

Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids, IL) – Eine Alternative als Elektrolytlösungsmittel für Li-Ionen-Zellen?

Dr. Andreas Hofmann

Institut für Angewandte Materialien – Werkstoff- prozesstechnik – Abtelling Material- und Prozessentwicklung



KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft

www.kit.edu

2 18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE

Überblick

- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zelle)
- Ionische Flüssigkeiten, eine besondere Stoffklasse?
- Elektrolyte und Ionische Flüssigkeiten (IL)
- Zelltests mit Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten
- Chancen und Nachteile von ILs – eine Gegenüberstellung

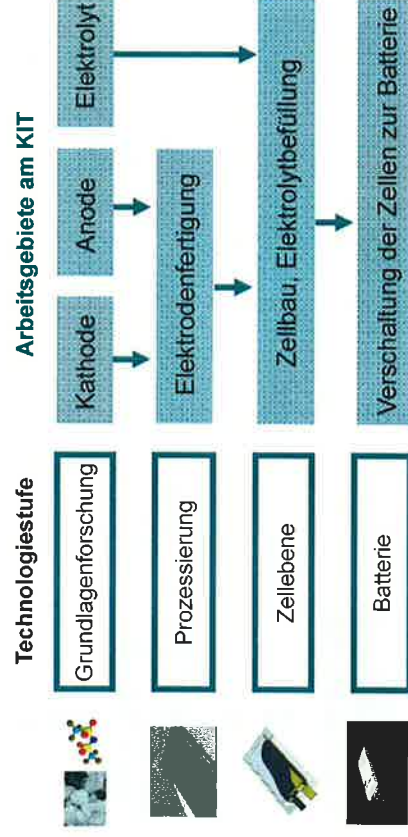
- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zelle)
- Ionische Flüssigkeiten, eine besondere Stoffklasse?
- Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten (IL)
- Zelltests mit Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten
- Chancen und Nachteile von ILs – eine Gegenüberstellung

3 18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE

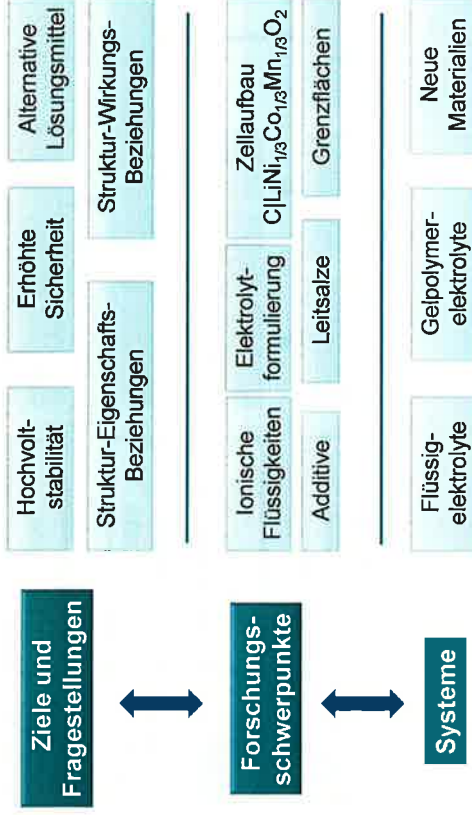
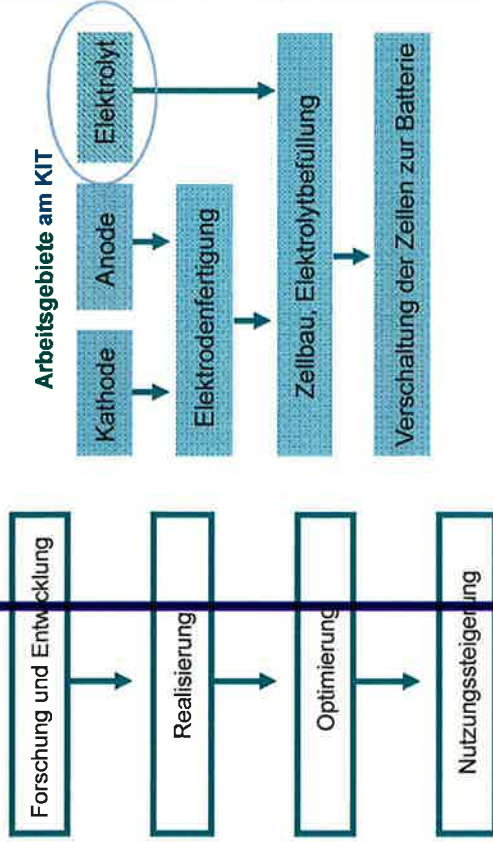
Energiespeicher am KIT: Lithium-Ionen Batterie



4 18.06.2013

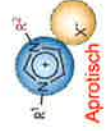
Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE



- „Salzschmelzen“ mit niedrigen Schmelzpunkten (< 100°C)
- RTIL (*room temperature ionic liquids*): Schmelzpunkt unter 25 °C
- Bestehen aus Ionen
- Fehlende Symmetrie der **Kationen** und Anionen
- Unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur praktisch ohne Dampfdruck

Geeignet für Lithium-Ionen-Zellen, Superkondensatoren* und Farbstoffsolarzellen



Geeignet für Brennstoffzellen*

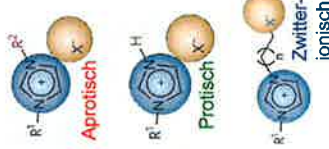


Geeignet für Membranen*

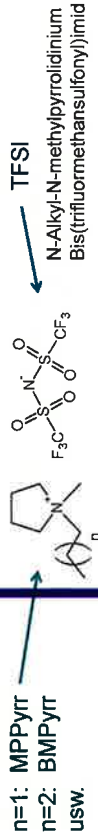


Was sind Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids)?

- „Salzschmelzen“ mit niedrigen Schmelzpunkten (< 100°C)
 - RTIL (room temperature ionic liquids): Schmelzpunkt unter 25 °C
 - Bestehen aus Ionen
 - Fehlende Symmetrie der **Kationen** und Anionen
 - Unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur praktisch ohne Dampfdruck
- Geeignet für **Lithium-Ionen-Zellen, Superkondensatoren* und Farbstoffsolarzellen**
- Geeignet für **Brennstoffzellen***
- Geeignet für **Membranen***



Beispiel von oft verwendeter Verbindungsklasse:



Welche positiven Eigenschaften bringen Ionische Flüssigkeiten (IL) mit sich?

- Langzeitthermostabil bis 200 – 300 °C
- Akzeptable ionische Leitfähigkeit
- Große elektrochemische Stabilität (elektrochemisches Fenster bis 5 – 6 V)
- Vernachlässigbarer Dampfdruck
- Schwer entflammbar, hohe Flammpunkte
- Maximale Ladungsdichte in einer Flüssigkeit vereint
- Schwache Coulomb-Wechselwirkungen (häufig 1:1-Salze)
- keine gerichteten Assoziate, die sterisch begünstigt sind
- Keine Lösungsmittel-co-Interkalation in Elektroden-schicht
- Flüssig** in weitem Temperaturbereich



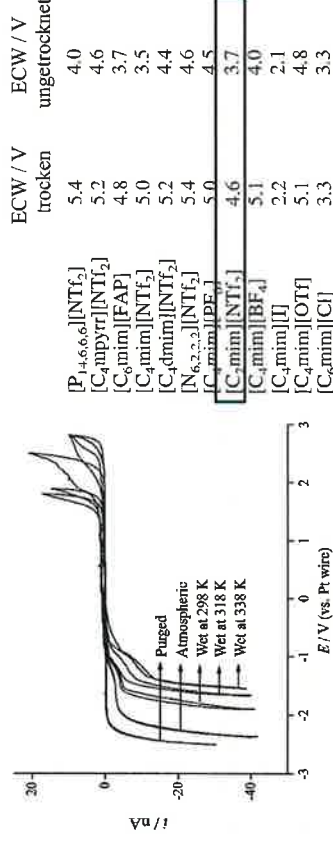
Bildquelle: iolitec

Leitfähigkeiten ionischer Flüssigkeiten

- Akzeptable ionische Leitfähigkeit
 - Messprinzip: Impedanzspektroskopie (EIS)
 - Bereich: mS/cm
 - Leitfähigkeit sinkt mit steigender Kationengröße
 - Viskosität steigt mit zunehmender Kationengröße
 - Wassergehalt wichtig
- | Ionische Flüssigkeit | Leitfähigkeit* (mS/cm) |
|----------------------|------------------------|
| EMIM-TFSI | 7.46 |
| MPIM-TFSI | 4.58 |
| BMIM-TFSI | 3.04 |
| HMIM-TFSI | 1.84 |
| MPPyrr-TFSI | 4.3 |
| BMPyrr-TFSI | 3.0 |
| MPPip-TFSI | 1.5 |
| BPPip-TFSI | 0.94 |
- * Wassergehalt < 20 ppm

Abhängigkeit des elektrochemischen Fensters vom Wassergehalt*

Ionische Flüssigkeit: 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imide



Elektroden: 10 µm Pt vs. Pt-Draht (0.3 mm); v = 100 mV s⁻¹

Wassergehalt hat deutlichen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten

Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten

- **Prozesstechnologie**
 - Gastrennung
 - Metal-Extraktion
- **Funktionale Flüssigkeiten und Additive**
 - Oberflächenreagenzien
 - Hydrauliköle
- **Synthese und Katalyse**
 - Lösungsmittel
 - Nanopartikelsynthese
 - Enzymreaktionen
- **Wärmetransport und Wärmekonversion**
 - Thermische Fluide
 - Kühlmedien
- **Analytik**
 - Karl-Fischer-Titration
 - GC-Materialien
- **Elektrochemie**
 - Brennstoffzellen und Batterien
 - Sensoren
 - Supercaps
 - Farbstoffsolarzellen

13 18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE

- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zelle)
- ionische Flüssigkeiten, eine besondere Stoffklasse?
- **Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten (IL)**
- Zelltests mit Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten
- Chancen und Nachteile von ILs – eine Gegenüberstellung

14 18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE

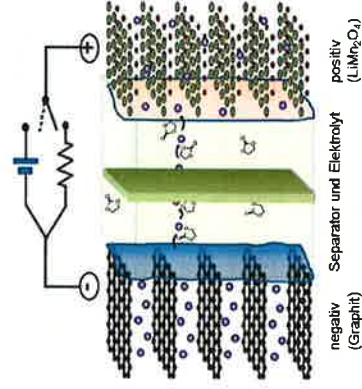
Was ist ein Elektrolyt und was macht er in der Zelle?

„Chemische Verbindungen, die im festen Zustand Ionenkristalle bilden und in geschmolzener Form oder in Lösung in Ionen dissoziiert vorliegen“ *

„Feste, flüssige oder gelartige chemische Substanzen, die Ionen aufnehmen, abgeben und in hinreichendem Maße transportieren können.“ **

Lithium-Salz + Matrix + Additive

- Lösungen von Salzen (in der Regel 1,1-Salze), „Elektrolytlösung“
- Viel-Komponentensystem
- Alle Komponenten wechselwirken miteinander
- Eigenschaften werden bestimmt durch Komponenten



15 18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE

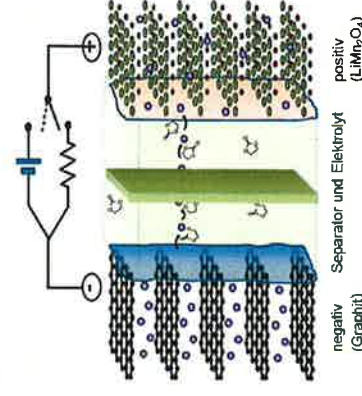
Was ist ein Elektrolyt und was macht er in der Zelle?

„Chemische Verbindungen, die im festen Zustand Ionenkristalle bilden und in geschmolzener Form oder in Lösung in Ionen dissoziiert vorliegen“ *

„Feste, flüssige oder gelartige chemische Substanzen, die Ionen aufnehmen, abgeben und in hinreichendem Maße transportieren können.“ **

Lithium-Salz + Matrix + Additive

- Ermöglichen Li-Ionen-Transport zwischen den Elektroden
- Grundlage für Stromtransport im äußeren Leiter
- Bildet an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode Grenzschichten aus („solid electrolyte interface“)



16 18.06.2013

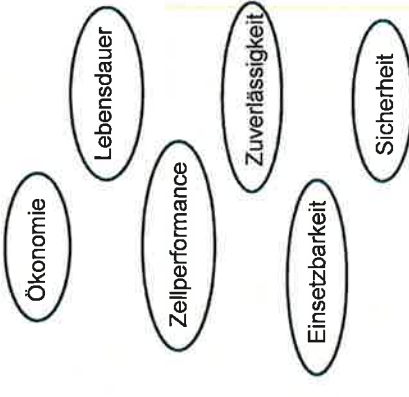
Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE

* Näser et al., Physikalische Chemie
** <http://www.itwissen.info>

Anforderungen an einen optimalen Elektrolyten für Li-Ionen-Zellen

- Flüssig über einen weiten Temperaturbereich
- Niedrige Viskosität
- Hoher Dampfdruck/Flammpunkt
- Unbrennbarkeit
- Sehr gute Löslichkeit für Li-Salze
- Hohe Lithiumionen-Leitfähigkeit
- Große elektrochemische Stabilität
- Hohe chemische und thermische Stabilität
- Hohe Zyklierbarkeit
- Billig und ungiftig



Elektrolyte für Li-Ionen-Zellen

Stand der Technik:

- Carbonat-basierte Elektrolyte (z.B. LP-30 von Merck)
- Gelpolymer-elektrolyte mit flüssigem Anteil (Carbonat-basiert)

Zusammensetzung:

- Organische Carbonate (z.B. Dimethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, usw.)
- Evtl.: Polymermatrix
- 1M **LIPF₆**
- Additive und Stabilisatoren

Eigenschaften:

- + Ionische Leitfähigkeit: 8,2 mS cm⁻¹
- + Stabil bis 4,2 V vs. Li/Li⁺
- Leicht entzündlich
- Flammpunkt: **24 °C**
- Temperaturbereich bis maximal **~60 °C**



Verbesserungsbedarf heutiger Elektrolyten

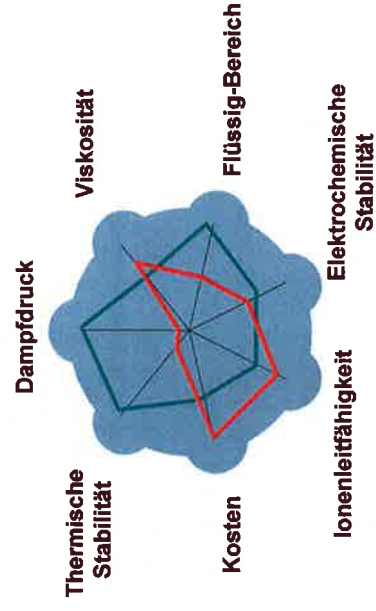
- Ersatz von LIPF₆
- Anpassung und Einsatz der Elektrolyte
 - Neue Elektrodenmaterialien erfordern Elektrolytanpassung
 - Elektrolytbefüllung, Selektrolyte, Feststoffelektrolyte
 - Tieftemperatur-elektrolyte (Laden unter 0 °C)
 - Lösungsmittelinterkaltation
- Elektrolyte für den „Hochvoltbereich“
 - Neue Lösungsmittel, Leitsalze und Additive nötig über 4,2 V
 - Elektrolytzersetzung, Gasbildung
- Sicherheitsaspekte
 - Toxizität
 - „Intrinsische“ Elektrolytsicherheit
 - Auslauf-sicherheit



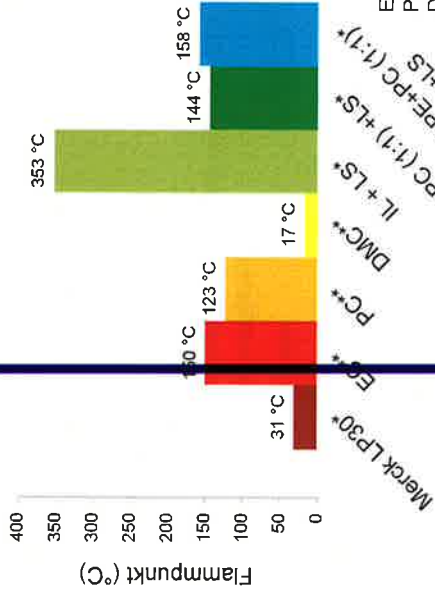
Lösung einiger Fragestellungen mit Hilfe von **ionischen Flüssigkeiten** möglich?



Vergleich von Elektrolyten auf Basis **ionischer Flüssigkeiten (IL)** und **organischer Carbonate**



Flammpunkte von IL-basierten Elektrolyten im Vergleich



EC = Ethylencarbonat
 PC = Propylencarbonat
 DMC = Dimethylcarbonat
 IL = ionische Flüssigkeit
 LS = Leitsalz
 GPE = Gelpolymerelektrolyt

* Messwert nach ASTM D 6450 Miniclash FLP, Grabner Instruments
 ** Herstellerangaben

Ionische Flüssigkeiten* (IL) mit Leitsalz**

- **Rheologie**
 - Zugabe von Leitsalz erhöht die Viskosität
 - Art des Leitsalzes hat geringen Einfluss auf die Viskosität
- **Leitfähigkeit**
 - Zugabe von Leitsalz reduziert die Leitfähigkeit
 - Solvation des Li⁺-Ionen ist nicht bekannt vermutet: [LiX_n]ⁿ⁺¹ mit n = 2; 3
- **Elektrochemisches Fenster (ECW)**
 - Großes ECW an der Platin-Arbeits Elektrode von > 5 V
- **Thermische Stabilität**
 - Bis 300 °C keine Zersetzung der reinen ionischen Flüssigkeit
 - Zugabe von Leitsalz führt zu Gefrierpunktniedrigung
 - Zersetzung abhängig von Leitsalz und ionischer Flüssigkeit (z. B. LiPF₆ ab 60 °C)

* Imidazolium / Pyrrolidinium-TFSI
 ** Leitsalz: LiBF₄, LiClO₄, LiPF₆, LiTFSI

Ionische Flüssigkeiten in Mischungen

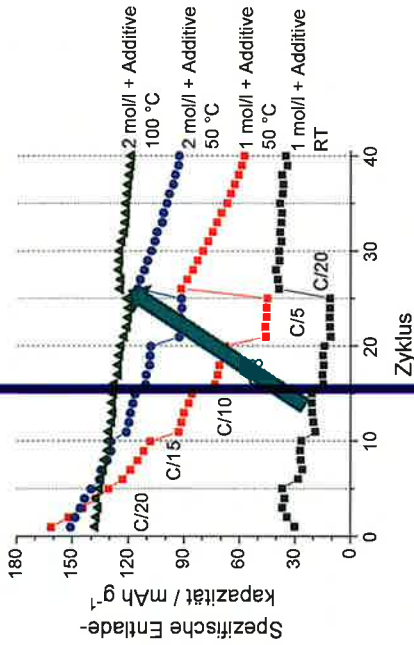
- Reine ionische Flüssigkeiten in Li-Ionen-Zellen nicht optimal
 - Hohe Viskosität
 - Niedrige ionische Leitfähigkeit (Li-Leitfähigkeit)
 - Zellen zyklisieren nur bei geringen Lade- und Entladeraten (0.1 C)
- Zugabe von organischen Lösungsmitteln
 - Sulfolane, Carbonate
 - Reduzierte Viskosität und verbesserte Leitfähigkeit
 - Erhalt der Sicherheit



Verbesserte Elektrolyte für Li-Ionen Batterien

- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zelle)
- ionische Flüssigkeiten, eine besondere Stoffklasse?
- Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten (IL)
- Zelltests mit Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten
- Chancen und Nachteile von ILs – eine Gegenüberstellung

Reine ionische Flüssigkeiten in C|NMC-Zellen *

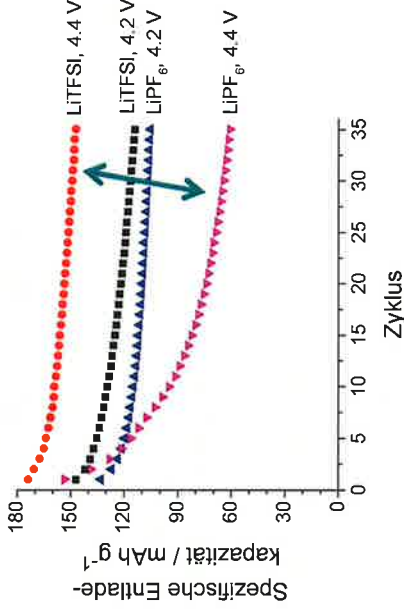


- Swagelok-Zelle
- Leitsalz: LiTFSI**
- Glasfaserseparator
- Pyrrolidinium-basierte ionische Flüssigkeit

* NMC = $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$



Ionische Flüssigkeiten in Mischungen (C|NMC)*



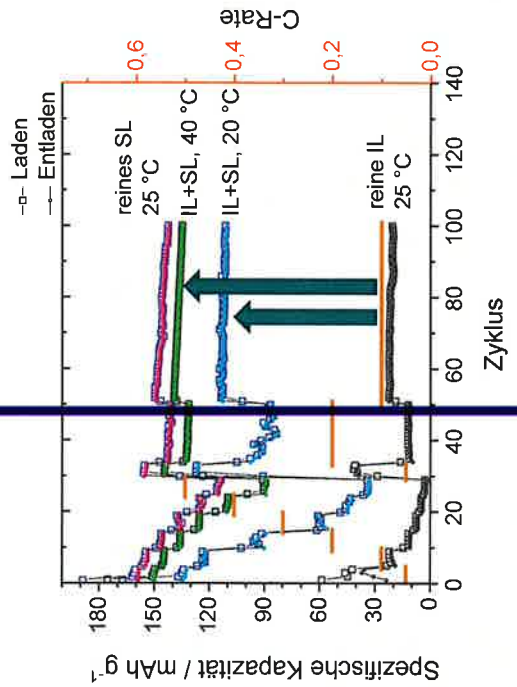
- Swagelok-Zelle
- Leitsalz: LiTFSI** und LiPF₆
- Glasfaserseparator
- Ammonium-basierte ionische Flüssigkeit
- Propylencarbonat enthalten (1:1)
- Vinylencarbonat: 2 wt.-%
- C/20
- Raumtemperatur

* NMC = $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$



■ Mischung mit Propylencarbonat (1:1)
 ■ LiTFSI bei höheren Spannungen stabiler

Ionische Flüssigkeiten in Mischungen (C|NMC)*



- Knopf-Zelle
- Leitsalz: LiTFSI**
- Glasfaserseparator
- Ammonium-basierte ionische Flüssigkeit
- Sulfolan (SL) (1:1 wt.-%)
- Vinylencarbonat: 2 wt.-%

* NMC = $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$



Können ILs in Li-Ionen-Zellen verwendet werden?

- Neue Formulierung nötig
- Zugabe von Lithium-Salz reduziert die ionische Gesamtleitfähigkeit
- Zugabe von organischen Lösungsmitteln
 - Erhöht die Leitfähigkeit der Elektrolyten
 - Nicht-Brennbarkeit bleibt erhalten (in gewissen Grenzen)
 - Großes elektrochemisches Fenster
 - Zyklen- und Ladeverhalten werden verbessert
- Keine Interkalation des IL-Kations

➔ **Prinzipielle Verwendbarkeit gegeben**

- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zelle)
- Ionische Flüssigkeiten, eine besondere Stoffklasse?
- Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten (IL)
- Zelltests mit Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten
- Chancen und Nachteile von ILS – eine Gegenüberstellung

Chancen und Nachteile von IL-basierten Elektrolyten

Vorteile und Chancen	Nachteile, Probleme
Gute Temperaturstabilität	Tiefe Temperaturen
Sehr hoher Dampfdruck	Viskosität
Keine Brennbarkeit	Eingeschränkte Lithiumbeweglichkeit
Verzögerte Dendritenbildung (Lithium)	Schnelle Laderaten nicht möglich (> 0.2 C)
Erhöhter ionischer Anteil im Elektrolyten	Gegebenenfalls Ableiterkorrosion
Großer Spannungsbereich	Löslichkeit von bestimmten Leitsalzen
Mischbarkeit mit organischen Lösungsmitteln	Preis
Erfolgreiche Zelltests mit mehreren hundert Zyklen	Entwicklungsstadium

Ausblick: Fragestellungen, bei denen ILS helfen können

- Höherer Temperaturbereich (> 60 °C)
- Langsame Lade- und Entladeraten ausreichend
- Verwendung von Li-Metall als Anode (Dendritenhemmung!)
- Hochvoltbereich (> 4.5 V vs. Li/Li⁺)
- Eigenschaften können nicht durch Additivierung erreicht werden
- Toxizität
- Inkaufnahme höherer Preise; Materialkosten vs. Systemkosten

➔ **Abhängig von System und Fragestellung**

➔ **Eine Möglichkeit, offene Fragestellungen zu lösen**

Dankagung und Kooperationspartner im Elektrolytbereich

- Prof. Dr. Thomas Hanemann
- Dr. Michael Schulz
- Dr. Martin Tosoni
- Bing Li
- Oliver Schwindt
- Lisa Merklein
- Stephanie Borchers
- Lukas Ahrens



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Weitere Informationen:

Tel.: +49 (0)721-508-25920
Mail: andreas.hofmann2@kit.edu
Internet: <http://www.iam.kit.edu/wpt/>

