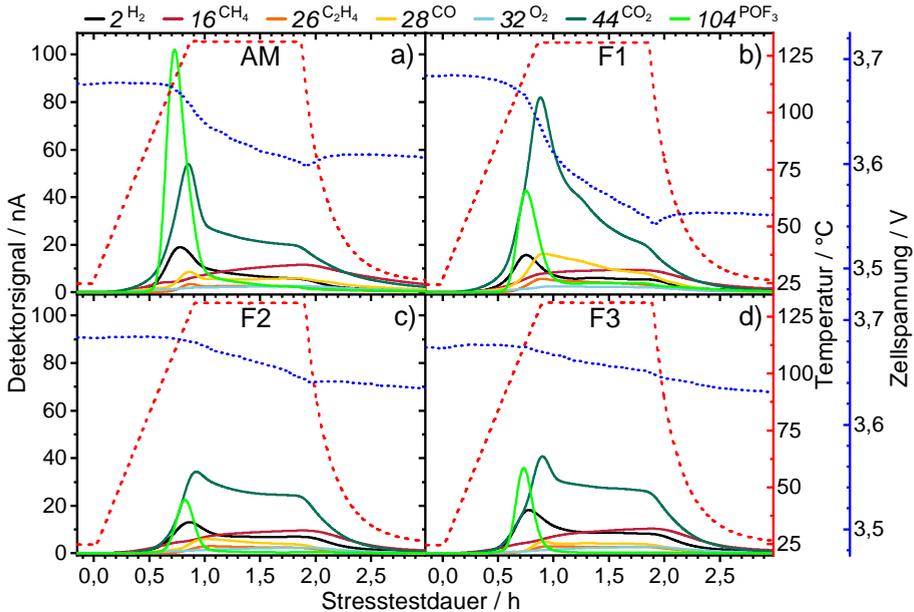


Abbildung 5.5: Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Gasentwicklung beim Stresstest: a) AM, b) F1, c) F2 und d) F3; stromlos bei SOC 50; m/z -Signal nach Basislinienkorrektur, Glättung und Anwendung der Proportionalitätsfunktion – vgl. Kapitel 3.2.3.2.

Bei den vier verschiedenen PGV-Zellen werden die Gase H_2 , CH_4 und O_2 größtenteils mit ähnlichen Mengen detektiert. Im Gegensatz dazu nehmen die Mengen der Gase C_2H_4 , CO und CO_2 mit kleiner werdender S_V bzw. dem Anteil der x_{10} -Partikel ab. Während der Formierung kann ein ähnliches Gasentwicklungsverhalten in Abhängigkeit der PGV bei C_2H_4 und CO beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.2.3.1). C_2H_4 und CO sind die Hauptgase die bei der Formierung

¹ Unter Berücksichtigung der aufgestellten Annahmen für die Auswertung der OEMS-Analyse – vgl. Kapitel 3.2.3.2. Ebenso wird angemerkt, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass Signale von Fragmenten unbekannter Analyten mit den analysierten m/z -Verhältnissen interferieren. Dadurch sind fehlerbehaftete Rückschlüsse bei der Stoffmengenberechnung möglich. Aufgrund der nahezu identisch verdampften DMC-Mengen werden die Einflüsse gelöster Gase im Elektrolyten bzw. durch fehlerbehaftete Fragmentierungsfaktoren des DMC in der Proportionalitätsfunktion vernachlässigt.

und Bildung der initialen SEI entstehen [32]. Durch die unterschiedlichen Mengen dieser Zersetzungsgase kann die Annahme bekräftigt werden, dass mit größerer spezifischer Oberfläche mehr SEI-Zersetzung, beziehungsweise SEI-Neubildung stattfindet (vgl. Gasentwicklungen in Kapitel 2.1.3). Diese Beobachtung passt gut mit der Spannungs- und Kapazitätsabnahme überein, da SEI-Zersetzung sowie SEI-Neubildung Lithium-Ionen verbrauchen. Auffällig ist, dass das Leitsalzzersetzungsprodukt POF_3 , welches aus der Reaktion des Leitsalzes LiPF_6 mit H_2O gebildet wird (vgl. Reaktionsgleichungen III und IV), keinem erkennbaren Trend folgt. Mögliche Einflüsse könnten unterschiedliche Folgereaktionen des POF_3 beispielsweise mit dem Elektrolyten sein (vgl. Reaktionsgleichung XVII). Ursächlich hierfür könnte unter anderem ein unterschiedlicher Verbleib dieses Gases in der Zellmatrix sein, welcher durch die unterschiedlichen Elektrodenstrukturen begünstigt wird.

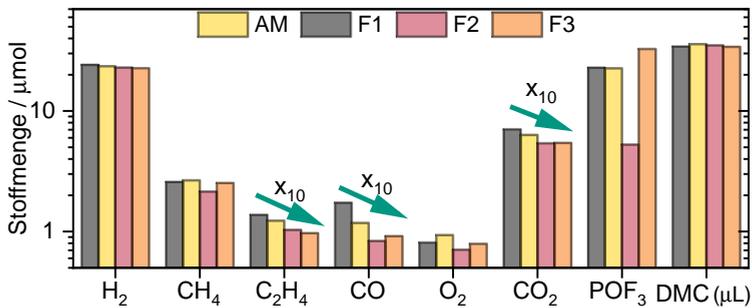
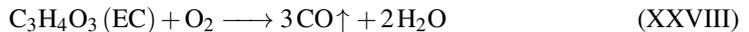


Abbildung 5.6: Halbquantitativ ermittelte Stoffmengen¹ der während des Stresstests entstehenden Gase der PGV-Zellen; Näherungsweise mittels der Proportionalitätsfunktion inkl. Basislinienkorrektur und externen Kalibration berechnet – vgl. Kapitel 3.2.3.2; Zum Vergleich ist die verdampfte DMC-Menge in μL dargestellt; $n = 2$; Grüner Pfeil: Trend der Abnahme der Stoffmenge in Abhängigkeit der x_{10} .

Auch ist die hohe Menge des H_2 auffällig, welches bei der Reduktion von H_2O entstehen kann. Da nicht anzunehmen ist, dass durch anfängliches Restwasser innerhalb der Zelle mehr H_2 als bei der Formierung entsteht (vgl. Kapitel 4.2.3.1), muss ein Teil des H_2O aus einer anderen Reaktion stammen. Möglich ist, dass während des Stresstests erneut Wasser entsteht, welches für die H_2 -produzierende Reaktion notwendig ist. Beispielsweise kann aus einer vorgelagerten Reaktion von HF mit dem SEI-Bestandteil Li_2CO_3 neben LiF und CO_2 auch H_2O entstehen (vgl. Reaktionsgleichung V bzw. XXIX). Diese Reaktion sowie die HF-Reaktion (vgl. Reaktionsgleichungen III und IV) können bei erhöhten Temperaturen oberhalb von 60°C bevorzugt ablaufen [53]. Denkbar sind auch gasende H_2 -Reaktionen aufgrund der Zersetzung einiger Batteriebestandteile, wie die Reaktion der konstitutionellen Einheiten des Binders PVDF mit Lithium (vgl. Reaktionsgleichung XIX). Die mögliche PVDF-Reaktion weist während der Stresstest-Temperatur aber eher eine untergeordnete Rolle auf, da diese Reaktion in DSC-Messungen erst ab einer Temperatur von ca. 350°C beobachtet wird [57, 58].

Neben den SEI-Neubildungsreaktionen, bei denen die Gase CH_4 , C_2H_4 und CO gebildet werden (vgl. Reaktionsgleichungen VII bis XI), sollten bei der Zersetzungsreaktion des Li_2CO_3 das Gas CO_2 (vgl. Reaktionsgleichung V) und bei der vom $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ die Gase C_2H_4 , O_2 und CO_2 entstehen (vgl. Reaktionsgleichungen XIII und XIV). Da $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ bei EC-haltigen Elektrolyten in vielen Studien als eines der Hauptbestandteile der initialen SEI beobachtet wurde, wäre nach Reaktionsgleichung XIII ein ähnlicher Trend bei O_2 wie bei C_2H_4 und CO_2 zu erwarten [33, 47, 48, 181, 183, 184]. Auffällig ist, dass die detektierbare Menge des O_2 insgesamt keinem Trend folgt und vergleichsweise niedrig ist. Im Vergleich zur oberflächenabhängigen SEI-Menge wäre beispielsweise bei der F1-Elektrode eine größere Menge des O_2 zu erwarten. Hier kann nicht ausgeschlossen werden, dass entweder nicht O_2 -gasende Reaktionen dominieren (vgl. Reaktionsgleichung XIV) oder O_2 direkt weiterreagiert. Bereits in anderen Arbeiten wurde über einen O_2 -Verbrauch durch Folgereaktionen mit Lösungsmittelbestandteilen berichtet. Daher ist eine mögliche Erklärung für die geringere, detektierbare O_2 -Menge eine Folgereaktion des Sauerstoffs, wie in Reaktionsgleichung XV oder XXVIII gezeigt [55, 185].



Dennoch können durch die Detektion der Gase nicht ohne Weiteres Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Reaktionen gezogen werden. Der Verlauf eines Gases könnte auch durch mehrere ablaufende Reaktionen verursacht werden. Beispielsweise lassen einige Gasverläufe den Rückschluss zu, dass nicht nur eine einzige Reaktion, sondern mehrere Reaktionen gleichzeitig bzw. nacheinander ablaufen (vgl. Abbildung 5.5, bspw. CO_2 -Gasverlauf). Das Gas CO_2 kann beispielsweise durch die Hydrolyse des EC (vgl. Reaktionsgleichung XXVI), bei der SEI-Zersetzung (vgl. Reaktionsgleichungen V und XIII) und durch Folgereaktionen des Leitsalzzersetzungsproduktes POF_3 entstehen (vgl. Reaktionsgleichungen XVII und XVIII). Die Klärung, welche und wieviele Reaktionen ablaufen ist sehr komplex und kein Bestandteil dieser Arbeit. Diese Analyse könnte aber durch Modellierungs- und Simulationsansätze durchgeführt werden. Beispielfhaft sei hier auf die Ansätze von Baakes et al. verwiesen [53].

Somit kann festgestellt werden, dass große Oberflächen zwar die elektrochemische Performance bis zu einem gewissen Grad verbessern, diese allerdings eine geringere Stressresistenz verursachen. Die große S_V führt neben der Erhöhung der Interkalationseintrittsstellen ebendort auch zu der Erhöhung der SEI-Bildung (vgl. Kapitel 4). Und diese vermehrte SEI, insbesondere die thermisch instabilere SEI, zersetzt sich unter Gasbildung bei erhöhter Temperatur. Somit führen diese Degradations- und Neubildungsreaktionen (vgl. Gasentwicklungen in Kapitel 2.1) wiederum zu weiteren Kapazitätsverlusten (vgl. SOH_{TIS}). Neben der SEI-Degradation laufen bei diesem temperaturinduzierten Stresstest auch weitere unerwünschte (Neben-)Reaktionen ab, welche im nachfolgenden Unterkapitel thematisiert werden.

5.2.2 Einfluss von Separatoren

In dem Temperaturbereich des Stresstests können neben der SEI-Degradation auch Reaktionen der Leitsalz- sowie (teilweise) Separatorzersetzung stattfinden. Daher werden in diesem Kapitel vier verschiedene Separatoren² aus GF, PET, PP und PTFE auf die Robustheit gegenüber dem Stresstest überprüft. Zum besseren Verständnis der Unterschiede der Separatoren wird auf das Kapitel 3.1.2, insbesondere auf die Tabelle 3.4 verwiesen.

5.2.2.1 Elektrochemisches Verhalten

In Tabelle 5.1 sind die elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Zellen aufgelistet, sowie in Abbildung 5.7 das OCV-Verhalten während des temperaturinduzierten Stresstests dargestellt. Im Vergleich zwischen den vier Separatoren können starke Unterschiede im elektrochemischen Verhalten sowie in der Gasentwicklung festgestellt werden. Es ist deutlich erkennbar, dass die Zellen mit GF-, PP- und PTFE-Separatoren³ während des Stresstests einen ähnlichen OCV-Verlauf aufweisen. Die Selbstentladung über die 10 h-Stresstestdauer ist bei den GF-Zellen bei hoher Reproduzierbarkeit am geringsten im Vergleich zu den anderen Zellen und beträgt im Mittel nur $\Delta U_{OCV, TIS}$ ca. 0,11 V. Darauf folgen die PTFE- und PP-Zellen mit einem $\Delta U_{OCV, TIS}$ von ca. 0,13 V bzw. 0,14 V. Im Gegensatz dazu ist bei den PET-Zellen kein reproduzierbares elektrochemisches Spannungsverhalten sowie die stärkste Spannungsabnahme von im Mittel $\Delta U_{OCV, TIS}$ ca. 2,13 V zu beobachten. Ein ähnlicher Trend kann beim SOH_{TIS} festgestellt werden. Am stressresistentesten sind die GF-Zellen mit einem SOH_{TIS} von ca. 85 %, gefolgt von den PTFE- (SOH_{TIS} ca. 72 %) und PP-Zellen (SOH_{TIS} ca. 69 %). Der mit Abstand größte Kapazitäts-

Tabelle 5.1: Elektrochemisches Verhalten der Separator-Testzellen vor und nach dem Stresstest.

	GF	PET	PP	PTFE
OCV vor Stresstest / V	3,68±0,00	3,68±0,00	3,66±0,01	3,66±0,01
OCV nach Stresstest / V	3,57±0,00	1,55±0,92	3,52±0,02	3,53±0,03
$\Delta U_{OCV, TIS}$ / V	0,11±0,00	2,13±0,91	0,14±0,01	0,13±0,02
Kapazität vor Stresstest / mA h g ⁻¹	152,5±0,6	152,2±0,7	137,7±8,1	139,3±5,7
Kapazität nach Stresstest / mA h g ⁻¹	129,2±1,0	52,4±47,9	94,5±5,8	100,1±13,0
SOH_{TIS} / %	84,7±1,0	34,5±31,5	68,7±0,2	71,7±7,2

2 Beim Vergleich der Eigenschaften dieser Separatoren sind in DSC-Tests im untersuchten Temperaturbereich des Stresstests keine relevanten Unterschiede erkennbar (vgl. Kapitel 3.1.2 bzw. Anhang A.3).

3 Die Testzellen in denen die verschiedenen Separatoren verbaut sind, werden zur Unterscheidung mit dessen Präfix abgekürzt. Beispielsweise steht die GF-Zelle für eine Zelle mit assembliertem GF-Separator.

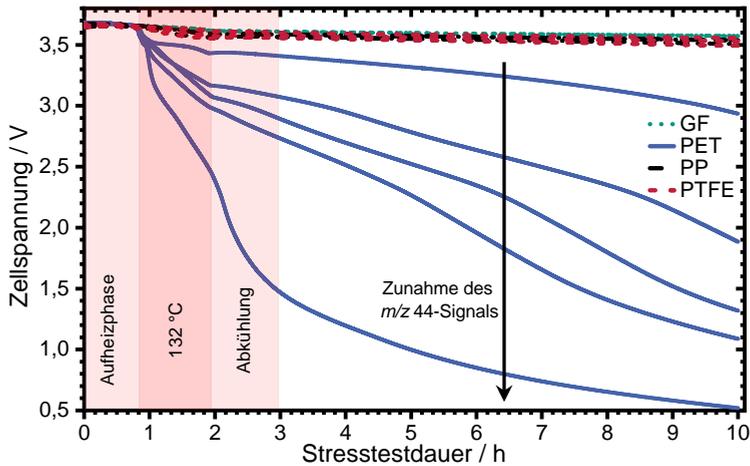


Abbildung 5.7: OCV der Zellen mit GF- (grün), PET- (blau), PP- (schwarz) und PTFE-Separatoren (rot) während des Stresstests; GF, PP und PTFE: $n = 3$; PET: $n = 5$; Die Einzelergebnisse der Tests sind gezeigt; Schwarzer Pfeil: Trend der Zunahme der Peakfläche des m/z -44-Signals über die Messdauer des Stresstests.

verlust wird bei den PET-Zellen mit einem SOH_{TIS} von 34 % festgestellt. Bei den PET-Zellen ist anzumerken, dass zwei der fünf Zellen nach dem Stresstest kein typisches Ladeverhalten aufweisen und unter anderem nicht mehr die Ladeschlussspannung von 4,2 V erreichen (vgl. Anhang A.9 sowie Abbildung A.10). Daher wird bei zwei PET-Zellen ein SOH_{TIS} von 0 % angenommen. Die Arbeiten von Klein et al. und Homann et al. berichteten ebenfalls von Zellen mit untypischem Ladeverhalten und führten dies zurück auf Mikro-Kurzschlüsse. Ursächlich waren hierfür Lithiumdendrite. Ebenfalls wiesen einige dieser Zellen einen Spannungsabfall und eine insgesamt höhere notwendige elektrische Ladung auf.[186–192] Daher ist denkbar, dass das untypische Ladeverhalten bei den PET-Zellen auch von einem Mikro-Kurzschluss verursacht werden kann – welches zum einen durch die dünne Separatordicke von 25 μm begünstigt wird (vgl. Tabelle 3.4) und zum anderen auf ein nicht ausreichend temperaturstabiles Verhalten hinweist. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten Studien werden Lithiumdendrite in dieser Arbeit nicht für die Mikro-Kurzschlüsse ursächlich sein. Dies wird hier ausgeschlossen, da die Versuchsbedingungen des Zyklisierungsprofils beim Stresstest (vgl. Tabelle 3.8) untypisch für (starkes) Lithiumdendritenwachstum⁴ sind und sich während der Leerlaufspannungsphase keine Dendrite bilden. Darüber hinaus können keine negativen Elektrodenpotentiale ($\leq 0 \text{ V vs. Li/Li}^+$) während der Ladevorgänge bei den PET-Zellen festgestellt werden. Eine wahrscheinlichere Erklärung für das beobachtete Verhalten kann aufgrund einer Veränderung der PET-Materialbeschaffenheit sein, bei der sich (Mikro-)Risse im Separator gebildet haben. Darüber hinaus berichten Buechele et al. [193] davon, dass PET bei Anwesenheit von DMC, Wasser und dem SEI-Bestandteil Lithiummethoxid (vgl. Reaktionsgleichung X) unter anderem zu Dimethylterephthalat reagieren kann.

⁴ Lithiumdendrite bilden sich bevorzugt bei tiefen Temperaturen und hohen Laderaten aus.

Dieses kann wiederum, aufgrund seiner Redox-Shuttle-Eigenschaft die Selbstentladung der Batterie beschleunigen. Darüber hinaus begünstigt die Stresstesttemperatur die Zersetzung des PET, da zwischen 100 °C und 120 °C die Hydrolyse des PET ca. 10.000-mal schneller abläuft als die thermische Zersetzung [194, 195]. Hinweise auf eine stärkere Zersetzung zeigt die Korrelation der Selbstentladung der PET-Zellen zum m/z -44-Signal. Je stärker die Spannung abfällt und somit der Ladezustand sinkt, desto größer ist das m/z -44-Signal. Dies deutet darauf hin, dass bei den PET-Zellen im Vergleich zu den Zellen mit anderen Separatoren ein zusätzlicher Degradationsprozess abläuft. Demzufolge kann der PET-Separator innerhalb einer LIB ein potenziell gefährliches Verhalten bei diesem abnormalen Betriebszustand verursachen.

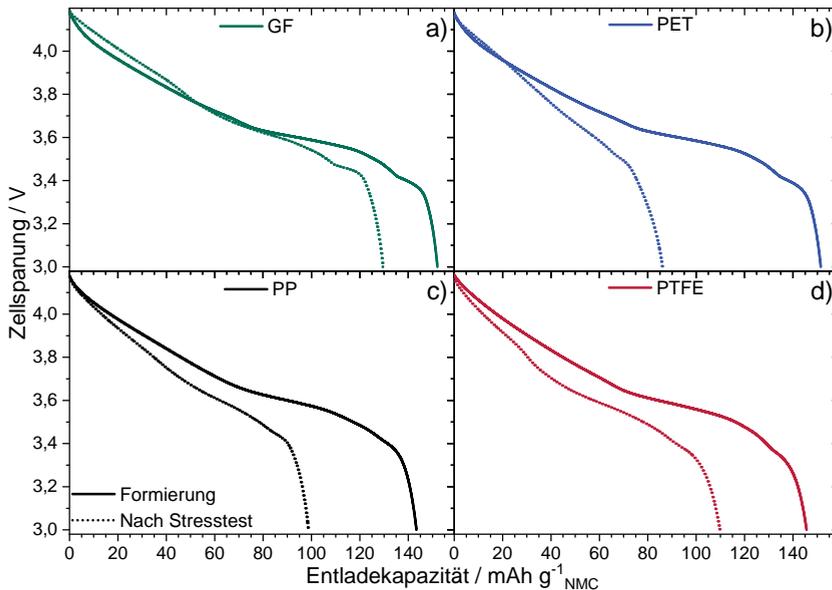


Abbildung 5.8: C/10-Entladespannung der Separator-Testzellen während der Formierung und nach dem Stresstest; a) GF, b) PET, c) PP und d) PTFE.

In Abbildung 5.8 ist die Entladespannung während der Formierung und nach dem Stresstest der verschiedenen Separator-Zellen dargestellt. Ein signifikanter Kapazitätsverlust zwischen der C/10-Entladung während der Formierung und nach dem temperaturinduzierten Stresstest ist, wie bereits bei den PGV-Testzellen, beobachtbar. Erneut wird der größte Unterschied bei der PET-Testzelle festgestellt. Um die Ursachen der Einflüsse dieser Separatoren genauer zu untersuchen, werden nachfolgend die Gasentwicklungen der verschiedenen Separator-Zellen analysiert und diskutiert.

5.2.2.2 Gasentwicklung während des Stresstests

In Abbildung 5.9 sind die halbquantitativ ermittelten Stoffmengen⁵ der Gase H₂, CH₄, C₂H₄, CO, O₂, CO₂ und POF₃, die während der Formierung und des temperaturinduzierten Stresstests entstehen, sowie in Abbildung 5.10 die *m/z*-Verläufe der jeweiligen Gase während des Stresstests dargestellt. Es ist ersichtlich, dass bei der Formierung die Gasmengen der verschiedenen Separator-Zellen sich im Mittel ähneln. Hierbei weisen die PP-Zellen einige Ausreißer und Unregelmäßigkeiten auf, welche die leicht erhöhten H₂- und C₂H₄-Stoffmengen sowie höhere Standardabweichungen erklären. Trotzdem wird ersichtlich, dass die Gase und somit die Bestandteile, die bei der SEI-Bildung während der Formierung entstehen, sehr ähnlich zueinander sind und somit die SEI-Entstehung nicht von den Separatormaterialien beeinflusst wird. Daher wird davon ausgegangen, dass die initiale SEI der Separator-Zellen nahezu gleich ist und die unterschiedlichen Gasentstehungen während des Stresstests von den Separator- beziehungsweise Elektrolytzeretzungen stammen. Aus diesem Grund werden die Prozesse der SEI-Zersetzungen und Neubildungen nicht erneut diskutiert und auf das Kapitel 5.2.1.2 verwiesen.

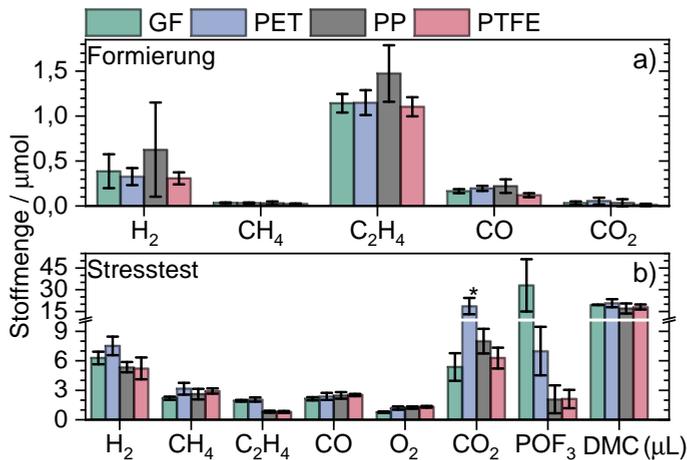


Abbildung 5.9: Halbquantitativ ermittelte Stoffmengen⁵ der Separator-Zellen während a) der Formierung und b) dem Stresstest; Näherungsweise mittels der Proportionalitätsfunktion inkl. Basislinienkorrektur und externen Kalibration berechnet – vgl. Kapitel 3.2.3.2; Zum Vergleich ist die verdampfte DMC-Menge in µL dargestellt; GF, PP und PTFE: $n = 3$; PET: $n = 5$; *: In der Proportionalitätsfunktion wird das Gas Acetaldehyd nicht berücksichtigt. Da dieses bei der Zersetzung von PET entstehen kann [196] und wie CO₂ einen hohen Signalbeitrag auf *m/z* 44 aufweist, ist die Bestimmung der CO₂-Stoffmenge mindestens um diesen Beitrag fehlerbehaftet; Bei der Formierung sind die Basislinien von *m/z* 2 (H₂), 16 (CH₄) sowie 44 (CO₂) teils schwierig zu ermitteln und zeigen anfänglich teilweise einen untypischen Verlauf auf.

⁵ Unter Berücksichtigung der aufgestellten Annahmen für die Auswertung der OEMS-Analyse – vgl. Kapitel 3.2.3.2. Ebenso wird angemerkt, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass Signale von Fragmenten unbekannter Analyten mit den analysierten *m/z*-Verhältnissen interferieren. Dadurch sind fehlerbehaftete Rückschlüsse bei der Stoffmengenberechnung möglich. Aufgrund der nahezu identisch verdampften DMC-Mengen werden die Einflüsse gelöster Gase im Elektrolyten bzw. durch fehlerbehaftete Fragmentierungsfaktoren des DMC in der Proportionalitätsfunktion vernachlässigt.

Das inerte Verhalten der Separatoren während der Formierung wird allerdings nicht gänzlich beim Stresstest fortgesetzt. Bei den Gasen CH_4 , CO und O_2 werden bei den verschiedenen Separator-Zellen ähnliche Mengen analysiert. Die geringsten und nahezu gleichen Mengen aller Gase können bei den PP- beziehungsweise PTFE-Batteriezellen festgestellt werden. Im Vergleich dazu entstehen bei den GF- und PET-Zellen vor allem mehr H_2 , CO_2 (bei PET; beziehungsweise m/z 44) und POF_3 . Im Vergleich zum GF-Separator kann beim PET-Separator viermal mehr CO_2 (beziehungsweise m/z 44), aber etwa nur ein Fünftel der POF_3 -Menge detektiert werden. Dennoch entsteht auch beim PET-Separator ca. dreimal mehr POF_3 als bei den PP- beziehungsweise PTFE-Zellen.

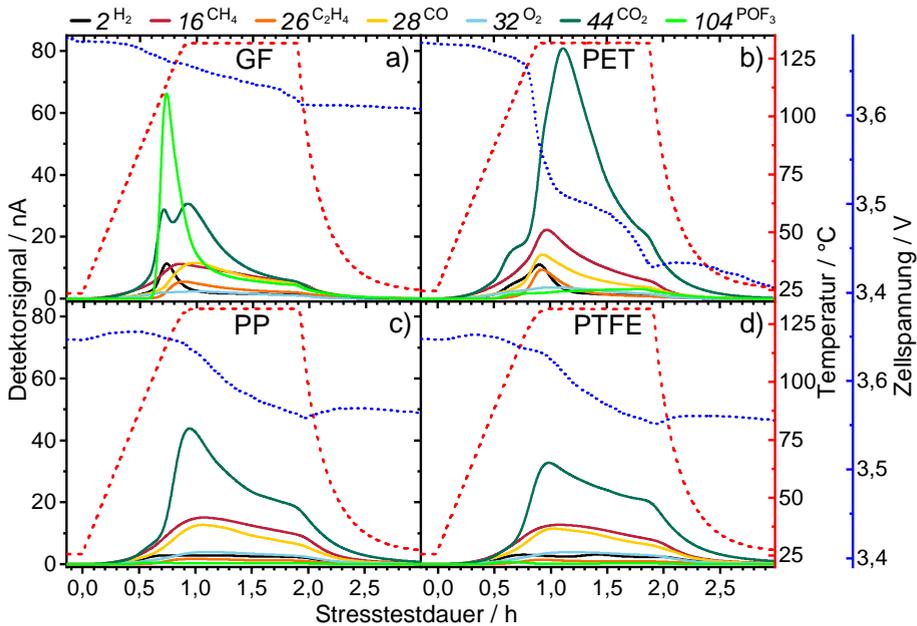


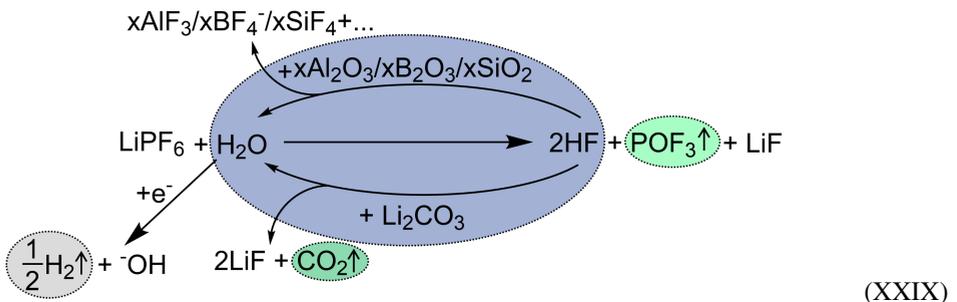
Abbildung 5.10: Einfluss der Separatoren auf die Gasentwicklung beim Stresstest: a) GF, b) PET, c) PP und d) PTFE; stromlos bei SOC 50; m/z -Signal nach Basislinienkorrektur, Glättung und Anwendung der Proportionalitätsfunktion – vgl. Kapitel 3.2.3.2.

Die deutlich vermehrte CO_2 -Menge beim PET-Separator (vgl. Abbildung 5.10) kann, wie in der Literatur berichtet, bei dessen Zersetzung entstehen. Marshall et al. [196] und Holland et al. [197] untersuchten die thermische Zersetzung von PET zwischen ca. 280 °C und 370 °C und berichteten, dass hierbei Gase wie CO , CO_2 und Acetaldehyd entstehen. Ebenso berichtete Venkatachalam et al. [195], dass ab > 250 °C die thermische Zersetzung des PET beginnt und neben vielen nicht-gasenden Zersetzungsprodukten, Gase wie CO , CO_2 , Acetaldehyd oder auch C_2H_4 entstehen. Da in der Proportionalitätsfunktion Acetaldehyd nicht berücksichtigt wird, dieses allerdings

ebenfalls wie CO_2 ein starkes Signal auf dem m/z 44 aufweist, ist die halbquantitativ ermittelte Stoffmenge des CO_2 um diesen unbekanntem Wert fehlerbehaftet.

Die erhöhten POF_3 -Mengen beim PET-Separator können durch Reaktionen der Al_2O_3 -Beschichtung und Folgereaktionen erklärt werden. Einige Arbeiten berichten von der thermisch begünstigten Al_2O_3 -Fluorierung mit HF zwischen 25°C und 400°C [198–201], welche unter Abspaltung von Wasser erfolgt (vgl. Reaktionsgleichung XXIX [21, 25, 80, 179, 202–204]). Das hierbei gebildete Wasser⁶ kann zum einen Hydrolyse-Reaktionen begünstigen und zum anderen sich wiederum nach Reaktionsgleichung III und IV mit LiPF_6 unter erneuter Bildung von POF_3 und HF zersetzen, wodurch sich ein Zersetzungszyklus einstellen kann (vgl. Reaktionsgleichung XXIX). Dieser wird durch die Reduktion des Wassers an der negativen Elektrode beziehungsweise durch metallisches Lithium unterbrochen (vgl. Reaktionsgleichung VI). Eine ähnliche Erklärung für die erhöhte POF_3 -Menge beim GF-Separator liegt ebenfalls in der Zusammensetzung des Separatormaterials, da Borosilikatglas die Zersetzung des Leitsalzes LiPF_6 begünstigt. Es ist bekannt, dass bei Verwendung von Borosilikatglas eine beschleunigte Alterung des Elektrolyten ab ca. 80°C bis 85°C stattfindet und hierbei unter anderem HF mit dem Borosilikatglas zu Wasser reagiert [179, 202]. Begünstigt wird diese Reaktion durch die sehr große Separatoroberfläche. Die stärkere Streuung in den POF_3 -Mengen kann durch Folgereaktionen zu Phosphorsäureestern begründet sein (vgl. Reaktionsgleichungen XVII, XVIII oder XXXV).

Ebenfalls können die erhöhten H_2 -Stoffmengen bei den GF- und PET-Zellen auf die vermehrte Wasserentstehung und H_2 -Folgereaktionen zurückgeführt werden. Darüber hinaus können bei den PET-Zellen zwei überlagernde Peaks beobachtet werden, welche auf zwei Prozesse hindeuten (vgl. Reaktionsgleichung XXIX). Dies verdeutlicht, dass bei erhöhten Temperaturen der Separatorotyp einen starken Einfluss auf das Reaktionsverhalten und somit auf die Sicherheit der Batterie haben kann.



6 Ein höherer Wassereintrag durch die hygroskopische Eigenschaft des PET, wird aufgrund der Vortrocknung aller Materialien (vgl. Kapitel 3.1) als unwahrscheinlich eingeschätzt. Ebenso zeigen die Gasanalysen während der Formierung keine Hinweise auf eine erhöhte Wasserkonzentration. Daher wird angenommen, dass das H_2O beim Stresstest entsteht.

5.2.2.3 Optische *post-mortem*-Analyse

Die mikroskopischen Analysen der neuen Separatoren sowie der Separatoren nach dem temperaturinduzierten Stresstest sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Die für die GF-, PP- und PTFE-Zellen verwendeten Separatormaterialien weisen neben Strukturkomprimierungen lediglich geringe optische Veränderungen auf. Beispielsweise ist der GF-Separator nach der Verwendung stärker in z-Richtung komprimiert, was auf die Assemblierung der Zelle zurückgeführt werden kann (nicht in der Abbildung gezeigt). Neben einer teilweisen Gelb-Braunverfärbung, welche typisch bei Polymer-Zersetzungsprozessen ist, sind auch Rückstände des Kompositmaterials der Elektrode sichtbar. Allerdings werden bei keinem dieser drei Separatoren Risse festgestellt. Im Gegensatz dazu können beim PET-Separator starke optische Unterschiede zwischen einem neuen und dem thermisch gestressten Separator beobachtet werden. Diese zeigen, im Vergleich zum GF- und PP-Separator, eine stärkere Gelbverfärbung sowie durchgehende Risse auf (PET verfärbt sich bei der Zersetzung von weiß, zu gelb, über braun, bis hin zu schwarz [194]). Zusätzlich ist der PET-Separator nach dem Stresstest deutlich brüchiger und neigt zum Auseinanderfallen.

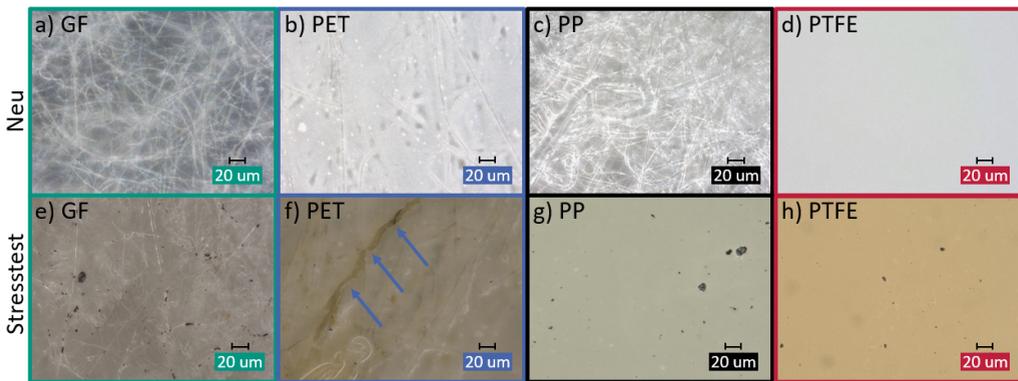


Abbildung 5.11: Mikroskopische Untersuchung der neuen Separatoren: a) GF, b) PET, c) PP und d) PTFE – sowie nach dem Stresstest: e) GF, f) PET, g) PP und h) PTFE; Schwarze Partikel stammen vom Kompositmaterial.

Diese Beschädigungen können Hinweise auf die Unterschiede im Spannungsverhalten sowie der Gasentwicklung geben. Da sich Risse ungleich ausbilden, wirken sie sich auch unterschiedlich auf das Verhalten der PET-Separatoren aus. Obwohl alle Separatoren bei den Einzeluntersuchungen in DSC-Tests keine Auffälligkeiten im Stresstesttemperaturbereich aufweisen (vgl. Abbildung A.1), kann die Annahme der verstärkten Degradation des PET-Separators bestätigt werden. Innerhalb einer Batterieumgebung ist das Temperaturverhalten des PET-Separators besonders alarmierend, da ein Riss im Separator im schlimmsten Fall zu einem Kurzschluss und damit zu einer starken plötzlichen Entladung führen kann. Hierbei kann eine deutliche Wärmeentwicklung verursacht werden, welche ein thermisches Durchgehen hervorrufen kann.

5.3 Erkenntnisse des Stresstests

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des temperaturinduzierten Stresstests auf das elektrochemische und gasende Verhalten an folgenden Batteriematerialien untersucht: Die Elektroden der Partikelgrößenverteilungen AM, F1, F2 und F3 sowie vier verschiedene Separatoren aus GF, PET, PP und PTFE.

Bei der Untersuchung der Partikelgrößenverteilungselektroden kann festgestellt werden, dass sehr kleine Partikel weniger stressresistent sind als große Partikel. Neben der höheren Gasentstehung, welche auf die Zersetzung der initialen Passivierungsschicht (SEI) sowie Neubildung der SEI hinweist, wird auch ein Unterschied in der Selbstentladung sowie im Kapazitätsverlust festgestellt. Dies zeigt, dass Partikelgrößen einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten der Batterieperformance (vgl. Kapitel 4) sowie Batteriesicherheit haben. Einen guten Kompromiss zwischen guter elektrochemischer Performance und Robustheit zeigen die F2-Elektroden mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 6 μm und einer schmalen Verteilungsbreite auf.

Ebenso werden beim Stresstest neben der SEI-Zersetzung weitere Einflüsse durch Separatoren deutlich. Die Gasmengen der verschiedenen Separator-Zellen unterscheiden sich vor allem bei den Gasen CO_2 und POF_3 . Dies deutet auf ein nicht-inertes Verhalten der GF- und PET-Separatoren im Vergleich zu den PP- und PTFE-Separatoren in der elektrochemischen Umgebung hin. Hierbei wird die vermehrte POF_3 -Menge auf die verstärkte Leitsalzzersetzung durch die Bestandteile des Borosilikatglases, beziehungsweise des PET-Separators zurückgeführt. Neben Unterschieden in der Gasbildung werden auch Unterschiede beim elektrochemischen Verhalten sowie bei den optischen *post-mortem*-Untersuchungen festgestellt. Neben Gelb-Braunverfärbungen (insbesondere bei PET und PTFE) sind auch Risse im Separator bei PET zu beobachten. Ebenso zeigen die PET-Zellen ein untypisches und nicht-reproduzierbares elektrochemisches und gasendes Verhalten auf. Unter anderem fällt die Spannung während des Stresstests unterschiedlich stark, was wiederum mit dem m/z -44-Signal korreliert. Hervorgerufen wird dieses Verhalten durch eine Zersetzung des PET-Separators.

Die Gasuntersuchungen werden dabei mit dem neuentwickelten, kontinuierlichen Hochtemperatur-online-Gasanalyse-Messstand durchgeführt. Damit wird die Möglichkeit eröffnet, kleinskalige Batteriezellen unter erhöhten Temperaturen zu untersuchen. Dennoch zeigt insbesondere die Gasentwicklung der Gase CO_2 und Acetaldehyd sowie der Ausschluss des Acetaldehyds aus der Analyse-Auswertematrix die Notwendigkeit, die entwickelte Messmethode um weitere Analyten zu ergänzen. Zur Klärung unbekannter Analyten muss daher eine weitere Analysemethode verwendet werden. Vielversprechend ist dafür die Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Bei dieser ist es möglich, die Analyten aufzutrennen sowie nacheinander zu detektieren und zu analysieren. Durch die Kopplung dieser Methoden kann eine Parametrierungsbasis für zukünftige simulationsbasierte Aufklärungen der ablaufenden Reaktionen gesetzt werden, um ablaufende

Prozesse, die zur Selbsterhitzung führen, zu identifizieren. Insbesondere sind weitere Untersuchungen an den Lithium-Ionen-Batterien, aber auch Next-Generation-Batterien von Interesse. Beispielsweise können Untersuchungen der Unterschiede im Zersetzungsverhalten zwischen neuen und gealterten Elektroden Aufschluss darüber geben, wie Alterung das Sicherheitsverhalten beeinflusst. Im Vergleich zu den Einzelmaterialien zeigen diese Ergebnisse, dass es für Sicherheitsbewertungen unerlässlich ist, Zellmaterialien in ihrer tatsächlichen Batterieumgebung zu untersuchen. Batteriematerialien müssen ein vorhersagbares und reproduzierbares Verhalten vor und während der Selbsterhitzungsphase aufweisen. Nur so ist es möglich, Batterien mit einem sehr hohen Sicherheitsniveau zu entwickeln.

6 Einfluss von Formierungsgasen auf die Batterie¹

Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits von L. Bläubaum, P. Röse, L. Schmidt und U. Krewer unter dem Titel „The Effects of Gas Saturation of Electrolytes on the Performance and Durability of Lithium-Ion Batteries“ im Journal *ChemSusChem* (doi: 10.1002/cssc.202100845, CC BY 4.0 International, [2]) veröffentlicht. Ebenso wurden Ergebnisse auf der internationalen Konferenz „Kraftwerk Batterie“ unter dem Vortragstitel *Investigation on the Gas Saturation of Electrolyte on the Performance of Lithium-Ion Batteries* am 28.04.2021 präsentiert. Die Abbildungen und Texte sind teilweise abgeändert und vollständig der deutschen Sprache angepasst.

Das Analysieren der Gase, die bei der Formierung (vgl. Kapitel 4.2.3) bzw. den temperaturinduzierten Zersetzungen (vgl. Kapitel 5) entstehen, lässt die Frage aufkommen, welchen Einfluss die individuellen Gase auf die Eigenschaften einer Batterie haben. Dies erscheint relevant, da sie unter Normalbedingungen bis zu einem gewissen Druck innerhalb der Batterie verbleiben. Zwar werden in der Regel die Formierungsgase durch einen Entgasungsschritt in der Produktion entfernt, dennoch verbleiben gelöste Gase innerhalb des Elektrolyten. Somit können entstehende oder auch bereits vorhandene Gase im Elektrolyten die Batterieeigenschaften beeinflussen. Um den Einfluss gelöster Gase auf die Batterieperformance und das Impedanzverhalten zu untersuchen, werden in diesem Kapitel verschiedene gasgesättigte Elektrolyte systematisch analysiert. Hierfür werden unter anderem Formierungs- bzw. Zersetzungsgase verwendet, welche in den vorangegangenen Kapiteln durch die Gasanalyse ermittelt wurden.

6.1 Allgemeines zu Gasen in Batterieelektrolyten

Neben den Elektroden sind für die Batteriefunktionalität Elektrolyte essentielle Komponenten. Um nicht nur die Gasentstehungen sondern auch die Einflüsse von Gasen selbst zu untersuchen, werden im Rahmen der Dissertation in diesem Kapitel acht verschiedene gasgesättigte Elektrolyte systematisch untersucht. Denn die Zusammensetzung des Elektrolyten ist entscheidend für eine gute Batterieperformance. Untersuchungen zeigen, dass geringe Veränderungen in der

¹ Dieses Kapitel wurde bereits in [2] veröffentlicht.

Zusammensetzung der Elektrolyte deutliche Unterschiede in den Batterieeigenschaften verursachen können.[205] Unter anderem können je nach Art der Zusammensetzung folgende Batterie-Leistungsparameter beeinflusst werden: Betriebstemperaturbereich, C-Ratenfähigkeit (wie die Schnellladefähigkeit), Lebensdauer, Energiedichte und auch Sicherheit [28, 110, 206, 207]. Daher werden für die Optimierung der Batterieeigenschaften verschiedenste Elektrolytzusammensetzungen verwendet. Je nach Einsatzgebiet und Anwendungsfall bestehen die Elektrolyte aus einer Mischung von aprotischen, organischen Lösungsmitteln wie EC, EMC und/oder DMC, welche mit mindestens einem anorganischen Leitsalz wie LiPF_6 kombiniert werden. Zusätzlich werden auch Additive wie VC oder Cyclohexylbenzol dem Elektrolytgemisch beigemischt, um die Batterieleistung oder die Sicherheit zu erhöhen.[29, 208] Eine ausführliche Zusammenfassung der vielfältigen Elektrolytzusammensetzungen im Bezug auf die Beeinflussung der Performance und der Einfluss von Einzelkomponenten auf die LIB wird in einer Vielzahl von Arbeiten behandelt [29, 209–211]. Für eine detaillierte Übersicht wird daher auf die Literatur verwiesen.

Das niedrige Betriebspotential der negativen LIB-Elektrode und die geringe Stabilität der Elektrolytlösungsmittel begünstigen elektrochemische Reaktionen. Bei diesen Reaktionen werden an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche teilweise Gase freigesetzt [164]. Bis zu einem gewissen Grad sind diese Zersetzungsreaktionen der Lösungsmittel notwendig, da diese zur Bildung einer Passivierungsschicht führen. Hierbei passiviert bspw. die SEI die negative Elektrodenoberfläche und verhindert somit eine weitere Zersetzung des Elektrolyten. Zusätzlich unterstützt diese auch die reversible Interkalation der Lithium-Ionen in die Graphitelektrode.[46, 181, 212–216]

Die während der Formierung ablaufenden SEI-Reaktionen sind schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt. Beispielsweise werden bei der Bildung folgender SEI-Komponenten die Gase Ethen, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid freigesetzt: Lithiumalkylcarbonate (vgl. Reaktionsgleichung VII), Lithiummethoxid (vgl. Reaktionsgleichung X) sowie VC-Polymere (vgl. Reaktionsgleichung XII). Aufgrund der Vielzahl möglicher SEI-Reaktionen können eine Reihe sogenannter Formierungsgase entstehen.[43, 49, 175, 184, 217–219] Für eine Übersicht zu weiteren ablaufenden gasenden Reaktionen wird auf Kapitel 2.1 verwiesen. Diese initialen SEI-Bestandteile können weiter zerfallen und stabilere SEI-Spezies wie Li_2CO_3 oder LiF bilden. Dabei können wiederum teilweise Gase freigesetzt werden (vgl. Reaktionsgleichung XIII) [46, 212–215]. Je nach Art der sich bildenden SEI-Zusammensetzung entstehen während der Alterung oder durch abnormale Betriebszustände (vgl. Kapitel 5) weitere Gase. Neben den SEI-Reaktionen sind auch Reaktionen von anderen

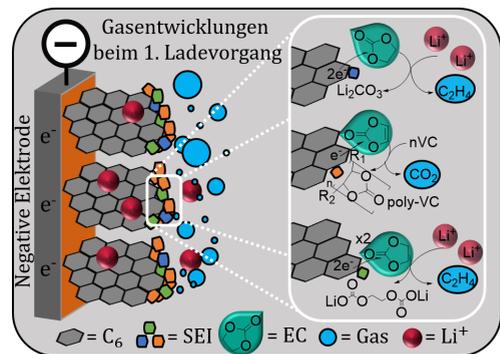


Abb. 6.1: Gasentwicklung durch Zersetzungen des Elektrolyten an der negativen Elektrode beim ersten Formierungszyklus; weiße Box: typische SEI-Reaktionen.

Zellkomponenten bekannt, bei denen bspw. O_2 (bei der Verwendung von cobalthaltigen positiven Elektroden; vgl. Reaktionsgleichung XVI) bzw. H_2 (durch Restwasser oder bei Verwendung von PVDF als Binder; vgl. Reaktionsgleichungen XXIX bzw. XIX) freigesetzt werden. Da bereits Kleinstmengen von SEI-Additiven die Formierungsreaktionen stark beeinflussen, könnten auch Gase einen Einfluss auf diese SEI-Reaktionen ausüben. Beispielsweise könnten Elektrolyte welche mit Gasen vorgesättigt² sind, die Batterieprozesse beeinflussen. Da bei der Formierung unter anderem Gase entstehen, ist es möglich, dass gasgesättigte Elektrolyte einen Einfluss auf die Reaktionsgleichgewichte haben. Somit könnten im Elektrolyt gelöste Gase die (elektro-)chemischen Reaktionen der Elektrolytzersetzung beeinflussen oder auch selber zersetzt werden. In beiden Fällen könnten Gase somit die SEI-Morphologie und deren Zusammensetzung bzw. weitere Batterieprozesse, wie die Ladungstransferprozesse beeinflussen.

Anhaltspunkte zur Beeinflussung der Batterieeigenschaften durch Gase wurden bereits in einigen Studien nachgewiesen. So wurde bei der Forschung an Lithium-Metall-Batterien der Einfluss von verschiedenen Gasen untersucht. Bei diesem Batterietyp stellt die Steuerung der Reaktionen und Eigenschaften der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche eine große Herausforderung dar – insbesondere, da metallisches Lithium spontan mit den meisten atmosphärischen Gasen reagiert. Je nach Gas-Zusammensetzung können dabei unterschiedlichste Reaktionen auftreten. Beispielsweise wurde der Einfluss der Gase CO_2 , CO , N_2 , N_2O und O_2 auf Lithiumfolien intensiv untersucht. Hierbei konnte unter anderem festgestellt werden, dass bei Verwendung bestimmter Gase sich eine homogene Schicht aus anorganischen Salzen bildet.[183, 220–223] Auch konnte durch die Zugabe dieser Gase die Zellperformance beeinflusst werden, wobei das beste Ergebnis bei Zugabe von CO_2 festgestellt wurde.[142, 224] Bei der Zugabe von CO_2 konnte vermehrt Li_2CO_3 auf der inneren Oberflächenschicht der negativen Lithiumelektrode angereichert werden. Im Gegensatz zu einer Abwesenheit von CO_2 , bei der lediglich nur Spuren von Li_2CO_3 auf der Lithiumelektrode analysiert wurden. Dies zeigt, dass die Gase die SEI-Reaktionen beeinflussen können. Bei Vorhandensein von Li_2CO_3 konnte eine glattere Oberfläche und eine geringere Bildung von Lithiumdendriten beobachtet werden. Ebenso wurde ein geringerer Grenzflächenwiderstand sowie eine insgesamt geringere Überspannung festgestellt. Diese positiven Eigenschaften führten zu einer verbesserten Zykleneffizienz, C-Ratenfähigkeit sowie Langzeitstabilität der negativen Elektrodenmaterialien.[183, 224–229] Des Weiteren stellten Krause et al. fest, dass CO_2 ein wirksames Additiv für siliziumhaltige Lithium-Ionen-Batterien ist [230]. Darüber hinaus fanden Strehle et al. heraus, dass Gase wie CO_2 die Umesterung des Elektrolytlösungsmittels EMC vermutlich unterdrücken.[160] Ähnliche Ergebnisse wurden auch durch Zugabe von Li_2CO_3 beobachtet.[231, 232] Eine Veränderung der Oberflächenschicht konnten auch Shiraishi et al. in einer Studie nachweisen. In dieser wurden Lithiumfolien mit Mineralsäuren vorbehandelt, was zu einer dünnen zweischichtigen Oberflächenstruktur führte. Die innere Oberflächenschicht bestand dabei aus Li_2O , wohingegen an der äußeren Oberflächen-Elektrolyt-Grenzfläche vermehrt

2 Beispielsweise die während der Formierung bzw. der Alterung entstehen oder vom Herstellungsprozess herkommen.

Lithiumsalze entstanden.[233] Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass neben klassischen Vorbehandlungsmethoden, wie durch Additive, auch Gase eine entscheidende Rolle auf die Batteriefunktionalität aufweisen. Bereits für Lithium-Metallelektroden wird ein Einfluss verschiedener Gase vielfach beobachtet. Einflüsse durch verschiedene Gase in LIB sind wahrscheinlich, da viele Zersetzungsreaktionen metallisches Lithium bzw. Lithium-Ionen verwenden.[220] In diesem Kapitel wird daher der Einfluss von gasgesättigten Elektrolyten, unter anderem mit typischen Formierungsgasen systematisch analysiert.

Für die Analyse und zur Beurteilung der Einflüsse von Gasen in LIB können verschiedene Untersuchungsmethoden verwendet werden. Unter Berücksichtigung komplexer Reaktionsnetzwerke kann das Wachstum von Oberflächenfilmen mittels simulativer Verfahren berechnet werden, wie durch ein Multiskalen-Filmwachstummodell, welches von Röder et al. vorgestellt wurde.[126] Allerdings kann die Parametrierung dieser Modelle eine Herausforderung darstellen. Neben vielen Modellierungsmöglichkeiten können auch direkt experimentelle Methoden verwendet werden. Beispielsweise beeinflussen verschiedene Oberflächenfilmreaktionen das Formierungsverhalten und verändern aufgrund unterschiedlicher Überspannungen das Ladungs-Entladeverhalten der Batterie. Infolgedessen verursachen höhere bzw. niedrigere Überspannungen nicht nur den Spannungskurvenverlauf sondern auch die Batterieleistung. Somit können durch Untersuchungen der Verläufe und Eigenschaften die Einflüsse der unterschiedlichen Gase auf die Gesamtleistung aufzeigen. Ebenso stellen dynamische elektrochemische Messmethoden eine gute Möglichkeit zur Untersuchung dar. Der Vorteil dieser Messmethoden liegt darin, dass die jeweiligen Verlustprozesse (Reaktions-, Transport- und SEI-Prozesse) getrennt voneinander betrachtet werden können. Während der Alterung kann somit die EIS zur Quantifizierung der Veränderungen der SEI-Eigenschaften eingesetzt werden.[234] Neben der EIS kann auch die nichtlineare Version der Impedanzspektroskopie, die nichtlineare Frequenzganganalyse angewandt werden. Diese ist eine sensitive Analysemethode um Reaktions- und Degradationsprozesse an der Oberfläche zu ermitteln.[235] Sie ermöglicht beispielsweise die Unterscheidung zwischen der Entstehung von Lithium-Plating und Veränderung durch zyklischer Alterung.[103, 236] Allerdings ist diese Methode derzeit noch nicht einfach zu interpretieren. Aus diesem Grund wird zur Beurteilung des Einflusses der gasgesättigten Elektrolyte insbesondere das Formierungsverhalten analysiert. Mittels der Impedanzspektroskopie werden auch die Batterieeigenschaften in Abhängigkeit der Zyklisierung sowie der Einfluss der Gase auf Verlustprozesse untersucht. Für ein detailliertes Verständnis sowie eine Quantifizierung der jeweiligen Gaseinflüsse werden die Effekte auch anhand der Lade-Entlade-Charakteristika, C-Ratenfähigkeit und CE sowie EE bestimmt. Um den Einfluss individueller Gase beurteilen zu können, wird hierfür der Elektrolyt vor der Zellaussammlung mit dem jeweiligen Gas gesättigt (vgl. Kapitel 3.1.3). Diese systematische Studie kann daher eine kosteneffiziente LIB-Optimierung durch eine einfache Elektrolytvorbehandlung in Bezug auf Leistung und Lebensdauer aufzeigen.

6.2 Ergebnisse und Diskussion zum Einfluss der Formierungsgase

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Gase auf die Batterieleistung und -lebensdauer anhand der Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Zyklisierung analysiert. Als weitere Grundlage werden die jeweiligen Lade-/Entladekurven sowie die CE und EE während der Formierung zur Beurteilung herangezogen. Die Unterschiede der gasgesättigten Elektrolyte werden im Anschluss auch auf die C-Ratenfähigkeit untersucht und bewertet. Um einige Verlustprozesse separat voneinander bewerten zu können sowie aufgestellte Hypothesen zu überprüfen, wird zum Schluss das Impedanzverhalten, auch in Abhängigkeit der Alterung aufgezeigt und diskutiert.

6.2.1 Beeinflussung der Batterieperformance

Im Folgenden werden anhand der Performancetests verschiedene Batterieeigenschaften untersucht und diskutiert. Ebenfalls werden Hypothesen aufgrund beobachteter Unterschiede aufgestellt, welche im nachfolgenden Kapitel 6.2.2 durch die Impedanzspektroskopie genauer analysiert werden.

6.2.1.1 Entladekapazität während der Zyklisierung

Um zu klären, ob gasgesättigte Elektrolyte einen wesentlichen Einfluss auf die Batterieleistung sowie Batteriealterung aufweisen, werden zunächst die Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Zyklisierung analysiert. In Abbildung 6.2 sind die mittleren spezifischen Entladekapazitäten während der Formierung, des C-Ratentests und der 1C-Zyklisierung dargestellt. Die Zyklisierung wird insgesamt dreimal für die Impedanzanalyse (vgl. Kapitel 6.2.2) unterbrochen. Diese Unterbrechungen zeigen die Auswirkungen der C/5-Rate zum Einstellen des SOC von 50 %, welche hier ebenfalls visuell verdeutlicht werden. Die unterschiedlichen spezifischen Entladekapazitäten zeigen deutlich, dass im Elektrolyt gelöste Gase einen starken Einfluss auf die Batterieleistung haben. Es ist erkennbar, dass der Einfluss von der jeweiligen Gasart abhängig ist. Bereits bei der Formierung können signifikante Unterschiede zwischen den Gasen³ in Bezug auf die mittlere spezifische Entladekapazität beobachtet werden. Während der Zyklisierung mittels 1C-Rate weisen beispielsweise die Zellen mit den Gasen CO, C₂H₄ und CH₄ sehr ähnliche 1C-Entladekapazitäten auf. Dennoch liegen diese Entladekapazitäten in etwa 3 % bis 7 % unterhalb der Entladekapazität der Ar-gesättigten-Elektrolytzellen. Da Ar das neutralste und reaktionsunfreudigste dieser Gase ist und die Elektrolyte teilweise unter diesem Inertgas gelagert werden

³ Zur Vereinfachung werden die Batteriezellen, welche mit den jeweiligen gasgesättigten Elektrolyten assembliert werden im Folgenden teilweise nur mit den jeweiligen Gasen oder ähnlich abgekürzt.

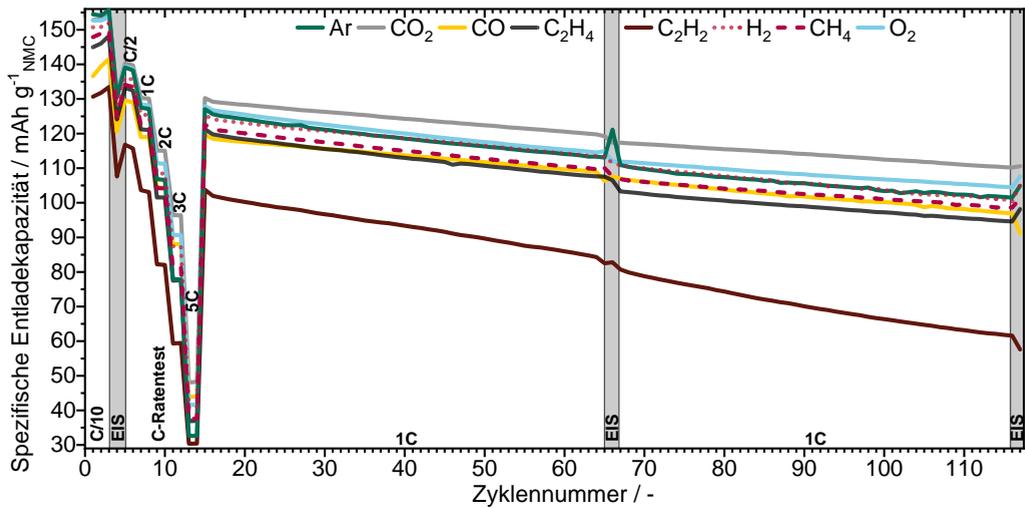
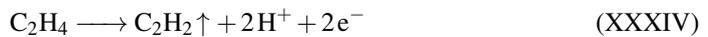


Abbildung 6.2: Mittlere spezifische Entladekapazität der gasgesättigten Elektrolyte in Abhängigkeit der Zyklennummer; Variation der C-Rate sowie Auswirkung der EIS-Messung bei OCV, mittlere Standardabweichungen bei der 1C-Zyklisierung für alle Zellen (außer C_2H_2) betragen ca. $\pm 2\%$, bei C_2H_2 $\pm 11\%$; Ar: $n = 2$, CO_2 , CO , C_2H_4 , H_2 , CH_4 und O_2 : $n = 3$, C_2H_2 : $n = 4$.

bzw. die Zell-Elektrolytbefüllung unter diesem Inertgas durchgeführt wird, werden die Zellen, welche mit dem Argon-Elektrolyt assembliert werden, als Referenzzelle betrachtet. Somit geben die Ar-Referenzzellen eine Bezugsgröße, mit dieser vereinfacht festgestellt werden kann, ob andere Gase einen positiveren oder negativeren Einfluss im Vergleich zu Ar aufweisen. Somit kann festgestellt werden, dass bei einer 1C-Rate die Gase CO , C_2H_4 und CH_4 eine Verringerung der Batterieleistung verursachen. Im Gegensatz dazu zeigen die Zellen mit dem H_2 -Elektrolyt ein ähnliches Entladeverhalten wie die Ar-Referenzzelle. Schließlich kann bei den CO_2 - und O_2 -gesättigten Elektrolyten die beste Leistung im Bezug auf die Entladekapazität beobachtet werden. Im 116. Zyklus kann bei den CO_2 - und O_2 -gasgesättigten Elektrolyten im Vergleich zur Ar-Referenz eine insgesamt 9 % bzw. 3 % höhere Entladekapazität erreicht werden. Da auch die Abnahme der Entladekapazität zwischen den Zyklen bei diesen beiden Gasen geringfügig niedriger ausfällt, beeinflussen diese Gase nicht nur positiv die Leistung sondern auch die Alterungsprozesse. Im Gegensatz dazu wird bei den Zellen mit dem gesättigten C_2H_2 -Elektrolyten im 116. Zyklus eine um 39 % geringere Entladekapazität im Vergleich zur Ar-Referenz festgestellt. Darüber hinaus weisen diese auch eine viel stärkere Abnahme bezüglich der Zyklenstabilität auf. Somit kann festgestellt werden, dass Gase wie C_2H_2 in LIB vermieden werden sollten um eine optimale Entladekapazität zu erreichen.

Für diese signifikanten Unterschiede in den Entladekapazitäten und dem Alterungsverhalten könnte eine Erklärung darin liegen, dass Gase die Reaktionsgleichgewichte der SEI-Bildungsreaktionen beeinflussen (bspw. Reaktionsgleichung VII bis XIII). Dies wiederum könnte eine

andere SEI-Zusammensetzung verursachen, welches zu verschiedenen SEI-Eigenschaften führen kann. Auch denkbar ist, dass beispielsweise die Gase CO_2 und O_2 die Bildung von Lithiumperoxid bzw. Lithiumsuperoxid nach Reaktionsgleichungen XXX und XXXI begünstigen [237]. Bekanntermaßen haben diese Oxide einen positiven Einfluss auf die SEI-Leistung.[183, 224–229] Im Gegensatz dazu könnte der deutlich negative Einfluss auf die Batterieleistung von C_2H_2 durch eine Polymerisation des Ethins an der negativen Elektrodenoberfläche herkommen (vgl. Reaktionsgleichung XXXII) [238]. Denn eine Polymerschicht könnte eine unzureichend leitfähige SEI ausbilden bzw. sogar isolierend sein. Denkbar wäre auch, dass Gase mit Elektrolytbestandteilen oder den Elektroden direkt reagieren. Kumai et al. [43] und Kong et al. [217] berichteten unter anderem davon, dass DMC und H_2 bzw. C_2H_4 mit der positiven Elektrode reagieren (vgl. Reaktionsgleichung XXXIII und XXXIV). Diese Reaktionen werden allerdings erst bei Überladung der positiven Elektrode beobachtet.[175, 239] Da in dieser Studie keine Überladungsexperimente durchgeführt werden, sind die beobachteten Effekte daher eher auf Reaktionen des Elektrolyten und der negativen Elektrode zurückzuführen.



Um die Reaktionsorte und Ursachen der beobachteten Einflüsse besser nachvollziehen und eingrenzen zu können, wird im Folgenden das Formierungsverhalten beim ersten Lade- und Entladezyklus untersucht. Insbesondere wird hierbei das negative und positive Elektrodenpotential sowie die CE und EE analysiert.

6.2.1.2 Potentialverhalten beim ersten Formierungszyklus

Im Folgenden wird der Einfluss der Gassättigung auf das Lade- bzw. Entladeverhalten im ersten Formierungsschritt untersucht. Verschiedene Potentialverläufe können Aufschluss darüber geben, ob unterschiedliche SEI-Reaktionen stattfinden. Beispielsweise liefern die Potentialverläufe Informationen über den Beginn der initialen SEI-Bildungsreaktion sowie über weitere Nebenreaktionen. Hierdurch können unterschiedliche SEI-Zusammensetzungen sowie verschiedene Lithiumverluste abgeleitet werden. Die Unterschiede in der SEI-Bildung bzw. im Lithiumverlust

könnten Ursachen für verschiedene Entladekapazitäten sein. Die Potentialverläufe der negativen bzw. positiven Elektroden während der Formierung sind in Abbildung 6.3 und 6.4 dargestellt. Das positive Elektrodenpotential wird hier lediglich zum besseren Vergleich dargestellt, da dieses neben geringfügigen anfänglichen Unterschieden im Vergleich zum negativen Potentialverlauf keine weiteren Erkenntnisse beinhaltet.

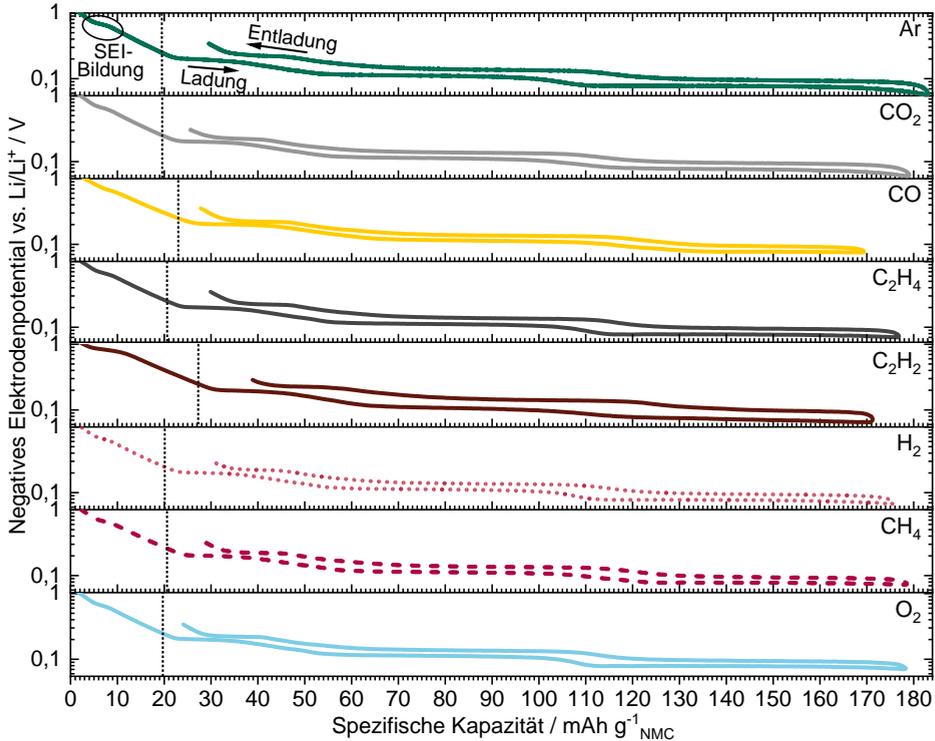


Abbildung 6.3: Potential der negativen Elektrode gegen die Lade- bzw. Entladekapazität; erster C/10-Formierungsschritt; vertikale gepunktete Linie: Beginn der Lithiumeinlagerung ab 0,25 V, Kreis: Plateau der SEI-Bildung; Zur besseren Visualisierung des SEI-Plateaus sind die Diagramme logarithmisch skaliert.

In den Kurvenverläufen ist erkennbar, dass die Elektrolyte ein spezifisches negatives Potentialverhalten verursachen. Beispielsweise benötigen die verschiedenen gasgesättigten Batteriezellen zum Erreichen des Interkalationspotentials teilweise unterschiedliche Mengen an elektrischer Ladung.⁴ Bis die erste Lithiuminterkalation stattfindet verbrauchen die Gase Ar, CO₂, C₂H₄, H₂, CH₄ und O₂ eine ähnlich große Menge von je ca. 20 mAh g⁻¹. Im Gegensatz dazu benötigen CO-

⁴ Die vertikalen Linien in Abbildung 6.3 sollen die benötigte elektrische Ladung verdeutlichen, die zur Unterschreitung des Interkalationspotentials von 0,25 V gegen Li/Li⁺ benötigt wird.

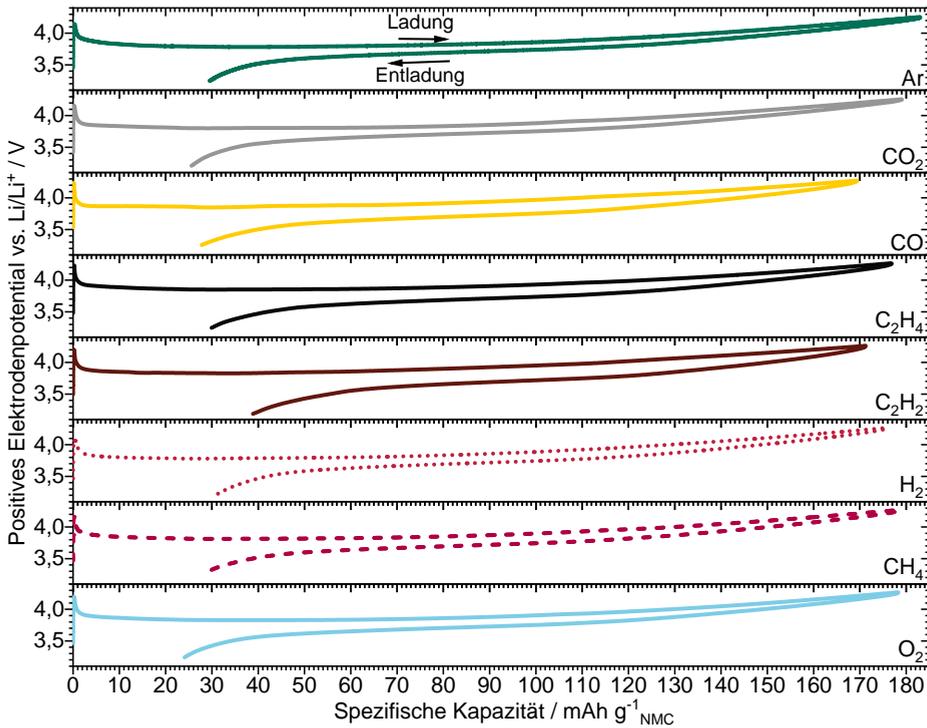


Abbildung 6.4: Potential der positiven Elektrode gegen die Lade- bzw. Entladekapazität; erster C/10 Formierungsschritt.

und C_2H_2 -gesättigte Elektrolyte insgesamt ca. 3 mA h g^{-1} bzw. 8 mA h g^{-1} mehr elektrische Ladung. Somit verbrauchen C_2H_2 -Zellen zum Erreichen des Interkalationspotentials im Vergleich zur Ar-Referenzzelle insgesamt 40 % mehr Lithium. Durch diese unterschiedlichen Anteile kann festgestellt werden, dass bei diesen Gasen während der SEI-Bildung vermehrt elektrochemische Nebenreaktionen stattfinden. Vermehrt ablaufende Reaktionen stellen wiederum ein Indiz für verschiedene SEI-Morphologien bzw. -Zusammensetzungen dar. Neben der Menge der elektrischen Ladung kann auch der initiale Potentialverlauf einen Hinweis auf andere ablaufende Reaktionen geben. Bei der Ausbildung des ersten sichtbaren Plateaus im Potentialverlauf wird angenommen, dass hier hauptsächlich die initiale SEI-Bildung stattfindet [240].⁵ Für fast alle Gase beginnt das initiale SEI-Bildungsplateau bei etwa 0,7 V gegen Li/Li^+ . Einzige Ausnahme stellt das Gas Ethin dar. Hier wird dieses Plateau bereits 0,2 V früher und somit bei ungefähr 0,9 V gegen Li/Li^+ ausgebildet. Zurückgeführt werden kann dies darauf, dass Ethin mit seiner hochreaktiven Dreifachbindung die niedrigste Reaktionsbarriere aufweist und somit am ehesten unspezifisch mit allen möglichen Reaktionspartnern in der Zelle reagieren kann. Dieses kann zu

⁵ Dargestellt durch den Kreis in Abbildung 6.3.

einer sehr komplexen und ungünstigen SEI-Zusammensetzung führen. Daneben ist außerdem erkennbar, dass das Lithiuminterkalationsverhalten der verschiedenen Batteriezellen unterschiedlich beeinflusst wird. Im Allgemeinen bedeuten geringe Abweichungen zwischen dem Lade- und Entladepotentialverlauf ein geringerer Energieverlust, verursacht durch insgesamt niedrigere Überspannungen. Um diese Effekte quantitativ zu analysieren werden im Folgenden die CE und EE des ersten Formierungszyklus ermittelt.

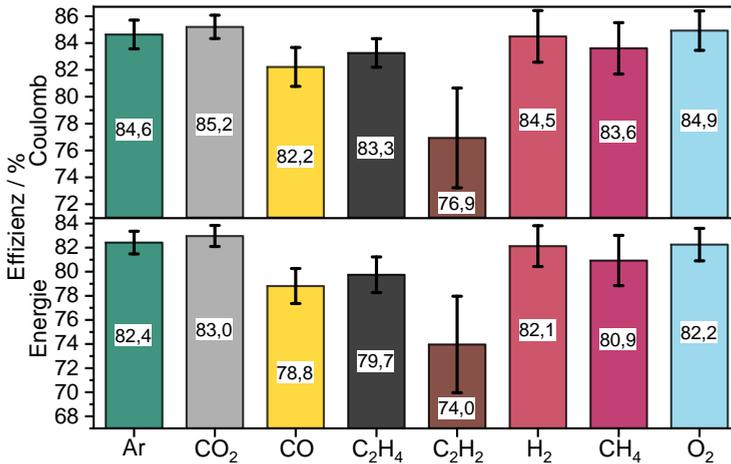


Abbildung 6.5: CE und EE des ersten Formierungszyklus (C/10) einschließlich Standardabweichungen der untersuchten gasgesättigten Batteriezellen; Ar: $n = 2$; CO₂, CO, C₂H₄, H₂, CH₄ und O₂: $n = 3$; C₂H₂: $n = 4$.

In Abhängigkeit der gasgesättigten Elektrolyte sind in Abbildung 6.5 die jeweiligen Effizienzen (CE und EE) des ersten Lade-Entlade-Zyklus der verschiedenen Batteriezellen dargestellt. Hinsichtlich ihrer CE können die Gase in drei verschiedene Gruppen eingeteilt werden: 1) Ar, CO₂, H₂ und O₂ weisen eine hohe CE von über 84 % auf; 2) CO, C₂H₄ und CH₄ haben eine leicht niedrigere CE von ungefähr 83 %; und 3) C₂H₂ weist die niedrigste CE von 77 % auf. Die unterschiedlichen CE unterstützen die Annahme, dass während des ersten Formierungszyklus unterschiedliche Reaktionen stattfinden. Je niedriger die CE ist, desto mehr Reaktionen laufen ab, welche beispielsweise die SEI-Zusammensetzung oder die Dicke des Oberflächenfilms verändern können. Ebenso können vermehrte SEI-Reaktionen dazu führen, dass mehr Lithium-Ionen irreversibel verbraucht werden. Dieser Verlust der verfügbaren Lithium-Ionen kann eine Erklärung für die verschiedenen Entladekapazitäten sein.

Im Vergleich dazu folgen die EE der verschiedenen Gas-Zellen einem ähnlichen Trend wie bei der CE. Das Gas CO₂ weist die höchste Effizienz von 83 % auf. Gefolgt von Ar, H₂ und O₂,

welche im ersten Zyklus eine EE von ungefähr 82 % haben. Diese nahezu gleiche Effizienzabnahme zwischen 2,2 % und 2,4 % weist während der Lade- und Entladevorgänge auf sehr ähnliche Überspannungen hin. Eine niedrigere EE wird für CO, C₂H₄ und CH₄ von ca. 80 % sowie für C₂H₂ von 74 % festgestellt. Unter den gasgesättigten Elektrolyten hat CO₂ die höchste CE und EE im ersten Formierungszyklus, gefolgt von O₂, Ar und H₂, während C₂H₂ die niedrigsten Effizienzen aufweist. Diese Beobachtungen stimmen sehr gut mit dem zuvor festgestelltem Trend der Entladekapazitäten überein. Insgesamt bestätigen diese Untersuchungen, dass gelöste Gase im Elektrolyten bereits im ersten Lade-Entlade-Zyklus einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften und Performance der Batterie ausüben. Die Ergebnisse zeigen, dass bspw. die Gase CO₂ (positiv) und C₂H₂ (negativ) die Formierungseigenschaften unterschiedlich beeinflussen.

6.2.1.3 Gaseinflüsse auf die C-Ratenfähigkeit

Zur weiteren Bewertung der Entladeprozesse durch den Einfluss der unterschiedlich gasgesättigten Elektrolyte werden im Folgenden die Ergebnisse des C-Ratentests vorgestellt. Ein Einfluss der Gase auf die Entladekapazität kann bei Vorhandensein von unterschiedlich ausgeprägten kinetischen Verlusten sowie Transportverlusten durch unterschiedliche Entladeraten untersucht werden. In Abbildung 6.6 werden Unterschiede in den Entladekapazitäten deutlich, welche im Folgenden diskutiert werden. Bereits bei niedrigen Entladeströmen kann bei den Gasen CO₂ und O₂ im Vergleich zur Ar-Referenz eine leichte Verbesserung der C-Ratenfähigkeit festgestellt werden. Darüber hinaus kann mit dem Gas CO₂ bei einer 2C-Rate eine Steigerung⁶ von 8 %, bei einer 3C-Rate von 24 % und bei einer 5C-Rate von 48 % beobachtet werden. Auch mit dem Gas O₂ kann eine signifikante Steigerung⁶ der C-Ratenfähigkeit festgestellt werden: 4 % mehr Entladekapazität bei einer 2C-Rate, 16 % bei einer 3C-Rate und 28 % bei einer 5C-Rate. Dahingegen können mit den Gasen CO, C₂H₄, H₂ und CH₄ während der C/2-, 1C- und 2C-Rate nahezu die gleichen Entladekapazitäten wie bei Ar beobachtet werden. Im Gegensatz zu den niedrigeren C-Raten, bei denen nur CO₂ und O₂ höhere Kapazitäten⁶ aufweisen, kann ebenfalls für folgende Gase eine Verbesserung bei der 3C- und 5C-Rate beobachtet werden. CO hat eine um 13 % bzw. 35 % und H₂ eine um 12 % bzw. 25 % höhere Entladekapazität. Für das Gas C₂H₂ werden bei allen C-Raten die schlechtesten Entladekapazitäten festgestellt.

Bemerkenswert ist, dass die Gase die Batterieleistung und elektrochemischen Eigenschaften erheblich beeinflussen, obwohl diese nur eine geringe Löslichkeit im Elektrolyt aufweisen (Ar < 0,1 %; CO₂ ≈ 1,1 %, C₂H₄ ≈ 1,1 %; H₂ < 0,1 %; CH₄ ≈ 0,2 %) [241–244]. Die Gase Ar und H₂ mit einer sehr geringen Löslichkeit zeigen bereits deutliche Unterschiede bei der 3C- und 5C-Rate. Der Einfluss der Gase scheint die kinetischen oder Transportverlusteffekte zu limitieren, welche bei höheren Strömen deutlicher werden. Um die kinetischen Effekte nur in

⁶ Im Vergleich zur Ar-Referenz.

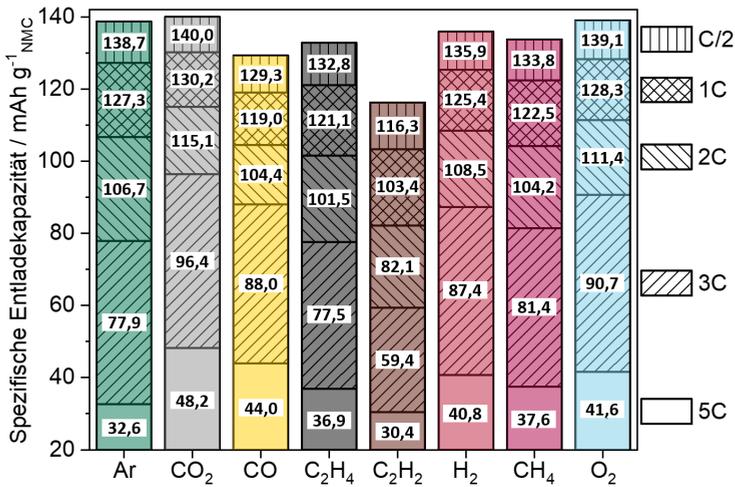


Abbildung 6.6: Spezifische mittlere Entladekapazitäten des C-Ratentests in Abhängigkeit der gasgesättigten Elektrolyte; Ar: $n = 2$; CO₂, CO, C₂H₄, H₂, CH₄ und O₂: $n = 3$; C₂H₂: $n = 4$.

Abhängigkeit der C-Rate festzustellen, werden im Folgenden die Ergebnisse des C-Ratentests normiert in Abbildung 6.7 dargestellt. Dabei können folgende Gaspaare ermittelt werden: 1) CO₂ und CO, 2) C₂H₄ und CH₄ und 3) H₂ und O₂. Diese Gaspaare zeigen im Bezug auf die normierte Kapazität bei höheren C-Raten ein ähnliches Verlustverhalten auf. Diese starke Abhängigkeit der kinetischen Verluste durch die Gase bekräftigt die Hypothese, dass diese die elektrochemische Reaktion während der Formierung verändern können, aber auch, dass Gase unabhängig von der Batteriekapazität unterschiedliche kinetische Prozesse beeinflussen.

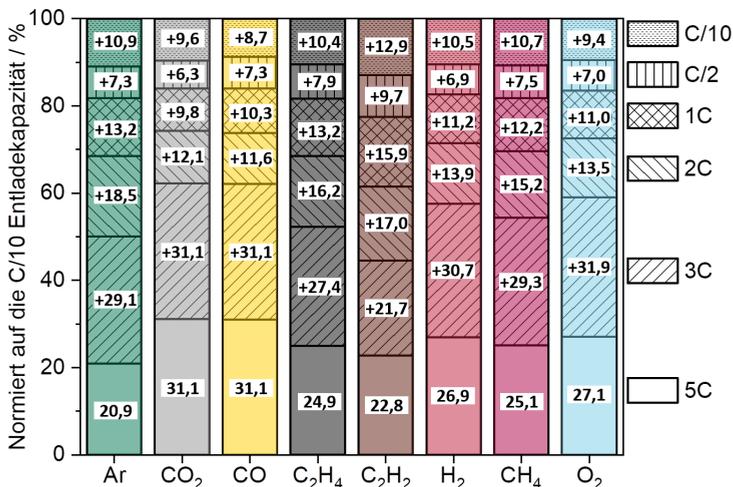


Abbildung 6.7: Normierte mittlere Entladekapazität während des C-Ratentests in Abhängigkeit der gasgesättigten Elektrolyte; Ar: $n = 2$; CO₂, CO, C₂H₄, H₂, CH₄ und O₂: $n = 3$; C₂H₂: $n = 4$.

Es ist bekannt, dass Ionen und somit auch Lithium-Ionen nicht frei wandern, sondern von einer sogenannten Solvathülle umgeben sind [17]. Darüber hinaus kann die Art der Solvathülle einen großen Einfluss auf die Mobilität der Lithium-Ionen haben.[28, 245–247] Die Solvathülle besteht dabei aus einem Netzwerk von Elektrolytmolekülen, welche um die Ionen herum angeordnet sind (vgl. Abbildung 6.8). Verschiedene gelöste Gase im Elektrolyten könnten somit einen Einfluss auf die Bildung dieser Solvathülle und damit möglicherweise auf die Mobilität der Lithium-Ionen ausüben. Die Solvathülle wird dabei von vielen Faktoren beeinflusst, unter anderem durch Löslichkeitskonzentrationen, Dipolmomente, Partialladungen sowie die Koordination der freien Elektronenpaare. Eine eindeutige Zuordnung der Einflüsse durch die individuellen Gase ist nicht ohne Weiteres möglich. Beispielsweise kann die Lithiumdiffusion durch Volumenänderungen der Solvathülle bestimmte Lithium-Ionen-Koordinationsmodi verstärken oder abschwächen [248].

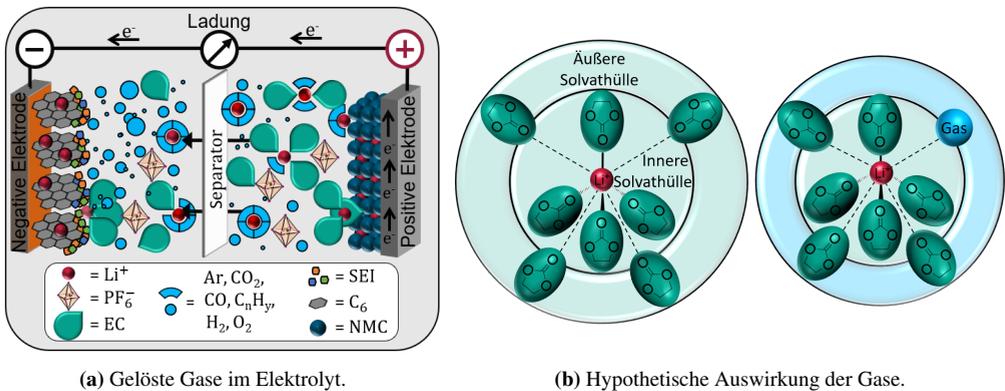


Abbildung 6.8: Hypothetischer Einfluss der Gase auf den Elektrolyten; Unterschiedliche Solvathüllenradien aufgrund der Gase. Kreis: Durchmesser der inneren und äußeren Solvathülle.

Bei einer solchen Beeinflussung der Gase auf die Solvathülle könnten somit bestimmte Transportprozesse schneller oder langsamer ablaufen. Ebenso kann das Abstreifen der Solvathülle durch veränderte Ladungstransferprozesse beeinflusst werden. Da das Abstreifen der Solvathülle dem Interkalationsprozess der Lithium-Ionen direkt vorangeht, könnte bei einer Verbesserung des Abstreifprozesses die Batterieperformance positiv beeinflusst werden. Um diese Theorien der Beeinflussung der SEI-Bildung, aber auch der Ladungstransferprozesse getrennt voneinander zu überprüfen, wird im nachfolgenden Kapitel 6.2.2 die elektrochemische Impedanzspektroskopie zur Bewertung hinzugezogen.

6.2.2 Deckschicht- und Ladungstransferprozesse

Die Spannungsverluste in einer LIB setzen sich kumulativ aus den Ladungstransportverlusten, den Ladungstransferverlusten aufgrund elektrochemischer Reaktionen und den Verlusten aufgrund der Reaktantdiffusion zusammen. Um den Einfluss der Gase auf die jeweilige Art der Überspannung zuzuordnen, wird zur Untersuchung die EIS verwendet. Die Trennung der Verlustprozesse in die jeweiligen Einzelbeiträge ist durch die Betrachtung von spezifischen Frequenzen möglich, da die Prozesse unterschiedliche Zeitkonstanten aufweisen (vgl. Kapitel 3.2.2.2). Somit können bei einer kontinuierlichen Überwachung ablaufende Alterungsprozesse ermittelt und den jeweiligen Verlustprozessen zugeschrieben werden. In nachfolgender Abbildung 6.9 ist das Impedanzspektrum direkt nach der Formierung, während des vierten Zyklus der verschiedenen gasgesättigten LIB dargestellt. Bei Betrachtung der Gesamtimpedanzbeiträge $|Z|$ bis zur diffusionsdominierten Frequenz von $< 0,2$ Hz, werden die kumulativen Beiträge des Ladungstransportwiderstandes, der SEI und der Ladungstransferprozesse berücksichtigt. Hier kann festgestellt werden, dass das Impedanzverhalten nach der Formierung einem ähnlichen Trend folgt, wie bereits bei den Zyklisierungstests beobachtet wird: CO_2 und O_2 haben die niedrigsten $|Z|$ von $2,54 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ und $3,05 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ sowie die besten C-Ratenfähigkeiten und Kapazitäten. Ebenso folgen die Impedanzresultate der anderen Gase dem Trend der Zyklentests. Die Gase Ar und H_2 haben einen $|Z|$ von ca. $3,10 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ bis $3,27 \text{ m}\Omega\text{m}^2$, die Gase C_2H_4 , CO und CH_4 einen $|Z|$ von $3,44 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ bis $3,46 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ und C_2H_2 den höchsten $|Z|$ von $5,64 \text{ m}\Omega\text{m}^2$. Somit weist das Gas C_2H_2 nicht nur mit Abstand die höchsten Kapazitätsverluste sondern auch die höchsten Impedanzen auf. Die Auswirkungen der Gase auf die Impedanz der LIB werden deutlicher, wenn die Verlustprozesse getrennt voneinander betrachtet werden (vgl. Kapitel 3.2.2.2). Bei den Gasen CO_2 und O_2 können die niedrigsten ohmschen Widerstände von ungefähr $1,00 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ festgestellt werden; gefolgt von C_2H_4 und H_2 mit ca. $1,06 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ und Ar, CO und CH_4 mit ca. $1,21 \text{ m}\Omega\text{m}^2$. Den höchsten ohmschen Widerstand weist das Gas C_2H_2 mit $1,96 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ auf. Der Einfluss von einigen Gasen auf den Widerstand im Vergleich zur Ar-Referenz unterstützt die Hypothese, dass die Migration der Lithium-Ionen durch Gase beeinflusst werden kann. Im

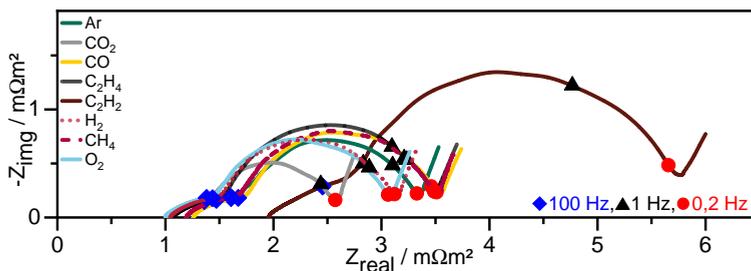


Abbildung 6.9: Impedanzspektren der gasgesättigten Batterien nach der Formierung; gezeigt ist das Impedanzspektrum während des vierten Zyklus bei einem SOC 50. Ausgewählte Frequenzen sind markiert.

Gegensatz dazu, zeigen die SEI-Prozesse für fast alle Gase einen ähnlichen Impedanzbeitrag zwischen $0,48 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ bis $0,67 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ auf (siehe Anhang A.8.1). Einzige Ausnahme weist erneut das Gas C_2H_2 auf. Hier ist der Impedanzbeitrag der SEI-Prozesse ungefähr 5,5 mal größer. Eine deutliche stärkere Beeinflussung durch die Gase kann bei den Ladungstransferprozessen der gasgesättigten Elektrolytbatterien beobachtet werden. Im Vergleich zu den durch die SEI verursachten Anteile der Impedanz sind diese ca. zwei bis drei Mal stärker ausgeprägt. Somit ist der Beitrag der Ladungstransferverluste auf die Gesamtimpedanz deutlich dominanter. Ein zu beobachtender Trend bei diesen Gas-Elektrolyt-Gemischen ist derselbe wie bei den zuvor diskutierten Lade-Entlade-Kapazitätstests. Diese Beobachtung ist ein klarer Hinweis darauf, dass die Gase die Reaktionsüberspannung beeinflussen. Beispielsweise können die Gase das Abstreifen der Solvathülle beeinflussen oder die Verfügbarkeit und Beweglichkeit der Lithium-Ionen an der Elektroden-SEI-Grenzfläche [249].

Da bereits nach der Formierung deutliche Unterschiede im Impedanzverhalten beobachtet werden können, wird nun der Einfluss der Alterung auf das Impedanzverhalten diskutiert. Die Impedanzspektren in Abbildung 6.10 zeigen den Einfluss der jeweils ablaufenden Degradationsprozesse. Im Folgenden wird der Einfluss auf den hochfrequenten Widerstand sowie den SEI- und Ladungstransferprozessen miteinander verglichen. Der Hochfrequenzwiderstand nimmt in Abhängigkeit der Alterung größtenteils zuerst leicht ab und bleibt dann nahezu konstant. Eine Ausnahme stellen hier erneut die Zellen mit dem Gas Ethin dar. Hier steigt der Widerstand bis zum 65. Zyklus zuerst um ca. ein Drittel an. Auch nehmen die Impedanzen der SEI-Prozesse bei fast allen Gasen während der Alterung um etwa 10 % bis 15 % ab, was auf eine Verbesserung der SEI-Eigenschaften zurückgeführt werden kann. Beispielsweise könnten morphologische Veränderungen der SEI zu einer kompakteren und ionisch leitfähigeren Schicht führen, was die Verbesserung erklären kann.[183, 224–229] Wie bereits bei den EIS-Messungen nach der Formierung können auch während der Alterung die größten Unterschiede und Zunahmen der Impedanzen bei den Ladungstransferprozessen festgestellt werden. Im Vergleich zum Impedanzspektrum nach der Formierung erhöht sich die Impedanz der Ladungstransferprozesse beim Ar-Referenzsystem im 65. Zyklus um das ca. 4,8-fache und im 116. Zyklus um mehr als das 7-fache. Im Gegensatz dazu steigen die Impedanzbeträge für CO_2 nach dem 65. und 116. Zyklus nur um das 2,5- bzw. 4,4-fache. Dies zeigt deutlich, dass CO_2 -gesättigte Elektrolyte eine geringere Impedanz(-zunahme) verursachen, was zu einer verbesserten Leistung und einem geringeren Alterungsverhalten führt. Dieses stimmt ebenfalls mit der Beobachtung der besseren C-Ratenfähigkeit sowie der leicht höheren Entladekapazität überein. Im Gegensatz zu den Ladungstransferprozessen nach der Formierung, weist das Gas Ethen im 65. und 116. Zyklus einen um nur 15 % höheren und somit ähnlichsten Impedanzbeitrag wie das Gas CO_2 auf. Beim Gas CO hingegen kann im 65. und 116. Zyklus eine ähnliche Zunahme wie beim CO_2 festgestellt werden. Zellen mit CO weisen allerdings direkt nach der Formierung eine um ca. 50 % höhere Impedanz auf, weswegen der Beitrag hier insgesamt deutlich stärker ausgeprägt ist. Darüber

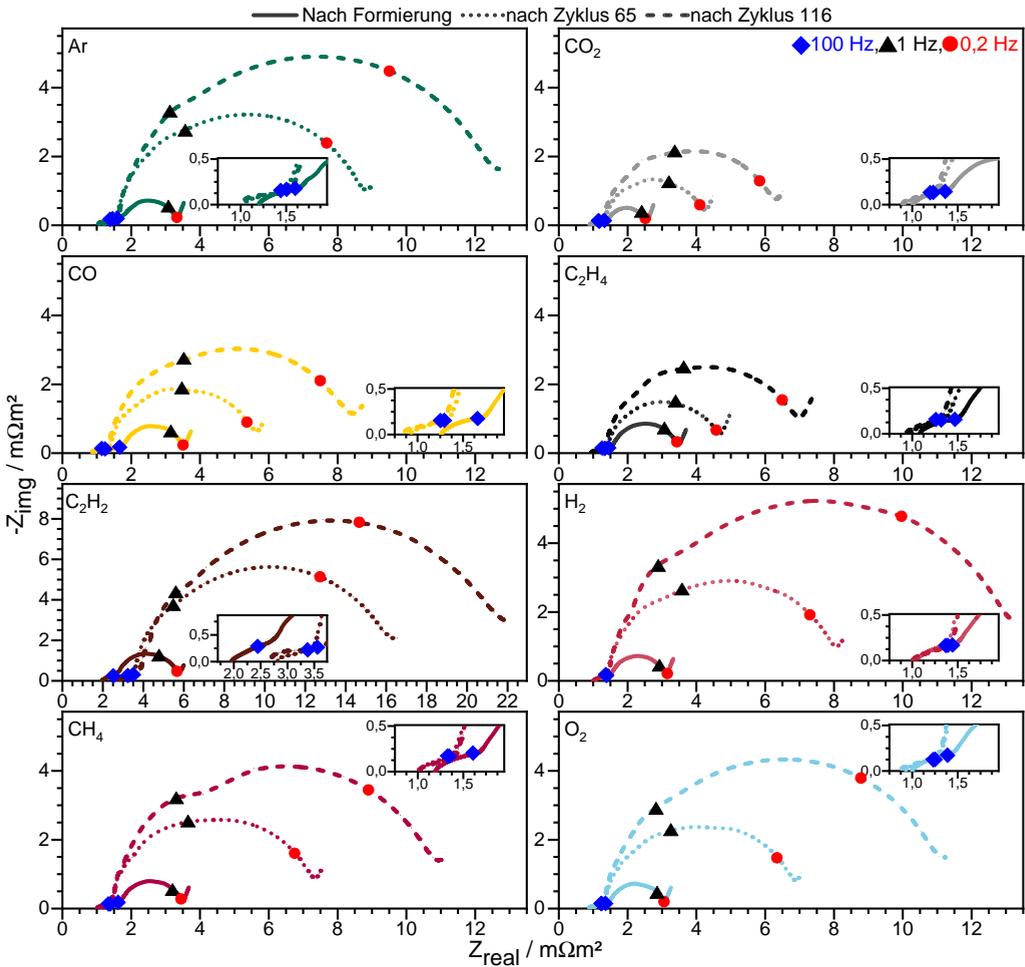


Abbildung 6.10: Impedanzspektren nach der Formierung, dem 65. und 116. Zyklus der acht gasgesättigten Elektrolyt-Zellen; Zur besseren Visualisierung ist das C_2H_2 -Diagramm anders skaliert.

hinaus zeigen die Zellen mit den Gasen CH_4 und O_2 ein ähnliches Alterungsverhalten zueinander. Die Ladungstransferverluste nehmen bei beiden Gasen im Vergleich zur Formierung im 65. Zyklus um das ca. 3,5-fache und im 116. Zyklus um ca. das 5,9-fache zu. Das zweitstärkste Alterungsverhalten verursacht das Gas H_2 , obwohl dieses direkt nach der Formierung einen der niedrigsten Ladungstransferverluste verursacht. Erneut verursacht das Gas C_2H_2 die höchsten Verluste. Dies stimmt mit der zuvor gezeigten schlechtesten Performance der Zellen mit C_2H_2 überein. Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bestätigen somit die positiven und negativen Einflüsse der gasgesättigten Elektrolyte auf die Performance von LIB. Insbesondere beeinflusst CO_2 die Batteriealterung und die kinetischen Prozesse positiv.

6.3 Erkenntnisse zu gasgesättigten Elektrolyten

In diesem Kapitel wird der Einfluss von gelösten Gasen in LIB-Elektrolyten auf die Performance und Zyklenstabilität gezeigt. Es kann festgestellt werden, dass in Abhängigkeit des verwendeten Gases die Gassättigung des Elektrolyten die Eigenschaften der LIB unterschiedlich stark beeinflusst. Die Gase Ar, CO₂, CO, C₂H₄, C₂H₂, H₂, CH₄ und O₂ zeigen charakteristische Einflüsse bei allen elektrochemischen Untersuchungen auf, einschließlich der Lade- und Entladeeigenschaften, der C-Ratenfähigkeit und des Impedanzverhaltens.

Je nach Gas werden die elektrochemischen Prozesse während der Formierung beeinflusst. Insbesondere wird hier festgestellt, dass während des ersten vollständigen Lade-Entlade-Zyklus die benötigte Menge der elektrischen Ladung sowie das Potentialverhalten sich individuell unterscheiden. Die besten Batterieeigenschaften können für CO₂ ermittelt werden. Dieses Gas beeinflusste nicht nur positiv die SEI-Bildung, sondern auch die Lade-Entlade-Untersuchungen und C-Ratentests. Im Vergleich zur Ar-Referenzzelle und allen anderen gasgesättigten Elektrolyten können mit dem Gas CO₂ die besten CE und EE während der Formierung und somit eine Verringerung des irreversiblen Kapazitätsverlustes sowie die höchste C-Ratenfähigkeit beobachtet werden. Ebenfalls wird beim CO₂-gesättigten Elektrolyten das geringste Alterungsverhalten durch die geringste Kapazitätsabnahme festgestellt. Darüber hinaus wird im Vergleich zur Ar-Referenz insgesamt 9 % mehr Entladekapazität ermöglicht. Dies zeigt deutlich, dass CO₂-gesättigte Elektrolyte zu einer Leistungssteigerung der LIB führen und dass der Einfluss der Gase nicht vernachlässigt werden sollte. Ein vergleichbarer Trend kann auch bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie beobachtet werden. Erneut zeigt CO₂ sowohl bei der Gesamtimpedanz, als auch bei den Ladungstransport- und Ladungstransferprozessen eine deutlich niedrigere Impedanz und somit Verbesserung gegenüber allen anderen Gasen. Der Trend des positiven Einflusses wird während der Zyklisierung durch die Alterungsprozesse deutlich verstärkt. Während bei hohen Frequenzen und somit dem Ladungstransportwiderstand und SEI-Prozessen nur geringe Unterschiede beobachtet werden, werden bei den Ladungstransferprozessen erhebliche Veränderungen während der Alterung festgestellt. Ein CO₂ ähnliches Impedanz-Alterungsverhalten zeigen auch die Zellen mit den Gasen CO und C₂H₄. Bei allen anderen Gasen, einschließlich dem Ar-Referenzsystem, wird während der Zyklisierung ein deutlich stärkerer Impedanzanstieg festgestellt. Dies zeigt eindeutig, dass gelöste Gase signifikant die Ladungstransferprozesse in LIB beeinflussen.

Die Ergebnisse der Elektrolyt-Gassättigung lassen somit den Schluss zu, dass Gase, insbesondere C₂H₂ und CO₂, einen signifikanten Einfluss auf das Batterieverhalten haben. Dennoch sollten weitere systematische Studien die Gründe der Beeinflussung näher untersuchen und die aufgestellten Hypothesen überprüfen. Beispielsweise könnten oberflächensensitive Untersuchungsmethoden die Morphologie oder Zusammensetzung der SEI genauer identifizieren. Ebenso könnte

ein besseres Verständnis des Gas-Elektrolyt-Einflusses bei der Entwicklung von Hochleistungs-LIB helfen. Insbesondere könnten Überspannungen reduziert werden, was die Batteriesicherheit erhöhen und auch die Schnelladefähigkeit verbessern würde.

7 Zusammenfassung und Ausblick¹

In der vorliegenden Dissertation konnten neue und wertvolle Erkenntnisse zum Verhalten von Lithium-Ionen-Batterien unter Normalbedingungen sowie bei thermischer Belastung ermittelt werden. Im Fokus der elektrochemischen und gasanalytischen Untersuchungen standen Material-Eigenschafts-Beziehungen, welche die Batterieperformance und Sicherheit beeinflussen.

Um die Einflüsse dieser Beziehungen, insbesondere auf die Zusammensetzung und Stabilität der negativen Elektrodenpassivierungsschicht zu bewerten, wurden folgende Batterieeigenschaften bestimmt: Die Entladekapazität unter Berücksichtigung der C-Ratenfähigkeit, die Coulomb- und Energie-Effizienz, das (Formierungs-)Potentialverhalten, das Impedanzverhalten sowie die Bestimmung von Formierungs- und Zersetzungsgasen. Um Letzteres zu ermöglichen, wurde erstmalig ein für Hochtemperaturen geeigneter online elektrochemischer massenspektrometrischer Gasanalyse-Messstand entwickelt. Mit diesem ist es möglich, typische Batteriegase, die während eines Batteriezyklus unter Normalbedingungen sowie erhöhten Temperaturen von bis zu 132 °C entstehen, zu detektieren. Somit konnte das bestehende Wissen um eine Vielzahl von komplexen Materialbeziehungen, besonders in Bezug auf performancesteigernde und sicherheitsrelevante Aspekte, wie nachfolgend beschrieben bestätigt und erweitert werden.

Effekt der Partikelgrößenverteilung auf die Formierung und Batterieperformance

Zur Bewertung des Einflusses der Partikelgrößenverteilung der negativen Elektrode auf die Bildung der Passivierungsschicht, auf die Entstehung von Lithium-Plating und auf die Batterieperformance wurden zunächst Elektroden mit vier verschiedenen Partikelgrößenverteilungen charakterisiert (vgl. Kapitel 4). Im Allgemeinen konnte beobachtet werden, dass mit sinkender mittlerer Partikelgröße höhere spezifische Entladekapazitäten möglich sind. Allerdings zeigte sich auch, dass die Steigerung der spezifischen Entladekapazität durch Verringerung der mittleren Partikelgröße nicht streng monoton verläuft, da bei den Elektroden mit sehr kleinen Partikeln ein gegenläufiger Trend festgestellt werden konnte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass einerseits mit abnehmenden Partikeldurchmesser die Diffusionswege in den Partikeln kürzer werden, was die Entladekapazität begünstigt, andererseits zeitgleich das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zunimmt. Die größere Oberfläche begünstigt einerseits Interkalationsprozesse, andererseits führt sie

¹ Teile des Kapitels wurden in [1, 2] veröffentlicht.

zu einer vermehrten Ausbildung der Passivierungsschicht, der sogenannten „Solid-Elektrolyte-Interphase“ (SEI). Letzteres führt wiederum zu mehr Lithiumverlust. Hieraus lässt sich der gegenläufige Trend in der geringeren Entladekapazität erklären.

Darüber hinaus zeigte sich, dass größere Partikel sowie eine breitere Verteilung in Elektroden während der Alterung höhere Kapazitätsverluste begünstigen und anfälliger für die Entstehung von Lithium-Plating sind. Somit wiesen die Zellen mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 6 μm und einer schmalen Verteilung in Bezug auf die elektrochemischen Charakterisierungen die besten Performanceeigenschaften auf. Zusätzlich konnte anhand unterschiedlicher Formierungsstromdichten festgestellt werden, dass Art und Menge der Formierungsgase laderaten- sowie partikelgrößenabhängig sind. Da die Gasart und -menge direkt mit ablaufenden SEI-Reaktionen korreliert, ändert sich somit auch die SEI-Zusammensetzung in Abhängigkeit der Stromdichte. Der SEI wird in Bezug auf Performance und Alterung der Batterie besondere Bedeutung zugesprochen. Daher sollte unter Beachtung der oberflächenspezifischen Stromdichte die Formierungsrate angepasst werden. Durch eine optimierte Formierung könnten somit die Batterieperformance gesteigert und durch eine Erhöhung der Formierungsrate, Zeit und Kosten in der Batterieproduktion eingespart werden.

Auswirkungen des Stresstests auf das elektrochemische und gasende Verhalten

Um zusätzlich die Degradationsprozesse der unter anderem sich ausbildenden Passivierungsschichten bewerten zu können, wurden in weiteren Studien die Auswirkungen eines temperaturinduzierten Stresstests an funktionstüchtigen Batterietestzellen untersucht. Zur Stabilitätsüberprüfung wurden die Batterien auf 132 °C erhitzt, da einige Bestandteile der Passivierungsschichten bei erhöhten Temperaturen instabil sind. Neben den entstehenden Zersetzungsgasen wurde auch das elektrochemische Verhalten quantifiziert.

Wie bereits bei den Performanceuntersuchungen, zeigten sich auch bei den Temperaturstabilitätsuntersuchungen an den Zellen mit verschiedenen verteilten Partikelgrößen deutliche Unterschiede (vgl. Kapitel 5.2.1). Bei den verschiedenen sicherheitskritischen Bewertungen konnte allerdings ein gegenläufiger Trend festgestellt werden. Bei den Performanceuntersuchungen wurde unter Normalbedingungen Folgendes beobachtet: Je kleiner die spezifische Oberfläche, desto früher entsteht sicherheitskritisches Lithium-Plating. Im Vergleich dazu, konnte bei den temperaturinduzierten Stresstests festgestellt werden: Je kleiner die spezifische Oberfläche, desto robuster sind die Elektroden gegenüber der Temperaturerhöhung. Hier zeigten die Batterien mit der größten spezifischen Elektrodenoberfläche die stärkste Abnahme der Zellspannung sowie den höchsten Kapazitätsverlust. Ebenfalls konnte bei diesen Elektroden die größte Gasentwicklung festgestellt werden, welche auf die Zersetzung und Neubildung der unterschiedlichen Mengen der Passivierungsschicht zurückgeführt werden kann. Da diese gegenläufigen Trends von der spezifischen Oberfläche der verschiedenen Elektroden abhängig sind, sollte bei Betrachtung geeigneter

Partikelgrößenverteilungen nicht nur die Performance, sondern auch die Zellsicherheit im Bezug auf Lithium-Plating sowie Zersetzungsprozesse bei der Bewertung mit berücksichtigt werden. Insgesamt zeigte die Partikelgrößenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 6 μm und einer schmalen Verteilung auch beim temperaturinduzierten Stresstest sehr gute Eigenschaften in Bezug auf Performance und Stabilität auf.

Um darüber hinaus auch den Einfluss des Separators auf die Gasentwicklung sowie des temperaturinduzierten Stresstests zu untersuchen, wurden vier verschiedene Separatoren überprüft (vgl. Kapitel 5.2.2). Alle untersuchten Separatoren sollten aufgrund ihrer Materialeigenschaften Temperaturen von ca. 130 °C unbeschadet überstehen. Dennoch konnte festgestellt werden, dass die Separatoren während des Stresstests das Batterieverhalten deutlich beeinflussen können. Bei Betrachtung des elektrochemischen Verhaltens konnte beobachtet werden, dass nach dem Stresstest die Zellen mit dem Glasfaserseparator den besten Gesundheitszustand aufwiesen. Allerdings konnte auch beobachtet werden, dass die thermische Zersetzung des Leitsalzes, begünstigt durch das Separatormaterial, verstärkt abläuft. Mit Ausnahme des Separators aus Polyethylenterephthalat (PET) zeigten während des Stresstests alle Zellen eine gute Reproduzierbarkeit im Leerlaufspannungsverhalten. Bei den Zellen mit dem PET-Separator konnten neben dem hohen Kapazitätsverlust und einer teilweise deutlich erhöhten Gasentstehung auch Risse im Separator sowie eine stärkere Verfärbung des Separators festgestellt werden. Daher ist die Verwendung des untersuchten PET-Separatortyps nicht zu empfehlen.

Im Hinblick auf die Bewertung von sicherheitsrelevanten Eigenschaften zeigte diese Art der Untersuchung, dass alle Batteriematerialien im Sinne der Eignungsüberprüfung in ihrer Batterieumgebung getestet werden sollten. Durch den Stresstest können Erkenntnisse über ablaufende temperaturinduzierte Degradationsreaktionen gezogen werden, was Rückschlüsse auf die Zyklenstabilität bzw. über das Batterieversagen unter erhöhten Temperaturen geben kann. Im Hinblick auf eine Nutzungsdauer von vielen Jahren beziehungsweise vielen Batteriezyklen, ist die Stabilität aller Batteriematerialien von Interesse. Die Kenntnis über ablaufende exotherme Reaktionen sind wichtig, da diese die sicherheitskritische Selbsterhitzung der Batterie begünstigen. Allerdings kann die Gasanalyse nur die entstehenden Gase, nicht aber die zugrundeliegenden ablaufenden Reaktionen bestimmen. Hier können die Erkenntnisse der Gasmengen eine Basis liefern, um die Art der ablaufenden Reaktionen sowie deren Anteile an der Gesamtgasproduktmenge simulationsbasiert ermitteln zu können. Eine weitere Möglichkeit zur Reaktionsaufklärung ist beispielsweise durch Isotopenmarkierungen der Lösungsmittel gegeben.

Einfluss verschiedener Gase auf das elektrochemische Batterieverhalten

Neben den Untersuchungen der entstehenden Gase wurde auch der Einfluss gelöster Gase im Elektrolyten auf die Batterieperformance analysiert. Hierfür wurden acht verschiedene Elektrolyte untersucht, welche jeweils mit den folgenden Gasen vor der Zellassemblierung gesättigt

wurden: Argon, Ethen, Ethin, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Methan, Sauerstoff und Wasserstoff (vgl. Kapitel 6). Einige dieser Gase zeigten deutliche charakteristische Einflüsse auf das elektrochemische Verhalten der Batterie. Das Gas Ethin beeinflusste deutlich negativ die gesamte Batterieperformance. Beispielsweise konnte hier beobachtet werden, dass die Ausbildung der Passivierungsschicht auf der negativen Elektrode im Vergleich zu den anderen Gasen bei einem höheren Potential beginnt. Im Gegensatz dazu konnte beim Einsatz der Gase Kohlendioxid und Sauerstoff deutliche Verbesserungen in den Batterieeigenschaften erzielt werden. Diese Gase führten im ersten Formierungszyklus beispielsweise zu einer Erhöhung der Effizienzen sowie der Entladekapazität und Verbesserung der C-Ratenfähigkeit. Beim Gas Kohlendioxid konnte zusätzlich eine deutliche Verringerung der Gesamtimpedanz festgestellt werden. Ebenso zeigte sich im Impedanzverhalten, dass die Gase das Alterungsverhalten verändern. Somit konnte gezeigt werden, dass gelöste Gase im Elektrolyten sowohl die Batterieprozesse, welche Überspannungen verursachen, als auch die Reaktionen der sich ausbildenden Passivierungsschicht beeinflussen. Diese stellen somit eine kostengünstige Ergänzung zu herkömmlichen Additiven dar, welche zur Verbesserung der Schnellade- und auch Sicherheitseigenschaften verwendet werden können. Dennoch lässt die Beobachtung der unterschiedlichen Beeinflussungen der jeweiligen Gase die Frage offen, inwieweit Gase die Prozesse an den negativen bzw. positiven Elektroden in ihrem Verhalten verändern. Denkbar ist, dass bestimmte Gase die negative Elektrode und andere Gase eher die positive Elektrode beeinflussen. Aus diesem Grund ist die Untersuchung und Betrachtung von Gasgemischen interessant, bei welchen die positiven Eigenschaften zweier Gase ausgenutzt werden, um Prozesse ganzheitlich zu verbessern. Allerdings sollten entstehende Gase (während der Formierung bzw. durch Degradationsprozesse) sowie bereits vorhandene Gase (gelöst im Elektrolyten oder im Gehäuse der Batterie) bei der Bewertung von Lebensdauerprognosen mit berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass sowohl das Verständnis der Material-Eigenschafts-Beziehungen als auch die Hochtemperatur-online-Gasanalysen einen wertvollen Beitrag zur Optimierung von Batterien liefern können. Der neuentwickelte Gasanalyse-Messstand stellt ein weiteres „Werkzeug“ zur Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien dar, mit denen neue Materialien auf deren Degradations- und Zersetzungsverhalten im kleinen Labormaßstab untersucht werden können. Somit können sicherheitsrelevante Einflüsse von neuartigen Materialien oder deren Materialkombinationen im Entwicklungsprozess schnell ermittelt werden. Im Rahmen der „Guten Laborpraxis“ ist es allerdings noch notwendig diese Analysemethode durch weitere Arbeiten zu validieren. Eine Weiterführung der Forschungsarbeiten könnte darin bestehen, mit einer zweiten unabhängigen Gasanalysemethode den Einfluss des Matrixeffektes sowie unbekannte Analyten genauer zu untersuchen. Geeignet wäre eine diskontinuierliche Gasanalyse mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Auftrennung der Analyten und zusätzlichen massenspektrometrischen Identifikation der einzelnen Komponenten der Probe.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Bläubaum, F. Röder, C. Nowak, H. S. Chan, A. Kwade, und U. Krewer, „Impact of Particle Size Distribution on Performance of Lithium-Ion Batteries,” *ChemElectroChem*, Vol. 7, Nr. 23, S. 4755–4766, 2020.
- [2] L. Bläubaum, P. Röse, L. Schmidt, und U. Krewer, „The Effects of Gas Saturation of Electrolytes on the Performance and Durability of Lithium-Ion Batteries,” *ChemSusChem*, Vol. 14, Nr. 14, S. 2943–2951, 2021.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, „Die Energie der Zukunft: 8. Monitoring-Bericht zur Energiewende – Berichtsjahre 2018 und 2019,” 2021.
- [4] Europäische Kommission, „Saubere Energie für alle Europäer,” 2019.
- [5] —, „MITTEILUNG DER KOMMISSION AN DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT, DEN RAT, DEN EUROPÄISCHEN WIRTSCHAFTS- UND SOZIALAUSSCHUSS UND DEN AUSSCHUSS DER REGIONEN: „Fit für 55“: auf dem Weg zur Klimaneutralität – Umsetzung des EU-Klimaziels für 2030,” Nr. COM(2021) 550 final, 2021.
- [6] —, „MITTEILUNG DER KOMMISSION AN DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT, DEN EUROPÄISCHEN RAT, DEN RAT, DEN EUROPÄISCHEN WIRTSCHAFTS- UND SOZIALAUSSCHUSS UND DEN AUSSCHUSS DER REGIONEN: Der europäische Grüne Deal,” Nr. COM(2019) 640 final, 2019.
- [7] Bundesministerium für Umwelt und Naturschutz und nukleare Sicherheit, „Klimaschutzplan 2050: Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung,” 2016.
- [8] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, „Bundesbericht Energieforschung 2020: Forschungsförderung für die Energiewende,” 2020.
- [9] —, „Bundesbericht Energieforschung 2021: Forschungsförderung für die Energiewende,” 2021.

- [10] Bundesministerium für Bildung und Forschung, „Bundesanzeiger: Bekanntmachung der Richtlinie zur Förderung von Projekten zum Thema „Batteriematerialien für zukünftige elektromobile, stationäre und weitere industrierelevante Anwendungen (Batterie 2020 Transfer)“ im Rahmen des Dachkonzepts „Forschungsfabrik Batterie“ im Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“,“ Nr. BAnz AT 02.09.2020 B1, 2020.
- [11] Rat der Europäischen Union, „Vorschlag für eine VERORDNUNG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES: zur Änderung der Verordnung (EU) 2019/631 im Hinblick auf eine Verschärfung der CO₂-Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen und für neue leichte Nutzfahrzeuge im Einklang mit den ehrgeizigeren Klimazielen der Union,“ Nr. 10777/22, 2022.
- [12] —, „Proposal for a REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL: amending Regulation (EU) 2019/631 as regards strengthening the CO₂ emission performance standards for new passenger cars and new light commercial vehicles in line with the Union’s increased climate ambition,“ Nr. 14869/22, 2022.
- [13] A. Jossen und W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 2. Aufl. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2019.
- [14] M. Yoshio, *Lithium-Ion Batteries*. Dordrecht: Springer, 2010.
- [15] R. Korthauer, Hrsg., *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg, 2013.
- [16] P. Kurzweil und O. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, rechtliche Rahmenbedingungen*, 2. Aufl., Serie Lehrbuch. Wiesbaden und Heidelberg: Springer Vieweg, 2018.
- [17] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [18] P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [19] J. R. Rumble, Hrsg., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 98. Aufl. Boca Raton und London und New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2017.
- [20] C. E. Mortimer und U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 11. Aufl. Stuttgart: Thieme, 2014.
- [21] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, und D. L. Wood, „The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling,“ *Carbon*, Vol. 105, S. 52–76, 2016.

- [22] A. Li, A. C. Y. Yuen, W. Wang, I. M. de Cachinho Cordeiro, C. Wang, T. B. Y. Chen, J. Zhang, Q. N. Chan, and G. H. Yeoh, „A Review on Lithium-Ion Battery Separators towards Enhanced Safety Performances and Modelling Approaches,” *Molecules (Basel, Switzerland)*, Vol. 26, Nr. 2, 2021.
- [23] M. Waqas, S. Ali, C. Feng, D. Chen, J. Han, and W. He, „Recent Development in Separators for High-Temperature Lithium-Ion Batteries,” *Small*, Vol. 15, Nr. 33, S. e1901689, 2019.
- [24] Y. Xiang, J. Li, J. Lei, D. Liu, Z. Xie, D. Qu, K. Li, T. Deng, and H. Tang, „Advanced Separators for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries: A Review of Recent Progress,” *ChemSusChem*, Vol. 9, Nr. 21, S. 3023–3039, 2016.
- [25] A. T. Freiberg, J. Sicklinger, S. Solchenbach, and H. A. Gasteiger, „Li₂CO₃ decomposition in Li-ion batteries induced by the electrochemical oxidation of the electrolyte and of electrolyte impurities,” *Electrochimica Acta*, Vol. 346, S. 136271, 2020.
- [26] S. S. Zhang, „A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 162, Nr. 2, S. 1379–1394, 2006.
- [27] B. Zhang, M. Metzger, S. Solchenbach, M. Payne, S. Meini, H. A. Gasteiger, A. Garsuch, und B. L. Lucht, „Role of 1,3-Propane Sultone and Vinylene Carbonate in Solid Electrolyte Interface Formation and Gas Generation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, Nr. 21, S. 11 337–11 348, 2015.
- [28] K. Xu, „Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond,” *Chemical Reviews*, Vol. 114, Nr. 23, S. 11 503–11 618, 2014.
- [29] A. M. Haregewoin, A. S. Wotango, und B.-J. Hwang, „Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives,” *Energy and Environmental Science*, Vol. 9, Nr. 6, S. 1955–1988, 2016.
- [30] X. Tian, Y. Yi, B. Fang, P. Yang, T. Wang, P. Liu, L. Qu, M. Li, und S. Zhang, „Design Strategies of Safe Electrolytes for Preventing Thermal Runaway in Lithium Ion Batteries,” *Chemistry of Materials*, Vol. 32, Nr. 23, S. 9821–9848, 2020.
- [31] X. Zuo, M. Xu, W. Li, D. Su, und J. Liu, „Electrochemical Reduction of 1,3-Propane Sultone on Graphite Electrodes and Its Application in Li-Ion Batteries,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 9, Nr. 4, S. A196, 2006.
- [32] H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue, und S. Yamaguchi, „Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, Nr. 10, S. A1659, 2004.

- [33] M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, und B. L. Lucht, „Lithium Ion Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase Revealed by Microscopy and Spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, Nr. 3, S. 1257–1267, 2013.
- [34] E. Peled und S. Menkin, „Review – SEI: Past, Present and Future,” *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 164, Nr. 7, S. A1703–A1719, 2017.
- [35] D. Aurbach, „Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 89, Nr. 2, S. 206–218, 2000.
- [36] D. Aurbach, M. Moshkovich, Y. Cohen, und A. Schechter, „The Study of Surface Film Formation on Noble-Metal Electrodes in Alkyl Carbonates/Li Salt Solutions, Using Simultaneous in Situ AFM, EQCM, FTIR, and EIS,” *Langmuir*, Vol. 15, Nr. 8, S. 2947–2960, 1999.
- [37] M. Leißing, C. Peschel, F. Horsthemke, S. Wiemers-Meyer, M. Winter, und S. Nowak, „The Origin of Gaseous Decomposition Products Formed During SEI Formation Analyzed by Isotope Labeling in Lithium-Ion Battery Electrolytes,” *Batteries & Supercaps*, Vol. 4, Nr. 11, S. 1731–1738, 2021.
- [38] A. L. Michan, B. S. Parimalam, M. Leskes, R. N. Kerber, T. Yoon, C. P. Grey, und B. L. Lucht, „Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation,” *Chemistry of Materials*, Vol. 28, Nr. 22, S. 8149–8159, 2016.
- [39] Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue, und P. B. Balbuena, „Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: reduction mechanisms of ethylene carbonate,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123, Nr. 47, S. 11 708–11 718, 2001.
- [40] G. M. Hobold, A. Khurram, und B. M. Gallant, „Operando Gas Monitoring of Solid Electrolyte Interphase Reactions on Lithium,” *Chemistry of Materials*, Vol. 32, Nr. 6, S. 2341–2352, 2020.
- [41] K. Leung, „Two-electron reduction of ethylene carbonate: A quantum chemistry re-examination of mechanisms,” *Chemical Physics Letters*, Vol. 568-569, S. 1–8, 2013.
- [42] G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, und S. Laruelle, „Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 178, Nr. 1, S. 409–421, 2008.

- [43] K. Kumai, H. Miyashiro, Y. Kobayashi, K. Takei, und R. Ishikawa, „Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell,” *Journal of Power Sources*, Vol. 81-82, S. 715–719, 1999.
- [44] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, und A. Schechter, „Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101, Nr. 12, S. 2195–2206, 1997.
- [45] J. M. Vollmer, L. A. Curtiss, D. R. Vissers, und K. Amine, „Reduction Mechanisms of Ethylene, Propylene, and Vinylethylene Carbonates,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, Nr. 1, S. A178, 2004.
- [46] P. Verma, P. Maire, und P. Novák, „A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries,” *Electrochimica Acta*, Vol. 55, Nr. 22, S. 6332–6341, 2010.
- [47] S. K. Heiskanen, J. Kim, und B. L. Lucht, „Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries,” *Joule*, Vol. 3, Nr. 10, S. 2322–2333, 2019.
- [48] A. M. Andersson und K. Edström, „Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 148, Nr. 10, S. A1100, 2001.
- [49] D. D. MacNeil und J. R. Dahn, „The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes: I. $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 148, Nr. 11, S. A1205, 2001.
- [50] M. N. Richard und J. R. Dahn, „Accelerating Rate Calorimetry Study on the Thermal Stability of Lithium Intercalated Graphite in Electrolyte. II. Modeling the Results and Predicting Differential Scanning Calorimeter Curves,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 146, Nr. 6, S. 2078–2084, 1999.
- [51] W. Weber, V. Kraft, M. Grützke, R. Wagner, M. Winter, und S. Nowak, „Identification of alkylated phosphates by gas chromatography-mass spectrometric investigations with different ionization principles of a thermally aged commercial lithium ion battery electrolyte,” *Journal of Chromatography A*, Vol. 1394, S. 128–136, 2015.
- [52] W. Weber, R. Wagner, B. Streipert, V. Kraft, M. Winter, und S. Nowak, „Ion and gas chromatography mass spectrometry investigations of organophosphates in lithium ion battery electrolytes by electrochemical aging at elevated cathode potentials,” *Journal of Power Sources*, Vol. 306, S. 193–199, 2016.

- [53] F. Baakes, M. Lütke, M. Gerasimov, V. Laue, F. Röder, P. B. Balbuena, und U. Krewer, „Unveiling the interaction of reactions and phase transition during thermal abuse of Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 522, S. 230881, 2022.
- [54] Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, Z. Liang, X. He, X. Li, N. Tavajohi, und B. Li, „A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards,” *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 59, S. 83–99, 2021.
- [55] J. Duan, X. Tang, H. Dai, Y. Yang, W. Wu, X. Wei, und Y. Huang, „Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review,” *Electrochemical Energy Reviews*, Vol. 3, Nr. 1, S. 1–42, 2020.
- [56] N.-S. Choi, I. A. Profatilova, S.-S. Kim, und E.-H. Song, „Thermal reactions of lithiated graphite anode in LiPF₆-based electrolyte,” *Thermochimica Acta*, Vol. 480, Nr. 1-2, S. 10–14, 2008.
- [57] A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A. S. Gozdz, G. Amatucci, und J.-M. Tarascon, „Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 145, Nr. 2, S. 472–477, 1998.
- [58] R. Spotnitz und J. Franklin, „Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources*, Vol. 113, Nr. 1, S. 81–100, 2003.
- [59] X. Liu, D. Ren, H. Hsu, X. Feng, G.-L. Xu, M. Zhuang, H. Gao, L. Lu, X. Han, Z. Chu, J. Li, X. He, K. Amine, und M. Ouyang, „Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries without Internal Short Circuit,” *Joule*, Vol. 2, Nr. 10, S. 2047–2064, 2018.
- [60] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, und X. He, „Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review,” *Energy Storage Materials*, Vol. 10, S. 246–267, 2018.
- [61] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [62] ———, *Massenspektrometrie: Spektroskopiekurs kompakt*, Serie Lehrbuch. Berlin: Springer Spektrum, 2019.
- [63] H. Budzikiewicz und M. Schäfer, *Massenspektrometrie: Eine Einführung*, 6. Aufl. Weinheim: Wiley, 2013.
- [64] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, und T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl. Stuttgart und New York: Georg Thieme Verlag, 2012.

- [65] M. Otto, *Analytische Chemie*, 4. Aufl., Serie Bachelor. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [66] Pfeiffer Vacuum, „QUADERA HTML Hilfe,” Programmversion 4.40: 2011.
- [67] L. Froboese, P. Titscher, B. Westphal, W. Haselrieder, und A. Kwade, „Mercury intrusion for ion- and conversion-based battery electrodes – Structure and diffusion coefficient determination,” *Materials Characterization*, Vol. 133, S. 102–111, 2017.
- [68] H. Yang, G. V. Zhuang, und P. N. Ross, „Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆,” *Journal of Power Sources*, Vol. 161, Nr. 1, S. 573–579, 2006.
- [69] C. Bolli, A. Guéguen, M. A. Mendez, und E. J. Berg, „Operando Monitoring of F⁻ Formation in Lithium Ion Batteries,” *Chemistry of Materials*, Vol. 31, Nr. 4, S. 1258–1267, 2019.
- [70] EL-Cell GmbH, „User Manual: PAT-Cell, Electrochemical test cell,” Version 2.52 Hamburg: 2022.
- [71] D. Mukoyama, T. Momma, H. Nara, und T. Osaka, „Electrochemical Impedance Analysis on Degradation of Commercially Available Lithium Ion Battery during Charge-Discharge Cycling,” *Chemistry Letters*, Vol. 41, Nr. 4, S. 444–446, 2012.
- [72] T. Momma, M. Matsunaga, D. Mukoyama, und T. Osaka, „AC impedance analysis of lithium ion battery under temperature control,” *Journal of Power Sources*, Vol. 216, S. 304–307, 2012.
- [73] E. Cuervo-Reyes, C. P. Scheller, M. Held, und U. Sennhauser, „A Unifying View of the Constant-Phase-Element and Its Role as an Aging Indicator for Li-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 162, Nr. 8, S. A1585–A1591, 2015.
- [74] S. J. An, J. Li, C. Daniel, H. M. Meyer, S. E. Trask, B. J. Polzin, und D. L. Wood, „Electrolyte Volume Effects on Electrochemical Performance and Solid Electrolyte Interphase in Si-Graphite/NMC Lithium-Ion Pouch Cells,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, Nr. 22, S. 18 799–18 808, 2017.
- [75] U. Krewer, F. Röder, E. Harinath, R. D. Braatz, B. Bedürftig, und R. Findeisen, „Review - Dynamic Models of Li-Ion Batteries for Diagnosis and Operation: A Review and Perspective,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, Nr. 16, S. A3656–A3673, 2018.
- [76] J. Henschel, C. Peschel, S. Klein, F. Horsthemke, M. Winter, und S. Nowak, „Clarification of Decomposition Pathways in a State-of-the-Art Lithium Ion Battery

- Electrolyte through ^{13}C -Labeling of Electrolyte Components,” *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 59, Nr. 15, S. 6128–6137, 2020.
- [77] V. Kraft, M. Grützke, W. Weber, M. Winter, und S. Nowak, „Ion chromatography electrospray ionization mass spectrometry method development and investigation of lithium hexafluorophosphate-based organic electrolytes and their thermal decomposition products,” *Journal of Chromatography A*, Vol. 1354, S. 92–100, 2014.
- [78] W. Weber, R. Wagner, B. Streipert, V. Kraft, M. Winter, und S. Nowak, „Ion and gas chromatography mass spectrometry investigations of organophosphates in lithium ion battery electrolytes by electrochemical aging at elevated cathode potentials,” *Journal of Power Sources*, Vol. 306, S. 193–199, 2016.
- [79] A. F. Holleman, E. Wiberg, und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl. Berlin: de Gruyter, 2007.
- [80] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, und R. Kostecki, „The mechanism of HF formation in LiPF_6 based organic carbonate electrolytes,” *Electrochemistry Communications*, Vol. 14, Nr. 1, S. 47–50, 2012.
- [81] N. Y. Turova und A. V. Novoselova, „Lithium methylate and ethylate,” *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, Vol. 19, Nr. 4, S. 709–712, 1970.
- [82] V. Agubra und J. Fergus, „Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms,” *Materials*, Vol. 6, Nr. 4, S. 1310–1325, 2013.
- [83] F. Joho, B. Rykart, A. Blome, P. Novák, H. Wilhelm, und M. E. Spahr, „Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 97-98, S. 78–82, 2001.
- [84] T. D. Tran, J. H. Feikert, R. W. Pekala, und K. Kinoshita, „Rate effect on lithium-ion graphite electrode performance,” *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 26, Nr. 11, 1996.
- [85] H. F. Andersen, C. E. L. Foss, J. Voje, R. Tronstad, T. Møkkelbost, P. E. Vullum, A. Ulvestad, M. Kirkengen, und J. P. Mæhlen, „Silicon-Carbon composite anodes from industrial battery grade silicon,” *Scientific Reports*, Vol. 9, Nr. 1, S. 14814, 2019.
- [86] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, und L. Roué, „A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries,” *Energy and Environmental Science*, Vol. 6, Nr. 7, S. 2145, 2013.

- [87] S.-C. Hou, Y.-F. Su, C.-C. Chang, C.-W. Hu, T.-Y. Chen, S.-M. Yang, und J.-L. Huang, „The synergistic effects of combining the high energy mechanical milling and wet milling on Si negative electrode materials for lithium ion battery,” *Journal of Power Sources*, Vol. 349, S. 111–120, 2017.
- [88] M. Nöske, S. Breitung-Faes, und A. Kwade, „Electrostatic Stabilization and Characterization of Fine Ground Silicon Particles in Ethanol,” *Silicon*, Vol. 11, Nr. 6, S. 3001–3010, 2019.
- [89] T. Pan, J. Alvarado, J. Zhu, Y. Yue, H. L. Xin, D. Nordlund, F. Lin, und M. M. Doeff, „Structural Degradation of Layered Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries Induced by Ball Milling,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 166, Nr. 10, S. A1964–A1971, 2019.
- [90] A. D. Jara, A. Betemariam, G. Woldetinsae, und J. Y. Kim, „Purification, application and current market trend of natural graphite: A review,” *International Journal of Mining Science and Technology*, Vol. 29, Nr. 5, S. 671–689, 2019.
- [91] H. Wang, T. Ikeda, K. Fukuda, und M. Yoshio, „Effect of milling on the electrochemical performance of natural graphite as an anode material for lithium-ion battery,” *Journal of Power Sources*, Vol. 83, Nr. 1-2, S. 141–147, 1999.
- [92] H. Zheng und M.-S. Kim, „Performance of modified graphite as anode material for lithium-ion secondary battery,” *Carbon Letters*, Vol. 12, Nr. 4, S. 243–248, 2011.
- [93] H. Bockholt, M. Indrikova, A. Netz, F. Golks, und A. Kwade, „The interaction of consecutive process steps in the manufacturing of lithium-ion battery electrodes with regard to structural and electrochemical properties,” *Journal of Power Sources*, Vol. 325, S. 140–151, 2016.
- [94] W. Haselrieder, S. Ivanov, D. K. Christen, H. Bockholt, und A. Kwade, „Impact of the Calendering Process on the Interfacial Structure and the Related Electrochemical Performance of Secondary Lithium-Ion Batteries,” *ECS Transactions*, Vol. 50, Nr. 26, S. 59–70, 2013.
- [95] A. Kwade, W. Haselrieder, R. Leithoff, A. Modlinger, F. Dietrich, und K. Droeder, „Current status and challenges for automotive battery production technologies,” *Nature Energy*, Vol. 3, Nr. 4, S. 290–300, 2018.
- [96] V. Laue, O. Schmidt, H. Dreger, X. Xie, F. Röder, R. Schenkendorf, A. Kwade, und U. Krewer, „Model-Based Uncertainty Quantification for the Product Properties of Lithium-Ion Batteries,” *Energy Technology*, Vol. 128, S. 1900201, 2019.

- [97] C. Meyer, H. Bockholt, W. Haselrieder, und A. Kwade, „Characterization of the calendaring process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries,” *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 249, S. 172–178, 2017.
- [98] J. Smekens, R. Gopalakrishnan, N. Steen, N. Omar, O. Hegazy, A. Hubin, und J. van Mierlo, „Influence of Electrode Density on the Performance of Li-Ion Batteries: Experimental and Simulation Results,” *Energies*, Vol. 9, Nr. 2, S. 104, 2016.
- [99] V. Laue, N. Wolff, F. Röder, und U. Krewer, „Modeling the Influence of Mixing Strategies on Microstructural Properties of All-Solid-State Electrodes,” *Energy Technology*, Vol. 160, S. 1801049, 2019.
- [100] F. Röder, S. Sonntag, D. Schröder, und U. Krewer, „Simulating the Impact of Particle Size Distribution on the Performance of Graphite Electrodes in Lithium-Ion Batteries,” *Energy Technology*, Vol. 4, Nr. 12, S. 1588–1597, 2016.
- [101] M. Petzl und M. A. Danzer, „Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 254, S. 80–87, 2014.
- [102] B. Epding, A. Broda, B. Rumberg, H. Jahnke, und A. Kwade, „Development of durable 3-electrode lithium-ion pouch cells with LTO reference mesh: Aging and performance studies,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 166, Nr. 8, S. A1550–A1557, 2019.
- [103] N. Harting, N. Wolff, und U. Krewer, „Identification of Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries using Nonlinear Frequency Response Analysis (NFRA),” *Electrochimica Acta*, Vol. 281, S. 378–385, 2018.
- [104] H. Buqa, D. Goers, M. Holzapfel, M. E. Spahr, und P. Novák, „High Rate Capability of Graphite Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 152, Nr. 2, S. A474, 2005.
- [105] C. Wang, A. Appleby, und F. E. Little, „Charge-discharge stability of graphite anodes for lithium-ion batteries,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 497, Nr. 1-2, S. 33–46, 2001.
- [106] H. Buqa, A. Würsig, D. Goers, L. J. Hardwick, M. Holzapfel, P. Novák, F. Krumeich, und M. E. Spahr, „Behaviour of highly crystalline graphites in lithium-ion cells with propylene carbonate containing electrolytes,” *Journal of Power Sources*, Vol. 146, Nr. 1-2, S. 134–141, 2005.

- [107] D. Goers, M. E. Spahr, A. Leone, W. Märkle, und P. Novák, „The influence of the local current density on the electrochemical exfoliation of graphite in lithium-ion battery negative electrodes,” *Electrochimica Acta*, Vol. 56, Nr. 11, S. 3799–3808, 2011.
- [108] M. E. Spahr, D. Goers, W. Märkle, J. Dentzer, A. Würsig, H. Buqa, C. Vix-Guterl, und P. Novák, „Overpotentials and solid electrolyte interphase formation at porous graphite electrodes in mixed ethylene carbonate-propylene carbonate electrolyte systems,” *Electrochimica Acta*, Vol. 55, Nr. 28, S. 8928–8937, 2010.
- [109] T. G. Zavalis, M. Klett, M. H. Kjell, M. Behm, R. W. Lindström, und G. Lindbergh, „Aging in lithium-ion batteries: Model and experimental investigation of harvested LiFePO₄ and mesocarbon microbead graphite electrodes,” *Electrochimica Acta*, Vol. 110, S. 335–348, 2013.
- [110] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, und A. Hammouche, „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 147, Nr. 1-2, S. 269–281, 2005.
- [111] T. Drezen, N.-H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono, und I. Exnar, „Effect of particle size on LiMnPO₄ cathodes,” *Journal of Power Sources*, Vol. 174, Nr. 2, S. 949–953, 2007.
- [112] G. T.-K. Fey, Y. G. Chen, und H.-M. Kao, „Electrochemical properties of LiFePO₄ prepared via ball-milling,” *Journal of Power Sources*, Vol. 189, Nr. 1, S. 169–178, 2009.
- [113] W.-R. Liu, Z.-Z. Guo, W.-S. Young, D.-T. Shieh, H.-C. Wu, M.-H. Yang, und N.-L. Wu, „Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive,” *Journal of Power Sources*, Vol. 140, Nr. 1, S. 139–144, 2005.
- [114] W. Mei, H. Chen, J. Sun, und Q. Wang, „The effect of electrode design parameters on battery performance and optimization of electrode thickness based on the electrochemical-thermal coupling model,” *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 3, Nr. 1, S. 148–165, 2019.
- [115] W. Du, A. Gupta, X. Zhang, A. M. Sastry, und W. Shyy, „Effect of cycling rate, particle size and transport properties on lithium-ion cathode performance,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 53, Nr. 17-18, S. 3552–3561, 2010.
- [116] M. Farkhondeh und C. Delacourt, „Mathematical Modeling of Commercial LiFePO₄ Electrodes Based on Variable Solid-State Diffusivity,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 159, Nr. 2, S. A177–A192, 2011.

- [117] D.-W. Chung, P. R. Shearing, N. P. Brandon, S. J. Harris, und R. E. García, „Particle Size Polydispersity in Li-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 161, Nr. 3, S. A422–A430, 2014.
- [118] K. Lee und D. Kum, „The impact of inhomogeneous particle size distribution on Li-ion cell performance under galvanostatic and transient loads,” in *2016 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo*, 01.06.2016 - 04.06.2016, S. 454–459.
- [119] S. T. Taleghani, B. Marcos, K. Zaghbi, und G. Lantagne, „A Study on the Effect of Porosity and Particles Size Distribution on Li-Ion Battery Performance,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, Nr. 11, S. E3179–E3189, 2017.
- [120] M. Ender, J. Joos, A. Weber, und E. Ivers-Tiffée, „Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography,” *Journal of Power Sources*, Vol. 269, S. 912–919, 2014.
- [121] C. Nowak, L. Froboese, M. Winter, T. Placke, W. Haselrieder, und A. Kwade, „Designing Graphite-Based Positive Electrodes and Their Properties in Dual-Ion Batteries Using Particle Size-Adjusted Active Materials,” *Energy Technology*, Vol. 7, Nr. 10, S. 1900528, 2019.
- [122] I. Capone, K. Hurlbutt, A. J. Naylor, A. W. Xiao, und M. Pasta, „Effect of the Particle-Size Distribution on the Electrochemical Performance of a Red Phosphorus-Carbon Composite Anode for Sodium-Ion Batteries,” *Energy & Fuels: an American Chemical Society Journal*, Vol. 33, Nr. 5, S. 4651–4658, 2019.
- [123] L. Chen, Z. Chen, S. Liu, B. Gao, und J. Wang, „Effects of Particle Size Distribution on Compacted Density of Lithium Iron Phosphate 18650 Battery,” *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, Vol. 15, Nr. 4, 2018.
- [124] H. Nara, K. Morita, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, und T. Osaka, „Impedance Analysis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Cathodes with Different Secondary-particle Size Distribution in Lithium-ion Battery,” *Electrochimica Acta*, Vol. 241, S. 323–330, 2017.
- [125] Y. Liu, H. Liu, X. Zhao, L. Wang, und G. Liang, „Effect of Spherical Particle Size on the Electrochemical Properties of Lithium Iron Phosphate,” *Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition*, Vol. 34, Nr. 3, S. 549–557, 2019.
- [126] F. Röder, R. D. Braatz, und U. Krewer, „Multi-Scale Simulation of Heterogeneous Surface Film Growth Mechanisms in Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, Nr. 11, S. E3335–E3344, 2017.

- [127] K. Takahashi und V. Srinivasan, „Examination of Graphite Particle Cracking as a Failure Mode in Lithium-Ion Batteries: A Model-Experimental Study,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 162, Nr. 4, S. A635–A645, 2015.
- [128] Q. Liu, C. Du, B. Shen, P. Zuo, X. Cheng, Y. Ma, G. Yin, und Y. Gao, „Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries,” *RSC Advances*, Vol. 6, Nr. 91, S. 88 683–88 700, 2016.
- [129] J. Christensen und J. Newman, „Stress generation and fracture in lithium insertion materials,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 10, Nr. 5, S. 293–319, 2006.
- [130] R. Deshpande, M. Verbrugge, Y.-T. Cheng, J. Wang, und P. Liu, „Battery Cycle Life Prediction with Coupled Chemical Degradation and Fatigue Mechanics,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 159, Nr. 10, S. A1730–A1738, 2012.
- [131] N. Lin, Z. Jia, Z. Wang, H. Zhao, G. Ai, X. Song, Y. Bai, V. Battaglia, C. Sun, J. Qiao, K. Wu, und G. Liu, „Understanding the crack formation of graphite particles in cycled commercial lithium-ion batteries by focused ion beam - scanning electron microscopy,” *Journal of Power Sources*, Vol. 365, S. 235–239, 2017.
- [132] S. Bhattacharya, A. R. Riahi, und A. T. Alpas, „A transmission electron microscopy study of crack formation and propagation in electrochemically cycled graphite electrode in lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources*, Vol. 196, Nr. 20, S. 8719–8727, 2011.
- [133] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, und P. Novák, „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,” *Advanced Materials*, Vol. 10, Nr. 10, S. 725–763, 1998.
- [134] M. C. Smart und B. V. Ratnakumar, „Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 158, Nr. 4, S. A379, 2011.
- [135] G. Bieker, M. Winter, und P. Bieker, „Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, Nr. 14, S. 8670–8679, 2015.
- [136] H. S. Chan, L. Bläubaum, V. Dandapani, F. Röder, C. Nowak, A. Weber, A. Kwade, und U. Krewer, „Revealing the Impact of Particle Size Distribution on Ageing of Lithium-Ion Batteries with Frequency Response Analysis,” *Batteries & Supercaps*, 2023.
- [137] P. Novák, F. Joho, R. Imhof, J.-C. Panitz, und O. Haas, „In situ investigation of the interaction between graphite and electrolyte solutions,” *Journal of Power Sources*, Vol. 81-82, S. 212–216, 1999.

- [138] P. Novák, J.-C. Panitz, F. Joho, M. Lanz, R. Imhof, und M. Coluccia, „Advanced in situ methods for the characterization of practical electrodes in lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 90, Nr. 1, S. 52–58, 2000.
- [139] M. Lanz und P. Novák, „DEMS study of gas evolution at thick graphite electrodes for lithium-ion batteries: the effect of γ -butyrolactone,” *Journal of Power Sources*, Vol. 102, Nr. 1-2, S. 277–282, 2001.
- [140] R. Bernhard, M. Metzger, und H. A. Gasteiger, „Gas Evolution at Graphite Anodes Depending on Electrolyte Water Content and SEI Quality Studied by On-Line Electrochemical Mass Spectrometry,” *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, Nr. 10, S. A1984–A1989, 2015.
- [141] S. Solchenbach, G. Hong, A. T. S. Freiberg, R. Jung, und H. A. Gasteiger, „Electrolyte and SEI Decomposition Reactions of Transition Metal Ions Investigated by On-Line Electrochemical Mass Spectrometry,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, Nr. 14, S. A3304–A3312, 2018.
- [142] K. U. Schwenke, S. Solchenbach, J. Demeaux, B. L. Lucht, und H. A. Gasteiger, „The Impact of CO₂ Evolved from VC and FEC during Formation of Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 166, Nr. 10, S. A2035–A2047, 2019.
- [143] P. G. Kitz, P. Novák, und E. J. Berg, „Influence of Water Contamination on the SEI Formation in Li-Ion Cells: An Operando EQCM-D Study,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 12, Nr. 13, S. 15 934–15 942, 2020.
- [144] S. L. Dreyer, A. Kondrakov, J. Janek, und T. Brezesinski, „In situ analysis of gas evolution in liquid- and solid-electrolyte-based batteries with current and next-generation cathode materials,” *Journal of Materials Research*, Vol. 37, Nr. 19, S. 3146–3168, 2022.
- [145] M. Metzger, B. Strehle, S. Solchenbach, und H. A. Gasteiger, „Hydrolysis of Ethylene Carbonate with Water and Hydroxide under Battery Operating Conditions,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, Nr. 7, S. A1219–A1225, 2016.
- [146] N. Mahne, S. E. Renfrew, B. D. McCloskey, und S. A. Freunberger, „Electrochemical Oxidation of Lithium Carbonate Generates Singlet Oxygen,” *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 57, Nr. 19, S. 5529–5533, 2018.
- [147] T. Hatsukade, A. Schiele, P. Hartmann, T. Brezesinski, und J. Janek, „Origin of Carbon Dioxide Evolved during Cycling of Nickel-Rich Layered NCM Cathodes,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, Nr. 45, S. 38 892–38 899, 2018.

- [148] S. E. Renfrew und B. D. McCloskey, „Quantification of Surface Oxygen Depletion and Solid Carbonate Evolution on the First Cycle of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Electrodes,” *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 2, Nr. 5, S. 3762–3772, 2019.
- [149] N. E. Galushkin, N. N. Yazvinskaya, und D. N. Galushkin, „Mechanism of Gases Generation during Lithium-Ion Batteries Cycling,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 166, Nr. 6, S. A897–A908, 2019.
- [150] M. Metzger, B. Strehle, S. Solchenbach, und H. A. Gasteiger, „Origin of H_2 Evolution in LIBs: H_2O Reduction vs. Electrolyte Oxidation,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, Nr. 5, S. A798–A809, 2016.
- [151] M. Leißing, F. Horsthemke, S. Wiemers-Meyer, M. Winter, P. Niehoff, und S. Nowak, „The Impact of the C-Rate on Gassing During Formation of NMC622 || Graphite Lithium-Ion Battery Cells,” *Batteries & Supercaps*, Vol. 4, Nr. 8, S. 1344–1350, 2021.
- [152] R. Darling und J. Newman, „Modeling a Porous Intercalation Electrode with Two Characteristic Particle Sizes,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 144, Nr. 12, S. 4201, 1997.
- [153] P. Ping, Q. Wang, P. Huang, J. Sun, und C. Chen, „Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method,” *Applied Energy*, Vol. 129, S. 261–273, 2014.
- [154] J. Kim, J. G. Lee, H.-s. Kim, T. J. Lee, H. Park, J. H. Ryu, und S. M. Oh, „Thermal Degradation of Solid Electrolyte Interphase (SEI) Layers by Phosphorus Pentafluoride (PF_5) Attack,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, Nr. 12, S. A2418–A2425, 2017.
- [155] V. Ruiz, A. Pfrang, A. Kriston, N. Omar, P. van den Bossche, und L. Boon-Brett, „A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 81, S. 1427–1452, 2018.
- [156] S. Doose, W. Haselrieder, und A. Kwade, „Effects of the Nail Geometry and Humidity on the Nail Penetration of High-Energy Density Lithium Ion Batteries,” *Batteries*, Vol. 7, Nr. 1, S. 6, 2021.
- [157] J. Lamb und C. J. Orendorff, „Evaluation of mechanical abuse techniques in lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 247, S. 189–196, 2014.
- [158] R. Srinivasan, M. E. Thomas, M. B. Airola, B. G. Carkhuff, L. J. Frizzell-Makowski, H. Alkandry, J. G. Reuster, H. N. Oguz, P. W. Green, J. La Favors, L. J. Currano, und

- P. A. Demirev, „Preventing Cell-to-Cell Propagation of Thermal Runaway in Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 167, Nr. 2, S. 020559, 2020.
- [159] Y. Kim, „Investigation of the gas evolution in lithium ion batteries: effect of free lithium compounds in cathode materials,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 17, Nr. 7, S. 1961–1965, 2013.
- [160] B. Strehle, S. Solchenbach, M. Metzger, K. U. Schwenke, und H. A. Gasteiger, „The Effect of CO₂ on Alkyl Carbonate Trans-Esterification during Formation of Graphite Electrodes in Li-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, Nr. 12, S. A2513–A2526, 2017.
- [161] B. Rowden und N. Garcia-Araez, „A review of gas evolution in lithium ion batteries,” *Energy Reports*, Vol. 6, S. 10–18, 2020.
- [162] L. D. Ellis, J. P. Allen, L. M. Thompson, J. E. Harlow, W. J. Stone, I. G. Hill, und J. R. Dahn, „Quantifying, Understanding and Evaluating the Effects of Gas Consumption in Lithium-Ion Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, Nr. 14, S. A3518–A3528, 2017.
- [163] S. Solchenbach, M. Metzger, M. Egawa, H. Beyer, und H. A. Gasteiger, „Quantification of PF₅ and POF₃ from Side Reactions of LiPF₆ in Li-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, Nr. 13, S. A3022–A3028, 2018.
- [164] M. Winter, R. Imhof, F. Joho, und P. Novák, „FTIR and DEMS investigations on the electroreduction of chloroethylene carbonate-based electrolyte solutions for lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources*, Vol. 81-82, S. 818–823, 1999.
- [165] J. Diekmann, S. Doose, S. Weber, S. Münch, W. Haselrieder, und A. Kwade, „Development of a New Procedure for Nail Penetration of Lithium-Ion Cells to Obtain Meaningful and Reproducible Results,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 167, Nr. 9, S. 090504, 2020.
- [166] B. B. Berkes, A. Jozwiuk, H. Sommer, T. Brezesinski, und J. Janek, „Simultaneous acquisition of differential electrochemical mass spectrometry and infrared spectroscopy data for in situ characterization of gas evolution reactions in lithium-ion batteries,” *Electrochemistry Communications*, Vol. 60, S. 64–69, 2015.
- [167] R. Petibon, L. M. Rotermund, und J. R. Dahn, „Evaluation of phenyl carbonates as electrolyte additives in lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 287, S. 184–195, 2015.

- [168] I. Belharouak, G. M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, und K. Amine, „Performance Degradation and Gassing of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiMn_2O_4 Lithium-Ion Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 159, Nr. 8, S. A1165–A1170, 2012.
- [169] C. Schultz, S. Vedder, B. Streipert, M. Winter, und S. Nowak, „Quantitative investigation of the decomposition of organic lithium ion battery electrolytes with LC-MS/MS,” *RSC Advances*, Vol. 7, Nr. 45, S. 27 853–27 862, 2017.
- [170] L. Geng, D. L. Wood, S. A. Lewis, R. M. Connatser, M. Li, C. J. Jafta, und I. Belharouak, „High accuracy in-situ direct gas analysis of Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 466, S. 228211, 2020.
- [171] Z. Jusys, M. Binder, J. Schnaidt, und R. J. Behm, „A novel DEMS approach for studying gas evolution at battery-type electrode | electrolyte interfaces: High-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode in ethylene and dimethyl carbonate electrolytes,” *Electrochimica Acta*, Vol. 314, S. 188–201, 2019.
- [172] B. B. Berkes, A. Jozwiuk, M. Vračar, H. Sommer, T. Brezesinski, und J. Janek, „Online Continuous Flow Differential Electrochemical Mass Spectrometry with a Realistic Battery Setup for High-Precision, Long-Term Cycling Tests,” *Analytical Chemistry*, Vol. 87, Nr. 12, S. 5878–5883, 2015.
- [173] B. B. Berkes, A. Schiele, H. Sommer, T. Brezesinski, und J. Janek, „On the gassing behavior of lithium-ion batteries with NCM523 cathodes,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 20, Nr. 11, S. 2961–2967, 2016.
- [174] A. Guéguen, D. Streich, M. He, M. Mendez, F. F. Chesneau, P. Novák, und E. J. Berg, „Decomposition of LiPF_6 in High Energy Lithium-Ion Batteries Studied with Online Electrochemical Mass Spectrometry,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, Nr. 6, S. A1095–A1100, 2016.
- [175] D. Pritzl, S. Solchenbach, M. Wetjen, und H. A. Gasteiger, „Analysis of Vinylene Carbonate (VC) as Additive in Graphite/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, Nr. 12, S. A2625–A2635, 2017.
- [176] N. Tsiouvaras, S. Meini, I. Buchberger, und H. A. Gasteiger, „A Novel On-Line Mass Spectrometer Design for the Study of Multiple Charging Cycles of a $\text{Li}-\text{O}_2$ Battery,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 160, Nr. 3, S. A471–A477, 2013.
- [177] M. He, E. Castel, A. Laumann, G. Nusspl, P. Novák, und E. J. Berg, „In Situ Gas Analysis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Based Electrodes at Elevated Temperatures,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 162, Nr. 6, S. A870–A876, 2015.

- [178] D. J. Xiong, R. Petibon, M. Nie, L. Ma, J. Xia, und J. R. Dahn, „Interactions between Positive and Negative Electrodes in Li-Ion Cells Operated at High Temperature and High Voltage,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, Nr. 3, S. A546–A551, 2016.
- [179] S. Wiemers-Meyer, S. Jeremias, M. Winter, und S. Nowak, „Influence of Battery Cell Components and Water on the Thermal and Chemical Stability of LiPF₆ Based Lithium Ion Battery Electrolytes,” *Electrochimica Acta*, Vol. 222, S. 1267–1271, 2016.
- [180] Y. Abdul-Quadir, T. Laurila, J. Karppinen, K. Jalkanen, K. Vuorilehto, L. Skogström, und M. Paulasto-Kröckel, „Heat generation in high power prismatic Li-ion battery cell with LiMnNiCoO₂ cathode material,” *International Journal of Energy Research*, Vol. 38, Nr. 11, S. 1424–1437, 2014.
- [181] B. S. Parimalam, A. D. MacIntosh, R. Kadam, und B. L. Lucht, „Decomposition Reactions of Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) Components with LiPF₆,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 121, Nr. 41, S. 22 733–22 738, 2017.
- [182] M. Alipour, C. Ziebert, F. V. Conte, und R. Kizilel, „A Review on Temperature-Dependent Electrochemical Properties, Aging, and Performance of Lithium-Ion Cells,” *Batteries*, Vol. 6, Nr. 3, S. 35, 2020.
- [183] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, und H. Yamin, „The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for Rechargeable ‘Rocking-Chair’ Type Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 141, Nr. 3, S. 603–611, 1994.
- [184] G. V. Zhuang, K. Xu, H. Yang, T. R. Jow, und P. N. Ross, „Lithium ethylene dicarbonate identified as the primary product of chemical and electrochemical reduction of EC in 1.2 M LiPF₆/EC:EMC electrolyte,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, Nr. 37, S. 17 567–17 573, 2005.
- [185] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, und H. A. Gasteiger, „Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, Nr. 7, S. A1361–A1377, 2017.
- [186] S. Klein, P. Harte, S. van Wickeren, K. Borzutzki, S. Röser, P. Bärman, S. Nowak, M. Winter, T. Placke, und J. Kasnatscheew, „Re-evaluating common electrolyte additives for high-voltage lithium ion batteries,” *Cell Reports Physical Science*, Vol. 2, Nr. 8, S. 100521, 2021.
- [187] S. Klein, P. Bärman, T. Beuse, K. Borzutzki, J. E. Frerichs, J. Kasnatscheew, M. Winter, und T. Placke, „Exploiting the Degradation Mechanism of NCM523 || Graphite

- Lithium-Ion Full Cells Operated at High Voltage,” *ChemSusChem*, Vol. 14, Nr. 2, S. 595–613, 2021.
- [188] S. Klein, S. van Wickeren, S. Röser, P. Bärmann, K. Borzutzki, B. Heidrich, M. Börner, M. Winter, T. Placke, und J. Kasnatscheew, „Understanding the Outstanding High-Voltage Performance of NCM523 || Graphite Lithium Ion Cells after Elimination of Ethylene Carbonate Solvent from Conventional Electrolyte,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 11, Nr. 14, S. 2003738, 2021.
- [189] S. Klein, P. Harte, J. Henschel, P. Bärmann, K. Borzutzki, T. Beuse, S. Wickeren, B. Heidrich, J. Kasnatscheew, S. Nowak, M. Winter, und T. Placke, „On the Beneficial Impact of Li_2CO_3 as Electrolyte Additive in NCM523 || Graphite Lithium Ion Cells Under High-Voltage Conditions,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 11, Nr. 10, S. 2003756, 2021.
- [190] G. Homann, L. Stolz, M. Winter, und J. Kasnatscheew, „Elimination of “Voltage Noise” of Poly (Ethylene Oxide)-Based Solid Electrolytes in High-Voltage Lithium Batteries: Linear versus Network Polymers,” *iScience*, Vol. 23, Nr. 6, S. 101225, 2020.
- [191] G. Homann, L. Stolz, K. Neuhaus, M. Winter, und J. Kasnatscheew, „Effective Optimization of High Voltage Solid-State Lithium Batteries by Using Poly(ethylene oxide)-Based Polymer Electrolyte with Semi-Interpenetrating Network,” *Advanced Functional Materials*, Vol. 30, Nr. 46, S. 2006289, 2020.
- [192] G. Homann, L. Stolz, J. Nair, I. C. Laskovic, M. Winter, und J. Kasnatscheew, „Poly(Ethylene Oxide)-based Electrolyte for Solid-State-Lithium-Batteries with High Voltage Positive Electrodes: Evaluating the Role of Electrolyte Oxidation in Rapid Cell Failure,” *Scientific Reports*, Vol. 10, Nr. 1, S. 4390, 2020.
- [193] S. Buechele, A. Adamson, A. Eldesoky, T. Boetticher, L. Hartmann, T. Boulanger, S. Azam, M. B. Johnson, T. Taskovic, E. Logan, und M. Metzger, „Identification of Redox Shuttle Generated in LFP/Graphite and NMC811/Graphite Cells,” *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 170, Nr. 1, S. 010511, 2023.
- [194] J. Scheirs, Hrsg., *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, Serie Wiley series in polymer science. Chichester: Wiley, 2003.
- [195] S. Venkatachalam, S. G. Nayak, J. V. Labde, P. R. Gharal, K. Rao, und A. K. Kelkar, *Polyester: Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate)*. London: IntechOpen, 2012.
- [196] I. Marshall und A. Todd, „The thermal degradation of polyethylene terephthalate,” *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 49, S. 67, 1953.

- [197] B. Holland und J. Hay, „The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy,” *Polymer*, Vol. 43, Nr. 6, S. 1835–1847, 2002.
- [198] E. R. Østli, Y. Tesfamhret, S. Wenner, M. J. Lacey, D. Brandell, A. M. Svensson, S. M. Selbach, und N. P. Wagner, „Limitations of Ultrathin Al₂O₃ Coatings on LNMO Cathodes,” *ACS omega*, Vol. 6, Nr. 45, S. 30 644–30 655, 2021.
- [199] R. Padhye, A. J. A. Aquino, D. Tunega, und M. L. Pantoya, „Fluorination of an Alumina Surface: Modeling Aluminum-Fluorine Reaction Mechanisms,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, Nr. 28, S. 24 290–24 297, 2017.
- [200] Y. Lee, C. Huffman, und S. M. George, „Selectivity in Thermal Atomic Layer Etching Using Sequential, Self-Limiting Fluorination and Ligand-Exchange Reactions,” *Chemistry of Materials*, Vol. 28, Nr. 21, S. 7657–7665, 2016.
- [201] A. M. Cano, A. E. Marquardt, J. W. DuMont, und S. M. George, „Effect of HF Pressure on Thermal Al₂O₃ Atomic Layer Etch Rates and Al₂O₃ Fluorination,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 123, Nr. 16, S. 10 346–10 355, 2019.
- [202] V. Kraft, W. Weber, M. Grütze, M. Winter, und S. Nowak, „Study of decomposition products by gas chromatography-mass spectrometry and ion chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry in thermally decomposed lithium hexafluorophosphate-based lithium ion battery electrolytes,” *RSC Advances*, Vol. 5, Nr. 98, S. 80 150–80 157, 2015.
- [203] S.-T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, Y.-K. Sun, H. Yashiro, und N. Kumagai, „Role of Alumina Coating on Li–Ni–Co–Mn–O Particles as Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries,” *Chemistry of Materials*, Vol. 17, Nr. 14, S. 3695–3704, 2005.
- [204] Y. Tesfamhret, R. Younesi, und E. J. Berg, „Influence of Al₂O₃ Coatings on HF Induced Transition Metal Dissolution from Lithium-Ion Cathodes,” *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 169, Nr. 1, S. 010530, 2022.
- [205] L. Xia, L. Yu, Di Hu, und G. Z. Chen, „Electrolytes for electrochemical energy storage,” *Materials Chemistry Frontiers*, Vol. 1, Nr. 4, S. 584–618, 2017.
- [206] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, und H.-J. Kim, „Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review,” *Electrochimica Acta*, Vol. 50, Nr. 2-3, S. 247–254, 2004.
- [207] K. Xu, „Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries,” *Chemical Reviews*, Vol. 104, Nr. 10, S. 4303–4417, 2004.

- [208] Y. Qian, S. Hu, X. Zou, Z. Deng, Y. Xu, Z. Cao, Y. Kang, Y. Deng, Q. Shi, K. Xu, and Y. Deng, „How electrolyte additives work in Li-ion batteries,” *Energy Storage Materials*, Vol. 20, S. 208–215, 2019.
- [209] E. Quartarone und P. Mustarelli, „Review-Emerging Trends in the Design of Electrolytes for Lithium and Post-Lithium Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 167, Nr. 5, S. 050508, 2020.
- [210] J. L. Schaefer, Y. Lu, S. S. Moganty, P. Agarwal, N. Jayaprakash, und L. A. Archer, „Electrolytes for high-energy lithium batteries,” *Applied Nanoscience*, Vol. 2, Nr. 2, S. 91–109, 2012.
- [211] U. Heider, R. Oesten, und M. Jungnitz, „Challenge in manufacturing electrolyte solutions for lithium and lithium ion batteries quality control and minimizing contamination level,” *Journal of Power Sources*, Vol. 81-82, S. 119–122, 1999.
- [212] Y.-X. Lin, Z. Liu, K. Leung, L.-Q. Chen, P. Lu, und Y. Qi, „Connecting the irreversible capacity loss in Li-ion batteries with the electronic insulating properties of solid electrolyte interphase (SEI) components,” *Journal of Power Sources*, Vol. 309, S. 221–230, 2016.
- [213] T. Kawamura, S. Okada, und J.-i. Yamaki, „Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells,” *Journal of Power Sources*, Vol. 156, Nr. 2, S. 547–554, 2006.
- [214] M. Stich, M. Göttlinger, M. Kurniawan, U. Schmidt, und A. Bund, „Hydrolysis of LiPF₆ in Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and in Aqueous Media,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 122, Nr. 16, S. 8836–8842, 2018.
- [215] D. Aurbach, „A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions,” *Solid State Ionics*, Vol. 148, Nr. 3-4, S. 405–416, 2002.
- [216] E. Peled, D. Golodnitsky, und J. Penciner, „The Anode/Electrolyte Interface,” in *Handbook of Battery Materials*, C. Daniel und J. O. Besenhard, Hrsgg. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, S. 479–523.
- [217] W. Kong, H. Li, X. Huang, und L. Chen, „Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 142, Nr. 1-2, S. 285–291, 2005.
- [218] C. R. Yang, Y. Y. Wang, und C. C. Wan, „Composition analysis of the passive film on the carbon electrode of a lithium-ion battery with an EC-based electrolyte,” *Journal of Power Sources*, Vol. 72, Nr. 1, S. 66–70, 1998.

- [219] F. Diaz, Y. Wang, T. Moorthy, und B. Friedrich, „Degradation Mechanism of Nickel-Cobalt-Aluminum (NCA) Cathode Material from Spent Lithium-Ion Batteries in Microwave-Assisted Pyrolysis,” *Metals*, Vol. 8, Nr. 8, S. 565, 2018.
- [220] X. He, D. Bresser, S. Passerini, F. Baakes, U. Krewer, J. Lopez, C. T. Mallia, Y. Shao-Horn, I. Cekic-Laskovic, S. Wiemers-Meyer, F. A. Soto, V. Ponce, J. M. Seminario, P. B. Balbuena, H. Jia, W. Xu, Y. Xu, C. Wang, B. Horstmann, R. Amine, C.-C. Su, J. Shi, K. Amine, M. Winter, A. Latz, und R. Kostecki, „The passivity of lithium electrodes in liquid electrolytes for secondary batteries,” *Nature Reviews Materials*, Vol. 6, Nr. 11, S. 1036–1052, 2021.
- [221] J. O. Besenhard, M. W. Wagner, M. Winter, A. D. Jannakoudakis, P. D. Jannakoudakis, und E. Theodoridou, „Inorganic film-forming electrolyte additives improving the cycling behaviour of metallic lithium electrodes and the self-discharge of carbon-lithium electrodes,” *Journal of Power Sources*, Vol. 44, Nr. 1-3, S. 413–420, 1993.
- [222] D. Aurbach, M. Daroux, G. McDougall, und E. B. Yeager, „Spectroscopic studies of lithium in an ultrahigh vacuum system,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 358, Nr. 1-2, S. 63–76, 1993.
- [223] D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, und E. Yeager, „Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 134, Nr. 7, S. 1611–1620, 1987.
- [224] T. Osaka, T. Momma, Y. Matsumoto, und Y. Uchida, „Surface Characterization of Electrodeposited Lithium Anode with Enhanced Cycleability Obtained by CO₂ Addition,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 144, Nr. 5, S. 1709–1713, 1997.
- [225] D. Aurbach und A. Zaban, „Impedance spectroscopy of lithium electrodes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 348, Nr. 1-2, S. 155–179, 1993.
- [226] T. Momma, Y. Matsumoto, und T. Osaka, „Effect of CO₂ on the Cycleability of Lithium Metal Anode,” *MRS Proceedings*, Vol. 393, 1995.
- [227] D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion, und P. Aped, „The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: the major factors that influence Li cycling efficiency,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 339, Nr. 1-2, S. 451–471, 1992.
- [228] T. Osaka, T. Momma, T. Tajima, und Y. Matsumoto, „Enhancement of Lithium Anode Cyclability in Propylene Carbonate Electrolyte by CO₂ Addition and Its Protective Effect Against H₂O Impurity,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 142, Nr. 4, S. 1057–1060, 1995.

- [229] T. Osaka, T. Momma, Y. Matsumoto, und Y. Uchida, „Effect of carbon dioxide on lithium anode cycleability with various substrates,” *Journal of Power Sources*, Vol. 68, Nr. 2, S. 497–500, 1997.
- [230] L. J. Krause, V. L. Chevrier, L. D. Jensen, und T. Brandt, „The Effect of Carbon Dioxide on the Cycle Life and Electrolyte Stability of Li-Ion Full Cells Containing Silicon Alloy,” *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 164, Nr. 12, S. A2527–A2533, 2017.
- [231] Y.-K. Choi, K.-i. Chung, W.-S. Kim, Y.-E. Sung, und S.-M. Park, „Suppressive effect of Li_2CO_3 on initial irreversibility at carbon anode in Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 104, Nr. 1, S. 132–139, 2002.
- [232] J.-S. Shin, C.-H. Han, U.-H. Jung, S.-I. Lee, H.-J. Kim, und K. Kim, „Effect of Li_2CO_3 additive on gas generation in lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol. 109, Nr. 1, S. 47–52, 2002.
- [233] S. Shiraishi, K. Kanamura, und Z. Takehara, „Effect of surface modification using various acids on electrodeposition of lithium,” *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 25, Nr. 6, S. 584–591, 1995.
- [234] M. Heinrich, N. Wolff, N. Harting, V. Laue, F. Röder, S. Seitz, und U. Krewer, „Physico-Chemical Modeling of a Lithium-Ion Battery: An Ageing Study with Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Batteries & Supercaps*, Vol. 2, Nr. 6, S. 530–540, 2019.
- [235] N. Harting, N. Wolff, F. Röder, und U. Krewer, „Nonlinear Frequency Response Analysis (NFRA) of Lithium-Ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, Vol. 248, S. 133–139, 2017.
- [236] —, „State-of-Health Diagnosis of Lithium-Ion Batteries Using Nonlinear Frequency Response Analysis,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 166, Nr. 2, S. A277–A285, 2019.
- [237] Z. Zhao, J. Huang, und Z. Peng, „Achilles’ Heel of Lithium-Air Batteries: Lithium Carbonate,” *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 57, Nr. 15, S. 3874–3886, 2018.
- [238] T. C. Clarke, C. S. Yannoni, und T. J. Katz, „Mechanism of Ziegler-Natta polymerization of acetylene: a nutation NMR study,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 105, Nr. 26, S. 7787–7789, 1983.
- [239] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, und U. Heider, „On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries,” *Electrochimica Acta*, Vol. 47, Nr. 9, S. 1423–1439, 2002.

- [240] F. Röder, V. Laue, und U. Krewer, „Model Based Multiscale Analysis of Film Formation in Lithium-Ion Batteries,” *Batteries & Supercaps*, Vol. 2, Nr. 3, S. 248–265, 2019.
- [241] O. de La Iglesia, A. M. Mainar, J. I. Pardo, und J. S. Urieta, „Solubilities of Nonpolar Gases in Triethylene Glycol Dimethyl Ether, Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether, Dimethyl Carbonate, and Diethyl Carbonate at 298.15 K and 101.33 kPa Partial Pressure of Gas,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 48, Nr. 3, S. 657–661, 2003.
- [242] E. M. Terrado, J. I. Pardo, J. S. Urieta, und A. M. Mainar, „Solubilities of Nonpolar Gases in Dimethyl Carbonate and Diethyl Carbonate,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 50, Nr. 2, S. 512–516, 2005.
- [243] M. Anouti, Y. R. Dougassa, C. Tessier, L. El Ouatani, und J. Jacquemin, „Low pressure carbon dioxide solubility in pure electrolyte solvents for lithium-ion batteries as a function of temperature. Measurement and prediction,” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 50, S. 71–79, 2012.
- [244] X. Gui, Z. Tang, und W. Fei, „Measurement and Prediction of the Solubility of CO₂ in Ester Mixture,” *Low Carbon Economy*, Vol. 02, Nr. 01, S. 26–31, 2011.
- [245] S. Han, „Structure and dynamics in the lithium solvation shell of nonaqueous electrolytes,” *Scientific Reports*, Vol. 9, Nr. 1, S. 5555, 2019.
- [246] —, „A salient effect of density on the dynamics of nonaqueous electrolytes,” *Scientific Reports*, Vol. 7, S. 46718, 2017.
- [247] K. Xu, „“Charge-Transfer” Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li⁺ in Nonaqueous Electrolytes,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154, Nr. 3, S. A162, 2007.
- [248] M. A. Orekhov, „Fluctuation enhancement of ion diffusivity in liquids,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 19, Nr. 48, S. 32 398–32 403, 2017.
- [249] W. Yin, A. Grimaud, F. Lepoivre, C. Yang, und J. M. Tarascon, „Chemical vs Electrochemical Formation of Li₂CO₃ as a Discharge Product in Li–O₂/CO₂ Batteries by Controlling the Superoxide Intermediate,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 8, Nr. 1, S. 214–222, 2017.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung der untersuchten Einflüsse auf das Batterieverhalten.	3
2.1	Aufbau einer Batteriezelle.	5
2.2	Schematischer Aufbau der Solid-Electrolyte-Interphase (SEI).	11
2.3	Darstellung eines Massenspektrometers.	15
2.4	Massenspektrum vom Dimethylcarbonat.	18
3.1	Volumetrische Verteilungsdichte der PGV-Partikelgrößen.	23
3.2	Aufbau und Durchführung der Elektrolyt-Gassättigung.	27
3.3	Aufbau der Drei-Elektrodenzelle (PAT-Zelle).	28
3.4	Nyquist-Plot eines elektrochemisches Impedanzspektrums.	31
3.5	Hochtemperatur-OEMS-Messstand.	32
3.6	Beispielhafte OEMS-Messungen.	33
3.7	Darstellung der Hochtemperaturtestzelle.	34
3.8	Reproduzierbarkeit der C ₂ H ₄ -Gasentwicklung.	35
3.9	Temperaturverlauf der Hochtemperaturtestzelle.	36
3.10	Darstellung der OEMS-Kalibrierungsgeraden.	37
3.11	Darstellung des Fragmentierungsmuster ausgewählter Gase.	38
3.12	Darstellung einer Elektrodenoberfläche.	42
4.1	Spezifische mittlere Entladekapazität der PGV-Vollzellen.	50
4.2	Mögliche Degradationsprozesse der negativen Elektrodenpartikeln.	52
4.3	Negative Elektrodenpotentiale der PGV-Elektroden.	53
4.4	Coulomb- und Energie-Effizienz der PGV-Elektroden.	54
4.5	Nennspannungen der PGV-Elektroden.	55
4.6	Elektrodenpotential der PGV-Elektroden während der Zyklisierung.	57
4.7	Spannungsverlauf der PGV-Elektroden in Abhängigkeit der C-Rate.	58
4.8	Impedanzspektrums der PGV-Elektroden.	61
4.9	Darstellung aller negativer PGV-Elektrodenoberflächen.	63
4.10	Negative Elektrodenoberfläche der F2- und F3-Elektrode.	63
4.11	Elektrodenoberfläche – vor und nach Entfernung des Lithium-Platings.	64
4.12	C ₂ H ₄ - und CO ₂ -Gasentwicklung während der Formierung.	65
4.13	Halbquantitativ ermittelte Stoffmengen der Formierungsgase der PGV-Elektroden.	67

4.14	Gasentwicklung in Abhängigkeit der Formierungsrate.	68
4.15	Halbquantitativ ermittelte Stoffmengen der Formierungsgase in Abhängigkeit der Formierungsrate.	69
5.1	Darstellung des temperaturinduzierten Stresstests.	74
5.2	Leerlaufspannung der PGV-Zellen während des Stresstests.	76
5.3	Gesundheitszustand der PGV-Batterien nach dem Stresstest.	77
5.4	Zellspannung der PGV-Testzellen vor und nach dem Stresstest.	78
5.5	Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Gasentwicklung.	79
5.6	Halbquantitativ ermittelte Gasmengen während des Stresstests der PGV-Zellen.	80
5.7	Leerlaufspannung der Separator-Zellen während des Stresstests.	83
5.8	Zellspannung der Separator-Testzellen vor und nach dem Stresstest.	84
5.9	Halbquantitativ ermittelte Gasmengen während des Stresstests in Abhängigkeit der Separatoren.	85
5.10	Separatoreinfluss auf die Gasentwicklung.	86
5.11	Mikroskopische Untersuchung der Separatoren.	88
6.1	Gasentwicklungsprozesse während der Formierung.	92
6.2	Entladekapazitäten in Abhängigkeit der gasgesättigten Elektrolyte.	96
6.3	Potentialverlauf der negativen Elektrode beim ersten Formierungszyklus.	98
6.4	Potentialverlauf der positiven Elektrode beim ersten Formierungszyklus.	99
6.5	Coulomb- und Energie-Effizienz des ersten Formierungszyklus.	100
6.6	C-Ratentest in Abhängigkeit der gasgesättigten Elektrolyte.	102
6.7	Normierte C-Ratentest in Abhängigkeit der gasgesättigten Elektrolyte.	102
6.8	Beeinflussung der Gase auf den Elektrolyten.	103
6.9	Impedanzspektren der gasgesättigten Batterien nach der Formierung.	104
6.10	Impedanzspektren der gasgesättigten Batterien während der Zyklisierung.	106
A.1	DSC-Messungen der Separatoren.	147
A.2	Zweiter Gasanalyse-Messstand.	148
A.3	Darstellung der Basislinienkorrektur.	150
A.4	Vergleich der Zell-Durchspüloptionen.	151
A.5	Untersuchung des Einflusses der Heizrate.	152
A.6	Halbquantitative ermittelte Stoffmenge der Gase in Abhängigkeit der Heizrate.	152
A.7	Reproduzierbarkeit der C ₂ H ₄ -Gasentwicklung.	153
A.8	Reproduzierbarkeit der POF ₃ -Gasentwicklung während des Stresstests.	153
A.9	Darstellung eines möglichen <i>m/z</i> 155-Fragmentes.	154
A.10	Ladeverhalten nach dem Stresstest.	157

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über verschiedene Aktivmaterialien.	8
2.2	Struktur und Eigenschaften verschiedener Elektrolytbestandteile.	10
2.3	Masse und relative Häufigkeit wichtiger Isotope.	19
3.1	Eigenschaften der negativen Elektroden.	22
3.2	Eigenschaften der Aktivmaterialpartikel der PGV-Materialien.	24
3.3	Eigenschaften der positiven Elektroden.	24
3.4	Eigenschaften der Separatoren.	25
3.5	Eigenschaften wichtiger Chemikalien.	26
3.6	Eigenschaften der verwendeten Gase.	27
3.7	Zyklisierungsprofil der Performancetests.	30
3.8	Zyklisierungsprofil des Stresstests.	30
3.9	Parameter der elektrochemischen Impedanzspektroskopie.	32
3.10	Heizprofil des Stresstests.	36
3.11	Fragmentierungsmuster der Analyten und deren Auswerteberücksichtigung.	40
5.1	Elektrochemisches Verhalten der verschiedenen Separator-Testzellen.	82
A.1	Parameter des Massenspektrometers.	149
A.2	Fragmentierungen des POF_3 mit SiF_4	154
A.3	Kalkulierte Impedanzen der gasgesättigten Elektrolyt-Zellen.	156

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Formelzeichen

χ	Relative Intensitätsanteile	–
Δ	Differenz	–
η	Überspannung	V
$ Z $	Betrag der Impedanz	$\text{m}\Omega\text{m}^2$
SOH_{TIS}	Gesundheitszustand nach dem temperaturinduzierten Stresstest	%
Θ	Quotient	–
ε	Porosität	%
\varnothing	Durchschnitt	–
A	Fläche des Analytsignals	–
C	Kapazität	Ah
C_0	Anfangskapazität	Ah
C_N	Nennkapazität	Ah
C_S	Spezifische Kapazität	Ah
C_{Th}	Theoretische Kapazität	Ah
C_{TIS}	Kapazität nach dem temperaturinduzierten Stresstest	Ah
C_i	Kapazität nach Zyklus i	Ah
CE	Coulomb-Effizienz	%
E	Energie	Wh
EE	Energie-Effizienz	%
eV	Elektronenvolt	eV
f	Frequenz	Hz
$f(\chi)$	Proportionalitätsfunktion	–
M	Stoffmengenkonzentration / Metall / Molare Masse	molL^{-1} / – / g mol^{-1}
m	Masse / atomare Masseneinheit	g / u

m/z	Masse-zu-Ladung	–
n	Stichprobenanzahl / Stoffmenge	– / mol
Q	Elektrische Ladung	mAh
q_3	Volumetrische Verteilungsdichte	–
S_V	Spezifische volumetrische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$
U	Spannung	V
w	Massenanteil	–
x	Partikelgröße	μm
z	Ladungszahl / Raumrichtung	–

Indizes

'	Molekülionenpeak
*	Basispeak
0	Anfangs- / Soll- / Gesamtwert
+	Positives Ion
–	Negatives Ion
•	Radikal
↑	Gasförmig
El	Elektrode
Km	Kompositmaterial
St	Stromsammler
m/z	Ionenstrom des m/z -Wertes
i	Analyt i / Zyklus i
j	Störkomponente j
TIS	Nach dem temperaturinduziertem Stresstest

Abkürzungen

AB	Analyt (Molekül)
AM	Ausgangsmaterial
B	Hintergrundsignal
BG	Batteriequalität (engl. battery grade)
BLB	BATTERY LABFACTORY BRAUNSCHWEIG

CC	Konstantstrom (engl. constant current)
CMC	Carboxymethylcellulose
CV	Konstantspannung (engl. constant voltage)
DESO	Doppelseitige Absperrung (engl. double-end shutoff)
DMC	Dimethylcarbonat ($C_3H_6O_3$)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
EC	Ethylencarbonat ($C_3H_4O_3$)
EI	Elektronenionisation
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat ($C_4H_8O_3$)
F1	Fraktion 1
F2	Fraktion 2
F3	Fraktion 3
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GF	Glasfaser
HOMO	Höchstes besetztes Orbital eines Moleküls (engl. highest occupied molecular orbital)
HTT	Hochtemperaturtest
I	Ionenstrom
IC	Ionenchromatographie
LC	Flüssigchromatographie (engl. liquid chromatography)
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid ($LiCoO_2$)
LFP	Lithium-Eisenphosphat ($LiFePO_4$, engl. lithium iron phosphate)
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LNO	Lithium-Nickel-Oxid ($LiNiO_2$)
LTO	Lithiumtitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$)
MCMB	Mesokohlenstoff-Mikroperlenpulver (engl. mesocarbon microbeads)
MFC	Massendurchflussregler (engl. mass flow controller)
MID	Mehrfach-Ionen-Detektor (engl. multiple ion detection)
MS	Massenspektrometer
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$)

NMR	Kernspinresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
OCV	Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage)
OEMS	Online elektrochemische Massenspektrometrie
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PGV	Partikelgrößenverteilung
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
S	Responsefaktor
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (engl. styrene-butadiene rubber)
SEI	Feste Elektrolyt-Grenzschicht (engl. Solid Electrolyte Interphase)
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SIM	Ausgewählter-Ionen-Detektor (engl. selected ion monitoring)
SOC	Ladezustand (engl. state of charge)
SOH	Gesundheitszustand der Batterie (engl. state of health)
TIC	Gesamtionenstrom (engl. total ion current)
TIS	Temperaturinduzierter Stresstest
VC	Vinylencarbonat (C ₃ H ₂ O ₃)

A Anhang

A.1 Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation

Journal Veröffentlichungen

- L. Bläubaum, F. Röder, C. Nowak, H. S. Chan, A. Kwade und U. Krewer, „Impact of Particle Size Distribution on Performance of Lithium-Ion Batteries“, *ChemElectroChem*, Vol. 7, Nr. 23, S. 4755 – 4766, 2020.
- L. Bläubaum, P. Röse, L. Schmidt und U. Krewer, „The Effects of Gas-Saturation of Electrolytes on the Performance and Durability of Lithium-Ion Batteries“, *ChemSusChem*, Vol. 14, Nr. 14, S. 2943 - 2951, 2021.
- L. Bläubaum, P. Röse, F. Baakes und U. Krewer, „Impact of Lithium-Ion Battery Separators on Gas Evolution during Temperature Abuse“, *In Bearbeitung*, 2023.
- H. S. Chan, L. Bläubaum, V. Dandapani, F. Röder, C. Nowak, A. Weber, A. Kwade und U. Krewer, „Revealing the Impact of Particle Size Distribution on Ageing of Lithium-Ion Batteries with Frequency Response Analysis“, *Batteries & Supercaps*, 2023.
- D. Witt, L. Bläubaum, F. Baakes und U. Krewer, „Origin of Performance Improvements in Lithium-Ion Cells after Fast Formation“, *In Bearbeitung*, 2023.

Konferenzbeiträge

- L. Bläubaum, C. Nowak, F. Röder, A. Kwade und U. Krewer, „Impact of Particle Size Distribution on Performance and Aging of Lithium-Ion Batteries“, *Advanced Battery Power - Kraftwerk Batterie*, 03. April 2019 (Poster).
- L. Bläubaum, F. Baakes und U. Krewer, „Battery Safety Simulation and Experimental Investigations: The Undefeatable Team“, *Batterieforum*, 27. Januar 2021 (Poster).
- L. Bläubaum, F. Baakes, C. Nowak, A. Kwade und U. Krewer, „Impact of Particle Size on Gas Evolution and Performance including Temperature Abuse of Lithium-Ion Batteries“, *29th ISE Topical Meeting*, 21. April 2021 (Vortrag).

- L. Bläubaum, P. Röse, L. Schmidt und U. Krewer, „Investigation on the Gas Saturation of Electrolyte on the Performance of Lithium-Ion Batteries“, *Advanced Battery Power - Kraftwerk Batterie*, 28. April 2021 (Vortrag).
- L. Schmidt, M. Gerasimov, L. Bläubaum und U. Krewer, „Investigating Current-controlled Formation of Surface Layers in Lithium-ion Batteries: An in-operando Gas Analysis Approach“, *Annual Meeting on Reaction Engineering and ProcessNet Subject Division Heat and Mass Transfer 2022*, 18. - 19. Juli 2022 (Poster).
- D. Witt, L. Bläubaum, F. Baakes und U. Krewer, „In-Depth Analysis of the Substantial Effect of Fast Formation on Lithium-Ion Cell Characteristics“, *242nd ECS Meeting*, 11. Oktober 2022 (Vortrag).
- D. Witt, L. Bläubaum, F. Baakes und U. Krewer, „Detailed Model-based Lithium-Ion Cell Diagnosis after Fast Formation“, *International Battery Production Conference 2022*, 08. November 2022 (Vortrag).

A.2 Betreute Abschlussarbeiten

Im Folgenden werden die von mir betreuten Bachelor- und Masterarbeiten im Rahmen meiner Promotion als Wissenschaftlicher Mitarbeiter aufgelistet:

- T. Höfer „Evaluation kommerzieller Separatoren im Kontext elektrochemischer Untersuchungen an Lithium-Ionen-Batterien“, *Bachelorarbeit*¹ an der Technischen Universität Braunschweig vom 23. Juli 2018 bis 05. Dezember 2018.
- R. Witzel „Experimentelle Untersuchungen des Elektrolyteinflusses für die Performance von Lithium-Ionen-Batterien bei hohen Temperaturen“, *Bachelorarbeit*¹ an der Technischen Universität Braunschweig vom 24. September 2018 bis 27. Dezember 2018.
- J. P. Sullivan „Entwicklung einer zeitoptimierten OCV-Analysemethode zur Untersuchung des Hoch-Temperatureinflusses an Lithium-Ionen-Batterien“, *Masterarbeit*¹ an der Technischen Universität Braunschweig vom 25. September 2018 bis 25. März 2019.
- F. Stamereilers „Methodenentwicklung zur Identifizierung von Reaktionsgasen in einer Lithium-Ionen-Batterie mittels *in-situ* Massenspektrometrie“, *Bachelorarbeit*¹ an der Technischen Universität Braunschweig vom 12. November 2018 bis 25. Februar 2019.
- A. Müller „Investigation of the Influence of Different Binders on the SEI of a Lithium-ion Battery by Means of OEMS“, *Masterarbeit*² an der Technischen Universität Braunschweig in Kooperation mit dem Paul Scherrer Institut vom 08. April 2019 bis 04. Oktober 2019.

¹ Erstbetreuer.

² Co-Betreuer.

- L. Schmidt „Untersuchung des Gaseinflusses auf die Performance von Lithium-Ionen-Batterien“, *Bachelorarbeit*¹ an der Technischen Universität Braunschweig vom 23. April 2019 bis 23. Juli 2019.
- M. Sauer „Methodenentwicklung zur Kompositmaterialentfernung an doppelseitig beschichteten Elektroden“, *Bachelorarbeit*¹ am Karlsruher Institut für Technologie vom 04. Januar 2021 bis 03. Mai 2021.
- L. Schmidt „Verhalten der Solid Elektrolyte Interphase einer Lithium-Ionen-Batterie bei verschiedenen Additivkonzentrationen und Variation der Formierungsrate“, *Masterarbeit*² an der Technischen Universität Braunschweig in Kooperation mit dem Karlsruher Institut für Technologie vom 12. April 2021 bis 11. Oktober 2021.

A.3 Dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen der Separatoren

In Abbildung A.1 sind dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen (DSC, engl. differential scanning calorimetry) der GF-, PET-, PP-, PTFE- und PE/PP-Separatoren dargestellt. Der rote Bereich gibt dabei den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturbereich des Stresstests an.

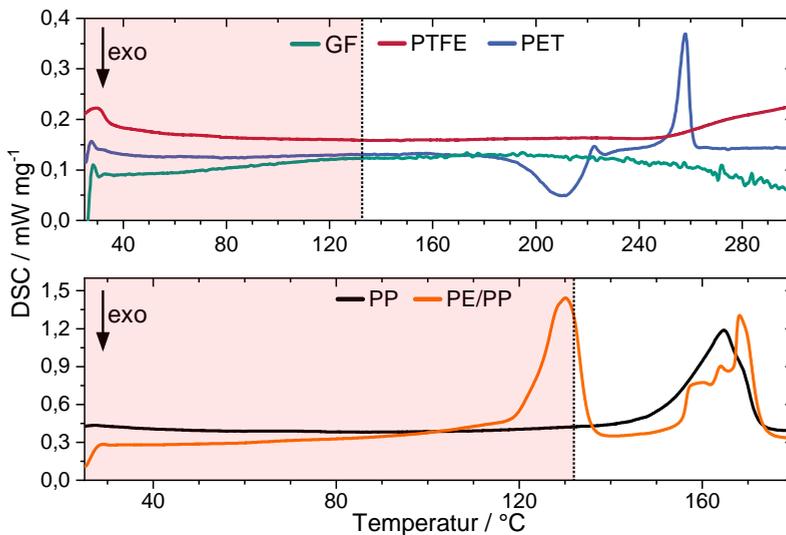


Abbildung A.1: DSC-Messungen der Separatoren aus GF, PET, PP, PTFE bzw. PE/PP; Heizrate: $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, Stickstoffatmosphäre, roter Bereich: Temperaturbereich des Stresstests.

A.4 Darstellung des zweiten Gasanalyse-Messtandes

In Abbildung A.2 ist der zweite (Hochtemperatur-)OEMS-Messtand dargestellt, welcher in Zusammenarbeit und im Rahmen der Dissertation aufgebaut wurde.

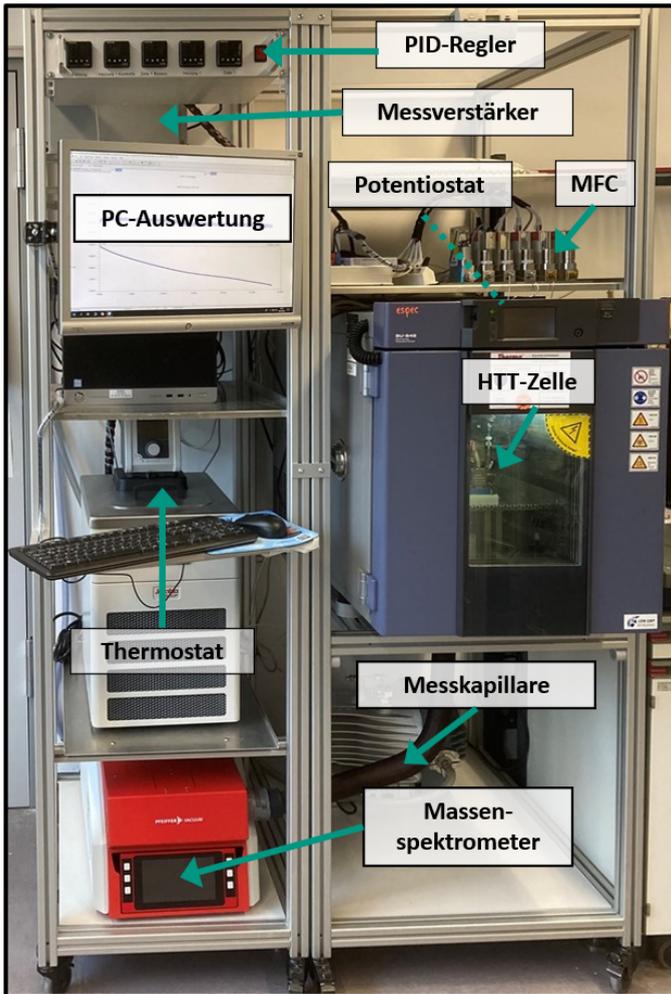


Abbildung A.2: Aufbau des zweiten Hochtemperatur-OEMS-Messtandes. Der Potentiostat ist im Deckel des Temperaturschranks verstaut (hinter dem Display).

A.5 Parameter der Gasanalyse

In Tabelle A.1 sind die Parameter des Massenspektrometers Omnistar GSD 320 OC2 der Firma PFEIFFER VACUUM dargestellt.

Tabelle A.1: Parameter des Massenspektrometers.

Parameter	Werte
Messbereich / m/z	1 - 200
MID-Modus / m/z	2, 16, 18, 26, 27, 28, 30, 32, 36, 44, 67, 69, 77, 78, 85, 88, 90, 104, 107, 118, 126, 155
Energie des Elektronenstrahls / eV	70
Detektor	C-SEM
Mindestnachweisgrenze / ppm	< 1
Kapillartemperatur / °C	200
Eingangsheizung / °C	120
Scanrate / ms	500
Durchflussrate / mL min^{-1}	0,5 bzw. 0,65
Software	Quadera – Version 4.62

In Abbildung A.3 ist beispielhaft eine Basislinienkorrektur durch Subtraktion einer manuell erzeugten Basislinie vom geglätteten Messsignal dargestellt. Die Glättung erfolgt durch Bestimmung eines gleitenden Durchschnitts mit 64 Punkten. Die manuell erzeugte Basislinie wird mittels der benutzerdefinierten Interpolationsmethode „Spline“ der Software Origin 2020 generiert. Darüber hinaus sind Artefakte in Form von unregelmäßigen Peaks gezeigt, welche unterschiedlich stark ausgeprägt sein können. Die negative Zeitdarstellung entspricht der Wartezeit der Zyklisierungsprofile beziehungsweise der Spülzeit der Messapparatur mit dem Trägergas Argon – die „Zeitrechnung 0“ beginnt mit dem Start der Testprozedur, wie dem erstmaligen C/10-Laden.

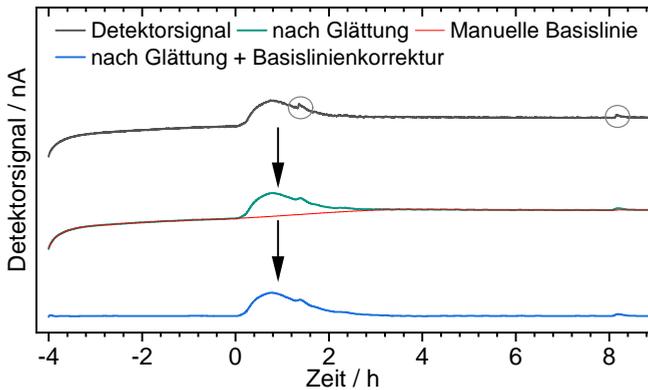


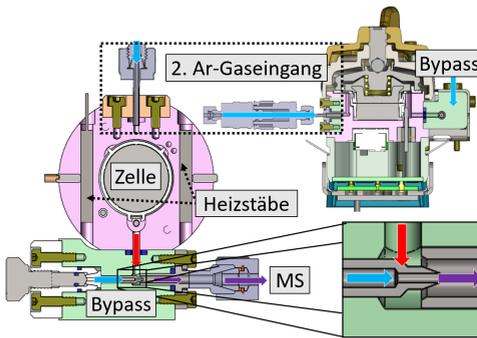
Abbildung A.3: Darstellung einer manuellen Basislinienkorrektur inkl. Glättung; Kreis: Artefakte.

A.6 Optimierungen der Hochtemperaturtestzelle

A.6.1 Vergleich Bypass- mit Direkteingang

Neben der in Kapitel 3.2.3.1 vorgestellten (Bypass-)HTT-Zelle wird zusätzlich auch ein Prototyp mit einem zweiten Argon-Trägergaseinlass untersucht. Dieser zweite Einlass ermöglicht ein direktes Durchspülen des Totraums der HTT-Zelle. Mit Hilfe dieses zusätzlichen Argon-Trägergaseinganges wird somit der Austrag von Gasen konvektiv unterstützt. Zum Vergleich: Der Analytaustrag aus dem Totraum der Zelle findet bei der Bypass-HTT-Zelle größtenteils diffusionsgetrieben statt. In Abbildung A.4 (a) ist der Weg des Gases durch den zweiten Gaseingang sowie der Bypass-Option dargestellt.

In Abbildung A.4 (b) bis (d) ist deutlich erkennbar, dass die zweite Gaseingangsoption keine verlässlichen Signalintensitäten ermöglicht. Selbst eine sehr geringe Durchflussrate von $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ beim zweiten Eingang führt zu einer Art „Verstopfung“ der Transferline (Vergleich Messschwankung des C_2H_4 -Signals). Zusätzlich ist eine deutliche Abnahme des DMC-Signals zu beobachten, welche mit Erhöhung der Durchflussrate des zweiten Gaseinlasses stark zunimmt. Somit führt der zweite Gaseingang weder zu einer Verbesserung der zeitlichen Auflösung noch zur Verbesserung der Analysemethode. Da der Verlauf und auch die Mengen des C_2H_4 -Signals (mit Ausnahme der Schwankungen) zwischen der Bypass- und der direkten Durchspüloption der Zelle vergleichbar sind, zeigt dies, dass die Bypass-Option eine gute Auflösung für die kontinuierliche Messmethode ermöglicht. Aufgrund des hohen Dampfdruckes des Lösungsmittels DMC sollte alleiniges Durchspülen des Totraums vermieden werden, wodurch das Austrocknen



(a) Prototyp-Zelldarstellung.

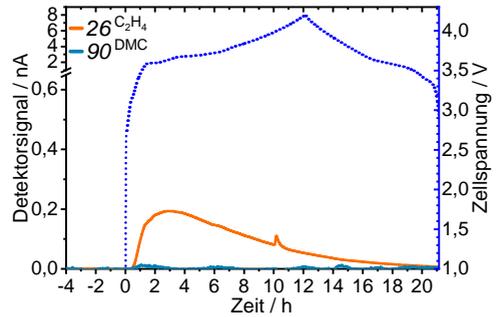
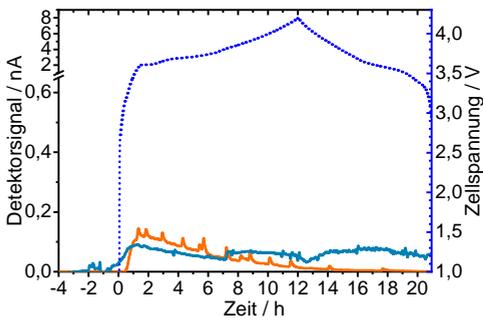
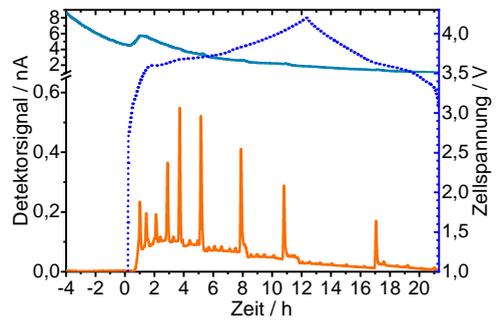
(b) Bypass: 1 mLmin⁻¹; 2. Eingang: 0 mLmin⁻¹.(c) Bypass: 0,9 mLmin⁻¹; 2. Eingang: 0,1 mLmin⁻¹.(d) Bypass: 0 mLmin⁻¹; 2. Eingang: 1 mLmin⁻¹.

Abbildung A.4: Vergleich der Argon-Spüloptionen: Vergleich der Bypass- mit der zweiten Gaseingangsoption (gepunktete Linie in (a)) der HTT-Zelle; m/z -Signal nach Glättung und Anwendung der Proportionalitätsfunktion – vgl. Kapitel 3.2.3.2.

der HTT-Zelle beschleunigt und die Messgenauigkeit verschlechtert wird. In dieser Arbeit wird für die Gasuntersuchungen nur die Bypass-HTT-Zelle verwendet, welche einfachheitshalber in dieser Arbeit als HTT-Zelle bezeichnet wird.

A.6.2 Vergleich verschiedener Heizraten

Zur Beurteilung des Einflusses der Heizrate auf die Gasentwicklung beim temperaturinduzierten Stresstest werden zwei verschiedene Heizraten untersucht. In der nachfolgenden Abbildung A.5 werden die Gasentwicklungen der 0,5 °C min⁻¹-Heizrate und der 2 °C min⁻¹-Heizrate sowie in Tabelle A.6 die jeweiligen Stoffmengen der Analyten in Abhängigkeit dieser Heizraten gezeigt.

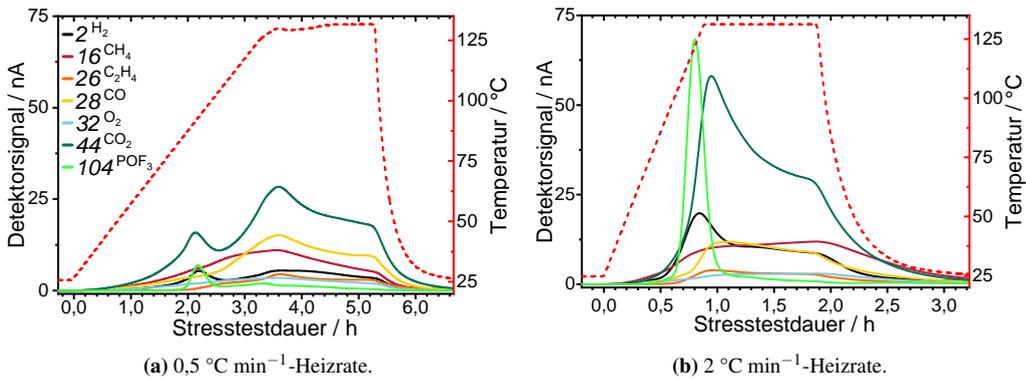


Abbildung A.5: Untersuchung des Einflusses der Heizrate; m/z -Signal nach Basislinienkorrektur, Glättung und Anwendung der Proportionalitätsfunktion – vgl. Kapitel 3.2.3.2.

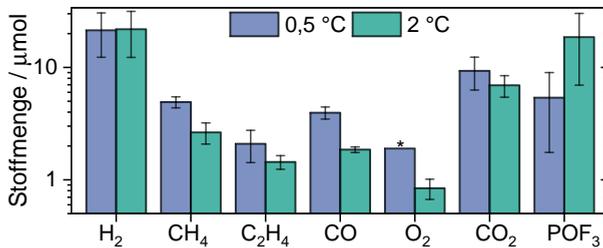


Abbildung A.6: Halbquantitative ermittelte Stoffmenge der während des Stresstests entstehenden Gase in Abhängigkeit der Heizrate; Näherungsweise mittels der Proportionalitätsfunktion inkl. Basislinienkorrektur und externen Kalibration berechnet – vgl. Kapitel 3.2.3.2; $n = 3$; *: $n = 2$, da ein Signalverlauf einen stark untypischen Verlauf aufweist.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Gasmengen aufgrund der Heizraten teilweise variieren. Dieses kann zum einen auf den insgesamt erhöhten Energieeintrag bei der niedrigeren Heizrate zurückgeführt werden und zum anderen auf den Einfluss der Folgereaktion der Analyten. Denn die Analyten entstehen insgesamt verzögerter, somit ist der Austrag der Gase aufgrund der Entstehung weiterer Gase verlangsamt. Diese verbleiben länger im Elektrolyt und können mit anderen Bestandteilen weiterreagieren. Beispielsweise kann das Leitsalzzersetzungs gas POF₃ mit Elektrolytlösungsmitteln unter Freisetzung von Kohlendioxid und Bildung eines Phosphorsäureesters reagieren (vgl. Reaktionsgleichung XVII). Diese Folgereaktionen verursachen eine Verringerung der Gasmenge POF₃ und eine Erhöhung der Gasmenge von CO₂, welches hier auch beobachtet werden kann. Um möglichst wenig Folgereaktionen der Zersetzungsgase zu erhalten, wird für alle Gasanalysen die höhere Heizrate von 2 °C min⁻¹ verwendet.

A.6.3 Reproduzierbarkeit der Gasentwicklung im Stresstest

Zum Vergleich der Reproduzierbarkeit während des Stresstests ist in Abbildung A.7 die C_2H_4 -Gasentwicklung und in Abbildung A.8 die POF_3 -Gasentwicklung von drei Testdurchläufen mit gleicher Zellchemie gezeigt. Hierbei ist zu beobachten, dass im Vergleich bei der zweiten OEMS-Messung deutlich weniger POF_3 detektiert wird. Diese Messung verursacht die deutlich niedrigere Reproduzierbarkeit von ca. $\pm 50\%$.

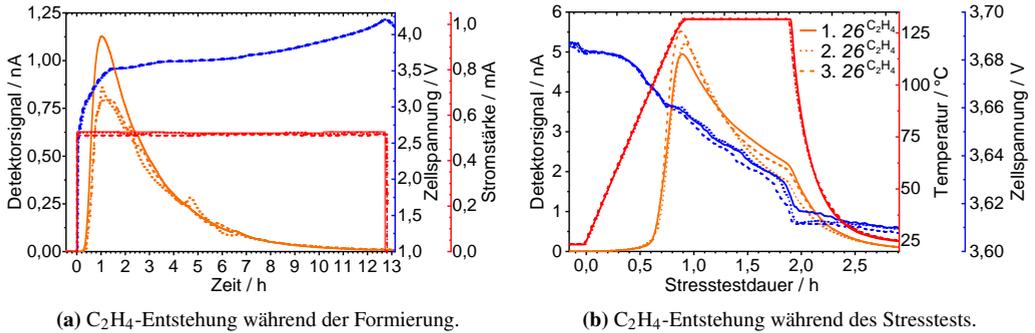


Abbildung A.7: Reproduzierbarkeit der C_2H_4 -Gasentwicklung bei OEMS-Messungen von drei identischen Zellen mit gleicher Zellchemie, Graphit gegen NMC622, GF-Separator, 1 M $LiPF_6$ EC:DMC (1:1 v:v); m/z -Signal nach Basislinienkorrektur, Glättung und Anwendung der Proportionalitätsfunktion – vgl. Kapitel 3.2.3.2.

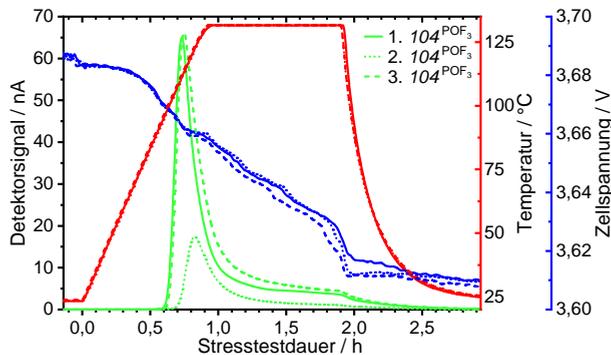


Abbildung A.8: Reproduzierbarkeit der POF_3 -Gasentwicklung während des Stresstests bei OEMS-Messungen von drei identischen Zellen mit gleicher Zellchemie; Graphit gegen NMC622, GF-Separator, 1 M $LiPF_6$ EC:DMC (1:1 v:v); m/z -Signal nach Basislinienkorrektur, Glättung und Anwendung der Proportionalitätsfunktion – vgl. Kapitel 3.2.3.2.

A.7 Ergänzende Fragmentierungen

A.7.1 Fragmentierungen des POF_3 und SiF_4

In Tabelle A.2 sind mögliche ausgewählte Fragmentierungen des POF_3 und SiF_4 aufgelistet.

Tabelle A.2: Fragmentierungen des POF_3 mit SiF_4 (gerundet).

	Relative Häufigkeit / %	Ion	m/z	Ion ^a	Relative Häufigkeit / %	
Phosphoroxidfluorid	100	$[\text{POF}_3^{+\bullet}]$	104	$[\text{SiF}_4^{+\bullet}]$	2	Tetrafluorsilan
	2	$[\text{PF}_3^+]$	88	-	-	
	85	$[\text{POF}_2^+]$	85	$[\text{SiF}_3^+]$	100	
	17	$[\text{PF}_2^+]$	69	-	-	
	1	$[\text{POF}^+]$	66	$[\text{SiF}_2^+]$	1	
	2	$[\text{PO}^+]$	47	$[\text{SiF}^+]$	3	

^a Daten des SiF_4 -Fragmentierungsmusters stammen aus der Quadera Spektren-Bibliothek (MS-Software)

A.7.2 Reaktionsmechanismus eines Phosphorsäureesters mit m/z 155

In Reaktionsgleichung XXXV ist eine mögliche Reaktion des POF_3 mit DMC, EC und H_2O unter Abspaltung von CO_2 , CH_3F und HF dargestellt. Eventuell reagieren diese zum Dimethyl-2-hydroxyethylphosphat (siehe Abbildung A.9), was ein Fragment von m/z 155 aufweisen könnte. Ähnliche Reaktionen des POF_3 mit DMC und EC werden unter anderem von Weber et al. [51, 52] vorgeschlagen.

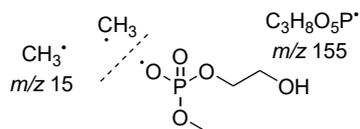
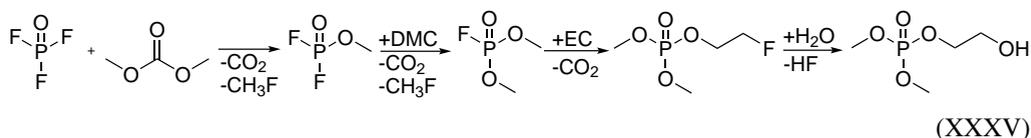


Abb. A.9: Mögliches m/z 155-Fragment vom Dimethyl-2-hydroxyethylphosphat.



A.8 Berechnungen

Die Coulomb-Effizienz (CE), beziehungsweise Energie-Effizienz (EE) werden nach Gleichungen A.1 und A.2 ermittelt:

$$CE = \frac{Q_{\text{Entladung}}}{Q_{\text{Ladung}}} \cdot 100 \% \quad (\text{A.1}) \qquad EE = \frac{E_{\text{Entladung}}}{E_{\text{Ladung}}} \cdot 100 \% \quad (\text{A.2})$$

CE: Coulomb-Effizienz / %
EE: Energie-Effizienz / %
Q: Elektrische Ladung / mAh
E: Energie / Wh

Wobei *E* die Energie und *Q* die elektrische Ladung ist, die während einer vollständigen Entladung beziehungsweise Ladung verbraucht wird. Der Gesundheitszustand der Batterie nach dem temperaturinduzierten Stresstest (SOH_{TIS}) wird nach Gleichung A.3 ermittelt:

$$\text{SOH}_{\text{TIS}} = \frac{C_{\text{TIS}}}{C_0} \cdot 100 \% \quad (\text{A.3})$$

TIS: Temperaturinduzierter Stresstest / -
 SOH_{TIS} : Gesundheitszustand der Batterie nach dem temperaturinduzierten Stresstest / %
*C*₀: Anfangsentladekapazität / mAh
*C*_{TIS}: Entladekapazität nach dem temperaturinduzierten Stresstest / mAh

Wobei *C*₀ beziehungsweise *C*_{TIS} die Kapazität ist, die während einer vollständigen C/10-Entladung erhalten wird. Diesem Entladeschritt geht eine C/10-Ladung bis 4,2 V im CC/CV-Ladeverfahren voraus.

A.8.1 Berechnete Impedanzen

In Tabelle A.3 sind die berechneten Impedanzen nach der Formierung, dem 65. Zyklus und 116. Zyklus der acht gagesättigten Elektrolyt-Zellen aufgelistet. Diese wurden mittels einem Ersatzschaltbildfitting und der Software RelaxIS 3.0.13.18 durchgeführt.

Tabelle A.3: Kalkulierte Impedanzen der acht gasgesättigten Elektrolyt-Zellen.

Gas	nach Zyklus	Ohmscher Widerstand / $\text{m}\Omega\text{m}^2$	SEI- Prozesse / $\text{m}\Omega\text{m}^2$	Ladungstrans- ferprozesse / $\text{m}\Omega\text{m}^2$
Ar	Formierung	1,20	0,67	1,40
	65. Zyklus	1,04	0,62	6,68
	116. Zyklus	0,99	0,69	10,31
CO ₂	Formierung	1,01	0,48	1,06
	65. Zyklus	0,93	0,45	2,68
	116. Zyklus	0,90	0,44	4,62
CO	Formierung	1,25	0,62	1,58
	65. Zyklus	0,92	0,53	3,91
	116. Zyklus	0,86	0,49	6,52
C ₂ H ₄	Formierung	1,07	0,56	1,81
	65. Zyklus	0,98	0,51	3,07
	116. Zyklus	0,94	0,46	5,26
C ₂ H ₂	Formierung	1,96	2,62	1,06
	65. Zyklus	2,83	0,77	12,02
	116. Zyklus	2,72	1,18	16,84
H ₂	Formierung	1,04	0,57	1,49
	65. Zyklus	1,03	0,40	6,49
	116. Zyklus	1,05	0,42	11,06
CH ₄	Formierung	1,19	0,59	1,66
	65. Zyklus	1,01	0,42	5,56
	116. Zyklus	1,04	0,39	8,98
O ₂	Formierung	0,99	0,57	1,49
	65. Zyklus	0,91	0,49	5,38
	116. Zyklus	0,84	0,66	9,45

A.9 Ladeverhalten nach dem Stresstest

In Abbildung A.10 ist ein untypisches Ladeverhalten einer Zelle mit PET als Separator nach dem Stresstest dargestellt. Ab ca. 4,0 V nimmt die Spannung trotz CC-Ladung ab. Die gepunktete Linie zeigt dabei die Nennkapazität des Herstellers an. Die Ladeschlussspannung von 4,2 V kann trotz ca. dreimal höherer elektrischer Ladung nicht erreicht werden. Der Test wird daher abgebrochen und die Zelle hat den Stresstest somit „nicht bestanden“. Die Entladekapazität nach dem Stresstest wird bei diesen Zellen auf 0 mAh g^{-1} gesetzt ($\text{SOH}_{\text{TIS}} 0 \%$).

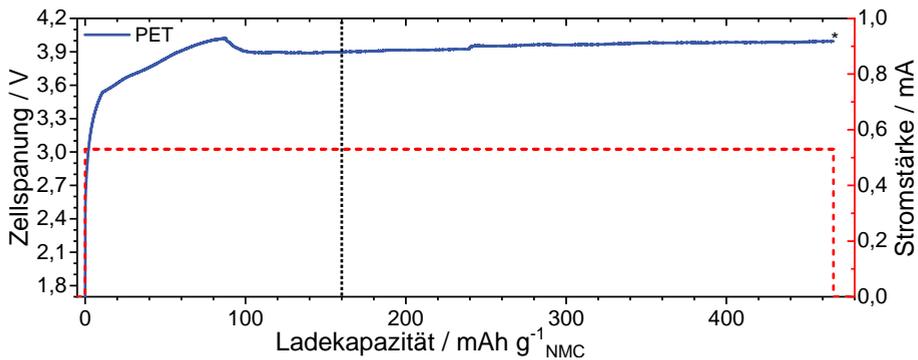


Abbildung A.10: Untypisches Ladeverhalten nach dem Stresstest einer Zelle mit PET als Separator; *: Abbruch der Ladung; gepunktete Linie: Nennkapazität des Herstellers (vgl. Tabelle 3.3).