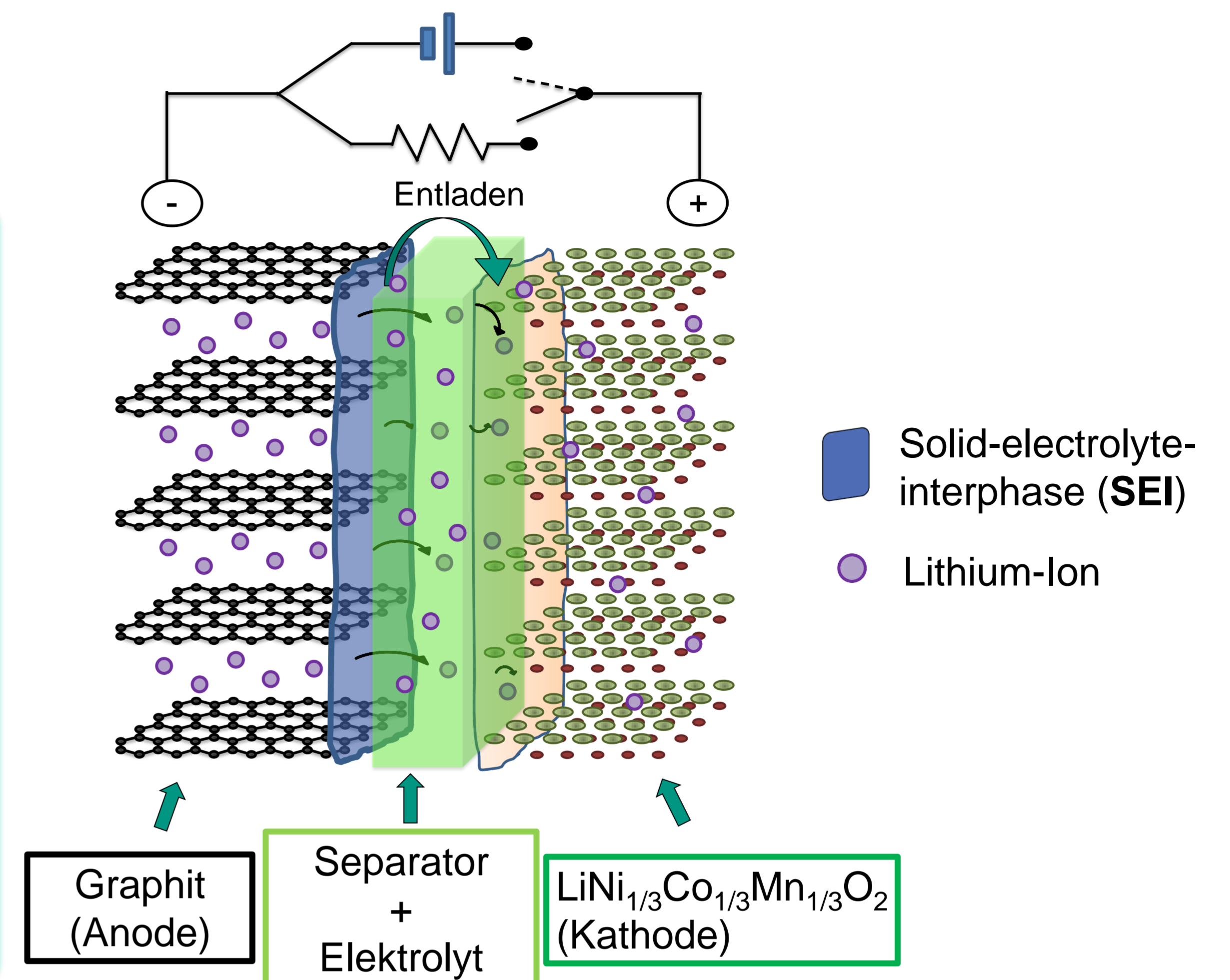


XPS Charakterisierung von Graphitanoden aus Lithium-Ionen-Batterien

V. Winkler^{1,2,*}, T. Hanemann^{1,2} und M. Bruns^{1,3}

Einleitung

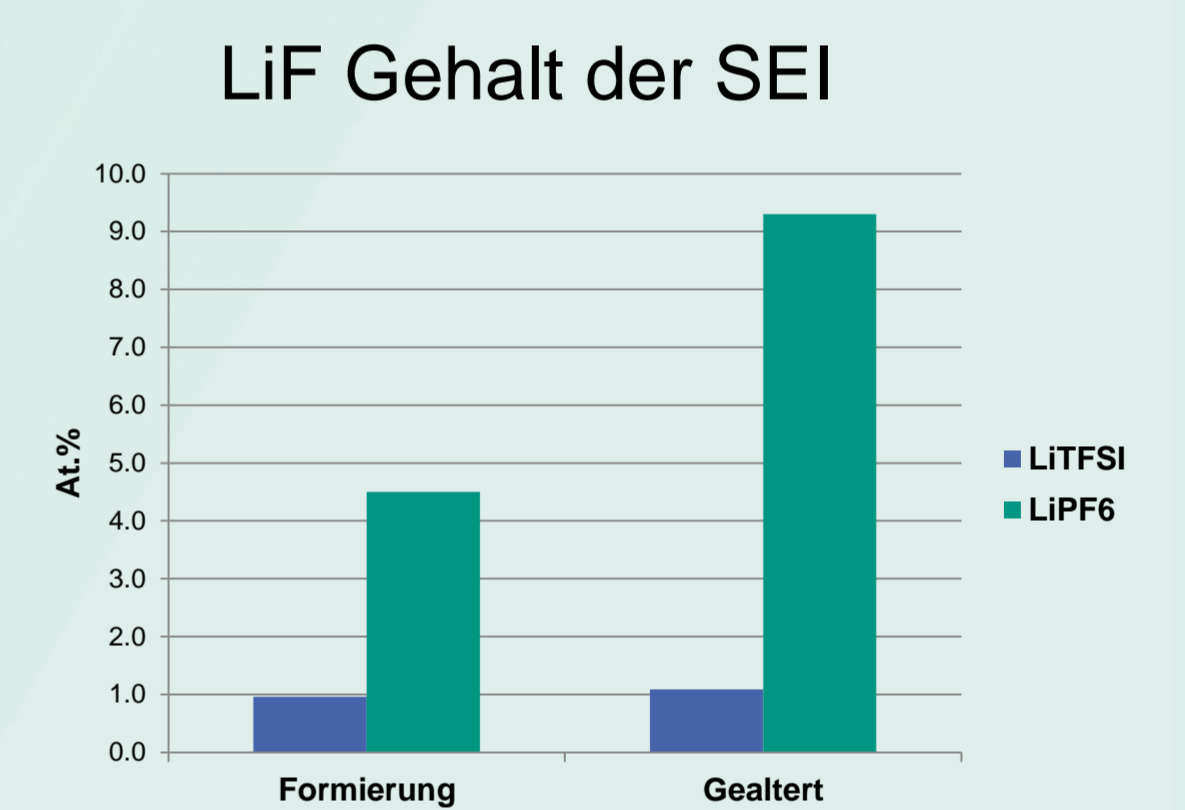
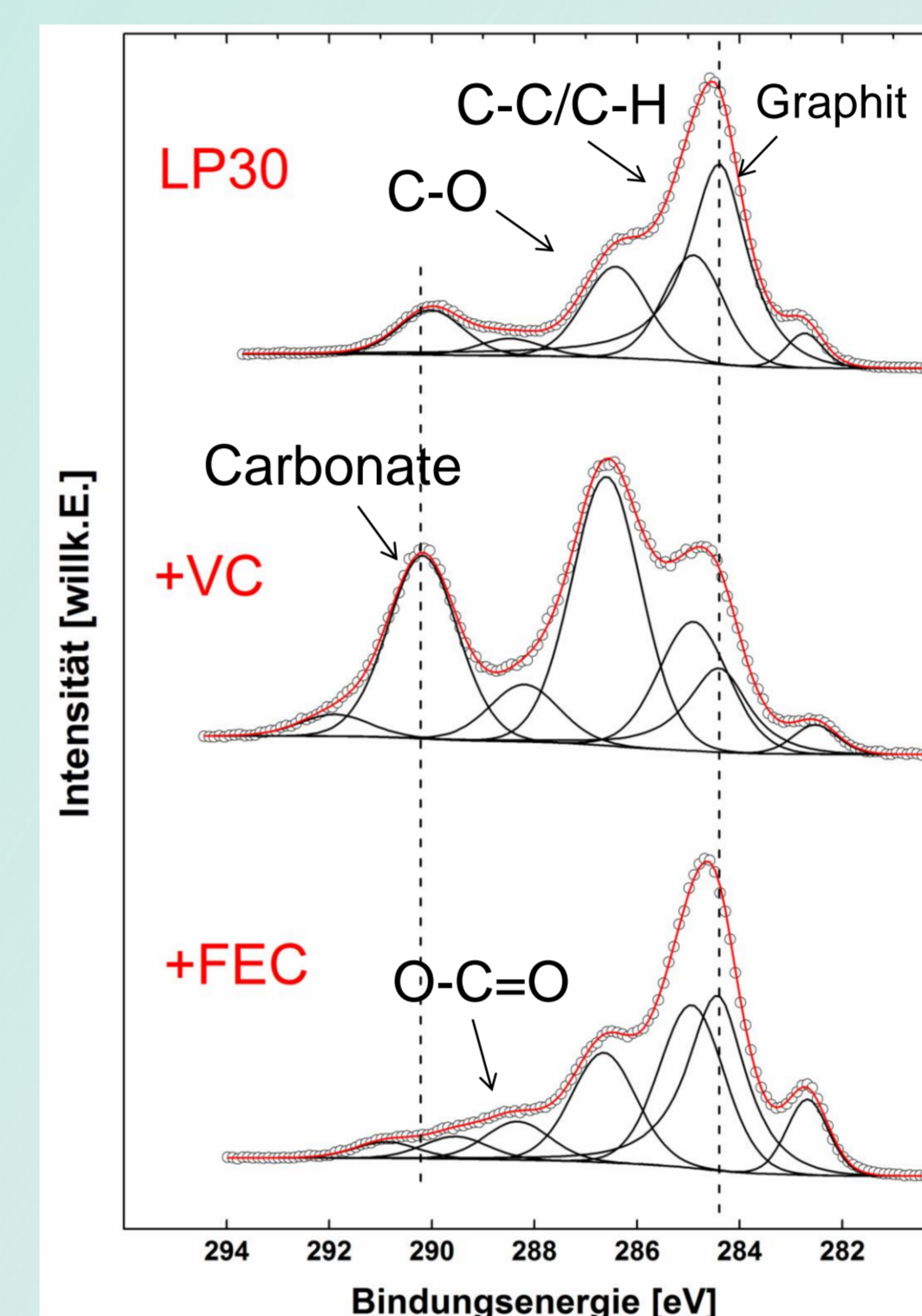
Aufgrund ihrer hohen Energiedichte sind Lithium-Ionen-Batterien (LIB) vielversprechende Kandidaten für Hybrid- oder Elektrofahrzeuge. In diesem Anwendungsbereich ist die Lebensdauer von einer deutlich größeren Bedeutung als bei der Unterhaltungselektronik. Die Alterungsmechanismen von LIB sind sehr komplex und hängen von vielen Parametern der gesamten Zelle ab. Nachweislich einen entscheidenden Beitrag in diesem Zusammenhang liefert eine stabile Passivierungsschicht (solid electrolyte interphase, SEI) auf der Anodenseite (Graphit ist hier das bevorzugte Anodenmaterial). Die SEI bildet sich aus den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten. Sie schützt den Graphit vor destruktiven Prozessen und verhindert den fortwährenden Verlust von aktivem Lithium. Das Studium der Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der SEI vom verwendeten Elektrolyten bietet hier einen geeigneten Ansatzpunkt zur Verbesserung der Langzeitstabilität von LIB. Hierbei ist die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) eine geeignete Methode, um die wenige Nanometer dicke SEI-Schicht umfassend zu charakterisieren.



LiPF₆ basierte Elektrolyten

Das Leitsalz LiPF₆ in einer EC/DMC (1:1) Mischung wird derzeit als „state-of-the-art“ Elektrolyt verwendet (Handelsname: LP30).

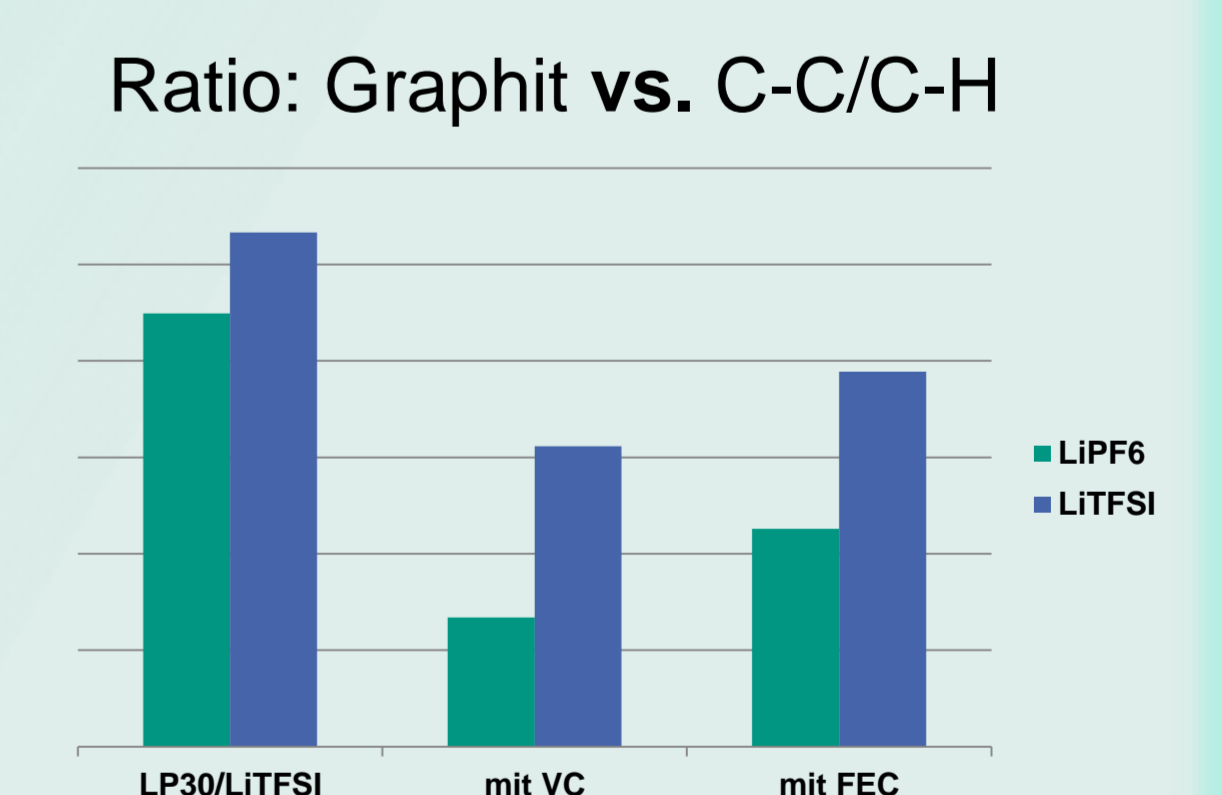
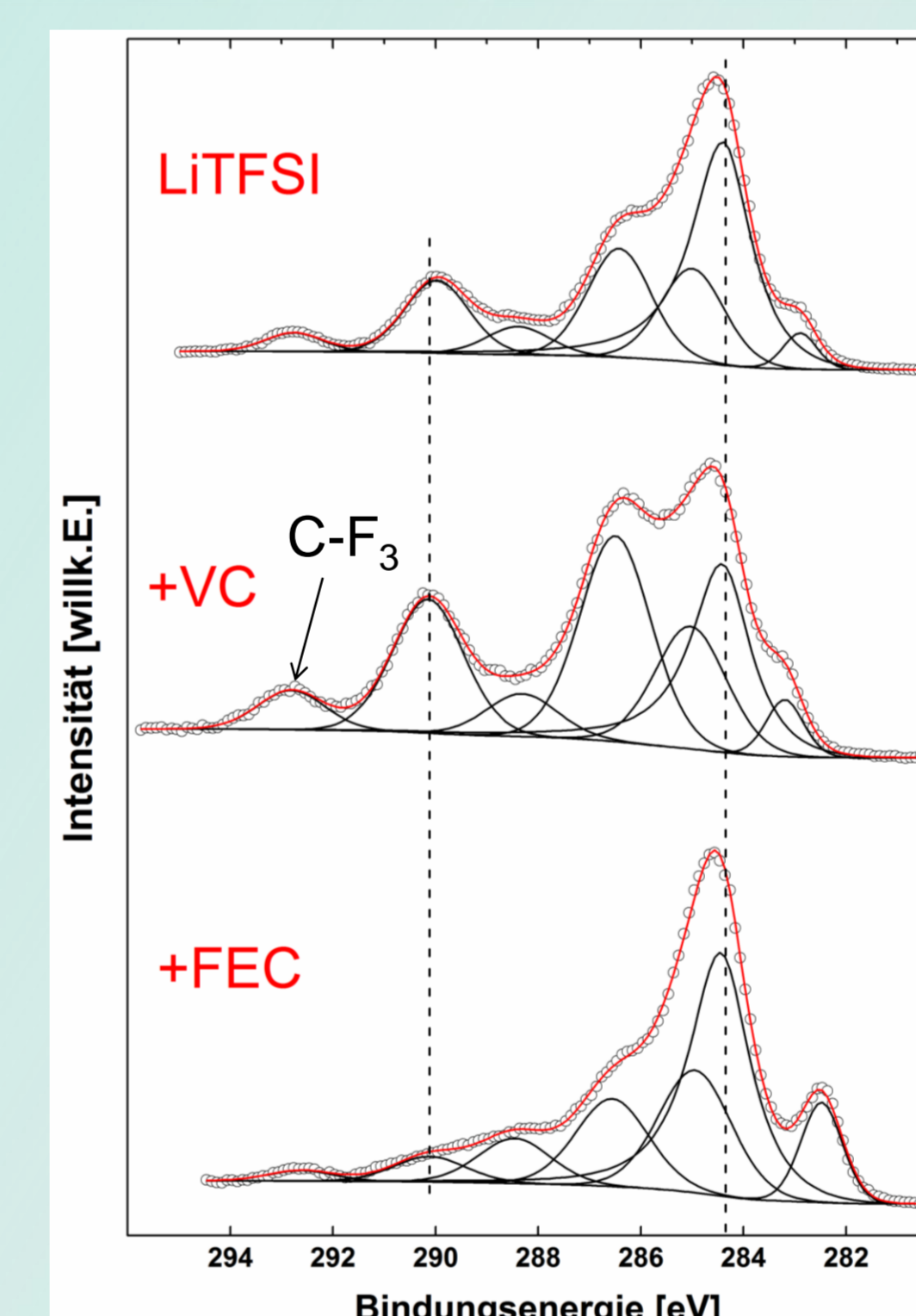
- Nachteil: LiPF₆ ist anfällig für Zersetzung/Hydrolyse
- Stetiger Abbau des Leitsalzes zu fluorhaltigen Verbindungen (siehe Diagramm)
- Optimierung der SEI Zusammensetzung/Eigenschaften durch Zugabe von Additiven
- Deutliche Veränderung der SEI-Zusammensetzung bei Verwendung von VC im Elektrolyten
- Positiver Einfluss auf Zyklenstabilität
- XPS zeigt polymere Verbindung (C1s: 287.0 eV und 290.8 eV, O1s: 534.2 eV)
- Schädigung der Proben, wenn mit Aufladungskompensation gearbeitet wird



LiTFSI basierte Elektrolyten

Verwendung eines Identischen Elektrolyten nur mit LiTFSI als Leitsalz

- LiTFSI ist gegenüber LiPF₆ stabileres Leitsalz
- Keine Zersetzung, somit weniger Fluor (in Form von LiF) in SEI gebunden
- Zugabe von FEC als Additiv nötig zur Bildung von Fluorverbindungen für eine stabilere SEI mit höherer Ionenleitfähigkeit
- Art der gebildete Komponenten im Formierungsprozess der Zelle sind weniger vom Leitsalz abhängig (vgl. Spektren LiPF₆)
- Zerfall des Lösungsmittels dominiert bei SEI Bildung
- Jedoch quantitativ weniger oxidierte Kohlenstoffspezies im Vergleich zu LiPF₆
- Ebenfalls deutlich erkennbare SEI Modifikation über VC-Additiv (vgl. LiPF₆ – Elektrolyt)



Experimentelles

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie:

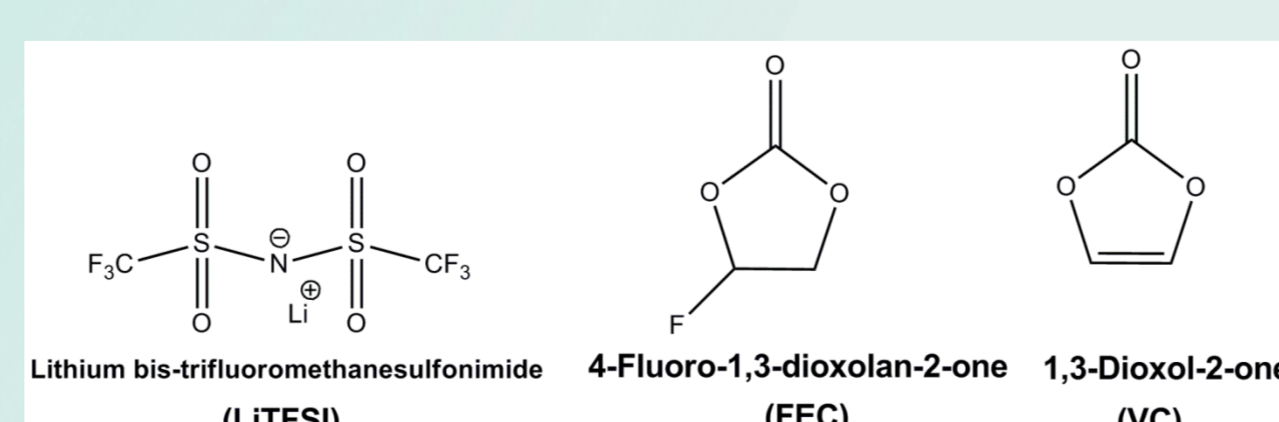
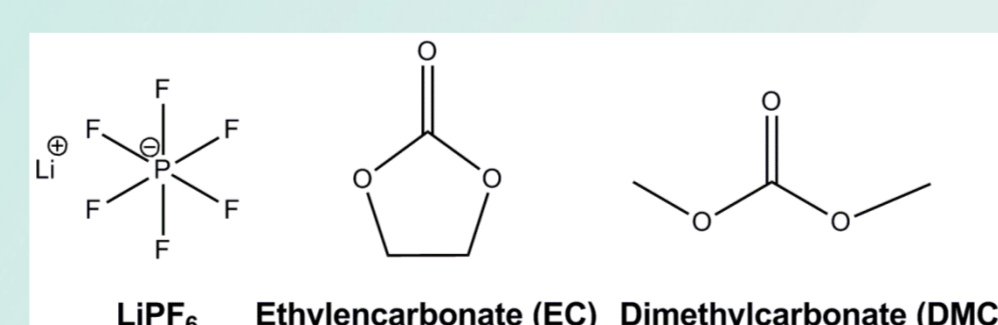
ThermoFisher Scientific K-Alpha Spektrometer:

- Mikrofokussierte Al-K_α Röntgenquelle
- Aufladungskompensation über niederenergetische Elektronen und Ar⁺-Ionen

Probenpräparation:

- Swagelok Halbzellen mit Graphit (vs. Li) wurden galvanostatisch in einem Potentialfenster von 0-2V mit C25 entladen/geladen
- Proben wurde vor der Analyse mit DMC gewaschen
- Gesamtes Probenhandling und Transport unter Schutzgasatmosphäre

Elektrolyt Komponenten:



Zusammenfassung

- Additivansatz bietet günstige Lösung zur Modifizierung der SEI ohne Basiselektrolyt komplett verändern zu müssen
- LiTFSI als Leitsalzalternative, da stabiler gegen Zersetzung/Hydrolyse
- Additive als Fluoridatoren für stabilere SEI nötig
- VC Additiv zersetzt sich stärker als FEC
- Dickere SEI bei VC haltigem Elektrolyten
- Aufwendige Charakterisierung und Referenzierung aufgrund lokaler Aufladungen und (röntgen-)sensitiver Proben