

Schlussbericht

Vorhabenbezeichnung: Batteriegasungs-Modellierung Themenfeld A: Sicherheit und Performance Schwerpunkt A1 - Modellbildung zur Sicherheit	
Zuwendungsempfänger: Universität Münster – MEET Batterieforschungszentrum	Förderkennzeichen 03XP0311C
Projektleiter Prof. Dr. Martin Winter Dr. Sascha Nowak	Berichtszeitraum 01.10.2020 – 31.03.2024
	Bewilligungszeitraum 01.10.2020 – 31.03.2024

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen [03XP0311C] gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

I. Kurzbericht

1. Aufgabenstellung sowie Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der Elektrolyt stellt einen sicherheitsrelevanten Bestandteil der Batterie dar, welcher sich bei der Verwendung stark verändert, und dementsprechend größerer Aufmerksamkeit bedarf. Um die Batteriemodelle um den Einfluss des Elektrolyten erweitern zu können, muss das Verhalten des Elektrolyten unter Standardbedingungen und in Grenzfällen eingehend betrachtet und analysiert werden. Für die Modellierung ist eine Vielzahl von Parametern notwendig, die experimentell gemessen werden müssen. Hierfür sollen Zellen am MEET hergestellt werden und mit Elektrolyten und Additiven bekannter Zusammensetzung befüllt werden. Im nächsten Schritt werden die Zellen formiert und gealtert. Anschließend werden sowohl die hierbei entstehenden Gase, als auch der verbleibende flüssige Elektrolyt auf die chemische Zusammensetzung untersucht. Hiermit ist es möglich zwischen der Elektrolytzersetzung auf Grund der Formierung und der Alterung zu trennen. Die detaillierte Betrachtung erlaubt es uns die Veränderungen auf die einzelnen Testzyklen zurückzuführen und damit den auslösenden Faktor zu identifizieren, wie z.B. überhöhte Spannung oder Temperatur. Für die Analyse werden bekannte Methoden angewandt und diese zielgerichtet eingesetzt und ggf. erweitert. Zur Analyse des flüssigen und gasförmigen Elektrolyten wird die Gaschromatographie mit der Kopplung der Massenspektrometrie (GC-MS) verwendet. In der Literatur ist dies eine gängige Methode [1,2], um die Elektrolytzersetzung/-alterung zu analysieren und aus der Analyse Wirkungsmechanismen abzuleiten. Um Zugang zu den Gasen ohne Öffnung der gesamten Zellen zu gewährleisten wurde erst kürzlich ein entsprechender Zugang beschrieben [3]. Auch neue Methodiken zur Analyse der Gase ab Wasserstoff wurden in der Literatur beschrieben [4]. Die Gasentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien gibt Aufschluss über viele Reaktionen, die in der Batterie stattfinden. In der Literatur wurde die Gasentwicklung von Lithium-Ionen-Zellen während des Betriebs bereits diskutiert. Jedoch wurden meist nur einzelne Elektrolytzusammensetzungen untersucht und die Prozesse sind nicht vollständig verstanden.

Die Gasentwicklung einer Lithium-Ionen-Batterie während der Zyklisierung wurde meist nur für wenige Zyklen beobachtet [5]. Hierdurch lassen sich keine Aussagen über eine Veränderung des Elektrolyten über die Lebensdauer treffen. Die Untersuchung der kalendarischen Alterung von LTO Zellen hat gezeigt, dass nach mehreren Monaten Lagerdauer hauptsächlich Wasserstoff, CO₂ und Kohlenmonoxid entstanden sind [6]. Die Einordnung der Gasentstehung in Bezug auf die Zellalterung wurde jedoch nicht gezeigt. Somit ist in der Literatur nicht klar, welche Alterungsprozesse die entstehenden Gase produzieren und inwiefern Menge und Zusammensetzung der entstehenden Gase und die Restkapazität korrelieren. Das grundlegende Verständnis dieser Gasungsprozesse erlaubt die Verbesserung bestehender und zukünftiger Elektrolytzusammensetzungen. Die Zusammensetzung

des Elektrolyten, sowie das genutzte Elektrodenmaterial haben einen großen Einfluss auf die Gasung der Batterie [7]. Für die Modellbildung und das Verständnis des Einflusses von spezifischen Parametern sind somit Vergleichsmessungen unter identischen Bedingungen notwendig. Die Gasungsprodukte der filmbildenden Additive VC und FEC bei der Reduktion konnten bislang nur ex-situ gezeigt werden [8]. Hier wurden CO und CO₂ als gasförmige Zersetzungsprodukte nachgewiesen. In Lithium-Ionen-Batterien wurde der Einfluss dieser Additive bislang nicht systematisch untersucht. Einzelne Untersuchungen im Hinblick auf die Formierung konnten auch in Lithium-Ionen Zellen CO und CO₂ als Hauptgasungsprodukte von VC und FEC identifizieren [9], jedoch wurden auch Ethen und Methan im Formierungsschritt nachgewiesen [4]. Die Gasentwicklung der unterschiedlichen Elektrolyte über die Alterung der Lithium-Ionen-Zelle ist bislang nicht untersucht worden. Herauszustellen ist, dass in diesem Projekt die Alterung des Elektrolyten über einen wirklich nutzungsrelevanten Zeitraum betrachtet wird und an Zellmaterialien geforscht wird die auch kommerziell relevant sind. In einer Batterie lässt sich der Elektrolyt als eine Art Vermittler verstehen, da mit allen inneren Komponenten in Kontakt steht und Wechselwirkungen zwischen ihnen übertragen kann. Das Leitsalz, welches sich kommerziell durchgesetzt hat, ist Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆). Nichtsdestotrotz ist das Lithiumhexafluorophosphat chemisch nicht stabil und reagiert schon mit kleinen Mengen an protischen Verunreinigungen wie z.B. Wasser Aufgrund der hohen Reaktivität der Zersetzungsprodukte des LiPF₆ laufen dann weitere Folgereaktionen ab, welche als Zersetzung des Elektrolyten zu verstehen sind. Diese führt zu typischen Zersetzungsprodukten wie Hydrolyseprodukten, Organophosphaten und Organofluorophosphaten, welche potentiell toxisch sein können. Es können aber auch Umesterungen auftreten, wie die Reaktion von EMC zu DEC und DMC. Unter elektrochemischen Bedingungen kann eine Ringöffnung am Ethylenkarbonat induziert werden, welche zu oligomeren Verbindungen führt. Dagegen führt die elektrochemische Reduktion des Elektrolyten an der Anodenoberfläche zur Bildung der solid electrolyte interphase (SEI), welche aus anorganischen und organischen Zersetzungsprodukten aufgebaut ist. Analog dazu bildet sich an der Kathode ebenfalls eine Schutzschicht aus, die sogenannte cathode electrolyte interphase (CEI). Die Schicht verhindert weitere Elektrolytzersetzung sowie die Selbstentladung der Kathode. Im Gegensatz zu diesen positiven Alterungseffekten wirkt sich die Übergangsmetallauflösung negativ auf die Performance aus. Durch das Herauslösen von Übergangsmetallspezies aus der Kathode und der sukzessiven Abscheidung auf der Anodenoberfläche kann die SEI vergiftet werden und somit ihre Schutzfunktion verlieren. Genaue Wirkung und Mechanismen sind aber noch immer nicht verifiziert und werden dementsprechend in der Literatur diskutiert. Ferner soll der Einfluss von Additiven auf die Gasbildung untersucht werden. Gerade hierzu gibt es erst wenige Vorarbeiten, welche sich aber vor allem auf den Elektrolyten selbst konzentrieren. Auch sind die Bedingungen bislang nicht einheitlich untersucht worden, was eine Modellierung zusätzlich erschwert. Zusätzlich soll die SEI betrachtet werden, auch in Hinblick auf unterschiedliche Additive. Diese Untersuchungen sollen weiterhelfen, die Mechanismen bei der Gasbildung z.B. während der Formierung zu verstehen.

2. Ablauf des Vorhabens

Das Teilvorhaben des MEET im Projekt war in folgenden APs vertreten:

AP1: Koordination, Datenmanagement, Dissemination und Industrietransfer

In AP1 erfolgt die Projektkoordination, die sicherstellt, dass das Projekt seine Ziele erreicht und das vorgesehene Budget eingehalten wird. Der Projektfortschritt wird überwacht und bei Verzögerungen gegengesteuert. Des Weiteren umfasst es die Organisation der Projekttreffen, das Datenmanagement und die Dissemination der Ergebnisse an die wissenschaftliche Community in Form von Publikationen und Konferenzvorträgen sowie den Industrietransfer.

UAP1.3: Dissemination und Industrietransfer

Die Dissemination der Ergebnisse soll in Form von Konferenzbeiträgen (Vorträge, Poster) und Publikationen in entsprechenden Fachzeitschriften erfolgen. Ferner sind auch Doktorandentreffen angedacht, um fachübergreifende, wissenschaftliche Beiträge zu verfassen. Der Transfer in die Industrie kann über Workshops oder Industrietage erfolgen.

AP2: Zellbau, Formierung und Zyklisierung/Alterung der Zellen

UAP2.1: Zellbau

Es werden Zellen im Pouch-Format zur Verfügung gestellt. Diese ~5 Ah Stunden Zellen werden mit Graphit als Anode und NMC622 als Kathode gefertigt. Die Elektrolyte (z.B. LP30) werden mit Additiven (z.B. VC, FEC) versehen, deren Einfluss bestimmt werden soll. Aufgrund der technischen Fertigung der Zellen können Zellen mit Energiedichten von <200 Wh/Kg auf dem Zelllevel, einem Zyklusleben von über 2000 sowie geringer Performanceabweichungen der initialen Kapazität bereitgestellt werden.

UAP2.2: Formierung, Zyklisierung und Alterung

Die anschließende Formierung sowie Zyklisierung wird von allen Projektpartnern gemeinsam festgelegt und dann an den jeweiligen Standorten durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten werden diese Parameter vorher aufgrund von möglicher, unterschiedlicher Systeme entsprechend evaluiert und angepasst. Auf Zellebene wird eine umfassende Alterungsstudie an den vom MEET bereitgestellten Zellen durchgeführt. Zum ersten werden frische Zellen bei verschiedenen Temperaturen und Ladezuständen in Temperaturkammern ausgelagert und anschließend in festgelegten Zeitabständen charakterisiert, um den Einfluss dieser Lagerung (kalendarische Alterung) auf die Zellperformance zu erforschen. Zum zweiten werden gleichartige Zellen bei verschiedenen Lade-/Entladeraten bzw. mit verschiedenen Lastprofilen und ebenfalls zu bestimmten Zeiten umfassend elektrochemisch und thermisch (UAP4.3) charakterisiert

AP3: Elektrolyt und Gasanalytik

Die Zellen werden im Zustand neu, nach der Formierung und in 5% Schritten der Alterung geöffnet und Gas- und Elektrolytproben entnommen. Diese werden mit Hilfe der GC-MS (MEET, ISEA) IC (MEET) bzw. LC-MS (MEET), TGA (ISEA) und Raman (ISEA) untersucht. Auch der Wassergehalt soll, bei ausreichender Elektrolytmenge, bestimmt werden. Ferner soll der Einfluss von Additiven, insbesondere Filmformer wie VC oder FEC, hinsichtlich der Zusammensetzung des Gases sowie der Zersetzungsprodukte untersucht werden. Durch diese komplette chemische Charakterisierung soll eine ausreichend hohe Menge an aussagekräftigen Daten generiert werden. Diese Ergebnisse über die Veränderungen des Elektrolyten/der Gasentwicklung und deren Zusammensetzung werden in AP1 gesammelt und in AP6 als Eingangsparameter verwendet. Auch soll dann in AP5 das Vorhandensein von Zersetzungsprodukten auf oder in der SEI untersucht werden.

UAP3.1: Gasanalytik

Für die Gasanalytik kann am MEET ein Sampling Port für Pouch Bag Zellen zur Verfügung, wodurch eine Gasentnahme z.B. während der Formierung ohne Öffnung der Zellen möglich ist. Neben Permanentgasen ist dabei auch möglich den Verbrauch an Additiven zu beobachten, so dass die Ergebnisse auch an UAP5.1 weitergeleitet werden sollen, da dort der Einfluss der Additive auf die SEI untersucht werden soll.

UAP3.2: Elektrolytanalytik

Neben der Bestimmung des Wassergehaltes mittels Karl-Fischer Titration sollen auch die chemische Veränderung des Elektrolyten intensiv betrachtet werden. Dazu werden vor allem chromatographische Methoden gekoppelt mit Massenspektrometern herangezogen. Neben der Eingangs- und Reinheitskontrolle der verwendeten Elektrolyte soll vor allem die Veränderung am Elektrolyten während der verschiedenen Probennahmepunkte bestimmt werden. Sofern Standards und Möglichkeiten vorhanden sind, dies gilt vor allem für die Zersetzungsprodukte, werden diese Änderungen auch quantitativ erfasst.

AP5: SEI Analyse

Hier soll der Einfluss der Additive sowie der elektrochemischen Bedingungen untersucht werden. Dies soll mit Hilfe von Standardmethoden wie XPS, aber auch mit neueren Methoden wie Glühentladungsbasierten Instrumenten geschehen. Damit soll sowohl die chemische Zusammensetzung in der Tiefe (SEI-Dicke), als auch lateral bestimmt werden. Auch soll mittels AP2 untersucht werden, ob sich Verbindungen während des Ladens/Entladens an der SEI bzw. der Anodenoberfläche absorbieren (Stichwort: dynamische SEI).

UAP5.1: Untersuchung des Einflusses der Additive

In diesem Arbeitspaket wird der Einfluss der Additive vor allem auf die Dicke und Zusammensetzung der SEI untersucht. Mit Hilfe der Glimmentladung-Massenspektrometrie kann anhand der bekannten SEI Bestandteile (P, F) die Dicke bestimmt werden. Ferner kann die weitere chemische Zusammensetzung ohne Standards semi-quantitativ erfasst werden. Durch die Bestimmung des Verbrauchs der Additive in UAP3.2 kann hier direkt zwischen dem Verbrauch und der Dicke/Zusammensetzung korreliert werden.

UAP5.2: Untersuchung des Einflusses der elektrochemischen Bedingungen

Durch die Variation der elektrochemischen Bedingungen (C-Rate, Entladeabschlussspannung) soll der Einfluss auf die SEI bestimmt werden. Die Methodiken und das Vorgehen sind dabei identisch zu UAP5.1.

3. Wesentliche Ergebnisse sowie ggf. Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

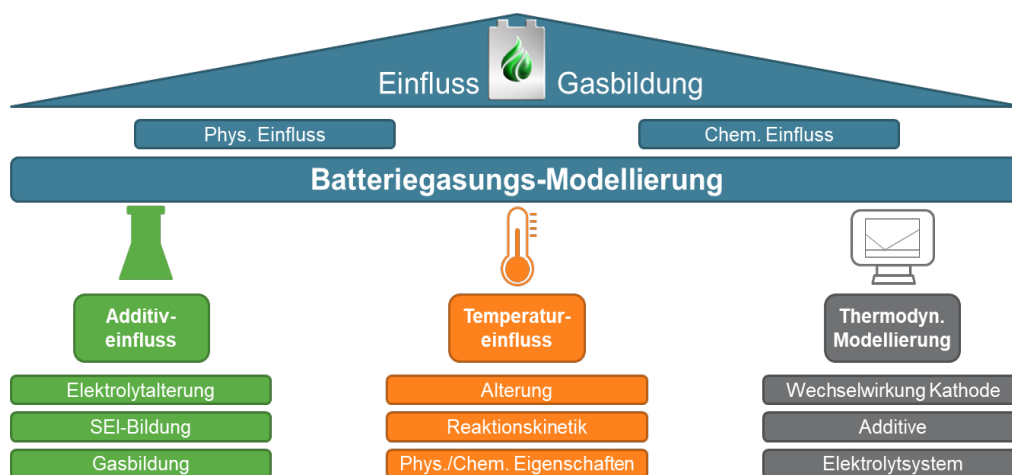


Abbildung 1: Säulendiagramm für die Zusammenarbeit im Projekt.

In Abbildung 1 ist die Zusammenarbeit zwischen den Partnern und APs dargestellt. Neben den Zellen, welchen allen Partnern zur Verfügung gestellt wurden, wurden die Erkenntnisse aus der Elektrolytanalytik und Interphasen Analyse mit allen Partnern diskutiert und der Modellierung zur Verfügung gestellt.

VC und FEC wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Zyklusstabilität in den ersten zehn Zyklen des Batteriezellenbetriebs untersucht. Der Einfluss verschiedener positiver Elektrodenmaterialien wurde ebenfalls analysiert. Es konnte veranschaulicht werden, dass das Potenzial von FEC als Elektrolytzusatz in Hochspannungsbatteriesystemen, da es stabiler ist als VC bei hohen Spannungen und nicht zu einer Bildung von hochtoxischen OFPs führt, wenn geeignete positive Elektrodenmaterialien verwendet werden.

Für die oxidative Zersetzung von Elektrolyten auf Basis von Vinylencarbonat (VC)-basierten Elektrolyten in LIB-Zellen wurden diese bei einer hohen oberen (UCV) von 4,8 V untersucht. Es wurden insgesamt 24 VC-OFP-Abbauprodukte identifiziert. Mit Nachweis, dass VC-OFPs beobachtbare Reaktionsprodukte sind, wird die vorherige Ergebnis, dass die allgemeine Toxizität des Elektrolyten durch den Einbau von OFP in den VC-Polymerfilm gesenkt wird (CEI und SEI) verringert wird. Damit wird der Bedarf an filmbildenden Additiven weiter verstärkt, da sie nicht nur zu einer besseren Batterie Leistung führen, sondern auch die allgemeine Toxizität des LIB-Elektrolyten verringern.

Die spezifische Energie/Energiedichte einer herkömmlichen Li-Ionen-Batterie (LIB) kann durch einfache Erhöhung der Ladespannung weiter gesteigert werden, wodurch sich sowohl die mittlere Entladespannung als auch die spezifische Entladekapazität erhöhen.. Lithiumdifluorophosphat (LiDFP) gilt als vielversprechender Hochspannungselektrolytzusatz, da es dieses Elektrodenübersprechen durch Abfangen der gelösten TMs unterdrückt. Es wird gezeigt, dass Fluorethylencarbonat (FEC) die OFP-Bildung unterdrückt, obwohl es als Einzeladditiv für Hochspannungsanwendungen ungeeignet ist. In Kombination mit LiDFP wird der Vorteil jedes einzelnen Additivs jedoch deutlich, d.h. Hochspannungsleistung in NCM-Graphitzellen bei 4,5 V (LiDFP) und OFP-Unterdrückung (FEC), was eine sinnvolle Synergie darstellt.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

AP2 Zellbau: Es wurden Zellen im Pouch-Format zur Verfügung gestellt. Diese ~5 Ah Stunden Zellen wurden mit Graphit als Anode und NMC622 als Kathode gefertigt. Der Elektrolyt (LP30) wurde entsprechend mit zwei Additiven (VC und FEC) versetzt. Zusätzlich wurden die Rohmaterialien und Elektrodensheets allen Partnern zur Verfügung gestellt. Damit wurden auch die entsprechenden Meilensteine erfüllt. Zudem wurden den Partner auch weiterhin Zellen und Material zur Verfügung gestellt.



Abbildung 2: Bild der 5Ah Projektzellen.

UAP3.1 Gasanalytik: Zur Bestimmung der entstehenden Gase innerhalb der Zellen wurde ein spezielles Setup adaptiert. Es wurde ein Gaschromatograph mit einer zwei Detektorenanordnung gewählt. Zum war dies ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) zur Bestimmung von Kohlendioxid und ein sogenannter barrier discharge Ionization (BID) für die Bestimmung der restlichen Analyten. In diesem Detektorsystem (BID) werden die Proben durch eine vakuum-ultraviolette (VUV) Strahlung ionisiert, die durch ein kaltes Plasma infolge einer elektrischen Entladung erzeugt wird. Mit Energien zwischen 13,5 eV und 17,5 eV ist es möglich, fast alle Komponenten außer Neon und Helium selbst zu ionisieren. Für die externe Kalibrierung wurde ein von der Westfalen AG (Westfalen AG, Münster, Deutschland) erworbenes Standardgasgemisch mit vierzehn Komponenten verwendet. Die Komponenten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Zusammensetzung des Gasgemischs wurde auf der Grundlage früherer Messungen und der in der Literatur bekannten gasförmigen Zersetzungsprodukte des Elektrolyten ausgewählt, die in LIBs gefunden wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht der Komponenten und deren Reinheiten die im Laufe des Projekts untersucht werden sollen.

Component (purity)	Sum formula	Analytical value /V%
Butane (2.5)	n-C ₄ H ₁₀	1.00
1-Butene (2.0)	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	0.99
Carbon dioxide (3.0)	CO ₂	0.99
Carbon monoxide (2.0)	CO	1.00
Ethane (2.0)	C ₂ H ₆	1.00
Ethene (2.5)	C ₂ H ₄	0.99
Hydrogen (5.0)	H ₂	1.00
i-Butane (2.5)	i-C ₄ H ₁₀	0.99
i-Pentane (2.5)	i-C ₅ H ₁₂	0.99
Methane (2.5)	CH ₄	1.00
Nitrogen (5.0)	N ₂	1.00
Oxygen (4.5)	O ₂	1.00
Propane (2.5)	C ₃ H ₈	1.01
Propene (2.5)	C ₃ H ₆	1.00
Argon (4.8)	Ar	Matrix

In der Tabelle 2 ist eine Gegenüberstellung der Nachweisgrenzen der beiden Detektoren abgebildet. Der BID-Detektor zeigte empfindlichere und genauere Messungen vor allem bei niedrigen Konzentrationen, insbesondere für Methan, Ethan und i-Butan, sichtbar an LOD (<50 Vppm) und LOQ (≤180). Die LOD für die anderen mit BID gemessenen Komponenten lag zwischen 52 und 74 Vppm und die LOQ zwischen 193 und 270 Vppm. Eine Quantifizierung von Stickstoff war prinzipiell möglich, litt aber unter der bereits erwähnten Kontamination durch die Umgebungsluft. Im Allgemeinen zeigten die mit dem TCD-Detektor ermittelten Ergebnisse 2 bis 4 Mal schlechtere LODs und LOQs. Der BID-Detektor schnitt besonders für Butan mit einer 8-fach besseren LOD und für Wasserstoff mit einer 20-fach besseren LOD ab. Um die Genauigkeit der Messung durch Bestimmung der Präzision des BID-Detektors zu bewerten, wurden 10 Messungen mit dem Standard der niedrigsten Konzentration durchgeführt. Die Standards wurden innerhalb von vier Tagen gemessen, um die Wiederholbarkeit der Methode zu überprüfen. Die beobachtete relative Standardabweichung (RSD) für Ethan (Standard: 100 Vppm), gemessen mit dem BID-Detektor, betrug 2,51 %. Aufgrund eines anderen Säulensystems und höherer

Injektionsvolumina sind die LOD und LOQ für CO₂ deutlich niedriger und nicht mit den BID-Ergebnissen vergleichbar. Diese Linie wurde nur für die Quantifizierung von CO₂ verwendet, so dass sich die Methodenentwicklung auf die Qualität eines einzelnen Peaks konzentrierte.

Tabelle 2: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der beiden Detektoren.

Analyte	TCD			BID		
	LOD / Vppm	LOQ / Vppm	R ² / #	LOD / Vppm	LOQ / Vppm	R ² / #
H ₂	1437	3029	0.9796	71	260	0.9998
N ₂	393	1327	0.9946	212	751	0.9990
CH ₄	131	472	0.9994	49	180	0.9999
i-C ₄ H ₁₀	183	651	0.9988	48	178	0.9999
CO	129	464	0.9994	62	228	0.9998
i-C ₅ H ₁₂	219	770	0.9983	53	194	0.9999
C ₂ H ₆	96	348	0.9997	47	174	0.9999
C ₂ H ₄	242	846	0.9979	52	193	0.9998
C ₃ H ₈	192	680	0.9987	70	255	0.9998
C ₃ H ₆	273	949	0.9974	74	270	0.9998
n-C ₄ H ₁₀	460	1531	0.9926	58	214	0.9998
CO ₂ *	4	14	0.9996			

In Abbildung 2 ist eine Gasmessung einer Zelle mit dem verwendeten Setup exemplarisch gezeigt. Die erste eluierende Substanz im Chromatogramm wurde als Wasserstoff mit einer relativ geringen Intensität im Vergleich zu den anderen Komponenten identifiziert. Dieses Phänomen ist auf die hohe Mobilität von Wasserstoff in der Gasphase und seine hohe Ionisierungsenergie im Vergleich zu den anderen Komponenten zurückzuführen. Die Basislinientrennung von Argon (Matrix) und Sauerstoff war mit dem gewählten Säulensystem nicht möglich. Außerdem sind Sauerstoff und Stickstoff zwar Teil des Gasstandards, treten aber auch als Verunreinigungen aus der Atmosphäre auf. Weitere Untersuchungen ergaben, dass die Verunreinigung während des Transfers des entnommenen Gases zum Injektor stattfand. Während dieser Zeit können Luftsauerstoff und Stickstoff in die Nadelspitze diffundieren. Dieses Phänomen war reproduzierbar und konnte durch die Verwendung

eines Septums zum Verschließen der Nadelspitze während des Transfers reduziert werden. Methan, Kohlenmonoxid, Ethan sowie Ethen zeigten scharfe und von der Basislinie getrennte Peaks. Die verzweigten Kohlenwasserstoffmoleküle zeigten selbst bei niedrigen Konzentrationen ein Tailing. Ihr höherer effektiver Querschnittsdurchmesser $\approx 5 \text{ \AA}$ gegenüber $\approx 4,3 \text{ \AA}$ bei den linearen Molekülen beeinflusst die Adsorption an der Molekularsiebsäule.⁴⁶ Propan, Propen und Butan zeigten symmetrische, aber breite Peaks. Bei den linearen Kohlenwasserstoffen nimmt die Adsorption an der Säule mit der Anzahl der C-Atome zu, und die Alkene zeigten eine höhere Adsorption als die Alkane. Kohlendioxid und hauptsächlich Spuren von Wasser, die sich bei niedrigen Temperaturen auf dem Säulensystem anreicherten, führten zu einem Anstieg der Basislinie bei etwa 30 Minuten. Beide Substanzen hatten eine starke Wechselwirkung mit der Molekularsiebsäule und eluierten bei hohen Temperaturen aus der Säule. Die Quantifizierung von Kohlendioxid ist daher nur mit einem anderen Säulensystem möglich. Im Hinblick auf die Elutionsreihenfolge von Propan (RT: 26,84 min) und Propen (RT: 39,30 min) sollte Buten nach Butan (RT: 45,62 min) eluieren, was jedoch im Chromatogramm nicht sichtbar ist. Daher wurde erwartet, dass die Retention dieses Analyten zu stark ist und das Signal wahrscheinlich in der Basislinie verschwindet.

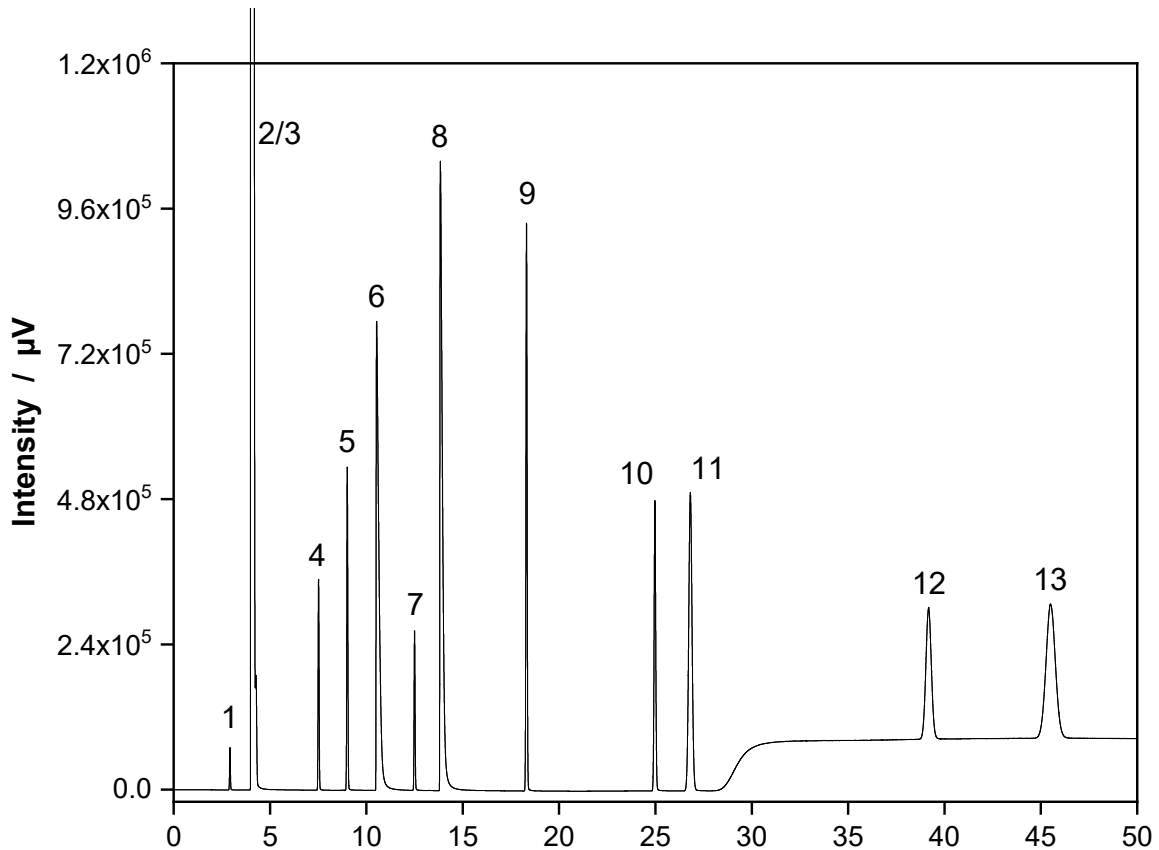


Abbildung 3: GC-BID-Chromatogramm mit optimierten Methodenparametern für die Gastrennung auf der RT-Msive 5A-Säule, gemessen mit dem BID-Detektor. Retentionszeiten (RT) für die im Standardgasgemisch enthaltenen Analyten: 1 Wasserstoff (RT: 2.92 min); 2/3 Argon und Sauerstoff (RT: 4.05 min/ 4.27 min); 4 Stickstoff (RT: 7.52 min); 5 Methan (RT: 9.01 min); 6 *i*-Butan (RT: 10.56 min); 7 Kohlenmonoxid (RT: 12.50 min); 8 *i*-Pentan (RT: 13.87 min); 9 Ethan (RT: 18.32 min); 10 Ethen (RT: 25.00 min); 11 Propan (RT: 26.84 min); 12 Propen (RT: 39.30 min); 13 Butan (RT: 45.62 min).

UAP3.2 Elektrolytanalytik: Für die ersten Untersuchungen wurden Zellen mit dem Elektrolytgemisch EC:EMC (3:7) (LP57), sowie LP57 + x wt.% FEC (x= 2,5 und 10%) verwendet. Die Zellen wurden für 3 Lade/Entladezyklen bei 4,2 V und 4,8 V Schlussladeentspannung zyklisiert (Formierung der Zelle). Nach der Formierung bei 4,8 V wurden in den FEC-haltigen Elektrolyten 15 OFPs identifiziert. Diese können in zwei verschiedenen Gruppen eingeteilt werden: Methyl-Methyl-Fluorophosphate (**Me-FPs**) und Ethyl-Ethyl-Fluorophosphate (**Et-FPs**) mit Ethyl-Carbonat Seitenketten (**C**) (Abbildung 3).

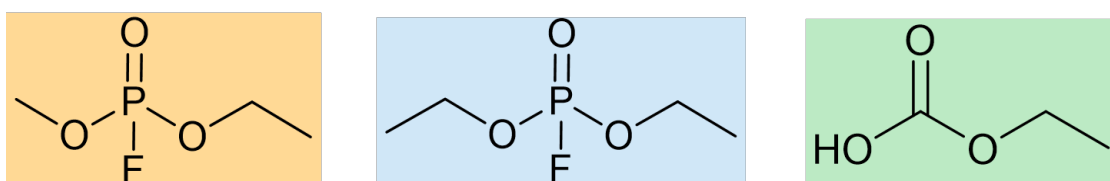


Abbildung 4: Darstellung der gefundenen Verbindungsklassen.

In Abbildung 4 ist die Bildung der verschiedenen Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit des Additivgehaltes, hier FEC, dargestellt. Was sich deutlich erkennen lässt, ist die Tatsache, dass mit

steigendem FEC-Gehalt die Signalintensitäten der beobachteten Zersetzungsprodukte ebenfalls steigen (Abbildung 4).

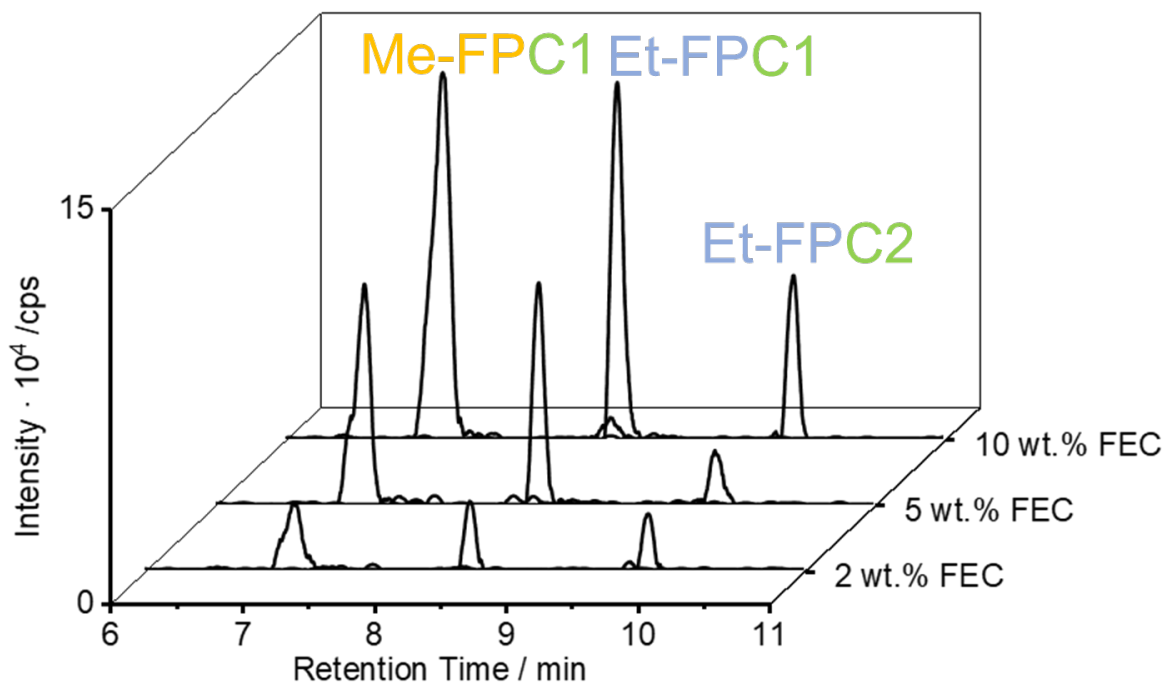


Abbildung 5: Bildung der verschiedenen Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit des Additivgehaltes.

FEC trägt somit vermutlich zu der Bildung von OFPs bei, wobei dies durch zwei Möglichkeiten geschehen kann. Zum einen als Donor des Carbonyl-Kohlenstoffs oder als aktive Spezies durch Radikalstabilisierung durch Fluor oder dessen Abstraktion. Dies wird im weiteren Verlauf des Projektes noch weiter untersucht werden. Basierend auf den vorherigen Ergebnissen, wurden die Versuche zur Elektrolytanalytik fortgeführt. Hier wurden Elektrolyte, die die filmbildenden Additive VC und FEC enthalten, hinsichtlich ihrer elektrochemischen Zyklenstabilität in den ersten zehn Zyklen des Batteriezellenbetriebs untersucht. Auch der Einfluss verschiedener positiver Elektrodenmaterialien wurde analysiert. Verwendet wurde hier NMC und LNMO als Vergleich. Dabei war der Einfluss hoher Abschaltspannungen durch die Bildung von OFPs bei Spannungen von 4,8 V in VC-haltigen Proben ausgeprägt. Während in der Literatur eine höhere Reaktivität der NMC-Oberfläche bei hohen Spannungen vorgeschlagen wurde, zeigten LNMO-basierte Zellen die höchste Rate an OFP-Bildung mit VC als filmbildendem Additiv. Aufgrund der Tatsache, dass die VC-Oxidation bei 4,7 V eingeleitet wird, kann der Einfluss einer potenziell reaktiven Oberfläche jedoch vernachlässigt werden, da hauptsächlich elektrochemische Oxidationsreaktionen beobachtet werden. Betrachtet man die Spannungsprofile der untersuchten Zellen, so ist die Erklärung für die höhere OFP-Bildungsrate in LNMO-basierten Zellen mit VC als filmbildendem Additiv recht offensichtlich, da LNMO-Zellen den Oxidationsbeginn von VC bei 4,7 V fast dreimal so schnell überschreiten wie NMC-Zellen. Bei FEC war der Einfluss der reaktiven NMC-Oberfläche aufgrund des Fehlens

von OFPs in LNMO-basierten Zellen besonders ausgeprägt. Es wurde ein Bildungsmechanismus vorgeschlagen, bei dem eine reaktive Sauerstoffspezies der NMC-Oberfläche das C-C-Rückgrat von FEC angreift, was zu einer chemischen Oxidation und der Bildung der reaktiven Spezies LEMC führt. Weitere Reaktionen von LEMC mit den Hydrolyseprodukten des Leitsalzes LiPF_6 (OPF_3 , O_2PF_2) würden die beobachteten OFPs ergeben, die in dieser Studie vorgestellt werden. Da die gefundenen OFPs erst nach einer Oxidationsreaktion (elektrochemisch/chemisch) beobachtet wurden, können sie als brauchbare Markierungsmoleküle für unerwünschte Nebenreaktionen aufgrund von fehlerhaften Batterien oder falscher Anwendung angesehen werden. Diese Studie zeigt die Bedeutung von Spannungsbegrenzungen in Batteriesystemen, die nicht für Hochspannungsanwendungen geeignet sind. Dieses Ergebnis verdeutlicht die in der Literatur beschriebene Ungeeignetheit von VC für Hochspannungsanwendungen und verdeutlicht darüber hinaus die potenziellen Gesundheits- und Umweltgefahren, da die gebildeten OFPs bekanntermaßen hochgiftig sind. Diese Studie verdeutlicht auch das Potenzial von FEC als Elektrolytzusatz in Hochspannungsbatteriesystemen, da es bei hohen Spannungen viel stabiler ist als VC und bei Verwendung geeigneter positiver Elektrodenmaterialien nicht zu einer erhöhten Bildung hochtoxischer OFPs führt.

OFPs wurden in VC-haltigen Elektrolyten nach 10 Zyklen mit einem Zell-Cut-off von 4,8 V identifiziert. Da sich in Experimenten bei 4,2 V keine OFPs bildeten, können sie als Markermoleküle für LIBs mit VC als filmbildendem Zusatzstoff angesehen werden, die bei hohen Spannungen behandelt wurden. Die Bildung dieser OFPs deutet auf einen schnellen Elektrolytabbau unter Beteiligung von VC hin. Zur Erinnerung: OFPs entstehen durch die Hydrolyse des Leitsalzes LiPF_6 unter Bildung von OPF_3 , das anschließend mit den zyklischen und linearen Carbonat-Lösungsmitteln des Basiselektrolyten reagiert. Der letzte Teil dieser Reaktion macht die gefundenen OFPs zu einer brauchbaren Markermolekülgruppe für die Elektrolytdegradation, da sie die Elektrolytlösungsmittel verbrauchen. Beim Vergleich der Daten aus den Experimenten mit verschiedenen Kathodenmaterialien konnten Unterschiede in den Signalintensitäten für Zellen mit NMC622 oder LNMO festgestellt werden, wenn VC als filmbildendes Additiv verwendet wurde. In der Literatur wird auf die Freisetzung reaktiver Sauerstoffspezies von NMC622-Oberflächen bei Potentialen $>4,5$ V vs. Li/Li^+ hingewiesen, was zu einer größeren Anzahl von Oxidationsprodukten und höheren Signalintensitäten der OFPs führen würde.²⁶ Für VC konnte dieses Phänomen nicht beobachtet werden. Darüber hinaus zeigten Zellen auf LNMO-Basis im Vergleich zu NMC622-Zellen höhere OFP-Signalintensitäten. Aufgrund der schlechten Oxidationsstabilität von VC bei $>4,7$ V vs. Li/Li^+ könnte das Reaktionsverhalten jedoch durch eine schnelle elektrochemische Oxidation von VC und anschließend des gesamten Elektrolyten erklärt werden, wodurch der potenzielle Einfluss der reaktiven Oberfläche von NMC622 obsolet wird. Das Zyklusprogramm bestand in den ersten drei Zyklen (Bildung der Zelle) aus einem CC-Ladeschritt bei 0,1 C bis 4,8 V, gefolgt von einem CV-Schritt bei 4,8 V, bis die C-Rate 0,05 C erreichte. Nach der Bildung der Zellen wurden sieben Lade-/Entladezyklen bei 1 C (CCCV) durchgeführt, um das frühe Lebensdauerverhalten von Hochspannungszellen zu untersuchen. Berücksichtigt man

die Spannungsprofile dieser zyklischen Zellen, wird die Erklärung für den schnellen Elektrolytabbau VC-haltiger Zellen recht offensichtlich. LNMO-Zellen erreichen die gewünschte Spannung viel schneller als NMC622-Zellen. Während die NMC-basierten Zellen 4,7 V, d.h. die Spannung, bei der VC oxidativ abgebaut wird, nach etwa 18 Stunden erreichen (bei einer Laderate von 0,1 C), überschreiten LNMO-Zellen diese Spannung bereits nach 12 Stunden (Abbildung 5). Verglichen mit der Zeit von etwa 2,5 Stunden, die NMC-Zellen bei >4,7 V verbringen, halten LNMO-Zellen diese Spannungen mit etwa 7 Stunden fast dreimal so lange. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Signalintensitäten der gefundenen OFPs in diesen beiden Zelltypen.

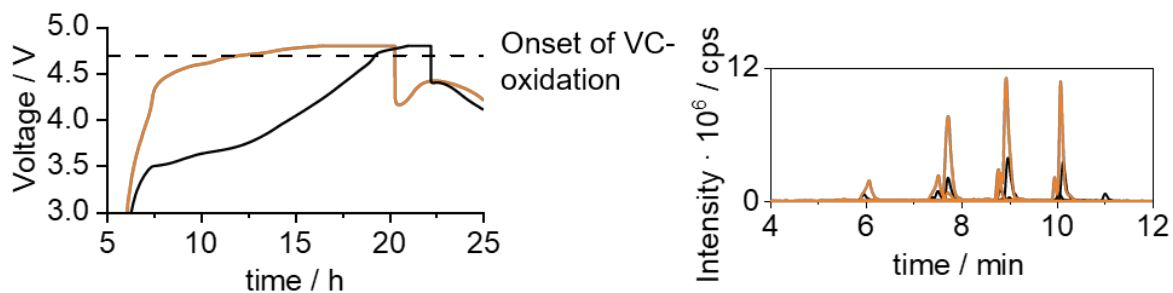


Abbildung 6: Vergleich der OFP-extrahierten Ionenströme (EICs) eines LP57 + 5 Gew.-% VC-Elektrolyten und der Spannungsprofile des ersten Ladeschritts von NMC622(schwarz)- und LNMO(orange)-basierten Zellen.

Während für VC-haltige Elektrolyte kein eindeutiger Hinweis auf den Einfluss reaktiver Kathodenoberflächen gefunden wurde, ergab die Auswertung der chromatographischen Daten von LP57 + 5 Gew.-% FEC-Proben ein anderes Szenario. Für NMC622 vs.G wurde eine ähnliche Rate der OFP-Bildung beobachtet, dass die gleichen OFP-Arten gebildet wurden, aber in geringeren Mengen, was durch geringere Signalintensitäten von nur 1/10 derjenigen der VC-haltigen Elektrolyte angezeigt wird. Die geringeren Intensitäten können auf die bessere Oxidationsstabilität von FEC im Vergleich zu VC zurückgeführt werden. Ein Vergleich der verschiedenen Kathodenmaterialien zeigt das fast vollständige Fehlen von OFPs in den Zellen von LNMO vs G. Die einzigen in diesen Proben gebildeten OFPs sind zwei der auffälligsten OFPs (MeEtFPC1 und Et2FPC1), die in allen Proben dieser Studie gefunden wurden. Ein Vergleich der verschiedenen verwendeten Elektrolytformulierungen und Elektrodenmaterialien ist in Abbildung 6 dargestellt. Dieser deutliche Unterschied könnte auf die reaktive Oberfläche von NMC622 bei hohen Spannungen zurückgeführt werden. Basierend auf den Erkenntnissen von Jung et. al. setzen NMC-Elektroden bei hohen Spannungen reaktive Sauerstoffspezies frei, die die Struktur des Übergangsmetalloxid-Elektrodenmaterials degradieren.⁵⁹ Aufgrund des Fluors in FEC und seiner elektronenziehenden Fähigkeiten werden das C-C-Rückgrat und der Carbonylkohlenstoff elektrophiler, was Angriffe reaktiver Sauerstoffspezies erleichtert und somit die erhöhte Bildungsrate von OFPs in NMC-basierten Zellen erklärt. Dies würde bedeuten, dass anders als bei VC, wo eine elektrochemische Oxidation am sinnvollsten erscheint, bei FEC eine chemische Oxidation der Grund für die erhöhte OFP-Bildung bei hohen Spannungen ist. Die allgemeine Auswirkung auf die

Elektrolytstabilität scheint jedoch recht gering zu sein, insbesondere im Vergleich zu den VC-haltigen Elektrolyten, da sich nach 10 Zyklen nur eine geringe Menge an OFP bildet und im LC-Chromatogramm keine weiteren Abbauprodukte auf Carbonatbasis zu beobachten sind. Ein weiteres Indiz für den geringeren Elektrolytabbau von FEC-basierten Elektrolyten sind die sichtbaren Farbveränderungen der extrahierten gealterten Elektrolyte. Bei VC wurde eine dunkelbraune Färbung des Elektrolyten beobachtet, was auf ein hochpolymerisiertes Carbonat- und Polyethylenglykalgemisch hinweist. Der FEC-Elektrolyt hingegen änderte seine Farbe nicht. Es handelte sich um eine klare Flüssigkeit, vergleichbar mit LP57 ohne jegliche Zusatzstoffe. Bei dem Elektrolyten ohne jegliche Zusätze konnten unabhängig von der angelegten Abschaltspannung und dem verwendeten Elektrodenmaterial keine OFPs beobachtet werden. Tatsächlich waren in der LP57-Probe nur eine geringe Anzahl von Abbauprodukten zu beobachten. Diese bestanden aus linearen Carbonatketten und variierten nicht mit den verschiedenen Spannungen und Elektrodenmaterialien. Das Fehlen von OFPs und weiteren Abbauprodukten stützt die Annahmen, die für die Reaktion von VC und FEC gemacht wurden. Die Oxidationsstabilität von EC ist viel höher als die von VC (>5 V bzw. $>4,4$ V), was eine elektrochemische Oxidation von EC bei 4,8 V sehr unwahrscheinlich macht. 25,59 Darüber hinaus erhöht das Fehlen einer elektronenziehenden Gruppe (d. h. Fluor im Fall von FEC) die elektrochemische Stabilität bzw. erhöht nicht den elektrophilen Charakter des C-C-Rückgrats des EC-Moleküls oder des Carbonylkohlenstoffs. Dadurch wird die Möglichkeit einer Reaktion mit dem von NMC freigesetzten reaktiven Sauerstoff verringert.

Basierend auf den vorherigen Ergebnissen zur Zyklenstabilität der Additive wurden weiterführende Untersuchungen durchgeführt. Die thermische Degradation von Elektrolyten mit den Additiven LiDFP, FEC und VC sowie der duale Additivansatz mit einer Kombination aus LiDFP und FEC/VC wurde mittels HPLC-HRMS-Analyse untersucht.

Nach einer Lagerzeit von sieben Tagen wurden die thermisch behandelten Elektrolyte untersucht. Bei allen Elektrolyten ist eine Farbveränderung zu beobachten. Alle zuvor klaren Flüssigkeiten veränderten ihre Farbe in unterschiedliche Brauntöne. Bei den FEC-haltigen Elektrolyten ist diese Farbveränderung am stärksten ausgeprägt, da eine dunkelbraune und hochviskose Flüssigkeit erhalten wird. Bei den Standard- und LiDFP-haltigen Elektrolyten ohne Zusatz von filmbildenden Additiven werden im Vergleich zu den FEC-haltigen Elektrolyten hellere Brauntöne beobachtet. Bei VC ist die Farbveränderung nicht so ausgeprägt wie bei den FEC-haltigen Elektrolyten. Aufgrund der besseren Filmbildungsfähigkeit von VC und FEC sollte sich im Vergleich zu EC ein größeres konjugiertes π -System bilden, was zu einer höheren Lichtabsorption und damit zu einer dunkleren Farbe sowie zu einer höheren Viskosität aufgrund eines höheren Polymerisationsgrades führt. Bei FEC-haltigen Elektrolyten wird dieses Verhalten beobachtet, während es bei VC-haltigen Elektrolyten nicht wahrgenommen werden kann. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte eine bessere Vernetzungsfähigkeit von FEC im Vergleich zu VC aufgrund des thermischen Abbaus sein.

Angesichts der starken Anzeichen für die Bildung von OFP aufgrund des thermischen Abbaus des Elektrolyten und der erhöhten Menge an OFP, die aufgrund des Hochspannungsadditivs LiDFP beobachtet wurde, ist der Einfluss der filmbildenden Additive auf die Unterdrückung von OFP von Interesse. Da FEC-haltige Elektrolyte die Bildung von elektrochemisch gebildeten OFPs zu unterdrücken scheinen, könnte die thermische Degradation dieser Elektrolyte starke Auswirkungen auf die Sicherheit der LIBs haben. Die Auswertung der HPLC-MS-Daten der Elektrolyte (mit VC- und FEC-Zusatz) zeigt deutlich geringere OFP-Signalintensitäten für VC-haltige Elektrolyte und ein fast vollständiges Fehlen von Signalen für FEC-haltige Elektrolyte. Im Vergleich zum Standard-Elektrolyten sind die Signalintensitäten bei VC- und sogar bei FEC-haltigen Elektrolyten um das Zwei- bis Dreifache niedriger. Diese Beobachtungen deuten auf einen deutlich unterdrückenden Einfluss der filmbildenden Additive auf die OFP-Bildung hin. Für die neu identifizierten Oligo-FPs konnten weder in VC- noch in FEC-haltigen Elektrolyten Signale erhalten werden.

In Abbildung 7 sind die kombinierten EICs aller OFPs und Oligo-FPs dargestellt, wobei nicht zwischen diesen beiden Klassen unterschieden wird, da nur die Signalintensitätsverhältnisse und deren Vergleich zwischen den verschiedenen Elektrolyten von Interesse sind.

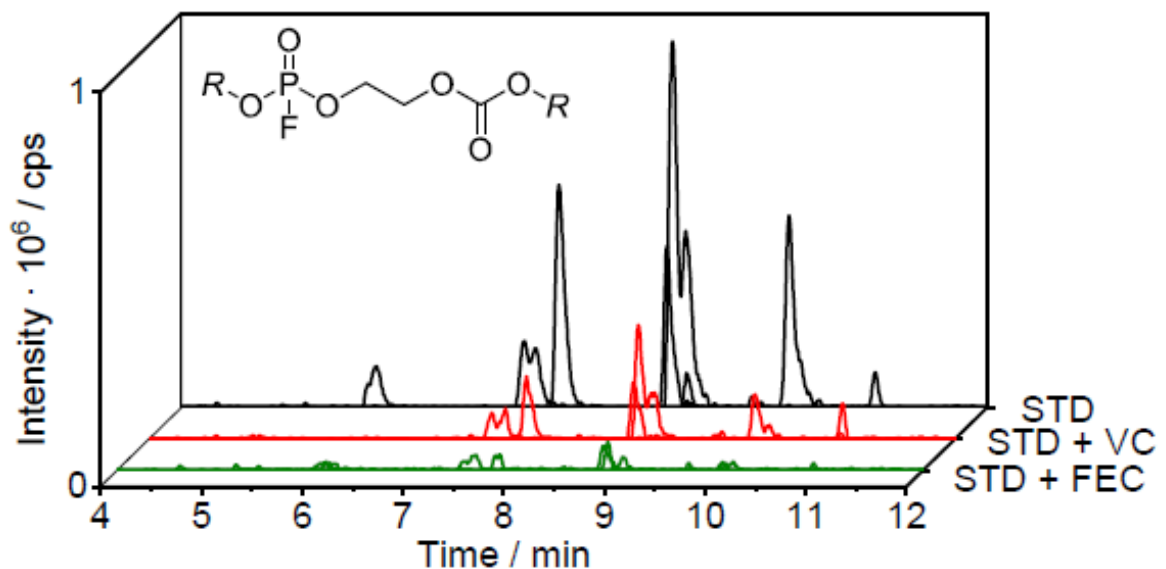


Abbildung 7: Vergleich der OFP-Signalintensitäten in den EICs, die mittels RP-HPLC-IT-TOF-MS-Analyse für die thermische Behandlung des Standard-Elektrolyten (schwarz) und der STD-Elektrolyten mit den filmbildenden Zusätzen FEC (grün) und VC (rot) erhalten wurden.

Im Vergleich zum einfach additiven LiDFP-haltigen Elektrolyten, zeigen die doppelt additiven Elektrolyte ein völliges Fehlen dieser Oligo-FPs für den FEC-haltigen Elektrolyten und ein wesentlich geringeres Signal. Ferner sind die Signalintensitäten der identifizierten Einzelkopfgruppen-OFPs im Fall von Dual-Additiv-Elektrolyten deutlich geringer. In diesem Fall zeigt FEC größere Unterdrückungsqualitäten als VC, was zu einem vollständigen Fehlen aller Oligo-FPs und geringeren Intensitäten der OFPs mit einer Kopfgruppe führt. Während die zuvor identifizierten OFPs mit deutlich

geringeren Intensitäten beobachtet werden, muss die Möglichkeit anderer OFP-Bildungsreaktionen aufgrund der Zugabe von filmbildenden Additiven in Betracht gezogen werden.

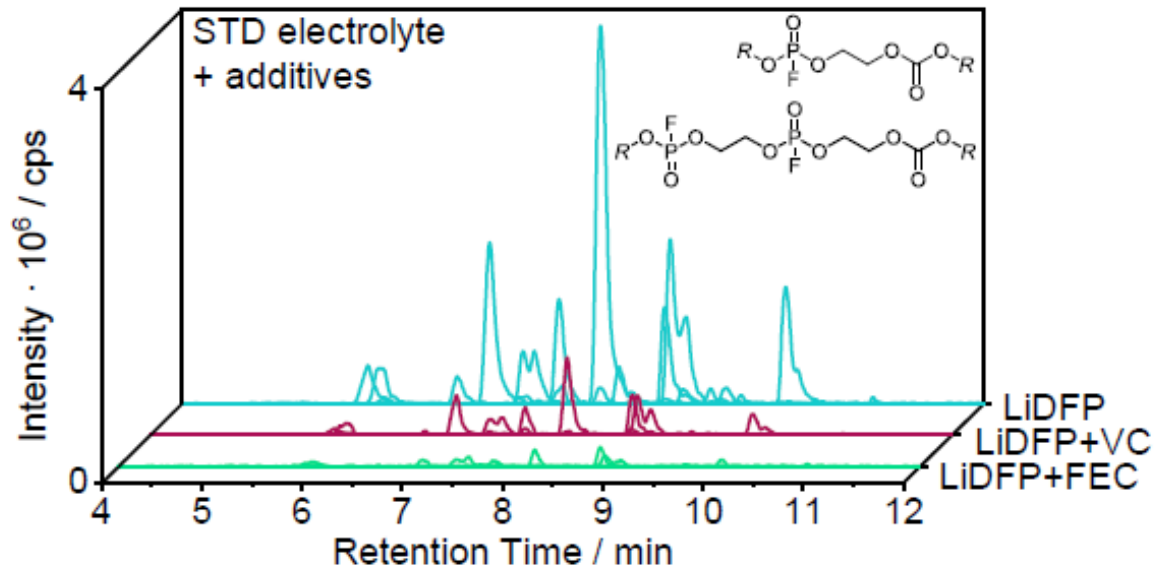


Abbildung 8: Vergleich der OFP- und Oligo-FP-Signalintensitäten in den EICs, die durch RP-HPLC-IT-TOF-MS-Analyse der thermisch abgebauten STD-Elektrolyte mit Zusatz von LiDfP (cyan), LiDfP + VC (rot) und LiDfP + FEC (grün) erhalten wurden.

Es scheint also, dass die filmbildenden Additive tatsächlich ein unterdrückendes Verhalten in Bezug auf nachweisbare OFP in den thermisch abgebauten Elektrolyten zeigen. Als separate Methode der indirekten OFP-Identifizierung kann die bereits erwähnte toxikologische Bewertung mittels AChE-Inhibitionstest klären, ob toxische OFPs, die mittels HPLC-MS nicht identifiziert werden konnten, in den Dual-Additiv-Elektrolyten vorhanden sind.

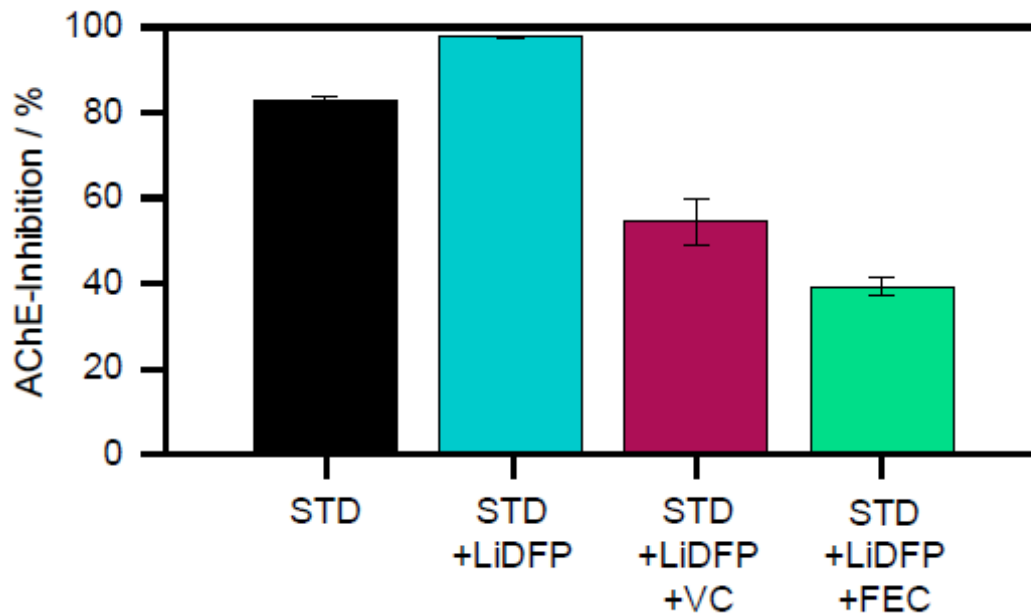


Abbildung 9: Der Grad der AChE-Hemmung für STD- und LiDFP-haltige Elektrolyte, wobei der FEC-haltige Elektrolyt den niedrigsten Wert aufweist, was auf die geringste Toxizität schließen lässt und mit der geringsten Menge an OFPs korreliert werden kann.

Die Daten in Abbildung 8 weisen eindeutig auf eine geringere Toxizität hin, wenn filmbildende Zusätze (VC und FEC) in der Elektrolytmischung mit LiDFP vorhanden sind. Wie gezeigt, haben beide filmbildenden Zusätze einen großen Einfluss auf die beobachtete Toxizität, da die AChE-Hemmung sogar geringer ist als beim STD-Elektrolyten ohne LiDFP. Bei VC-haltigen Elektrolyten wird eine Hemmung von $\approx 54\%$ beobachtet, während die Hemmung bei FEC-haltigen Elektrolyten mit $\approx 39\%$ noch geringer ist. Wie in Kapitel 6.2.2 erwähnt, wird aufgrund der im LiDFP-haltigen Elektrolyten gebildeten OFPs eine AChE-Hemmung von 98% beobachtet, während der STD-Elektrolyt eine Hemmung von $\approx 83\%$ aufweist. Diese deutliche Verringerung der Gesamttoxizität des Elektrolyten um $\approx 60\%$ (im Falle von zugesetztem FEC) könnte erhebliche Auswirkungen auf die allgemeine Sicherheit des Elektrolyten haben, da sie einen weiteren Hinweis darauf gibt, warum filmbildende Additive für jede Elektrolytmischung unerlässlich sind. Da filmbildende Additive eine homogenere und robustere SEI- und CEI-Bildung bewirken, können sie auch als unterdrückend in Bezug auf die Elektrolyttoxizität bei thermischer Belastung angesehen werden.

UAP5.1 Untersuchung des Einflusses der Additive: Für die ersten Untersuchungen wurden Zellen mit folgender Formierung: 0.1 C CC bis 4.2 V Lade- bzw. 3.5 V Entladespannung, 1 Zyklus und unterschiedlichen Additivgehalten gefertigt. Nach dem Zyklisieren wurden die Zellen geöffnet und mit DMC gewaschen. In Abbildung 6 sind die Tiefenprofile für Fluor und Phosphor mittels der Glimmentladung zu sehen. Dabei wurde der IBR (Ionenstromverhältnisse) als relative Signalintensität zu allen gemessenen Elementen berechnet. Es kann ein starker Anstieg an der Oberfläche zu einer F-reichen Schicht beobachtet werden, wobei dieser Gehalt dann auch wieder

schnell abnimmt. Bei Phosphor sieht man zu Anfang dieses Verhalten ebenfalls, allerdings erfolgt ein weiter, flacherer Anstieg gefolgt von langsamer Abnahme des P-Gehalts.

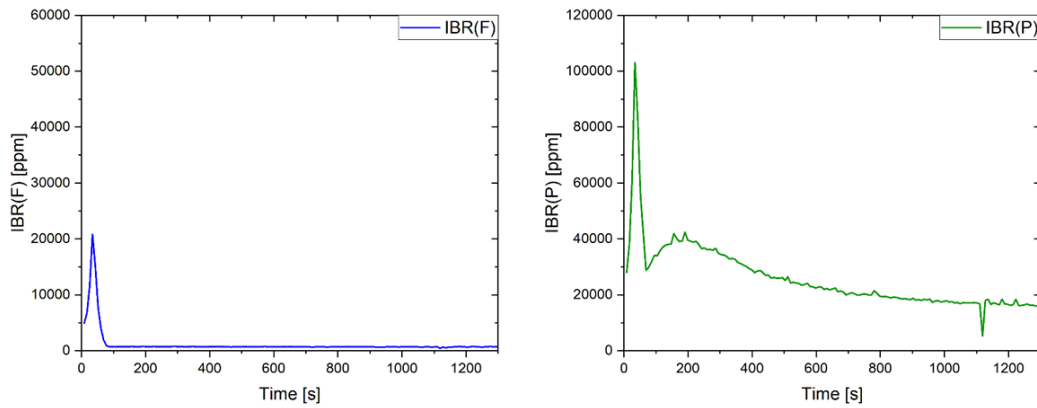


Abbildung 10: Tiefenprofilmessungen mit der Glimmentladung von Zellen mit LP57 ohne Additiv.

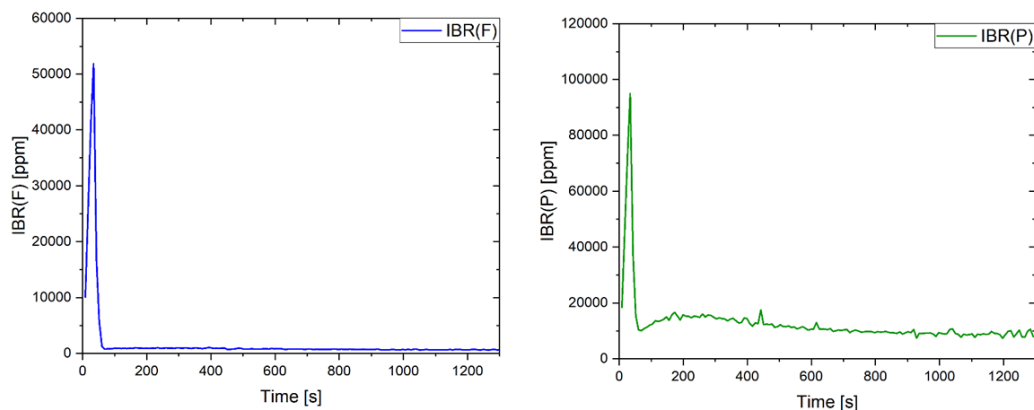


Abbildung 11: Tiefenprofilmessungen mit der Glimmentladung von Zellen mit LP57 + 5% VC.

Bei Zugabe von 5% VC zeigen sich ähnliche Verläufe, allerdings zeigen sich für Fluor leicht höhere Gehalte im Bulk und auf der Oberfläche. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei Zugabe von 5% FEC, obwohl hier eine weitere F-Quelle hinzukommt. Basierend auf diesen ersten Messungen soll nachfolgend der Einfluss von C-Rate, Temperatur und längerer Zyklisierung untersucht werden.

Einige Zellen wiesen sichtbares Lithium-Plating auf, egal ob diese Zellen mit oder ohne entsprechende Additive zyklisiert wurden. Diese Zellen werden noch abschließend im Rahmens des AP2 untersucht und werden voraussichtlich nach Projektende in einer Publikation zusammengefasst.



Abbildung 12: Sichtbares Lithium-Plating der Anoden.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Reaktionen zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten einer LIB stellen ein komplexes Forschungsfeld dar. Diese Reaktionen führen zur Bildung einer großen Bandbreite an gasförmigen, flüssigen bzw. gelösten sowie festen Verbindungen. Aufgrund der Vielzahl der sich bildenden Verbindungen und der teilweise sehr unterschiedlichen chemischen Eigenschaften, existiert keine Methode mit der sich alle Verbindungen in einer Messung erfassen lassen. Ebenso vielfältig wie die Verbindungen muss die für deren Nachweis eingesetzte Analytik sein, was bereits im Antrag berücksichtigt wurde und sich im Projektverlauf bestätigt hat. Die im BatgasMod-Teilprojekt des MEET genutzten analytischen Methoden konnten wertvolle Ergebnisse liefern. Es konnten alle Meilensteine erfüllt werden.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die erhaltenen Ergebnisse tragen zum Alterungsverständnis und Modellierung zur Entwicklung von kommerziell-relevanten LIB bei. Entsprechendes Fachwissen zur Anwendung und Entwicklung weiterer Methoden wurde durch das Projekt am MEET aufgebaut und kann in Folgeprojekten genutzt werden. Im Rahmen des Vorhabens wurden zwei Doktoranden im Bereich der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien ausgebildet. Ferner wurden Bachelor-, Master- und Forschungsarbeiten im Bereich der LIB Alterung betreut. Gesammeltes Know-How konnte in die Zusammenarbeit mit anderen Projekten sowie Kooperationen mit Unternehmen übertragen werden.

5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

- Die Analyse von Elektrolytzersetzung und Interphasenbildung mittels chromatographischer Methoden ist Stand der Technik bei vielen weiteren Stellen. Insbesondere in Bezug auf die Alterung von Silizium-haltigen negativen Elektroden, Hochvoltanwendungen und Crosstalk-Phänomenen sind Fortschritte bei anderen Stellen bekannt geworden.
- Die Kombination von Elektrolytalterung und SEI Analyse mittels der verwendeten Methoden ist woanders nicht bekannt.
- Die Erkenntnisse im Bereich der Elektrolytalterung und potentieller Toxikologie sind bislang nur von unserer Seite aus publiziert.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF

Autoren	Datum	Titel	Journal	DOI
Kubot, M; Balke, L; Scholz, J; Wiemers-Meyer, S; Karst, U; Hayen, H; Hur, H; Winter, M; Kasnatscheew J; Nowak, S.	01/2024	<i>High-Voltage Instability of Vinylene Carbonate (VC): Impact of Formed Poly-VC on Interphases and Toxicity</i>	Advanced Science	10.1002/advs.202305282.
Kubot, M; von Holtum, B; Winter, M; Wiemers-Meyer, S; Nowak,	11/2022	<i>Organofluorophosphates as Oxidative Degradation Products in High-Voltage Lithium Ion Batteries with NMC or LNMO Cathodes</i>	<i>Journal of The Electrochemical Society</i>	10.1149/1945-7111/aca2e8
Kubot, Maximilian; Frankenstein, Lars; Muschiol, Elisabeth; Klein, Sven; Esselen, Melanie; Winter, Martin; Nowak, Sascha; Kasnatscheew, Johannes	12/2022	<i>Lithium Difluorophosphate Electrolyte Additive: a Boon for good High Voltage Li Ion Batteries, but a Bane for high Thermal</i>	ChemSusChem	10.1002/cssc.202202189.

*Stability and low
Toxicity:
Towards a
Synergistic
Dual-Additive
Approach with
Fluoroethylene
Carbonate to
Circumvent this
Dilemma*

4. Literatur

- [1] Literatur G. Gachot, P. Ribière, et al., Anal. Chem. 83, 2 (2011) 478-485.
- [2] W. Weber, R. Wagner, B. Streipert, V. Kraft, M. Winter, S. Nowak, J. Power Sources 306 (2016) 193-199.
- [3] J.P. Schmiegel, M. Leißing, F. Weddeling, F. Horsthemke, J. Reiter, Q. Fan, S. Nowak, M. Winter, T. Placke, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 060516.
- [4] M. Leißing, M. Winter, S. Wiemers-Meyer, S. Nowak, J. Chrom. A 1624 (2020) 461122.
- [5] N.E. Galushkin, N.N. Yazvinskaya, D.N. Galushkin, Journal of The Electrochemical Society, 166, 6 (2019), A897–A908.
- [6] I. Belharouak, G.M. Koenig, Jr., T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, K. Amine, Journal of The Electrochemical Society, 159, 8 (2012) A1165–A1170.
- [7] A. Wuersig, W. Scheifele, P. Novák, Journal of The Electrochemical Society, 154, 5 (2007) A449.
- [8] A.L. Michan, B.S. Parimalam, M. Leskes, R.N. Kerber, T. Yoon, C.P. Grey, B.L. Lucht, Chemistry of Materials, 28, 22 (2016), 8149–8159.
- [9] K.U. Schwenke, S. Solchenbach, J. Demeaux, B.L. Lucht, H.A. Gasteiger, Journal of The Electrochemical Society, 166, 10 (2019), A2035–A2047.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel BatgasMod - Batteriegasungs-Modellierung	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Nowak, Sascha Winter, Martin	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.03.2024
	6. Veröffentlichungsdatum 09.12.2024
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Universität Münster MEET Batterieforschungszentrum Corrensstr. 46 48149 Münster	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 3120055900
	10. Förderkennzeichen 03XP0311C
	11. Seitenzahl 23
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben
	14. Tabellen 2
	15. Abbildungen 12
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) TIB Hannover, Abschlussbericht, 09.12.2024	
18. Kurzfassung Ziele: <ul style="list-style-type: none"> • Berücksichtigung der Elektrolytalterungsprozesse in der Modellbildung über relevante Nutzungsdauer durch: • <i>Implementierung der SEI-Bildung und Gasentwicklung</i> • <i>thermodynamische Modellierung des Elektrolyten</i> • Aufklärung der Formierung und Alterung durch: • <i>elektrochemische und thermische Charakterisierung der Zellen über die Lebensdauer</i> • <i>Analyse und Modellierung der SEI-Bildung und Gasentwicklung sowie des Einflusses der Additive</i> • Berücksichtigung sicherheitskritischer Szenarien Erkenntnisse: <ul style="list-style-type: none"> • Formierung: signifikanter Additiv-Einfluss auf ICA • Elektrolytalterung: LiDFP gegen Roll-Over und Toxizitätsreduzierung der OFPs durch VC oder FEC über Einbau von PolyVC in SEI • Sicherheit: kein Einfluss von VC und FEC bei thermischem Missbrauch, aber beim Überladen • Formierung: signifikanter Additiv-Einfluss auf ICA • Alterung: Toxizitätsreduzierung der OFPs durch Additive • Alterung: Untersuchung des Einflusses und Quantifizierung des Elektrolytvolumens während kalendarischer Alterung • Modellierung: Thermodynamischer Datensatz für Elektrolyt, Gesamt-Batteriemodell 	
19. Schlagwörter Lithium-Ionen-Batterie, Elektrolytalterung, SEI, Modellierung	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report
3. title BatgasMod - Battery gassing modeling	
4. author(s) (family name, first name(s)) Winter, Martin Nowak, Sascha	5. end of project 31.03.2024
	6. publication date 09.12.2024
	7. form of publication Final Report
8. performing organization(s) (name, address) Universität Münster MEET Batterieforschungszentrum Corrensstr. 46 48149 Münster	9. originator's report no. 3120055900
	10. reference no. 03XP0311C
	11. no. of pages 23
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references
	14. no. of tables 2
	15. no. of figures 12
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) TIB Hannover, Final Report, 09.12.2024	
18. abstract - Consideration of electrolyte aging processes in modeling over relevant service life by: - <i>Implementation of SEI formation and gas evolution</i> - <i>thermodynamic modeling of the electrolyte</i> - Clarification of formation and ageing through - <i>electrochemical and thermal characterization of the cells over the service life</i> - <i>Analysis and modeling of SEI formation and gas evolution as well as the influence of additives</i> - Consideration of safety-critical scenarios Findings: - Formation: significant additive influence on ICA - Electrolyte ageing: LiDFP against roll-over and toxicity reduction of OFPs by VC or FEC via incorporation of PolyVC in SEI - Safety: no influence of VC and FEC on thermal abuse, but on overcharging - Forming: significant additive influence on ICA - Ageing: toxicity reduction of OFPs through additives - Ageing: Investigation of the influence and quantification of the electrolyte volume during calendar ageing - Modeling: Thermodynamic data set for electrolyte, overall battery model	
19. keywords Lithium ion battery, electrolyte aging, SEI, ETV-ICP-OES	
20. publisher	21. price