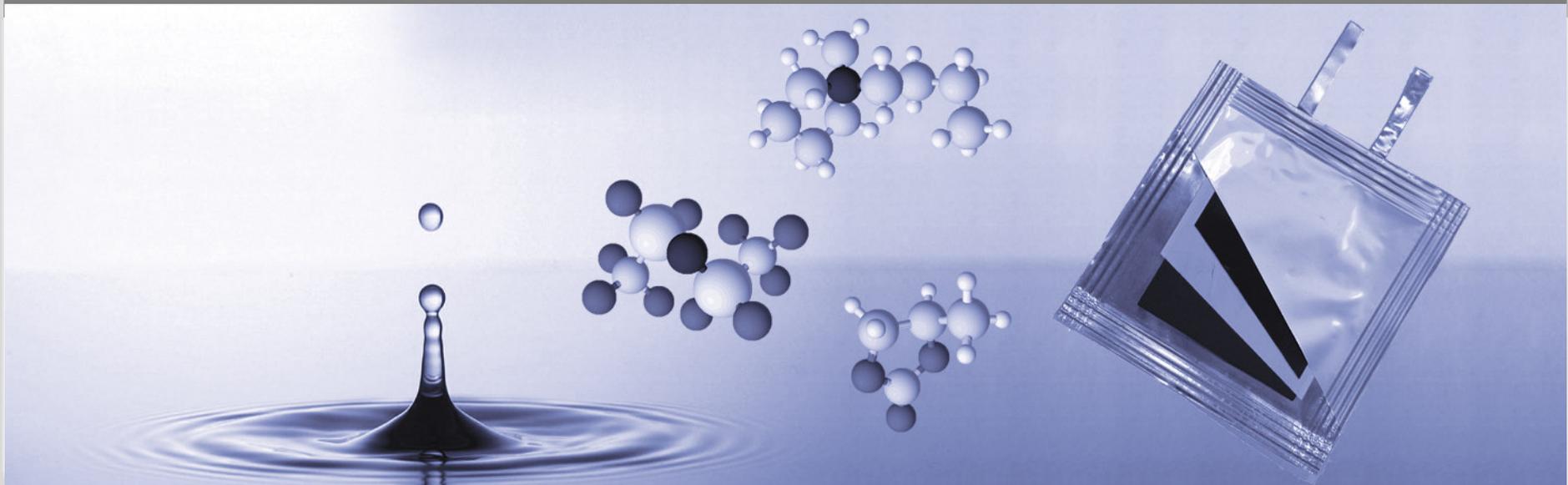


Abhängigkeit der Aluminium-Korrosion vom Elektrolyten in der Lithium-Ionen Zelle

7. Entwicklerforum Akkutechnologien der batteryuniversity.eu
Aschaffenburg, März 2014

Dr. Andreas Hofmann

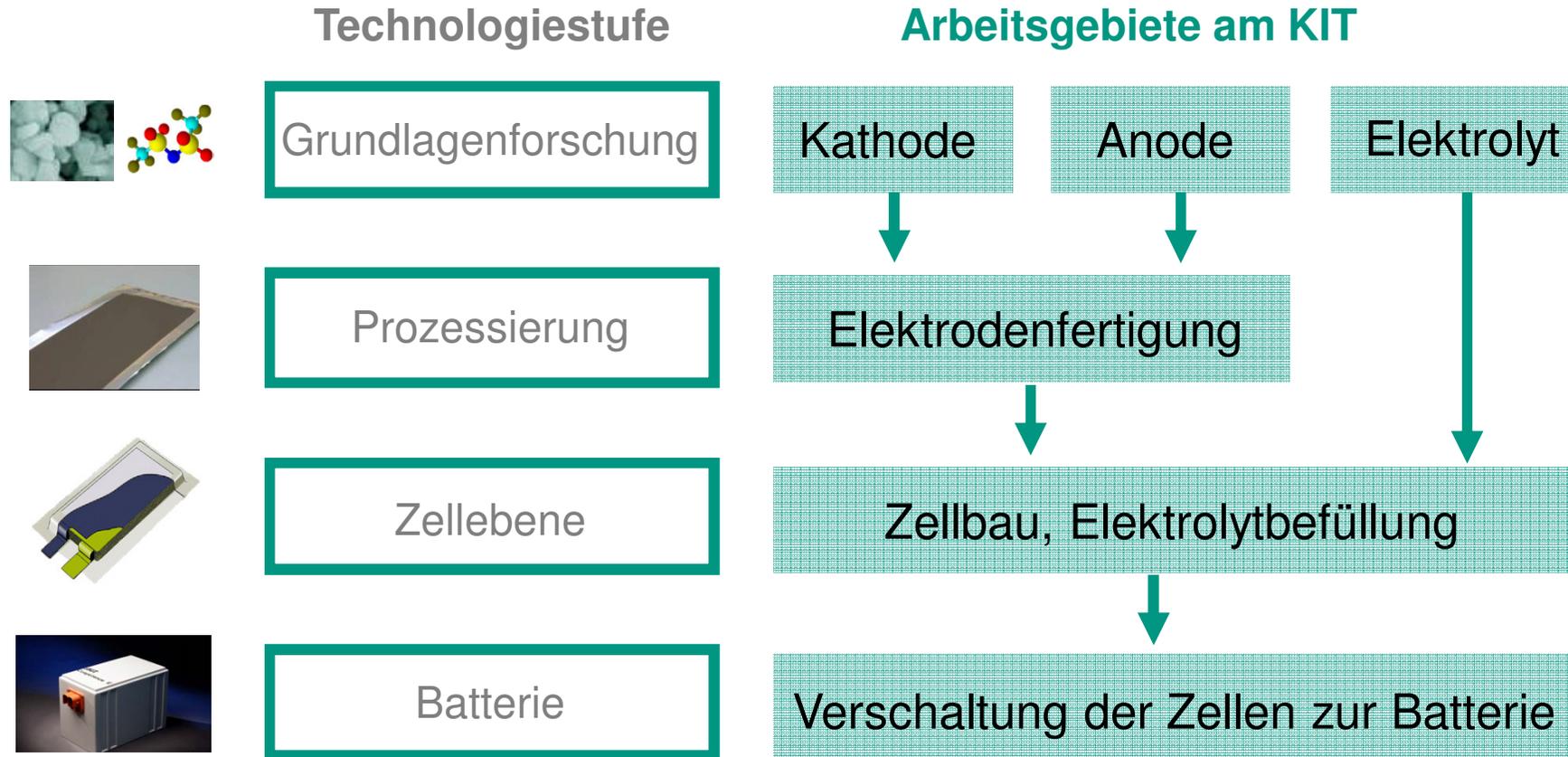
Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffprozesstechnik – Abteilung Material- und Prozessentwicklung



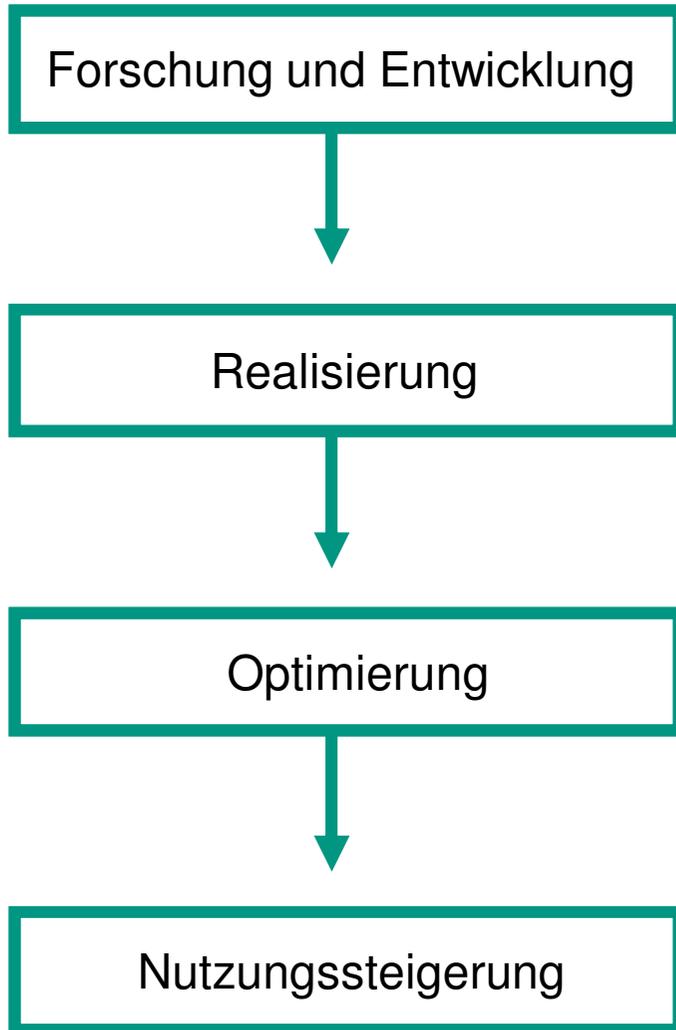
Überblick

- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zellen)
- Elektrolyte in der Lithium-Ionen-Zelle
- Hintergründe der „Aluminium-Korrosion“ und Mechanismus der Auflösung von Aluminium
- Wirkung von Elektrolytbestandteilen auf die Aluminium-Korrosion

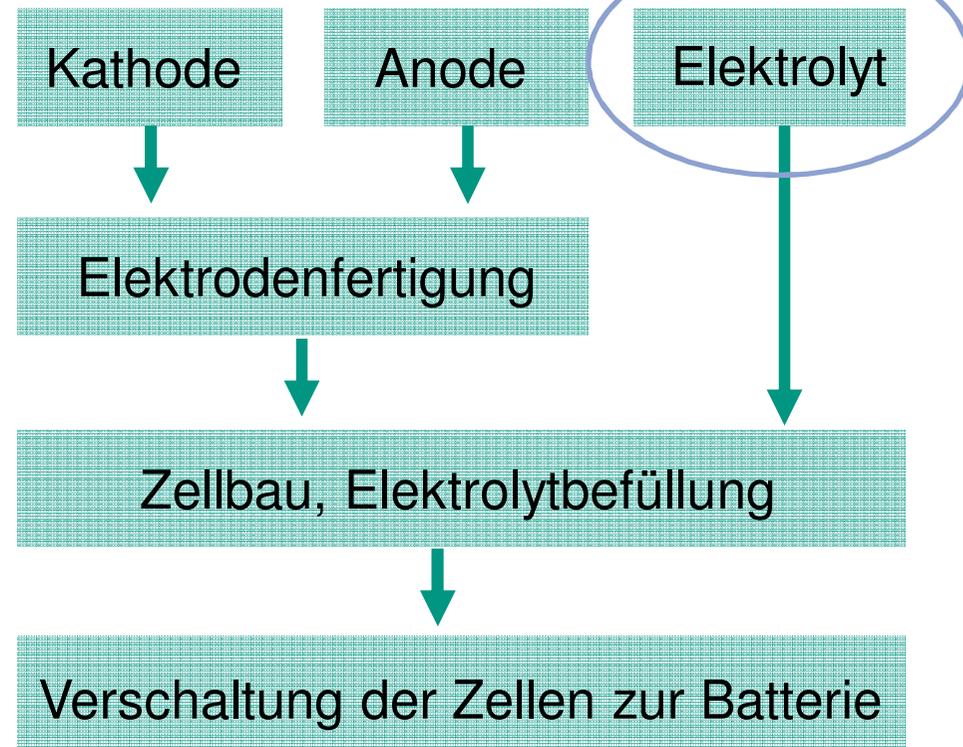
Energiespeicher am KIT: Lithium-Ionen Batterie



Energiespeicher - Lithium-Ionen Batterie



Arbeitsgebiete am KIT



Elektrolytforschung am KIT



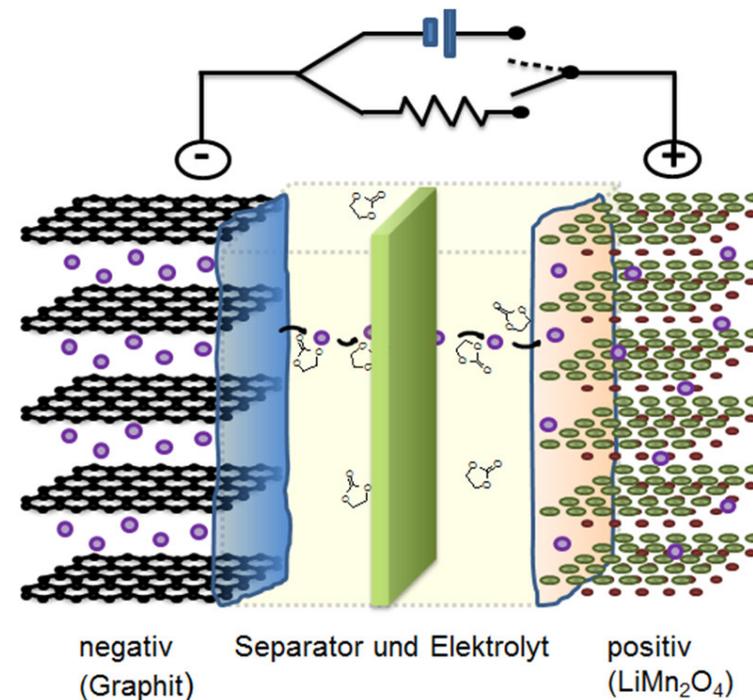
Der Elektrolyt in der Li-Ionen-Zelle

“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-Ionentransport zwischen den Elektroden
- Grundlage für Stromtransport im äußeren Leiter
- Bildet an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode Grenzschichten aus (“*solid electrolyte interface*”)
- Wechselwirken mit allen Komponenten in der Zelle



Der Elektrolyt in der Li-Ionen-Zelle

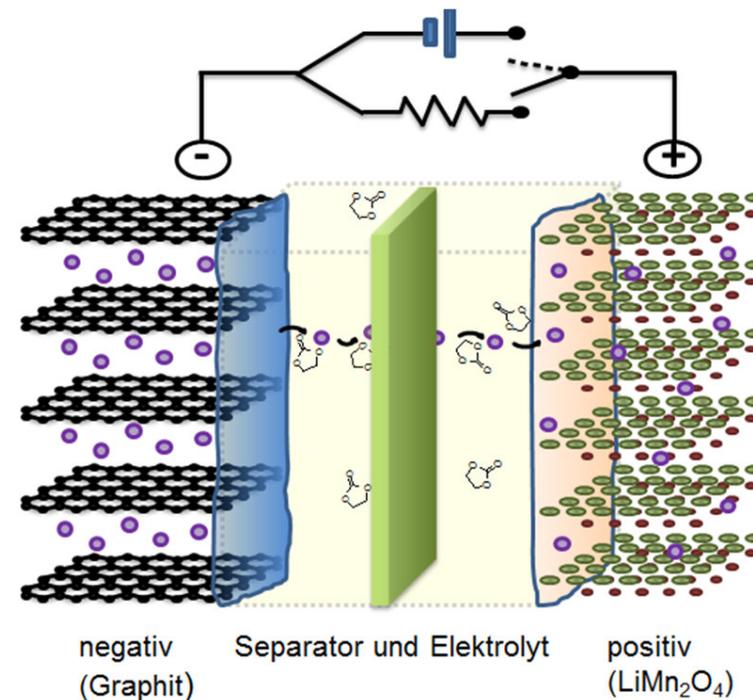
“Chemische Verbindungen, die im festen Zustand Ionenkristalle bilden und in geschmolzener Form oder in Lösung in Ionen dissoziiert vorliegen” *

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

Lithium-Salz + Matrix + Additive

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

- Wechselwirken mit allen Komponenten in der Zelle



Elektrolyte für Li-Ionen-Zellen

Stand der Technik:

- Carbonat-basierte Elektrolyte (z.B. EC/DMC + 1M LiPF₆)
- Gelpolymerelektrolyte mit flüssigem Anteil (Carbonat-basiert)

Zusammensetzung:

- Organische Carbonate
- Eventuell Polymermatrix
- LiPF₆ (1 mol/l)
- Additive und Stabilisatoren

Eigenschaften und
Anwendungsmöglichkeiten:

- Stabil bis 4.2 V vs. Li/Li⁺
- Leicht entzündlich (Flammpunkt: 24°C)
- Temperaturbereich bis maximal 60 °C



Verbesserungsbedarf bei aktuellen Elektrolyten

- Ersatz von LiPF_6
- Anpassung und Einsatz der Elektrolyte
 - Neue Elektrodenmaterialien erfordern Elektrolytanpassung
 - Elektrolytbefüllung, Gelelektrolyte, Feststoffelektrolyte
 - Temperaturbereich
 - Lösungsmittelinterkalation
- Elektrolyte für den „Hochvoltbereich“
 - Neue Lösungsmittel, Leitsalze und Additive nötig über 4.2 V
 - Elektrolytzersetzung, Gasbildung
- Sicherheitsaspekte
 - Toxizität
 - „Intrinsische“ Elektrolytsicherheit
 - Auslaufsicherheit

 LiPF_6 

Dimethylcarbonat

**Wechselwirkung neuer Komponenten mit Materialien in der Zelle!**

Warum spielt „Aluminium-Korrosion“ eine Rolle?

Was ist „Aluminium-Korrosion“?

- Elektrochemische Reaktion in der Zelle bei Kontakt des Elektrolyten mit Aluminium
- Anodische Auflösung von Aluminium (Oxidation von Al) $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$

Warum keine „Korrosion“?

- Korrosion nach DIN EN ISO 8044 :
„Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann.“

Wo ist Aluminium in der Zelle?

- Ableitermaterial auf der „Kathode“ (positive Elektrode)
- Elektrolyt ist in Kontakt mit Aluminium

Warum spielt „Aluminium-Korrosion“ eine Rolle?

Was ist an der Auflösung von Aluminium tückisch, welche Konsequenzen?

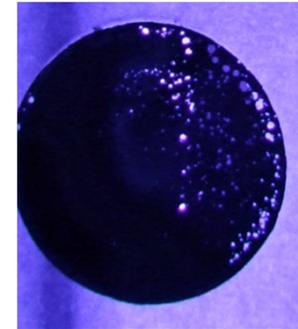
- Aluminium löst sich langsam, aber z.T. vollständig auf
- Kathodenmaterial bröckelt ab
- Aluminiumsalze diffundieren in den Elektrolyten und auf die Gegenelektrode

Warum heute kein „Problem“?

- Passivierung von Aluminium durch Oxide („ Al_2O_3 “)
- Passivierung von Aluminium durch Fluoride („ AlF_3 “)
- Inert bei heutigen Spannungsbereichen **und** Elektrolyten

Warum dann überhaupt der Vortrag?

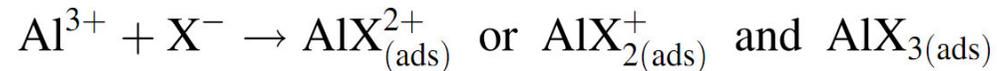
- Kritisch bei Elektrolytwechsel
- Kritisch bei der Entwicklung neuer „Hochvoltkathodenmaterialien“ und „Hochvoltelektrolyte“
- Reaktion möglich bei Änderung des Spannungsfensters (2 – 4 V)



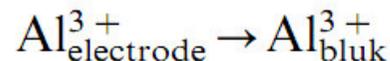
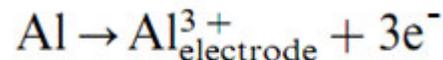
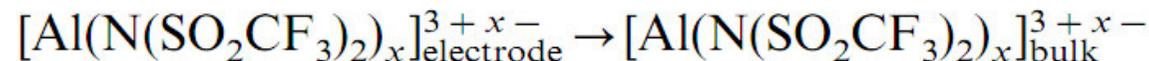
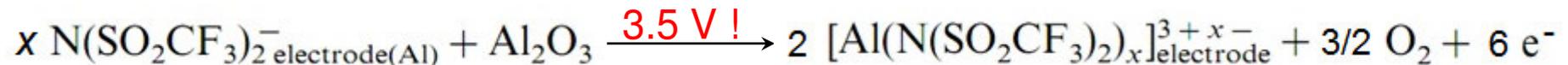
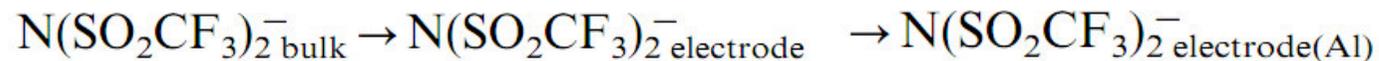
Aluminiumscheibe
nach Zyklisierung,
d = 12 mm

Mechanismus der Aluminium-Auflösung

■ Mehrstufiger Prozess



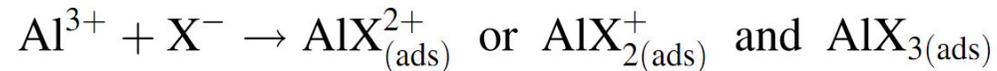
■ Mechanismus bei Beteiligung korrosiver Salze*



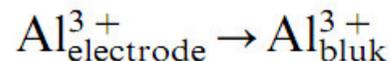
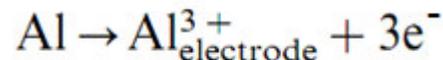
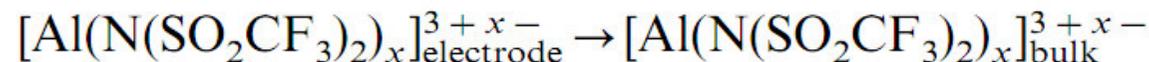
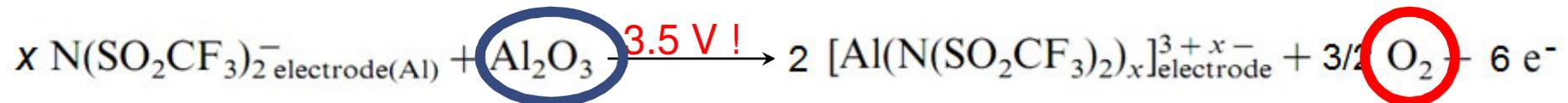
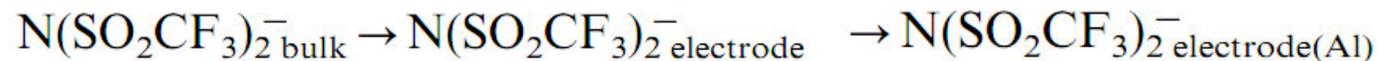
* Wang et al., *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2677.

Mechanismus der Aluminium-Auflösung

■ Mehrstufiger Prozess



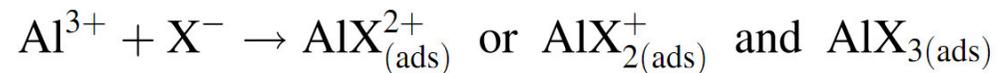
■ Mechanismus bei Beteiligung korrosiver Salze*



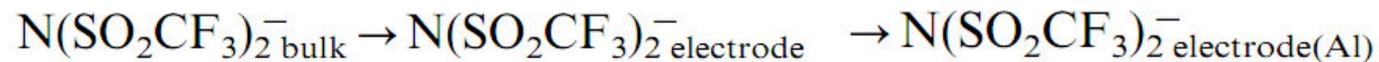
* Wang et al., *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2677.

Mechanismus der Aluminium-Auflösung

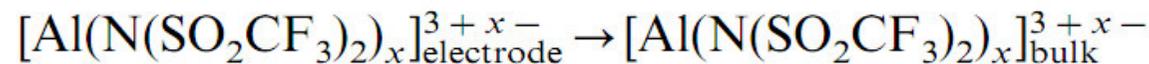
- Mehrstufiger Prozess



- Mechanismus bei Beteiligung korrosiver Salze*


 $x \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^{-}$

Zerstörung der Passivierungsschicht

 $+ 3/2 \text{O}_2 + 6 \text{e}^{-}$


Auflösung bei niedrigen Spannungen

* Wang et al., *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2677.

Aluminium-Zusammensetzung in der Grenzschicht

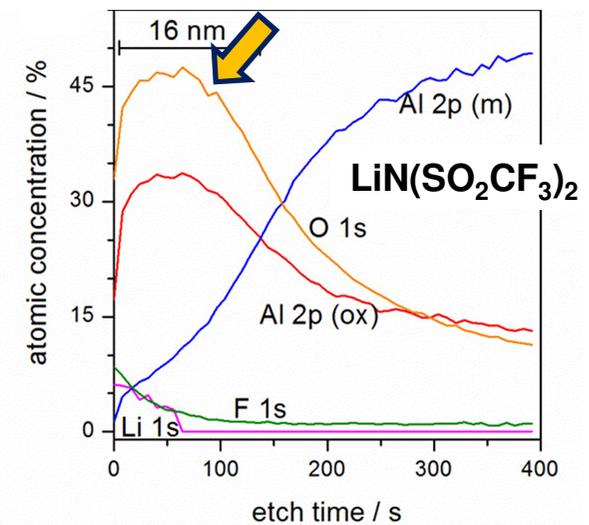
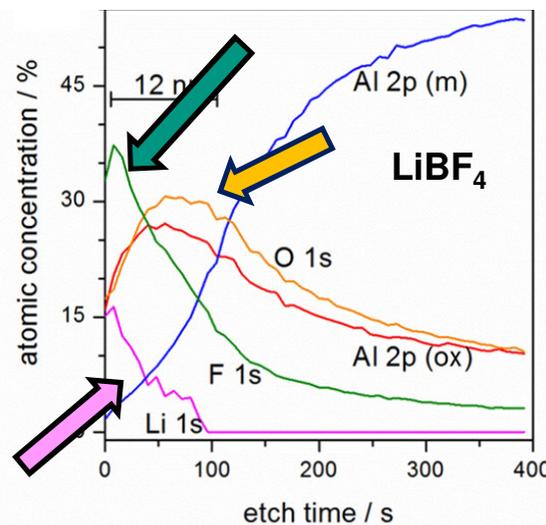
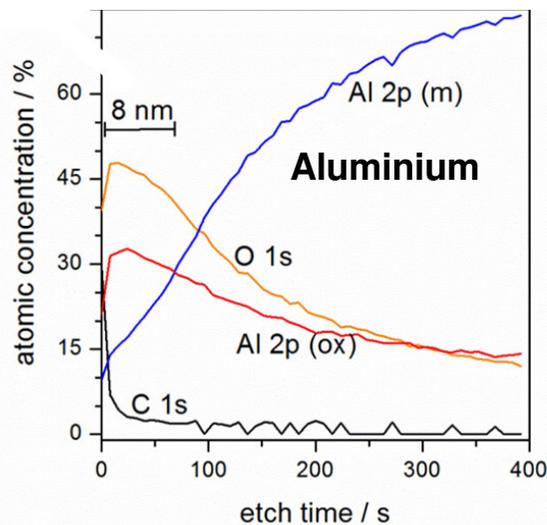
Zellen

- Swagelok-Zellen
- Al | Li
- 3 – 5 V vs. Li/Li⁺

Messung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

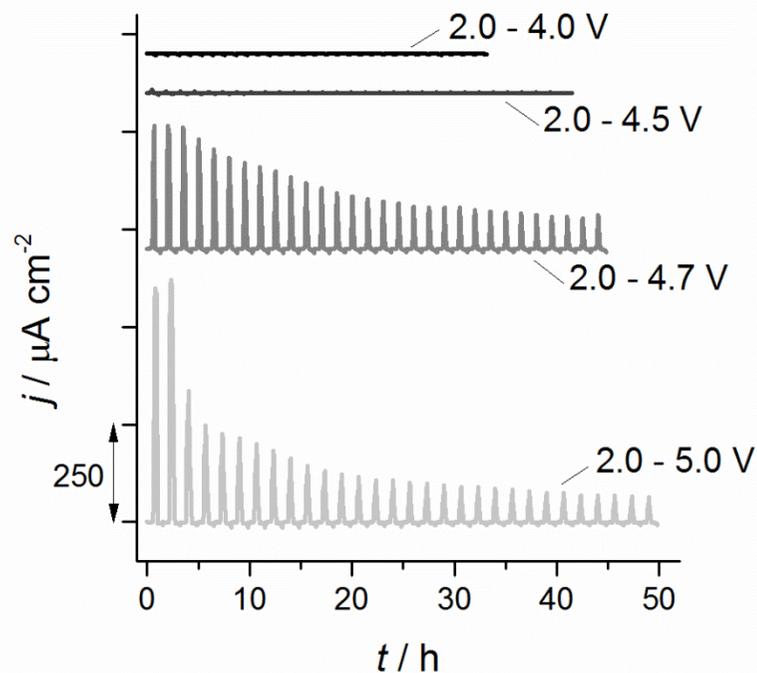
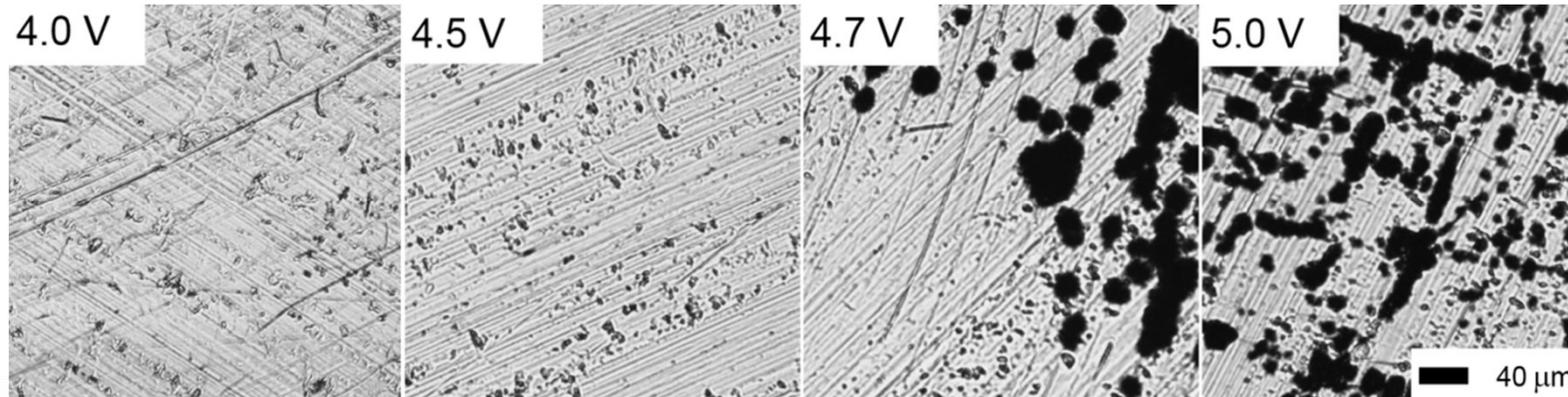
Ergebnisse

- **F** und **Li** in Grenzschicht nachweisbar
- **O**-Massenanteil reduziert
- **F** und **Li** für Passivierung wichtig



Hofmann et al. *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A431

Abhängigkeit vom Spannungsbereich

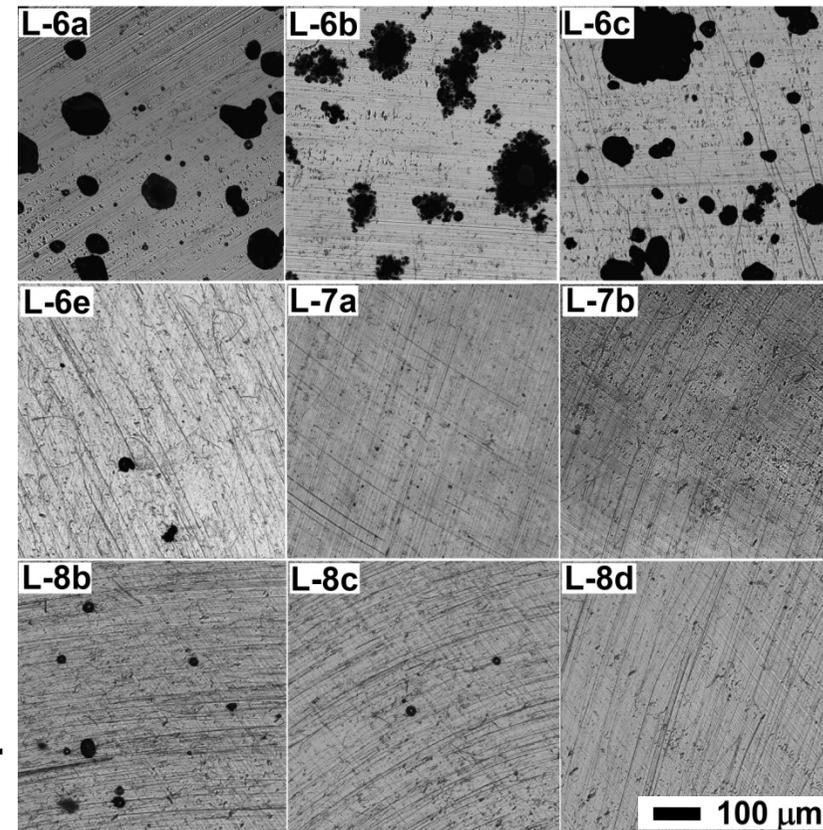
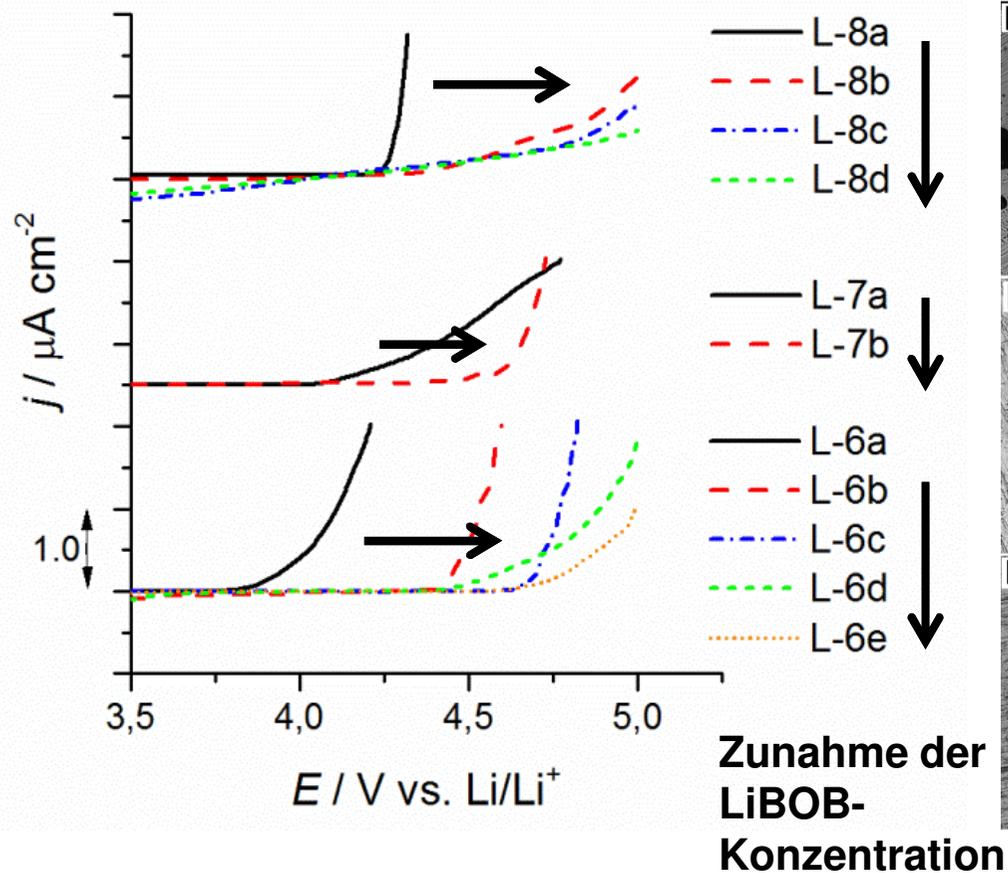


- Spannungsbereich: 3 – x V (x = 4 – 5 V)
- Lösungsmittel:
Ionische Flüssigkeit + Propylencarbonat
- Leitsalz: 1 M LiN(SO₂CF₃)₂ (= LiTFSI)
- Zellen: Al | Lithium (Swagelok)
- kritische Spannung bei **4.6 V vs. Li/Li⁺**
- **Aber:** Abhängig vom Lösungsmittel!

Hofmann et al. *Electrochim. Acta* 116 (2014) 388

Verbesserung durch Additive (z.B. LiBOB)

Unterdrückung der Lochfrass-Bildung durch Lithium bis(oxalatoborat)



Hofmann et al. *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A431

Fazit: Faktoren zur Unterdrückung der „Al-Korrosion“

- Spannungsbereich
- Verwendung nicht-korrosiver Leitsalze
- Additive zur Bildung einer Passivierungsschicht (für Aluminium!)
- Einsatz von ionischen Flüssigkeiten
- Eingeschränkte oder keine Löslichkeit der Al-Salze im Elektrolyten
- Erhöhte Konzentration vom Leitsalz

 Kleine Änderungen mit großen Auswirkungen

Danksagung und Kooperationspartner

- Prof. Dr. Thomas Hanemann
- Dr. Michael Schulz
- Dr. Martin Tosoni
- Volker Winkler
- Bing Li
- Oliver Schwindt
- Lisa Merklein



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Weitere Informationen:

Tel.: +49 (0)721-608-25920

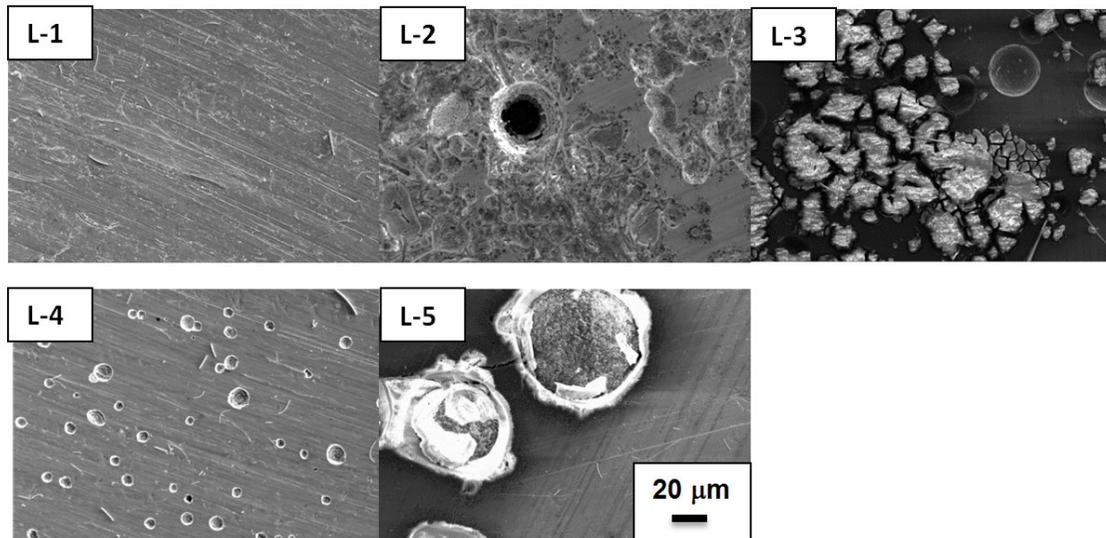
Mail: andreas.hofmann2@kit.edu

Internet: <http://www.iam.kit.edu/wpt/>

Abhängigkeit vom Leitsalz

■ Lösungsmittelmischung:

Propylencarbonat + Ammonium-basierte ionische Flüssigkeit



L-1 LiBF_4
 L-2 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$
 L-3 LiClO_4
 L-4 LiPF_6
 L-5 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

Messung nach 20
 Zyklen mit $U = 3 - 5 \text{ V}$
 (0.1 mV/s)



- Die beiden Salze $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ und $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (= LiTFSI) wirken extrem korrosiv
- Wenig bis keine Korrosion bei Fluorid-haltigen Salzen

Hofmann et al. *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A431

Aluminium-Korrosion bei Verwendung von Sulfolan (SL) und einer ionischen Flüssigkeit (IL)

Zellen

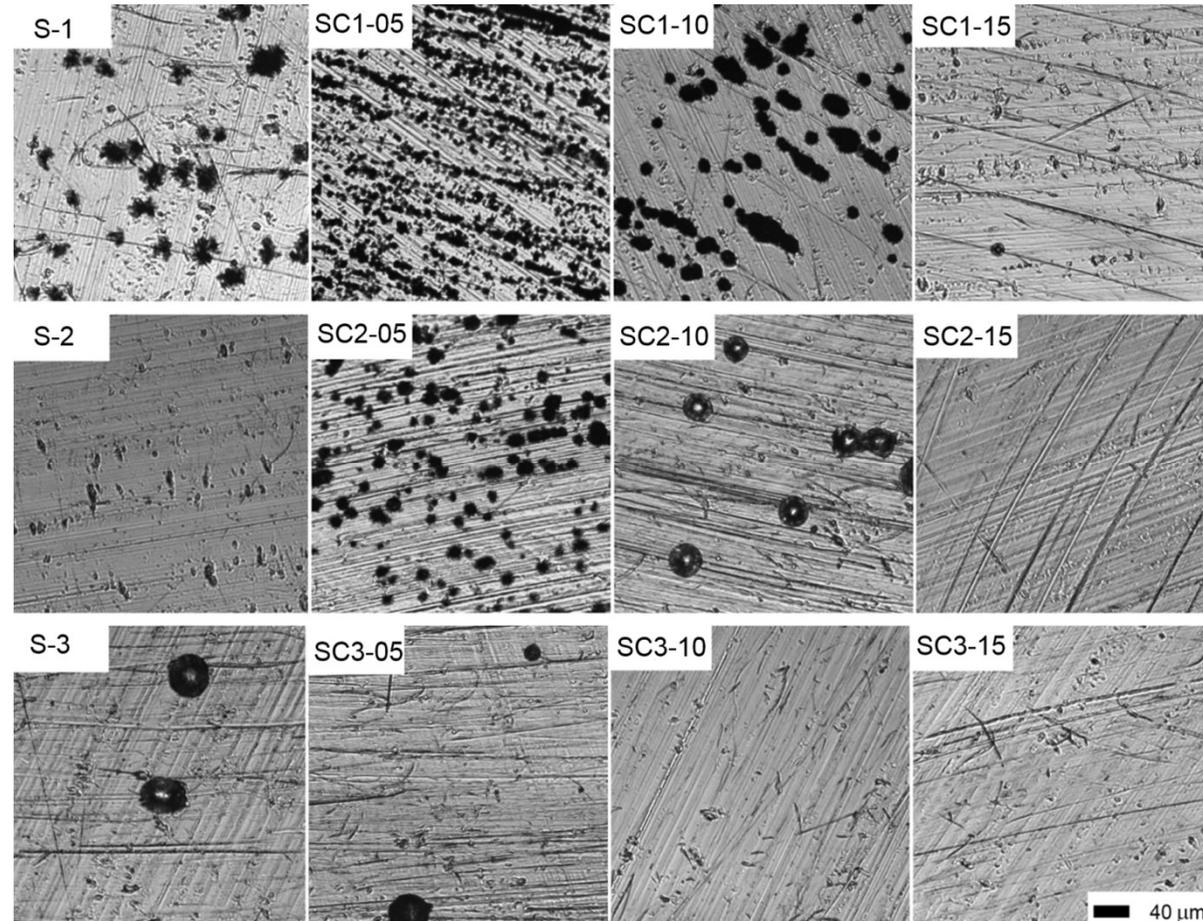
- Swagelok-Zellen
- Al | Li
- 3 – 5 V vs. Li/Li⁺

Zusammensetzung

- **S-1** – PC + IL
- **S-2** – SL
- **S-3** – SL + IL
- LiN(SO₂CF₃)₂

Ergebnisse

- Sulfolan deutlich stabiler als Propylencarbonat
- höhere Leitsalz-konzentration: bessere Al-Stabilität



Hofmann et al. *Electrochim. Acta* 116 (2014) 388