

In situ Massenspektrometrie und Röntgendiffraktometrie zur Charakterisierung von Elektroden für Lithiumionen-Batterien

Doctoral Thesis

Author(s):

Würsig, Andreas

Publication date:

2005

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005035672>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

In situ Massenspektrometrie und
Röntgendiffraktometrie zur Charakterisierung
von Elektroden für Lithiumionen-Batterien

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

Doktor der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

ANDREAS WÜRSIG

Dipl. Chem. TU Freiberg
geboren am 23. September 1976 in Rodewisch (D)
deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R. Nesper, Referent
Prof. Dr. A. Wokaun, Koreferent
PD Dr. P. Novák, Koreferent

Paul Scherrer Institut Villigen, 2005

Zusammenfassung

In situ Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) wurde zur Untersuchung der Gasentwicklung in Lithiumionen-Batterien während ablaufender Lade- und Entladeprozesse verwendet. DEMS erlaubt die Detektion von Änderungen in den Massensignalen als Funktion der Zeit oder des Potentials. Neben der Weiterentwicklung des bestehenden Messsystems bezüglich Empfindlichkeit und vereinfachter Messdurchführung wurde dazu auch eine komplett neue Messzelle konstruiert. Diese zeichnet sich gegenüber dem Vorgängermodell durch eine erhöhte Aktivmasse und geometrische Fläche der Arbeits- und Gegenelektrode aus, wodurch die sich entwickelnde Gasmenge deutlich verstärkt werden kann. Ihre höhere Funktionalität erlaubt gleichzeitig einen flexibleren Einsatz für Vollzellmessungen, vollquantitative Gasanalysen und Messungen bei erhöhter Temperatur.

Der Einfluss der Oberflächentextur auf die Graphitexfoliation konnte durch DEMS-Untersuchungen behandelter Graphite nachgewiesen werden. Mit der neuen Messzelle waren dazu erstmals vollquantitative Analysen der freiwerdenden Gasmengen möglich. Verschiedene Additive wurden auf ihre Fähigkeit untersucht, die Exfoliation zu unterdrücken. Die Minimierung der reduktiven Gasentwicklung im ersten Ladeschritt einer Lithiumionen-Batterie konnte auch durch die Erhöhung der Formierungstemperatur auf 60 °C erreicht werden. Bei der Untersuchung von Gelatine-behandeltem Graphit wurde auch CO₂ detektiert. Bei DEMS-Untersuchungen an positiven Elektroden konnte die Entstehung von CO₂ durch oxidative Elektrolytzersetzung nachgewiesen werden. Potential und Menge des Gases sind dabei stark von der Art des Oxids, der Elektrolytmischung, der Temperatur und zugesetzten Elektrolytadditiven abhängig.

Für eine genauere Charakterisierung der Graphitmaterialien wurden Pulverdiffraktometrie-Messungen durchgeführt. Diese konnten einen grossen Einfluss der Korngrösse d_{90} auf kristallographische Parameter wie die Kristallitgrösse in der c-Achse L_c und den rhomboedrischen Phasenanteil nachweisen. Insbesondere bei Letzterem zeigt sich ein signifikanter Anstieg mit abnehmender Partikelgrösse, der mit dem Mahlprozess begründet werden kann. Werden Graphite einer Hochtemperatur-Behandlung bei ca. 2500 °C für etwa 3 Wochen unterzogen, so lässt sich mittels Pulver-XRD eine starke Reduzierung des rhomboedrischen Phasenanteil und damit der Fehlstellenkonzentration, ermitteln.

Oxidativ behandelte Graphite (1000 °C, 1h) zeigen ebenfalls einen signifikanten Rückgang der Fehlstellenkonzentration. Dieser kann sich negativ auf die Stabilität der Graphite

besonders in PC-haltigen Elektrolyten auswirken.

Eine Analyse der sich durch die Graphitexfoliation ändernden Kristallstruktur von Graphiten wurde durch *post mortem* XRD-Untersuchungen ermöglicht. Einflüsse des Leitsalzes sowie der Oberflächenchemie und Textur konnten damit bestätigt werden.

In situ XRD-Experimente ermöglichten eine Analyse speziell der Veränderungen des (002) Bragg Reflexes in Abhängigkeit vom Potential. Bei zunehmendem Lithiumgehalt im Graphit verschiebt sich das Signal aufgrund der reversiblen Aufweitung des Graphenebenenabstandes zu kleineren Winkeln 2θ . Bei Graphitexfoliation ist keine derartige Verschiebung zu erkennen, da zunächst dieser Prozess beendet sein muss bevor eine Lithiumeinlagerung stattfindet. Ein neues Modell der *in situ* XRD Messzelle wurde konstruiert, und konnte erfolgreich getestet werden. Der Einsatz Synchrotron-basierter XRD Messungen ermöglichte eine schnelle Aufnahme von Diffraktogrammen während des Zyklisierens einer Lithiumionen-Batterie und konnte sowohl die Lithiuminterkalation, als auch den Exfoliationsprozess nachweisen.

Infrarot-Spektroskopie wurde verwendet, um die Filmbildung speziell auf der Oberfläche positiver Elektrode zu analysieren. Da dabei auch die CO_2 Gasentwicklung durch oxidative Elektrolytzersetzung untersucht werden konnte, war es möglich SNIFTIRS zur Bestätigung einiger DEMS-Messresultate einzusetzen. Insbesondere die Erkenntnisse zum Einfluss von Additiven auf die Entstehung von CO_2 konnten verifiziert werden.

IR-Spektroskopie eignet sich auch für eine Kopplung mit DEMS. Durch die Verwendung einer ATR-Durchflusszelle wurde es möglich gleichzeitig mit der Gasentwicklung auch Veränderungen im Elektrolyt zu detektieren, und die enge Beziehung zwischen der Deckschichtbildung und der Entstehung gasförmiger Reaktionsprodukte zu bestätigen.

Für eine direkte Untersuchung der Filmbildung auf der Oberfläche von positiven und negativen Elektrodenmaterialien wurde die *post mortem* Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Dabei konnte der Nachweis erbracht werden, dass sich auch auf der Oberfläche von als positiven Interkalationsverbindungen eingesetzten Metalloxiden eine Deckschicht ausbildet. Diese wird höchstwahrscheinlich primär durch organische und anorganische Reaktionsprodukte der oxidativen Elektrolytzersetzung aufgebaut. Das Ausmass der SEI-Formierung ist dabei von der Art des Oxids, der Elektrolytmischung und der Temperatur abhängig. Auch der Einsatz von Elektrolytadditiven kann die Filmbildung entscheidend beeinflussen. Auf der Seite der negativen Elektroden konnte durch REM vor allem das Phänomen der Graphitexfoliation besser charakterisiert werden.

Abstract

In situ Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS) was used to study the gas evolution in lithium-ion batteries during charge / discharge processes. DEMS allows the detection of changes within the mass signals as a function of time and/or the potential. Apart from the advancement of the existing measuring system concerning sensitivity and simplified measurement execution, a completely new measurement cell was also utilised. In comparison to the previous model, this cell is characterised by an increased active mass and geometrical surface of the working and counter electrode. Its greater functionality allows full cell measurements, full-quantitative gas analyses and measurements at increased temperatures.

The influence of the surface on graphite exfoliation is shown by DEMS investigations of treated graphites. In addition with the new measurement cell, full-quantitative analyses of the generated gases were possible for the first time. Different additives were examined for their ability to suppress the exfoliation. The minimisation of the reductive gassing in the first charge step of a lithium-ion battery could also be achieved by increasing the temperature to 60 °C. During the investigation of gelatine-treated graphite the detection of CO₂ was possible.

With DEMS investigations at positive electrodes, the formation of CO₂ by oxidative electrolyte decomposition could be detected. Therefore the potential of the gas evolution and the quantity of the gases were shown to depend strongly on the type of the oxide material, the electrolyte mixture, the temperature and electrolyte additives.

To improve the characterisation of the graphite materials, X-ray powder diffraction measurements were carried out. These results displayed the strong influence of the grain size d_{90} on crystallographic parameters like the crystallite size in the c-axis L_c and the rhombohedral phase fraction. In particular, in the latter case, a significant increase with decreasing particle is visible, which can be caused by the grinding process. High temperature treatment of graphites at approximately 2500 °C for 2 weeks leads to a strong reduction of the rhombohedral phase fraction and thus the defect concentration determined by powder XRD. Oxidative treated graphites (1000 °C, 1h) likewise show a significant decrease of the defect concentration. This can negatively affect the stability of the graphites particularly in PC containing electrolytes.

An analysis of the changes in the crystal structure of graphites caused by exfoliation was possible with *post mortem* XRD investigations. Thereby the influences of the conducting salt as well as the surface chemistry and texture could be confirmed.

In situ XRD experiments allowed the analysis of the changes of the (002) Bragg reflex as a function of the potential. With increasing lithium content in the graphite the signal shifts to smaller angles 2θ , because of the reversible expansion of the graphene layer distance.

In the case of graphite exfoliation no such shift can be recognised, since the exfoliation must be terminated before lithium storage takes place. A new model of the *in situ* XRD measurement cell was designed and was tested successfully. The application of synchrotron based XRD measurements afforded a fast recording of diffractograms during the cycling of lithium-ion batteries, demonstrating the lithium intercalation and the exfoliation process.

Infrared spectroscopy was used, in order to analyse the film formation particularly on the surface of positive electrodes.

Since the CO₂ gassing by oxidative electrolyte decomposition could also be examined, it was possible to use SNIFTIRS for the confirmation of some DEMS measurement results. In particular the findings of the influence of additives on the evolution of CO₂ could be verified. IR spectroscopy is also suitable for a coupling with DEMS. By application of an ATR flow cell it was possible to detect changes within the electrolyte simultaneously with the gas evolution. This confirmed the close relationship between the surface layer formation and the evolution of gaseous reaction products.

For a direct investigation of the film formation on the surface of positive and negative electrode materials the *post mortem* raster electron microscopy was used. With that method it could be confirmed, that the formation of a passivation layer also takes place at the surface of metal oxides used as positive intercalation compounds. This film most likely consists of organic and inorganic reaction products of the oxidative electrolyte decomposition. The extent of the SEI formation therefore depends on the type of the oxide material, the electrolyte mixture and the temperature. Additionally the application of electrolyte additives can crucially affect film formation. For negative electrodes, detailed characterisation of graphite exfoliation phenomenon was carried out by REM.