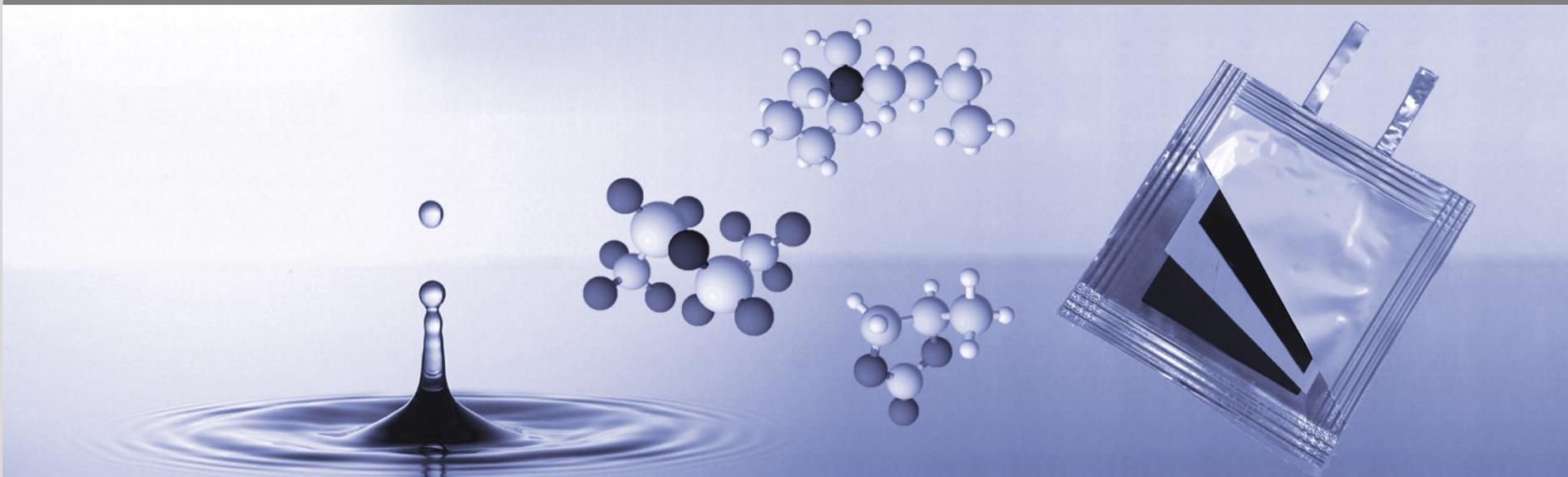


Verfahren zur Untersuchung der Aluminium-Beständigkeit in Lithium-Ionen-Zellen

Elektrochemische Methoden in der Batterieforschung. Gut gemacht. Aber richtig interpretiert?
Fraunhofer IKTS, Dezember 2014, Dresden

Dr. Andreas Hofmann

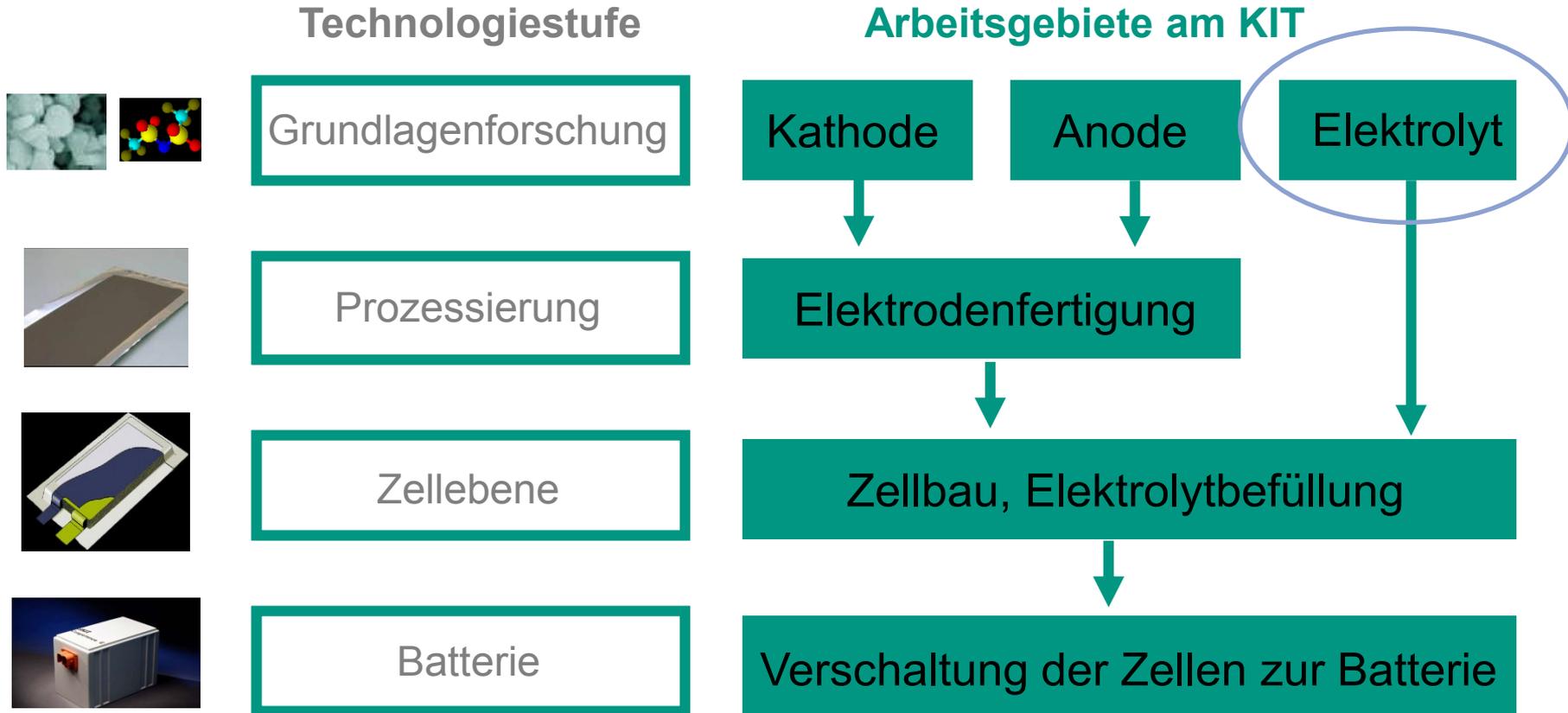
Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffprozesstechnik – Abteilung Material- und Prozessentwicklung



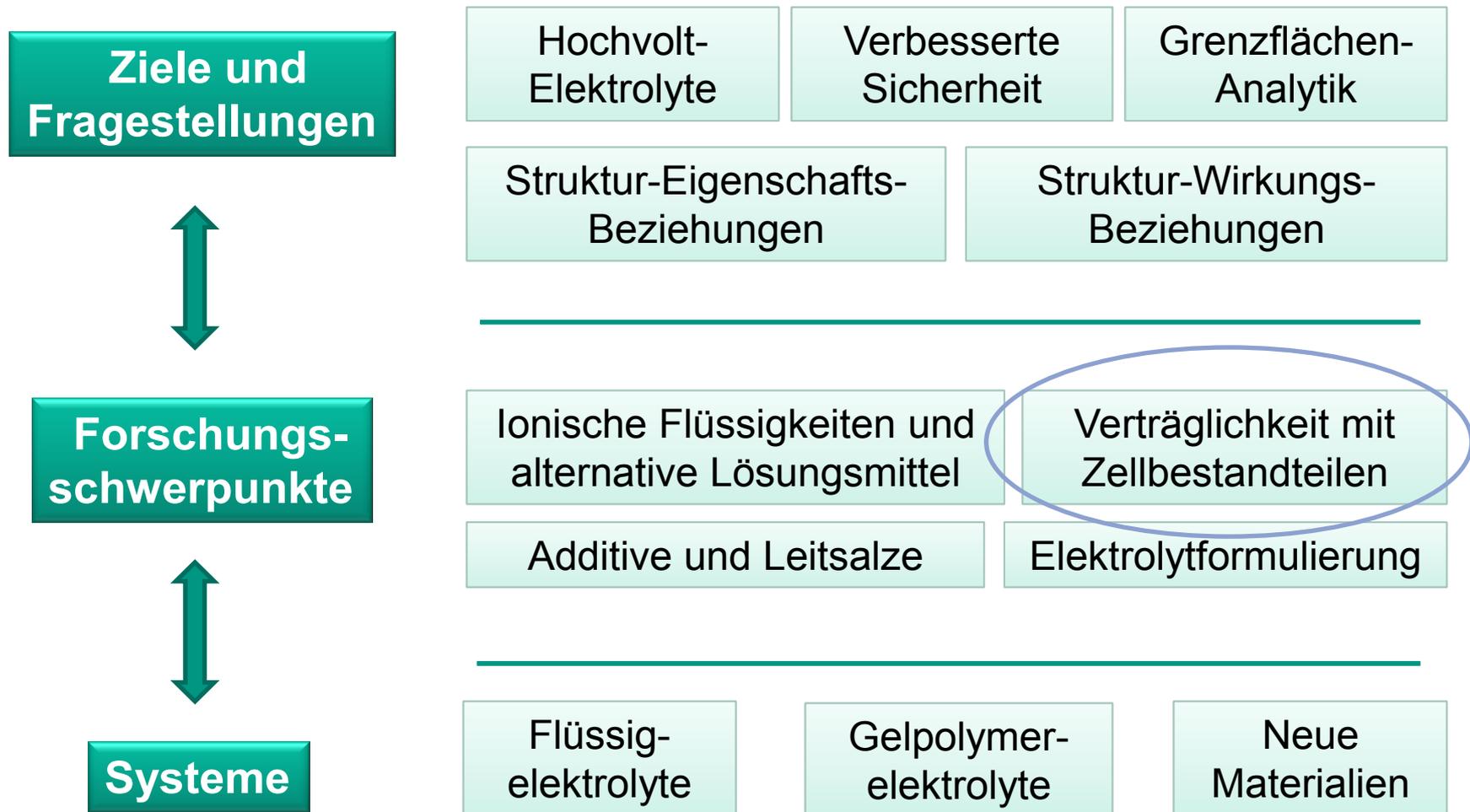
Überblick

- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zellen)
- Aluminium-“Korrosion“ und Mechanismus der Auflösung von Aluminium
- Übersicht von Messmethoden zur Analyse des Aluminiums
- Beispiele zur Analyse der Aluminium-Korrosion aus der Praxis; Schwierigkeiten und Fallstricke

Energiespeicher am KIT: Lithium-Ionen Batterie



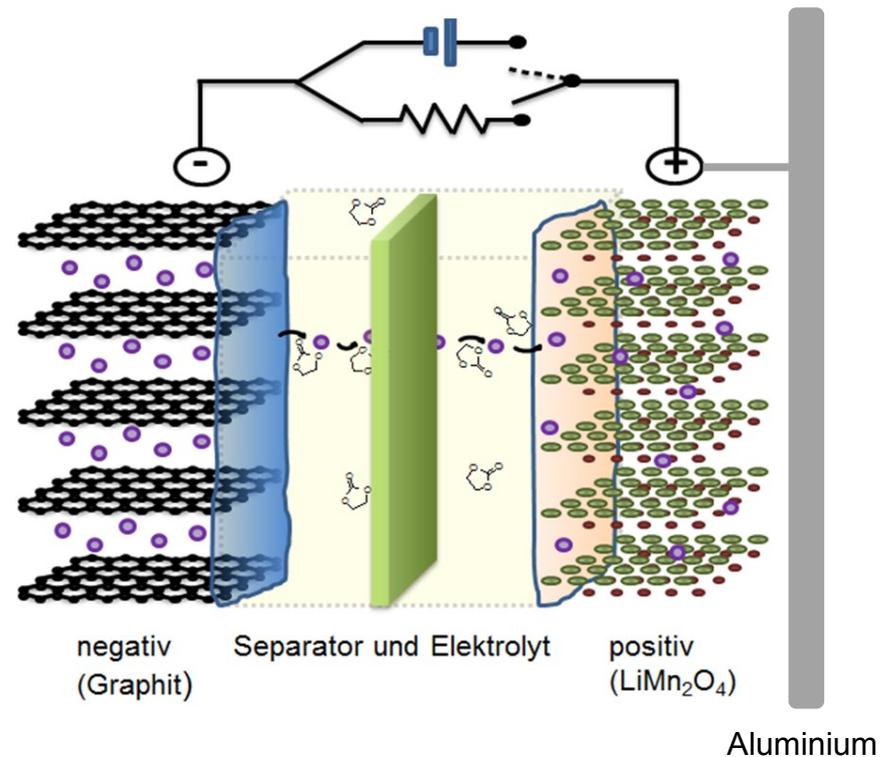
Elektrolytforschung am KIT



Der Elektrolyt in der Li-Ionen-Zelle

Matrix + Lithiumsalz(e) + 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
- Heute typischerweise eingesetzt: Mischungen von Carbonaten mit LiPF_6

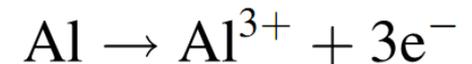


Warum spielt „Aluminium-Korrosion“ eine Rolle?

Was ist „Aluminium-Korrosion“?

- Elektrochemische Reaktion in der Zelle bei Kontakt des Elektrolyten mit Aluminium:
Anodische Auflösung von Aluminium (Oxidation von Al)

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)

Warum spielt „Aluminium-Korrosion“ eine Rolle?

Warum heute keine Schwierigkeit?

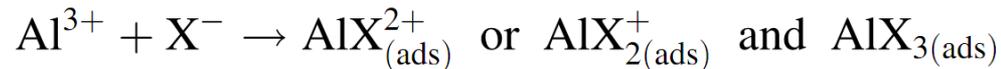
- Passivierung von Aluminium durch Oxide („ Al_2O_3 “)
- Passivierung von Aluminium durch Fluoride („ AlF_3 “)
- Inert bei heutigen Spannungsbereichen **und** Elektrolyten

Wann ergeben sich Fragestellungen rund um das Aluminium?

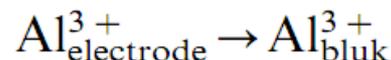
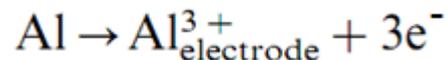
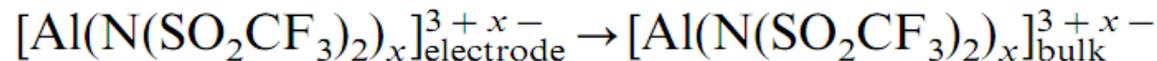
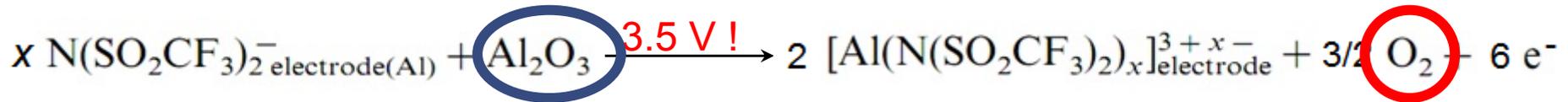
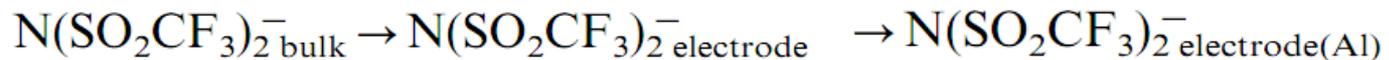
- „Hochvolt“-Materialien (z.B. Lithiumnickelmanganoxid), höhere Spannungsbereiche
- Neue Leitsalze, die keine Passivierung ermöglichen
- Neue Leitsalze, die Aluminiumoxid angreifen („korrosive Salze“)
- Neue Lösungsmittel, die Aluminiumspaltprodukte unterschiedlich auflösen

Mechanismus der Aluminium-Auflösung

■ Mehrstufiger Prozess



■ Mechanismus bei Beteiligung korrosiver Salze*

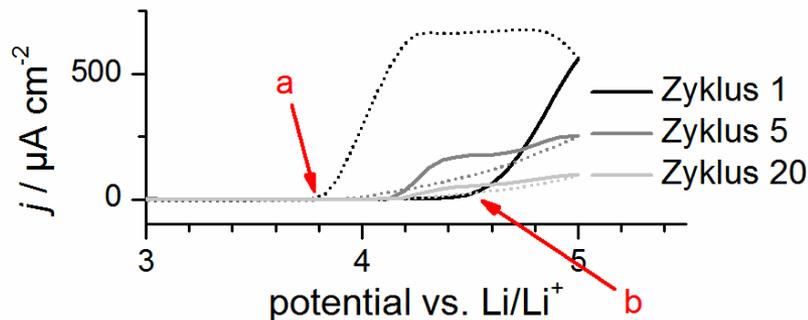


* Wang et al., *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2677.

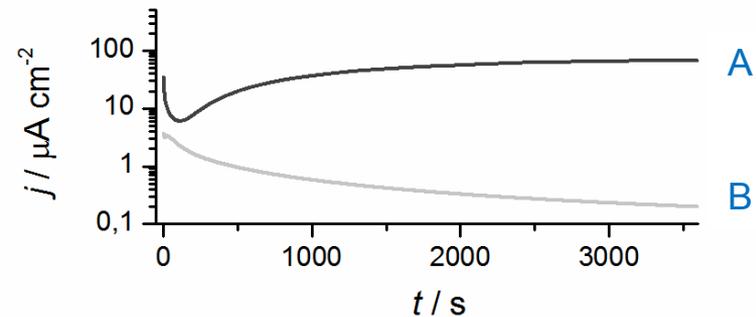
Ausgewählte Messmethoden zur Quantifizierung der Aluminium-Beständigkeit/Aluminium-Auflösung

Methode	Messgröße	Andere Ursachen möglich?	Aufwand (präparativ, Analyse)*	Keine Aussage möglich über ...
Cyclovoltammetrie	I/U	Lösungsmittel, Leitsalze	Niedrig	Elektrolytzersetzung, andere Reaktionen
Potentiostatische Coulometrie	I/t	Lösungsmittel, Leitsalze	Niedrig	Elektrolytzersetzung, andere Reaktionen
Elektrochemische Impedanzspektroskopie	$ \vec{Z} $	Ersatzschaltbild!	Mittel	Mechanismen/Elektrolyt Grenzsspannungen
Optische Mikroskopie	v	Ablagerung von Salzen	Niedrig	Grenzspannungen, Mechanismen/Elektrolyt
Rasterelektronenmikroskopie/ EDX**	v	Trocknungseffekte	Mittel	Grenzspannungen, Mechanismen/Elektrolyt
Elektrochemischen Quarzkristallmikrowaage	m(Al)	Teile von Al bröckeln ab;	Mittel	Aluminium in der Zelle
Analytische Bestimmung von Aluminium	m(Al)	Extraktionsverluste Wiederanlagerung	Mittel	Grenzspannungen, Mechanismen/Elektrolyt
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	v	nachträgliche Reaktion, Waschen mit Lösungsmittel	Hoch	Korrosionserscheinung
FT-Infrarotspektroskopie	v	Entfernung der Schicht (Waschen)	Mittel-Hoch	Korrosionserscheinung

Elektrochemische Analyse



CV-Messung einer Probe (3 Zyklen sind dargestellt; Al|Li-Zelle). Der Buchstabe **a** bezeichnet die Grenzspannung (pitting potential), **b** beschreibt den stabilen Spannungsbereich, bis zu dem die Oberflächenschicht stabil ist.



A zeigt den typischen Verlauf einer Probe, bei der Al-Auflösung auftritt, **B** den Verlauf ohne Al-Auflösung.
 Die angelegte Spannung betrug 5 V vs. Li/Li^+ .

- Reproduzierbare Ergebnisse direkt mit Batteriematerialien
- Andere Effekte mit berücksichtigen (z.B. Elektrolytzerersetzung)
- Zeitliche Effekte beachten

Optische Mikroskopie

Zellen

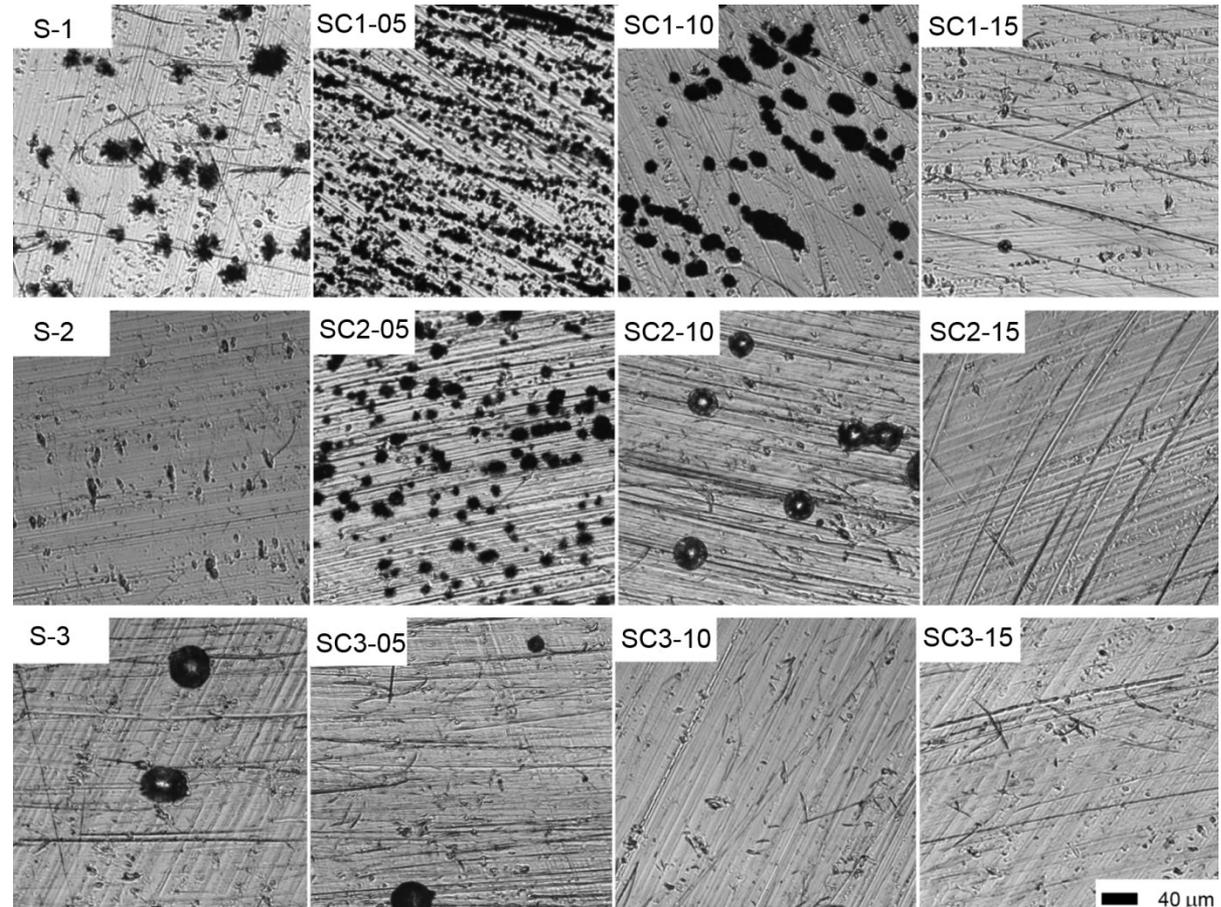
- Swagelok-Zellen
- Al | Li
- 3 – 5 V vs. Li/Li⁺

Zusammensetzung*

- **S-1** – PC + IL
- **S-2** – Sulfolan (SL)
- **S-3** – SL + IL
- LiTFSI

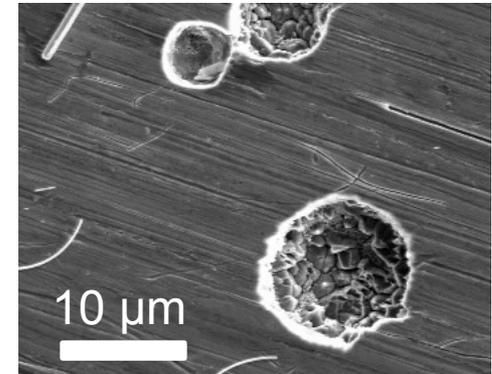
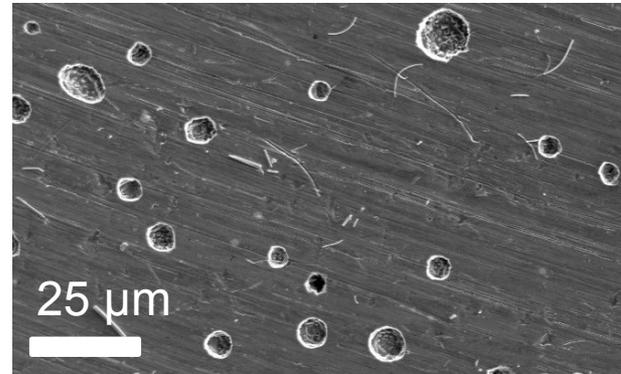
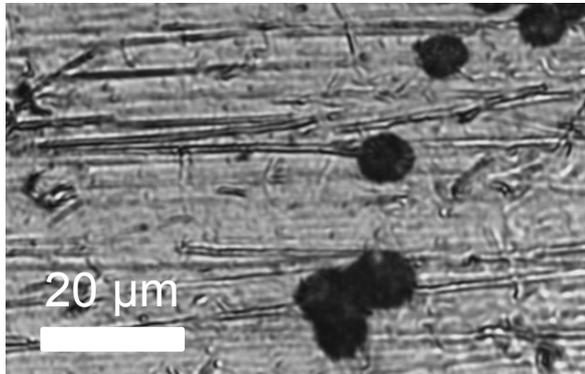
Ergebnisse

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



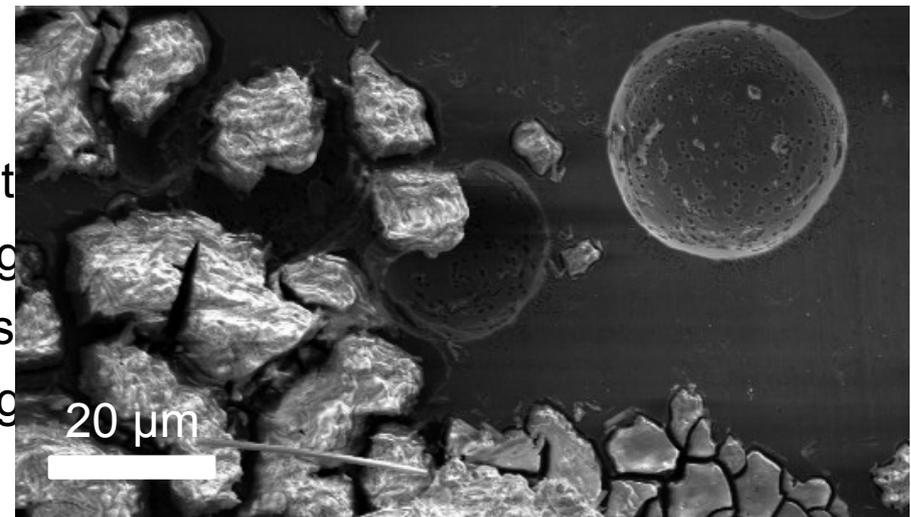
Hofmann et al. *Electrochim. Acta* 116 (2014) 388

Vergleich Mikroskopie - REM

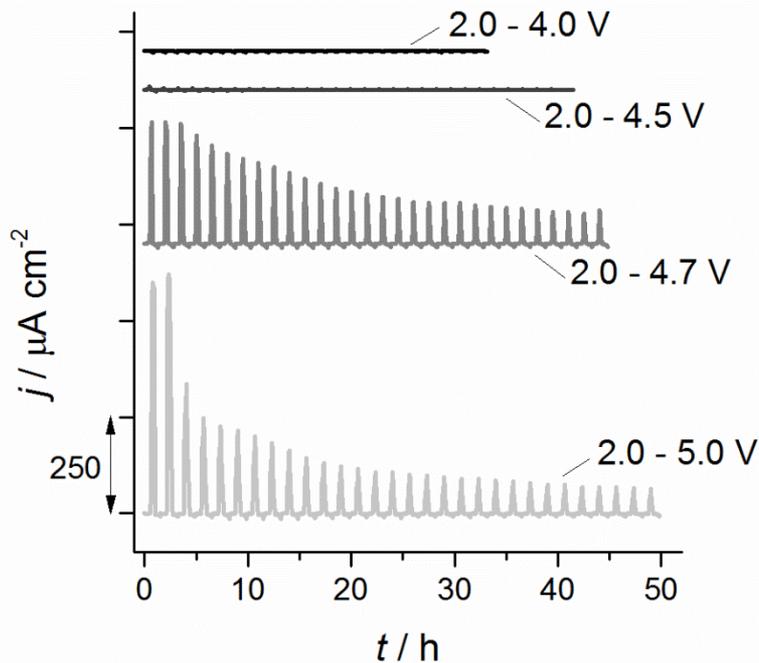
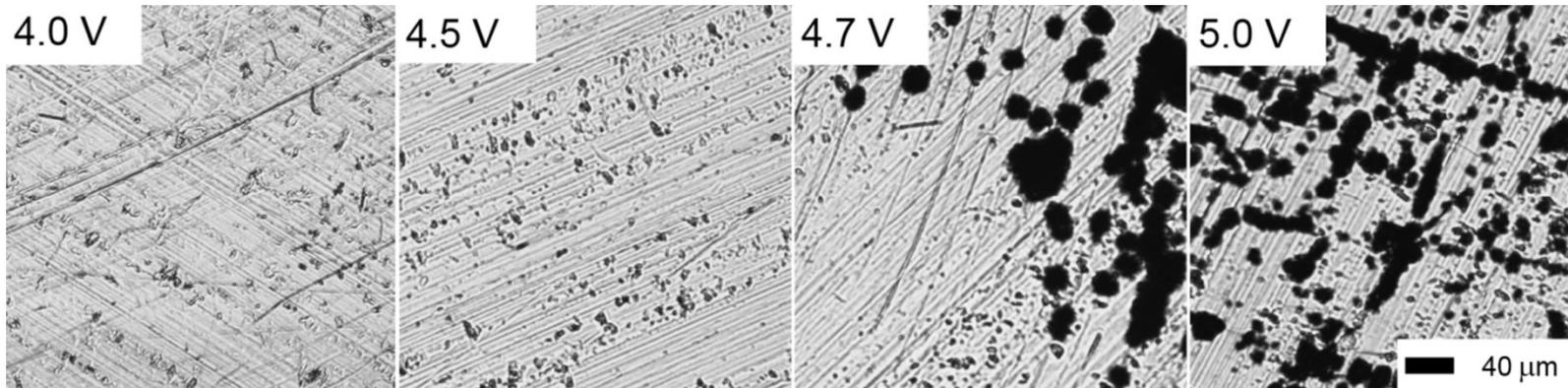


Vergleich einer Mikroskopie-Aufnahme (links) und mit REM-Aufnahmen (mitte, rechts) von Aluminiumoberflächen mit kleinen Löchern infolge einer anodischen Aluminiumauflösung.

- Mikroskopie für die Analyse von
- Lochfraß erkannt werden
- Schnelle Übersicht möglich, guter Kontrast
- Aluminium, welches in den
- Teilweise bessere Sichtbarkeit, abhängig von
- Elektrolyten gelöst wurde, ist nicht
- Tiefenschärfe im REM wesentlich besser
- nachweisbar
- REM verknüpfbar mit Elementmessungen
- oberflächensensitive Messungen



Korrelation Mikroskopie und Elektrochemie

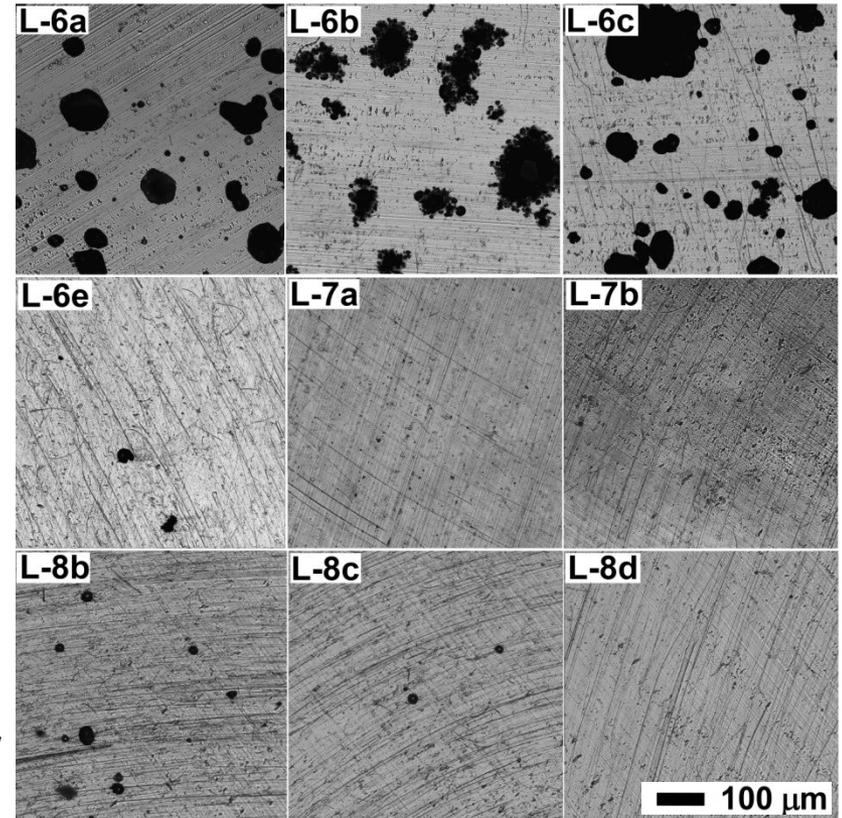
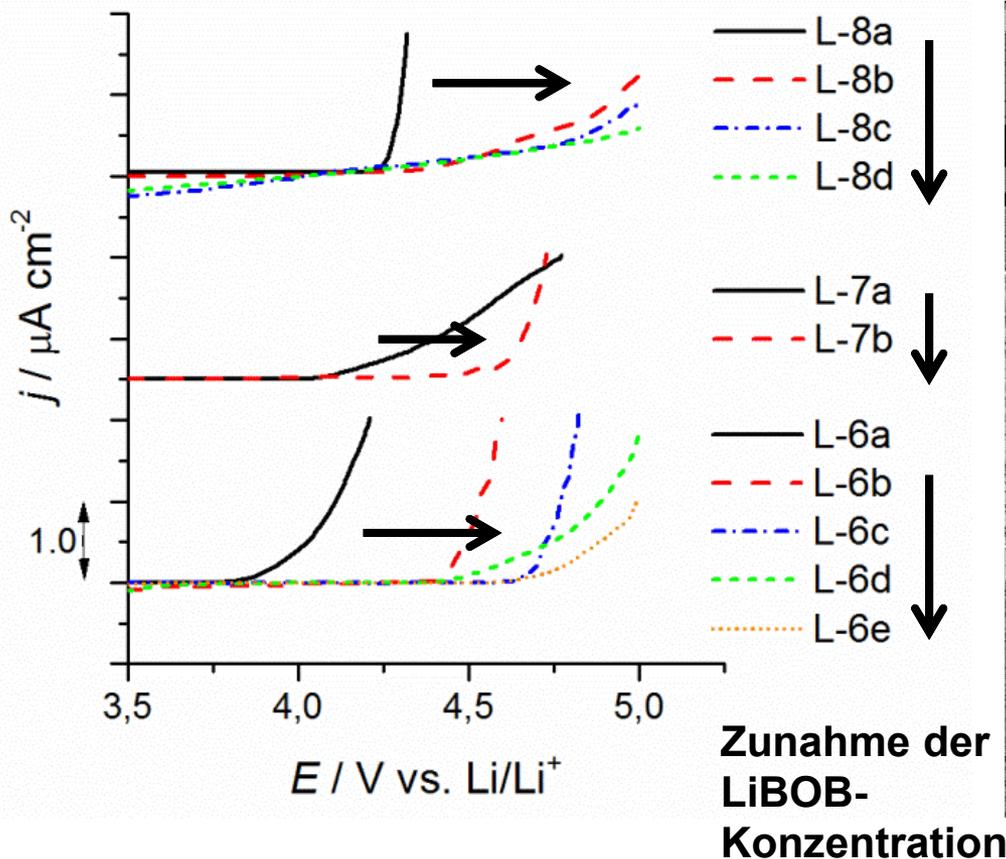


- Spannungsbereich: 3 – x V (x = 4 – 5 V)
- Lösungsmittel:
Ionische Flüssigkeit + Propylencarbonat
- Leitsalz: 1 M LiN(SO₂CF₃)₂ (= LiTFSI)
- Zellen: Al | Lithium (Swagelok)
- kritische Spannung bei **4.6 V vs. Li/Li⁺**

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

Korrelation Mikroskopie und Elektrochemie

Unterdrückung der Lochfrass-Bildung durch Lithium bis(oxalatoborat)



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

XPS-Analyse von Aluminium-Grenzschichten

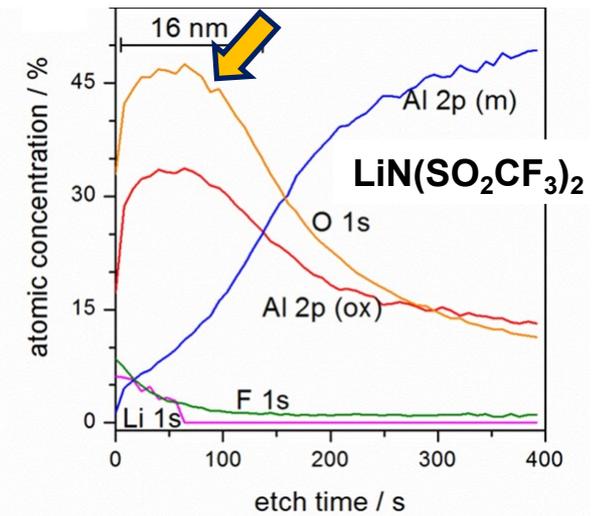
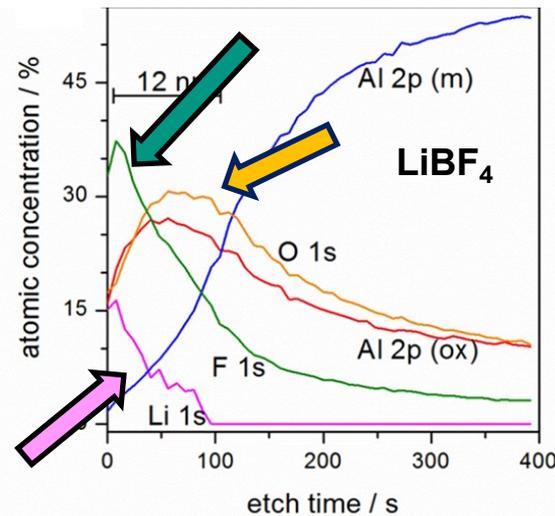
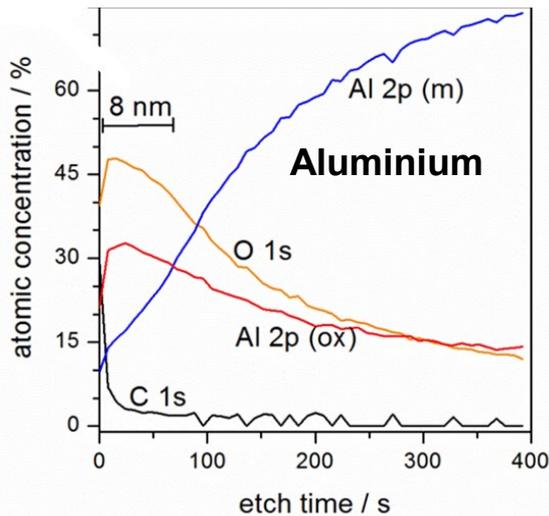
Zellen

- 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

XPS-Analyse von Aluminium-Grenzschichten

- Aluminium gut nachweisbar
- Unterschiedliche Aluminiumverbindungen (Li-Al-F-O) schwer unterscheidbar
- Teilweise schlechte Nachweisbarkeit von Elementen (Bor)
- Oberflächensensitive Informationen über Elementzusammensetzung
- Tiefeninformation durch Sputtern möglich (Achtung: Fehlerquelle)
- Gemittelte Tiefeninformation
- Reaktion nach dem elektrochemischen Zyklieren möglich (Lösungsmittel, Atmosphäre)
- Rückschlüsse auf Zersetzungsprodukte auf der Oberfläche, Mechanismen

Zusammenfassung

- Keine „universelle“ Methode
- Möglichst mehrere komplementäre Messungen durchführen
- Einzelne Messergebnisse kritisch hinterfragen
- Komplementäre Untersuchungsmethoden geben Hinweis auf Reaktionsmechanismus und Aluminium-Oberflächenzusammensetzung

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/>