

Alterungsprodukte in Batterie-Elektrolyten

Carola Schultz, Sven Vedder, Martin Winter, Sascha Nowak

Die Alterung der Elektrolyte von Lithiumionenbatterien lässt sich mit Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS) untersuchen.

Die Hauptbestandteile des Elektrolyten einer Lithiumionenbatterie¹⁾ sind cyclische und lineare organische Carbonate, wie Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) oder Diethylcarbonat (DEC) (Abbildung 1). Das Leitsalz im Elektrolyten ist Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆), das Ionen-transport ermöglicht.²⁾

Während der Lade- und Entlade- prozesse altert der Elektrolyt, da das Leitsalz chemisch und thermisch instabil ist. Es entstehen unter anderem phosphatbasierte³⁾ und carbonatbasierte^{4,5)} Alterungs- produkte. Mit dem mehrfachen Laden und Entladen sinkt durch die Alterungsprozesse die Kapazität einer Lithiumionenbatterie, ihre Lebensdauer ist daher begrenzt. Um den Alterungsmechanismen im Lithiumionenakkumulator entgegen- wirken zu können, ist es notwendig, die Alterungsmechanismen zu verstehen. Dies erfordert die entsprechenden Analysenmethoden.

Alterungsmechanismen aufschlüsseln

An der Universität Münster wurde eine Methode entwickelt, um die Hauptbestandteile der Elektrolyte mit LC-UV/Vis zu trennen und zu quantifizieren. Aufgrund der begrenzt verfügbaren Standards konnten nur kommerziell erhältliche Substanzen untersucht werden.

Um die Methode zu vervollständigen, sollten Untersuchungen der Alterungsprodukte im Elektrolyten mit LC-MS folgen. Die Methoden- entwicklung startete mit einem Single-quadrupol-Massenspektro- meter (MS). Problematisch war jedoch, dass es damit nicht möglich war, die Strukturen unbekannter Substanzen aufzuklären.

Hier bot der Laborplatz im Applikationslabor bei Shimadzu aus dem Lab4you-Programm die Möglichkeit, Geräte, die an der Universität nicht zur Verfügung stehen, zu nutzen und so eine Methode zu entwickeln, die Alterungsprodukte sicher identifiziert und quantifiziert.

Carola Schultz nutzte den Labor- platz für drei Monate, da das Projekt für diesen Zeitraum geplant war. Wie lange ein Wissenschaftler das Shimadzu-Labor nutzen kann, richtet sich nach dem jeweiligen Projekt.

Techniken zur Auswahl

Bei Shimadzu arbeitete Schultz für die Methodenentwicklung mit dem LC-Ionenfallen(IT)-, Flugzeit- MS (LCMS-IT-ToF) sowie mit Tandem-MS (LC-MS/MS-Triple-Quadrupol). Zunächst war zu überlegen, welche Alterungsprodukte untersucht werden sollen und welches Gerät sich für eine Quantifizierung eignet. In die Überlegungen, welches Gerät am besten zum

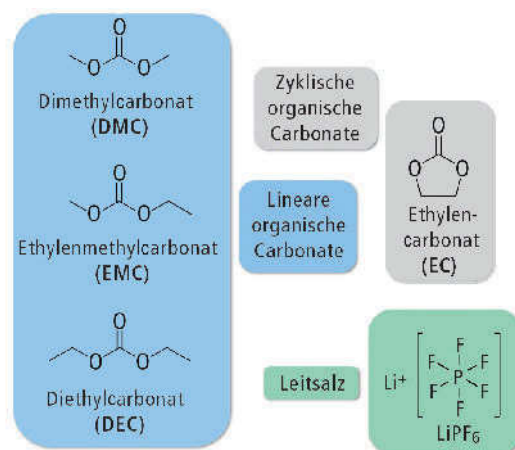


Abb. 1. Strukturen der Hauptkomponenten eines Elektrolyten.

Forschungsziel passen würde, wurden alle LC-Produkte von Shimadzu einbezogen. Nach Absprache mit den Produktspezialisten ergaben sich zwei Untersuchungsblöcke: ein qualitativer mit LCMS-IT-ToF und ein quantitativer mit LC-MS/MS. →

QUERGELESEN

- » Seit dem Jahr 2015 bietet das Lab4you-Programm von Shimadzu Nachwuchswissenschaftlern Laborplätze für Forschungsarbeiten an.
- » Carola Schultz, Universität Münster, nutzte den Laborplatz, um LC-MS-Methoden für die Analyse der Alterungsprodukte Lithiumionenbatterie-Elektrolyten zu entwickeln.
- » Die Kombination von LCMS-IT-ToF und LC-MS/MS eignet sich gut für die qualitative und quantitative Analyse von Alterungsprodukten wie Oligocarbonaten.

Qualitative Analyse

Die Methodenentwicklung startete mit kommerziell erhältlichen Standards am LCMS-IT-ToF. Das Gerät kombiniert eine 3D-Ionenfalle und einen Flugzeitmassenanalysator. Daraus resultiert eine hohe Massengenauigkeit und eine hohe Massenauflösung in allen MS- und MSⁿ-Modi. MSⁿ bedeutet eine n-malige Wiederholung des Fragmentierungsvorgangs, sodass Fragmente isoliert und nochmals fragmentiert werden.

Durch das Verknüpfen der MSⁿ Stufen ließen sich 25 Strukturen von Alterungsprodukten aufklären. Als Beispiel zeigt Abbildung 2 die Fragmentierung von einem Oligocarbonat mit den Fragmentierungsschritten sowie Massenspektren.

Im MS¹ zeigt das Ammoniumaddukt bei m/z 386,1287 die höchste Intensität. Im MS² wird nach dem Verlust von Ammonium m/z 369,1030 detektiert. Im MS³ wird m/z 369,1030 isoliert und weiter zu m/z 281,0907 und m/z 117,0523 fragmentiert. Nach dem letzten Fragmentierungsschritt von m/z 281,0907 resultiert m/z 103,0408 im MS⁴.

Von den Oligocarbonaten wurde eine Gruppe aus neun Substanzen identifiziert. Die Strukturen einiger anderer Alterungsprodukte waren aufgrund ihrer Komplexität allerdings nicht aufzuklären.

Die MSⁿ-Funktion des LCMS-IT-ToF ist für die Strukturaufklärung von Elektrolyten von Vorteil, da Standards für Alterungsprodukte nur begrenzt erhältlich sind.

Der Schwerpunkt bei der Identifizierung von Alterungsprodukten lag auf Oligocarbonaten, die durch Polymerisierung der organischen Carbonate entstehen. Oligocarbonate erhöhen die Viskosität des Elektrolyten und verringern dessen Leitfähigkeit.

Quantitative Analyse

Der zweite Teil der Arbeit im Labor von Shimadzu befasste sich

mit der Quantifizierung der Standardsubstanzen. Als Analysengerät diente ein LC-MS/MS im MRM-Modus (multiple reaction monitoring), um die Empfindlichkeit zu maximieren. Als Grundlage wurde eine gute Trennung aller Substanzen entwickelt.

Da Alterungsprodukte mit verschiedenen Polaritäten im Elektrolyten entstehen, war die Trennung schwierig; sie wurde mit einer C₁₈-Pentafluorophenyl-Phase (2,1 mm × 100 mm; Partikelgröße 2 µm) als Säule und einem Laufmittel aus 0,1 Vol-% Ameisensäure in Wasser und Methanol realisiert. Insgesamt wurden neun Substanzen quantifiziert, sowohl Hauptbestandteile als auch Alterungsprodukte.

Die Methode wurde auf Batterie-Elektrolyte aus Realproben angewandt. Dazu wurden Elektrolyte in selbstgebauten Batteriezellen thermisch und elektrochemisch gealtert und anschließend vermessen. In allen Alterungsprozeduren entstanden einfach und vielfach polymerisierte Oligocarbonate. Aufgrund der Empfindlichkeit des LCMS-IT-ToFs ließen sie sich mit einer Nachweisgrenze bis zu 60 pg detektieren.

Offene Fragen

Mit LCMS-IT-ToF und LC-MS/MS lassen sich Elektrolytkomponenten und deren Alterungsprodukte trennen, identifizieren und quantifizieren. Die Methoden tragen dazu bei, das Altern von Batterie-Elektrolyten besser zu verstehen.

Vor allem mit LCMS-IT-ToF lässt sich die Elektrolytanalytik weiter vertiefen, weil viele Alterungsprodukte noch nicht untersucht werden konnten und weitere Fragen offen sind. So bietet sich die Untersuchung des Binders an, der das Elektrodenmaterial zusammenhält.

Im Vergleich zum Laborplatz an der Universität bot das Labor beim Gerätehersteller einige Vorteile: Das Produktspektrum ist sehr groß, sodass speziell die Geräte ge-

nutzt werden können, die optimal für die Forschungsfrage sind. Zudem brachte die Betreuung durch die Produktspezialisten einen schnellen Lerneffekt: Dadurch gelang es einfacher und schneller als an der Universität, sich in Bedienung und Funktionsweise der Geräte einzuarbeiten.

Literatur

- 1) M. Winter, J. O. Besenhard, Chem. Unserer Zeit 1999, 33, 320–332.
- 2) K. Xu, Chem. Rev. 2004, 104, 4303–4418.
- 3) V. Kraft, M. Grütze, W. Weber, J. Menzel, S. Wiemers-Meyer, M. Winter, S. Nowak, J. Chromatogr. A 2015, 1409, 201–209.
- 4) T. Sasaki, T. Abe, Y. Iriyama, M. Inaba, Z. Ogumi, J. Power Sources 2005, 150, 208.
- 5) C. Schultz, V. Kraft, M. Pyschik, S. Weber, F. Schappacher, M. Winter, S. Nowak, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, Nr. 4, A629-A634.

Carola Schultz ist Doktorandin am MEET-Batterieforschungszentrum, Institut für physikalische Chemie der Universität Münster, in der Arbeitsgruppe von Martin Winter. Dort arbeitet sie im Kompetenzfeld Analytik, das **Sascha Nowak** leitet. **Martin Winter** forscht seit mehr als 20 Jahren an elektrochemischer Energiespeicherung und Energiewandlung. Er leitet das MEET-Batterieforschungszentrum und ist Gründungsdirektor des Helmholtz-Instituts Münster. **Sven Vedder** ist Produktspezialist bei Shimadzu Europa in Duisburg.



GDCh-Kurs
Klassische und nicht-klassische Kristallisation (036/17)
21. - 23. März 2017
Leitung: Prof. Dr. Helmut Cölfen

Highlights:
 Klassische Kristallisation
 Nichtklassische Kristallisation
 Kristallisationskontrolle
 Kristallanalytik

Anmeldung/Information:
 Tel.: 069/7917-364
 E-Mail: fb@gdch.de
 www.gdch.de/fortbildung