

Technische Universität Ilmenau

Zur Rolle von Wasserspuren in Lithium-Ionen-Batterien

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind aufgrund ihrer hohen spezifischen Energie und Leistung aus unseren alltäglichen Elektrogeräten wie Mobiltelefonen, Laptops und Akkuschrubern nicht mehr wegzudenken. Um auch den Durchbruch im Bereich der Elektromobilität zu ermöglichen, ist es nötig, Batterien herzustellen, die langzeitstabil, sicher und leistungsfähig sind. Deshalb ist es nötig, sich detailliert mit Wasserverunreinigungen in LIB auseinanderzusetzen, die diese Eigenschaften maßgeblich beeinflussen können.

Die Herstellung von leistungsfähigen und langzeitstabilen LIB im industriellen Prozess setzt die Verwendung von präzise angepassten und hochreinen Materialien voraus. Kleinste Abweichungen in Materialeigenschaften oder der Eintrag geringster Verunreinigungen können fatale Auswirkungen auf die Zellchemie dieser Batterien haben. So können bereits Spuren von Wasser eine kritische Kontamination in LIB darstellen. Wasser reagiert schon in sehr geringen Konzentrationen (ppm-Bereich) mit dem Leitsalz LiPF₆, das standardmäßig in Elektrolyten für LIB eingesetzt wird, unter Freisetzung von sehr giftigem und ätzendem Fluorwasserstoff (HF), der verschiedene Zellkomponenten angreift und insbesondere die „solid-electrolyte interphase“ (SEI), eine ionenleitfähige Passivierungsschicht, verändert.

Deshalb findet der industrielle Prozess der LIB-Herstellung unter bestmöglichem Ausschluss von Feuchtigkeit in Trockenhallen mit Taupunkten unterhalb von minus 50 Grad Celsius statt. Alle Materialien (Aktivmaterialien, Separatoren, Elektrolyten, Gehäuse, usw.) müssen vor Verwendung in LIB ausreichend getrocknet vorliegen – ein zeit- und energieauf-

wendiger Prozess, der zu Kostensteigerungen des Gesamtprodukts führt. Um den Aufwand der Trockenprozesse minimieren zu können, müssen die hygroskopischen und Trocknungseigenschaften der Zellkomponenten bekannt sein. Für diese Untersuchungen bietet sich ein Karl-Fischer-Titrator für Feststoffe an, mit dem auch geringste Wassergehalte verlässlich detektiert werden können (Abbildung 1, 2).

Die Reaktion von Wasser mit dem Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat des Elektrolyten ist alles andere als ein trivialer Vorgang (Abbildung 3). Nach gegenwärtigem Stand der Wissenschaft wird davon ausgegangen, dass das Leitsalz über mehrere Zwischenstufen mit dem Wasser reagiert und vermehrt HF bildet. Die einzelnen Reaktionen laufen bezüglich des Wassers kompetitiv ab, sodass der Beitrag der einzelnen Reaktionen zur gesamten Bildung von HF noch untersucht werden muss. Auch die Reaktionen des freiwerdenden HF mit den Zellkomponenten und speziell den Elektrodenmaterialien ist noch Gegenstand der Forschung, der in dieser Promotion nachgegangen wird.

Auch wenn in der Literatur gemeinhin akzeptiert ist, dass Wasserverunreinigungen negative Auswirkungen auf LIB mit LiPF₆-basierten Elektrolyten haben, sind Untersuchungen zu den tatsächlichen Auswirkungen spärlich. Es fehlen beispielsweise Angaben zu Grenzwerten, ab denen merkbare Auswirkungen auf die Langzeitstabilität von LIB sichtbar werden und quantitative Messungen zu den von Wasserverunreinigungen verursachten Effekten. Durch Langzeituntersuchungen an LIB mit unterschiedlichen Gehalten an Wasserverunreinigungen sollen die Einflüsse auf Kenngrößen wie Zyklen- und kalendarische

Zur Person



Michael Stich studierte an der Universität Bayreuth Materialwissenschaften und erlangte dort seinen Abschluss als Diplom-Ingenieur. Bereits während seiner Diplomarbeit befasste er sich mit Aktivmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und der Herstellung von künstlichen Solid Electrolyte Interphases. Er arbeitet nun als Doktorand des FG Elektrochemie und Galvanotechnik an der Technischen Universität Ilmenau unter der Betreuung von Prof. Andreas Bund an der Untersuchung von Wasserverunreinigungen in Lithium-Ionen-Batterien.

Stabilität, coulombsche und Energieeffizienz aufgezeigt und quantifiziert werden.

Als Fazit werden Ergebnisse vorliegen, mit deren Hilfe angepasste Trockenschritte für verschiedene Batteriekomponenten durchgeführt werden können. Die Reaktionen des Elektrolyten mit Spuren an Wasser werden untersucht und die Auswirkung der Reaktionsprodukte auf einzelne Zellbestandteile getestet. Dadurch können Zellchemien identifiziert werden, die toleranter gegen Wasserverunreinigungen reagieren, und durch Langzeitversuche können Grenzwerte von Wasserkontaminationen gefunden werden, die einen noch unbeeinträchtigten Betrieb von LIB erlauben. ■

Weitere Informationen:

Prof. Andreas Bund,

Tel.: +49 (0)3677/69-3107

andreas.bund@tu-ilmenau.de

www.tu-ilmenau.de/wt-ecg

Dipl.-Ing. Michael Stich

Tel.: +49 (0)3677 69-3148

michael.stich@tu-ilmenau.de

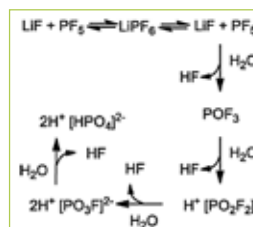


Abbildung 3: Vorgeschlagener Zersetzungsweg für LiPF₆ in Anwesenheit von H₂O [1,2]

- [1] L. Terborg, S. Nowak, S. Passerini, M. Winter, U. Karst, P.R. Haddad, et al., Ion chromatographic determination of hydrolysis products of hexafluorophosphate salts in aqueous solution., Anal. Chim. Acta. 714 (2012) 121-6. doi:10.1016/j.aca.2011.11.056.
- [2] A. V. Plakhotnyk, L. Ernst, R. Schmutzler, Hydrolysis in the system LiPF₆-propylene carbonate-dimethyl carbonate-H₂O, J. Fluor. Chem. 126 (2005) 27-31. doi:10.1016/j.jfluchem.2004.09.027.

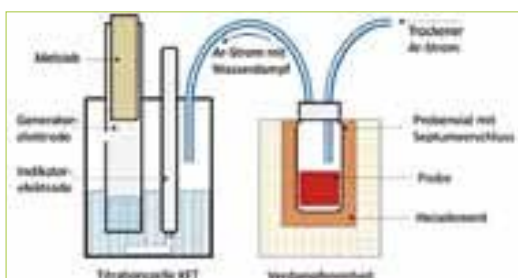


Abbildung 1: Aufbau zur Detektion von Wassergehalten in Feststoffen mittels Karl-Fischer-Titration

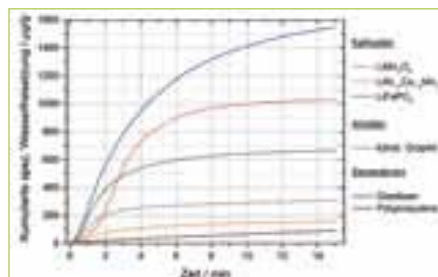


Abbildung 2: Wasserfreisetzung bei verschiedenen LIB-Komponenten bei einem Trockenvorgang bei 120 Grad Celsius