

Patricia Monika Handel

Untersuchungen zur Stabilität konventioneller Leitsalzsysteme in Lithium-Ionen-Batterien

Findung alternativer Elektrolytadditive zur Erhöhung der thermischen Stabilität

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades einer
Diplomingenieurin

der Studienrichtung Technische Chemie
erreicht an der

Technischen Universität Graz

in Zusammenarbeit mit VARTA Micro Innovation GmbH

Betreuer:

DI Dr. techn. Roland Fischer
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz

2012

*„Am Ziel deiner Wünsche wirst du jedenfalls eines vermissen:
dein Wandern ans Ziel.“*

(Marie von Ebner-Eschenbach)

Danksagung

An der Schaffung dieser Diplomarbeit waren einige Personen beteiligt, denen ich meinen besonderen Dank aussprechen möchte.

Dr. Roland Fischer sowie **Dr. Stefan Koller** möchte ich für die Überlassung dieses spannenden Themas danken. **Dr. Roland Fischer** danke ich besonders für die fachliche Unterstützung, die zahlreichen Ideen sowie seinen guten Zuspruch, der mich dazu befähigte, Motivation zu fassen.

Für die finanzielle Unterstützung, welche es mir ermöglichte, allzeit meine Forschungsarbeiten durchzuführen, möchte ich mich sowohl beim **Institut für Anorganische Chemie** als auch bei der **VARTA Micro Innovation GmbH** bedanken.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Laborkolleginnen **Astrid Falk**, **MSc Johanna Flock** und **Dipl.-Ing. Petra Wilfling** für die freundliche Aufnahme im Schreibraum, die ideenreiche, chemische Unterstützung sowie das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Der gesamten **Arbeitsgruppe Uhlig** danke ich für die fachliche Unterstützung, den freundlichen Umgang miteinander sowie die Hilfsbereitschaft in jeglicher Situation.

Auch für die freundliche Unterstützung des gesamten **Teams der VARTA Micro Innovation GmbH** möchte ich mich herzlichst bedanken.

Besonderer Dank gilt hier **Dr. Martin Schmuck**, **Dr. Christoph Stangl**, **Dipl.-Ing. Gisela Fauler** und **Katja Kapper**. Die Zusammenarbeit in den monatlichen Treffen ermöglichte es mir, zügig mit der Arbeit voranzukommen und immer wieder neue Ideen einzubringen. **Dr. Christoph Stangl**, **Dipl.-Ing. Gisela Fauler** und **Katja Kapper** danke ich auch für ihren Zeitaufwand, den sie aufbrachten, um die GC-MS-Messungen für mich zu erledigen und auszuwerten. **Katja Kapper** möchte ich auch für die Bereitstellung der Elektrolytsysteme und das wöchentliche Starten der Konstantstromzyklisierungen danken.

Ohne familiäre Unterstützung wäre es mir nicht möglich gewesen, Chemie zu studieren. Hiermit bedanke ich mich für die Motivation und den guten Zuspruch meiner Familie. Bei meiner Mutter **Ingrid Handel** möchte ich mich besonders dafür bedanken, dass sie es mir möglich machte, meine Wünsche zu erfüllen.

Zuletzt möchte ich mich herzlichst bei meinem Freund **Ing. Christian Gejer** bedanken. Danke für die Ermutigung, die Motivation, den guten Zuspruch, zahlreiche Ratschläge und dein offenes Ohr!

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

Untersuchungen zur Stabilität konventioneller Leitsalze in Lithium-Ionen-Batterien

Findung alternativer Elektrolytadditive zur Erhöhung der thermischen Stabilität

Die steigende Energienachfrage erfordert die Entwicklung neuer Technologien, die ohne den Verbrauch von fossilen Rohstoffen auskommen. Im Jahre 1990 veröffentlichte Sony die erste kommerzielle, wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterie. Die Verwendung von LiCoO_2 als positive Elektrode, Graphit als negative Elektrode und LiPF_6 als Leitsalz in organischen Carbonaten als Lösungsmitteln war schon damals bekannt und hat sich bis heute etabliert. Vor allem im Bezug auf automotive Anwendungen stellt der Temperatureinsatzbereich des Elektrolyten ein Problem dar, da LiPF_6 thermisch instabil ist. Zusätzlich ist eine hohe Reinheitsanforderung an den Elektrolyten eine essentielle Voraussetzung für die Langlebigkeit von Lithium-Ionen-Batterien.

Zum Verständnis des Zersetzungsmechanismus wurden verschiedene, konventionell eingesetzte Elektrolyte mittels Heterokern-NMR-Spektroskopie und GC-MS untersucht. In Folge wurden der Temperatureinfluss als auch die Auswirkung protischer Verunreinigungen im Elektrolyten festgestellt. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden Additive gefunden, die einerseits die thermische Stabilität erhöhen, andererseits die elektrochemische Stabilität keinesfalls vermindern.

An investigation of the thermal stability of conventional electrolytes used for lithium ion batteries

Improvement in their thermal properties by using certain additives

Today's emerging energy supply is growing steadily, forcing people to develop new technologies that go along with the replacement of fossil resources. The release of Sony in 1990 was the birth of the rechargeable lithium ion battery technology. Nowadays, the most widespread battery uses LiCoO_2 as positive electrode material, graphite as negative electrode material and LiPF_6 as conductive salt in carbonatic solvents as electrolyte. Since the thermal stability of LiPF_6 is limited, the long life usage of a rechargeable lithium ion battery as well as its safety in electrical cars is critical. Moreover, the long life usage of the electrolyte is depending on the purity of the chemicals used.

To understand the decomposition mechanism of conventional electrolytes, heteronuclear magnetic resonance spectroscopy and gas chromatography coupled to a mass spectrometer were applied. Furthermore, the influences of a rise in temperature and protic impurities were examined. Based on this knowledge, additives were provided that enhance the thermal stability of the electrolytes without diminishing their electrochemical performance.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Aufgabenstellung	1
Kapitel 2 Literaturüberblick	4
2.1 Bestandteile wiederaufladbarer Lithium - Ionen - Batterien	4
2.1.1 Kathodenmaterialien	4
2.1.2 Anodenmaterialien	6
2.1.3 Elektrolyt	7
2.1.4 Separatoren und Stromsammler	9
2.2 Zersetzungsprodukte	11
2.2.1 Solid Electrolyte Interphase (SEI)	11
2.2.2 Irreversible Zersetzungsprodukte im Elektrolyt	12
2.3 Gefahrenpotential ausgehend von elektrischen Fahrzeugen	16
2.4 Additive	17
2.4.1 Unterstützung der SEI-Bildung	17
2.4.2 Schutz der Kathode	18
2.4.3 Stabilisierung des Leitsalzes	18
2.4.4 Erhöhung der Sicherheit	19
2.5 Analysenmethoden	20
2.5.1 NMR	20
2.5.2 GC-MS	21
2.5.3 Cyclovoltammetrie und Konstantstromzyklisierung	22
Kapitel 3 Ergebnisse und Diskussion	23
3.1 Charakterisierung der Zersetzungsprodukte	23
3.1.1 LiPF ₆ in EC:DEC	23
3.1.2 LiPF ₆ in EC:DMC	27
3.2 Einfluss der Temperatur und protischer Verunreinigungen	30
3.2.1 Temperatureinfluss	31
3.2.2 Protische Verunreinigungen	34
3.3 „Heat power additives“	36
3.3.1 Lewisbasen	36
3.3.2 Fluoridquelle	42
3.3.3 Wasser- und/oder Säurefänger	44
3.3.4 Chromatische Zersetzung der Elektrolyte	54

3.4 Elektrochemische Untersuchungen	55
3.4.1 Cyclovoltammetrie	55
3.4.2 Konstantstromzyklisierung	59
Kapitel 4 Experimenteller Teil	69
4.1 Charakterisierung der Zersetzungsprodukte	69
4.1.1 Präparation der Elektrolytsysteme	69
4.1.2 Identifikation der Zersetzungsprodukte	70
4.1.3 Zersetzung von LiPF ₆ in EC:DEC	71
4.1.4 Zersetzung von LiPF ₆ in EC:DMC	73
4.1.5 Zersetzung von LiPF ₆ in EC sowie des Purolyte [®] -Elektrolyten	74
4.1.6 Protische Verunreinigungen	74
4.2 „Heat power additives“	75
4.2.1 Lewisbasen.....	77
4.2.1.1 Pyridin.....	77
4.2.1.2 N-Ethyl-2-pyrrolidon.....	78
4.2.1.3 N-Methyl-2-pyrrolidon	79
4.2.1.4 N-Methyl-2-piperidon	80
4.2.1.5 1,5-Dimethyl-2-piperidon	81
4.2.2 Fluoridquelle	82
4.2.2.1 Tetrabutylammoniumtriphenyldifluorstannat	82
4.2.3 Wasser- und/oder Säurefänger.....	83
4.2.3.1 Hexamethyldisilazan.....	83
4.2.3.2 Lithiumbistrimethylsilylamid	83
4.2.3.3 Tetramethyldisilazan.....	85
4.2.3.4 N,N-Diethyltrimethylsilylamin.....	86
4.2.3.5 Tris(trimethylsilyl)amin	87
4.3 Elektrochemische Untersuchungen	89
4.3.1 Bau der Zellen	89
4.3.2 Cyclische Voltammetrie	89
4.3.3 Konstantstromzyklisierung	90
Kapitel 5 Zusammenfassung und Ausblick	91
Anhang	92

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
at%	Atomprozent
B ₀	Magnetfeld
bp	Siedepunkt [°C]
C ₆ D ₆	Deuteriertes Benzol
CO ₂	Kohlendioxid
C _{th(spez)}	(Spezifische) Theoretische Kapazität [mAh g ⁻¹]
CV	Cyclovoltammetrie
DEC	Diethylcarbonat
DETMSA	N,N-Diethyltrimethylsilylamin
DMAc	Dimethylacetamid
DMC	Dimethylcarbonat
1,5-DM-2-Pip	1,5-Dimethyl-2-piperidon
D ₂ O	Deuteriertes Wasser
δ	Verschiebung in der NMR-Spektroskopie
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EMC	Ethylmethylcarbonat
Et	Ethylgruppe C ₂ H ₅ -
FID	Free Induction Decay
FTIR (-ATR)	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Transform Infrarot Spektroskopie)
GC	Gaschromatographie
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOPG-TOF	Highly Ordered Pyrolytic Graphite Monochromator with Time Of Flight analysis (Hochgeordneter, pyrolytischer Graphit Monochromator mit Flugzeitanalysator)
I _(z)	Spin (in z-Richtung)
K _C	Verteilungskonstante
LiBOB	Lithium(bisoxalato)borat
LiBTMSA	Lithiumbistrimethylsilylamid
LiCoO ₂	Lithiumcobaltoxid

LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Niedrigste unbesetzte Molekülorbital)
M	Molarität [mol L ⁻¹]
m	Masse [g]
MCMB	Mesocarbon Microbeads
Me	Methylgruppe CH ₃ -
mol%	Molprozent
MS	Massenspektroskopie
NEP	N-Ethyl-2-pyrrolidon
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
N-M-2-Pip	N-Methyl-2-piperidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (Kernspinresonanzspektroskopie)
OCV	Open Circuit Voltage [V]
PC	Propylencarbonat
ppm	parts per million, 10 ⁻⁶
RT	Raumtemperatur, 25°C
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SEM	Scanning Electron Microscopy (Sekundärelektronenmikroskopie)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry (Sekundärionen- massenspektrometrie)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Thermogravimetrie)
TMDS	Tetramethyldisilazan
TTMSA	Tris(trimethylsilyl)amin
v%	Volumsprozent
v/v	Verhältnis bezogen auf das Volumen
ω ₀	Larmorfrequenz
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
μ	Magnetisches Moment
γ	Gyromagnetisches Verhältnis

1. Kapitel

AUFGABENSTELLUNG

Der steigende Bedarf an Energie, hervorgerufen durch den erhöhten Lebensstandard, vor allem industriell als auch durch Privathaushalte bedingt, hat zur Folge, dass 2050 eine Verdoppelung des derzeitigen Energiekonsums erreicht sein wird.¹ Fossile Energiequellen, wie Erdöl, Erdgas und Kohle, gelten als nur begrenzt verfügbar und der Verbrauch dieser Quellen führt durch die steigende CO₂-Emission zu einer Zunahme des Treibhauseffektes.

Diverse Szenarien, darunter das Referenzszenario² und das 450-Szenario³, versuchen, die Entwicklung des Energieverbrauches zu prophezeien. Das Referenzszenario beinhaltet die Annahme, wie sich der Weltenergiekonsum entwickeln wird, sofern keine neuen Maßnahmen der Regierungen bezüglich des Energiemanagements ergriffen werden. Das 450-Szenario hingegen sagt die Auswirkungen effektiver Maßnahmen der Regierungen hinsichtlich der Einsparungen der Kohlendioxidemission vorher, wobei angenommen wird, dass diese auf 450 ppm in der Atmosphäre vermindert wird.

Jedenfalls ist es notwendig, in den kommenden Jahren die CO₂-Emissionen zu verringern, um einem drastischen Klimawandel vorzubeugen. Hierzu wird vor allem großes Potential in der Entwicklung erneuerbarer Ressourcen gesehen, wie beispielsweise in der Photovoltaik, der Wasserkraft oder der Windenergie. Da diese Energiequellen Leistungsschwankungen unterliegen, ist es wichtig, geeignete Speichermedien für den erzeugten Strom zu finden, damit dieser je nach Nachfrage jederzeit effizient entnommen werden kann. Aufgrund ihrer hohen Energiedichte zählen Lithium-Ionen-Batterien und Superkondensatoren zu den bevorzugten Speichermedien für die Zukunft.⁴

Um eine Einsparung bezüglich des CO₂-Ausstoßes bewirken zu können, müssen vor allem im Fahrzeugsektor fossile Rohstoffe durch alternative Technologien ersetzt werden. Eine Möglichkeit wäre der Einsatz von mit Brennstoffzellen betriebenen Fahrzeugen. Die höchste Energiedichte versprechen Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzellen, jedoch zeigen sich hier zweierlei Probleme, nämlich einerseits in der Wasserstoffspeicherung, andererseits bezüglich des heterogenen Katalysators in Direktbrennstoffzellen.⁵ Somit stellt die Lithium-Ionen-Batterie die bevorzugte Technologie elektrisch betriebener Fahrzeuge dar.

Die ersten, kommerziell verwendeten, wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien im Industriemaßstab wurden im März 1990 von Sony Energytech Incorporated vorgestellt.⁶

Die positive Elektrode stellte Lithiumcobaltoxid LiCoO_2 dar. Graphit wurde als negative Elektrode eingesetzt.

Für ein mit einer Lithium-Ionen-Batterie betriebenes Auto wird ein Energieinhalt von 35-54 kWh sowie eine Energiedichte von $90\text{-}100 \text{ Wh kg}^{-1}$ benötigt. Eine Geschwindigkeit von 100 km h^{-1} sowie eine Distanz von 150-200 km sind erreichbar. Die Anforderungen an die Lithium-Ionen-Batterien sind daher: Eine hohe Energiedichte, eine hohe Leistungsdichte sowie ausreichend Sicherheit, um in der Automobilindustrie eingesetzt werden zu können.⁵

Ein Nachteil in der automotiven Verwendung herkömmlicher Lithium-Ionen-Batterien ist ihre eingeschränkte Temperaturstabilität. Die heutzutage meist verbreitete Lithium-Ionen-Batterie verwendet LiCoO_2 als Kathode, Graphit als Anode und Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6 in einem Gemisch aus organischen Carbonaten, wie beispielsweise Ethylencarbonat EC und Dimethylcarbonat DMC, als Elektrolytsystem.⁷ Die mögliche Selbsterwärmung der Batterien bei Betrieb des Fahrzeuges setzt ein zusätzliches Kühlsystem beziehungsweise das Temperieren der Batterie voraus, damit eine Schädigung des Elektrolyten vermieden wird. Problematisch sind auch die hohen Temperaturen in tropischen Ländern. Die thermische Zersetzung des Elektrolyten findet bereits bei $60\text{-}85^\circ\text{C}$ in sehr hohem Ausmaß statt.²⁷ Daher forschen heute viele Arbeitsgruppen an einer Erhöhung der thermischen Stabilität dieser Batterien, welche entweder durch Verwendung neuer Materialien oder durch Zusatz von Additiven zum Elektrolyten erreicht werden kann.

Das primäre Ziel dieser Diplomarbeit stellt die Untersuchung der Zersetzung von LiPF_6 in den Lösungsmitteln EC:DEC (1:2, v/v) sowie EC:DMC (1:2, v/v) bei 85°C in einem Zeitraum von vier Wochen dar. Als weiteres Elektrolytsystem soll ein kommerziell hergestellter Elektrolyt der Firma Novolyte, namens Purolyte[®], untersucht werden. Die Zersetzungsprodukte sollen mittels Heterokern-NMR-Spektroskopie sowie GC-MS identifiziert werden. Ein Zersetzungsmechanismus soll daraus erstellt werden (Näheres hierzu siehe Kapitel 3). Da laut Literatur einige verschiedene Zersetzungsmodelle bekannt sind, soll ein zusammenfassender Zersetzungsmechanismus etabliert werden.

Additive, sowohl Wasserfänger als auch Lewisbasen, welche die thermische Stabilität von LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v) erhöhen, sollen gefunden werden. Durch die Zugabe von Additiven und die dadurch bewirkte Erhöhung der Temperaturstabilität sollen die elektrochemischen Eigenschaften, wie beispielsweise Stromdichte und Kapazitäten keinesfalls verringert werden. Die Zersetzungsprodukte sollen auch hier mittels Heterokern-NMR-Spektroskopie und teils GC-MS untersucht werden.

Basierend auf diesen Daten sollen Batterietestzellen im Swagelok[®]-Format gebaut werden, welche Graphit als negatives Elektrodenmaterial sowie metallisches Lithium als Referenz- und Gegenelektrode verwenden. Als Elektrolyt wird sowohl LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ohne Additiv, als auch mit einer Auswahl an Additiven verwendet. Die Zellen sollen mittels Cyclovoltammetrie und Konstantstromzyklisierung charakterisiert werden. Weiters soll die Temperaturstabilität des Elektrolyten bei 60°C während der Zyklisierung untersucht werden.

2. Kapitel

LITERATURÜBERBLICK LITHIUM-IONEN-BATTERIEN

2.1. Bestandteile wiederaufladbarer Lithium-Ionen-Batterien

Die Hauptbestandteile von Lithium-Ionen-Batterien sind die positive Elektrode, die negative Elektrode sowie der Elektrolyt. Die positive Elektrode wird in der vorliegenden Arbeit als Kathode, die negative als Anode bezeichnet. Weiters sind noch Separatoren in einer Batterie vorhanden, die die negative und positive Elektrode räumlich voneinander trennen und somit zu einer Verringerung der Wahrscheinlichkeit von internen Kurzschlüssen beitragen. Als Stromsammler finden Ableiterfolien aus Kupfer und Aluminium Verwendung. In diesem Abschnitt soll ein Überblick über den derzeitigen technischen Stand von Lithium-Ionen-Batterien gegeben werden.

2.1.1. Kathodenmaterialien

Die Kathode stellt jenen Teil der Lithium-Ionen-Batterie dar, welcher derzeit ausschlaggebend für die Energiedichte, die Leistungsfähigkeit und die Kosten ist.⁸

Dem Stand der Technik entsprechend, ist das am häufigsten eingesetzte Kathodenmaterial die 4 V-Kathode LiCoO_2 . Hierbei handelt es sich um eine Insertionselektrode, welche es den Lithium-Ionen erlaubt, reversibel in das Material ein- und ausgelagert zu werden. Die Struktur von Lithiumcobaltoxid lässt sich als deformierter Steinsalz-Typ beschreiben.⁹ Lithiumeinlagerung und -auslagerung findet zwischen den Schichten des oktaedrisch angeordneten Übergangsmetalloxids statt. Beim Ladevorgang handelt es sich um eine Oxidation von LiCoO_2 , beim Entladevorgang um eine Reduktion von $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.¹⁰

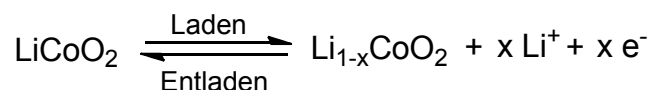


Abbildung 1: Lade- und Entladevorgang der Kathode

Aufgrund der hohen Reaktivität von CoO_2 kann nur die Hälfte des eingelagerten Lithiums aus Lithiumcobaltoxid extrahiert werden.⁶ Das führt dazu, dass auch nur die Hälfte der

theoretisch möglichen Kapazität erreicht werden kann. Die Grenzstöchiometrie beim Laden von LiCoO_2 beträgt für Lithium 0.5, also ist $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ maximal erreichbar.⁵

Neben dem Nachteil der praktisch erreichbaren Kapazität sind auch noch Kosten sowie Toxizität anzuführen, welche das Up-Scaling dieses Materials für elektrische Fahrzeuge behindern.⁴ Die Zyklierung von LiCoO_2 bei 60°C ist nur dann möglich, wenn protische Verunreinigungen kaum vorhanden sind.⁷ Ansonsten findet eine Zersetzung des Elektrolyten und des Kathodenmaterials statt, wobei es zu einer Reduktion von Co (III) zu Co (II) kommen kann. Um dieser Zersetzung entgegen zu wirken, werden Schutzüberzüge des Kathodenmaterials beispielsweise mit Magnesiumoxid eingesetzt.

Diese Nachteile treiben zahlreiche Forschungsgruppen an, neue Materialien für positive Elektroden zu entwickeln. Zu den 4 V-Elektrodeninsertionsmaterialien zählen das zuvor behandelte Lithiumcobaltoxid LiCoO_2 , Lithiumnickeloxid LiNiO_2 sowie Lithiummanganoxid LiMn_2O_4 .

LiNiO_2 ist billiger und weist eine höhere Energiedichte als LiCoO_2 auf. Nachteilig ist aber seine geringere Stabilität wie auch seine weniger geordnete Kristallstruktur.⁹ Durch die verminderte Ordnung im Gitter erfolgt die Diffusion der Lithium-Ionen langsamer als bei LiCoO_2 , wodurch geringere spezifische Lade- und Entladekapazitäten erreicht werden. Die Vorteile von LiMn_2O_4 verglichen mit LiCoO_2 sind sowohl seine Verfügbarkeit als auch seine Umweltverträglichkeit.⁵⁸

Nachfolgende Tabelle zeigt einen Überblick möglicher Kathodenmaterialien, deren Kapazitäten und Problematik.^{4, 5, 6, 11, 12}

Tabelle 1: Mögliche Kathodenmaterialien

Material	Theor. Kap. [mAh g^{-1}]	Problematik
LiCoO_2	137	Toxizität, Preis
LiNiO_2	137	Sicherheitsbedenken
LiMn_2O_4	148	Zyklusstabilität
LiMnO_2	150 - 160	3 V Kathode
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	200	Fehlen von Elektrolyt
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	146	Fehlen von Elektrolyt
LiFePO_4	170	Elektrodenherstellung (Carboncoaten), niedrige Energiedichte
LiCoPO_4	165	Fehlen von Elektrolyt
LiMnPO_4	150	Upscaling der Synthese

2.1.2. Anodenmaterialien

Metallisches Lithium, das elektronegativste und leichteste Metall, wurde ursprünglich als Anodenmaterial verwendet. Eine spezifische Kapazität von 3.86 Ah g^{-1} war somit erreichbar. Nachteilig ist die Bildung von Dendriten, welche zu Kurzschlüssen in den Zellen führen und diese somit unbrauchbar machen.⁶

Das heute am weitesten verbreitete Anodenmaterial ist Graphit. Durch die Verwendung von Graphit wird die Sicherheit der Lithium-Ionen-Batterie erhöht, da, im Vergleich zum Einsatz von metallischem Lithium als Anodenmaterial, das Dendritenwachstum vermindert wird.^{7, 13} Dadurch kommt es zu weniger internen Kurzschlüssen. Durch derartige interne Kurzschlüsse schmilzt metallisches Lithium und reagiert exotherm mit den organischen Carbonaten und dem Kathodenmaterial. Es kommt zum „thermal runaway“. Auch die Festphasendiffusionsgeschwindigkeit in Graphit ist langsamer als in metallischem Lithium.¹³ Ein Nachteil dieses Materials besteht in der sogenannten Exfoliation des Graphits, wodurch steigender Kapazitätsverlust zu bemerken ist.¹⁴ Diese Exfoliation wird beispielsweise durch die Miteinlagerung von solvatisierten Lithium-Ionen beim Ladevorgang hervorgerufen. Beim Laden findet eine Reduktion von Graphit statt, beim Entladen eine Oxidation.¹⁰

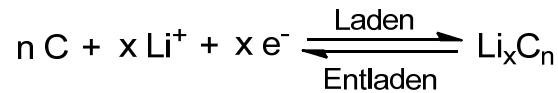


Abbildung 2: Lade- und Entladevorgang der Anode

Aufgrund der geringen theoretischen Kapazität des Graphits von 372 mAh g^{-1} wird auch vermehrt an alternativen Anodenmaterialien geforscht.⁶

In nachfolgender Tabelle sind einige Anodenmaterialien sowie deren theoretische spezifische Kapazität zusammengefasst.^{12, 15}

Tabelle 2: Mögliche Anodenmaterialien

Material	Theor. Kap. [mAh g^{-1}]	Material	Theor. Kap. [mAh g^{-1}]
Li	3862	Si	4200
C	372	Sn	994
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	175	Sb	660
Al	993	Mg	3350

Aufgrund ihrer Verfügbarkeit sowie ihres Preises werden vor allem die in Tabelle 2 angeführten (Halb-)Metalle als Anodenmaterialien verwendet.

Aluminium, Silizium, Zinn und Antimon unterliegen bei der Lithiierung und Delithiierung einer so großen Volumsexpansion, dass hohe Kapazitätsverluste nach der ersten Zyklisierung zu

bemerken sind.¹² Um dieses Problem zu lösen, werden Legierungen oder Nanopartikel als Anodenmaterial eingesetzt.¹⁵

2.1.3. Elektrolyt

Der Elektrolyt stellt jenen Teil einer Lithium-Ionen-Batterie dar, welcher den Ionentransport durch den Separator hindurch und so die Ionenwanderung von der negativen zur positiven Elektrode ermöglicht (und vice versa). Um die Wege der Lithium-Ionen so kurz wie möglich zu halten und somit das Maximum an Effizienz zu erreichen, soll der Elektrolyt als hauchdünner Film zwischen den Elektroden vorliegen.¹³ Folgende Eigenschaften⁷ sollen von einem passenden Elektrolyten erfüllt werden:

- ◆ Gute Ionenleitfähigkeit, aber Undurchlässigkeit für Elektronen
- ◆ Breites, elektrochemisches Fenster
- ◆ Inertheit, schwere Entflammbarkeit
- ◆ Umweltfreundlichkeit, sehr geringe bis gar keine Toxizität
- ◆ Thermische Stabilität
- ◆ Geringe Viskosität, hohe Dielektrizitätskonstante

Kommerziell eingesetzte Elektrolytsysteme verwenden LiPF_6 als Leitsalz, welches in organischen Carbonaten als Lösungsmittel gelöst ist.¹⁶ Hierbei ist wichtig, dass die Leitsalzkonzentration in den Lösungsmitteln eine gewisse Konzentration nicht überschreitet, da ansonsten eine Aggregation der Ionen stattfindet.⁷ Eine Verminderung der Leitfähigkeit durch die dadurch hervorgerufene Erhöhung der Viskosität ist die Folge.

Bei den heutzutage eingesetzten Leitsalzen handelt es sich oftmals um lewissaure, stabilisierte Anionen, welche als positive Gegenladung das Lithium-Ion enthalten.⁷ Betrachtet man LiPF_6 , so stellt das Fluorid-Ion das negative Ion dar, welches vom Pentafluorophosphat PF_5 komplexiert wird. Lithium solvatisiert stärker als PF_6^- , daher ist wegen des kleineren Stokesradius die Beweglichkeit des Anions höher.¹³ Als Stokesradius wird jener Radius bezeichnet, der das Ion und dessen umgebende Solvatationshülle beinhaltet. Aufgrund der kleinen Oberfläche des Lithium-Ions können maximal vier Lösungsmittelmoleküle beim Ionentransport angelagert werden. Die Dissoziation und die Ionenbeweglichkeit zeigen bei LiPF_6 den besten Kompromiss, wodurch seine häufige Verwendung erklärt werden kann.¹⁷

Die Lösungsmittel selbst sollen sowohl eine hohe Dielektrizitätskonstante als auch eine geringe Viskosität aufweisen. Da EC maßgeblich für die Bildung der Solid Electrolyte Interphase (SEI, siehe Kapitel 2.2.1) ist, ist es derzeit unersetzbar in kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Batterien. EC weist eine hohe Dielektrizitätskonstante auf, hat jedoch durch den hohen Schmelzpunkt von zirka 36°C eine zu hohe Viskosität.⁷ Deshalb werden meist

binäre oder ternäre Systeme als Elektrolyt eingesetzt. DMC beispielsweise ermöglicht den schnellen Ionentransport durch eine niedrige Dichte und einen Schmelzpunkt von 4.6°C (siehe Tabelle 3).⁷

Tabelle 3: Dielektrizitätskonstanten und Viskosität der verwendeten Carbonate¹⁸

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante ϵ_r	Viskosität η_0
EC	90 (bei 40°C)	1.9 (bei 40°C)
DEC	2.8 (bei 25°C)	0.75 (bei 25°C)
DMC	3.1 (bei 25°C)	0.59 (bei 25°C)

Carbonate weisen aufgrund der hohen Oxidationsstufen ihrer Bestandteile eine sehr gute, kathodische Stabilität auf, zersetzen sich jedoch im Vergleich zu Ethern anodenseitig schneller.⁵

Leitsalz und Lösungsmittel sind thermodynamisch im Potentialbereich der negativen Elektrode instabil, wodurch einerseits die SEI-Bildung stattfindet und andererseits wegen erhöhter Konzentration an protischen Verunreinigungen eine schnelle Zersetzung des Elektrolyten stattfinden kann. Diese Verunreinigungen in den organischen Carbonaten bestehen teils aus nicht entfernbaren Rückständen von beispielsweise Wasser. Um die Zersetzung des Elektrolyten in Lithium-Ionen-Batterien so gut als möglich zu verhindern, können Additive, beispielsweise Lewisbasen, eingesetzt werden.

Das meistverwendete Elektrolytsystem ist LiPF₆ in EC:DMC oder in EC:DMC:DEC. Bei -20°C sowie bei RT zeigen sich keine wesentlichen Probleme beim Betrieb einer derartigen Lithium-Ionen-Batterie.¹⁰ Sofern kein Einsatz von Additiven erfolgt, wird das obere Temperaturlimit durch das thermisch instabile LiPF₆ festgelegt - dieses liegt bei 50°C.⁷ Das untere Temperaturlimit von -20°C wird durch den Einsatz von EC vorgegeben, da es zu einer Kristallisation des Carbonats unterhalb dieser Temperatur kommt.⁷ Durch Zugabe von Ethylmethylcarbonat, EMC, kann ein unteres Temperaturlimit von -40°C erreicht werden.¹²

Das Leitsalz liegt bereits bei Raumtemperatur im folgenden Gleichgewicht⁷ vor:

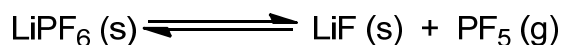


Abbildung 3: Endothermes Gleichgewicht von LiPF₆

Durch eine erhöhte Temperatur liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, da gasförmiges PF₅ (Siedepunkt -84.6°C¹⁹) entsteht. PF₅ agiert als Lewisäure und führt zur Zersetzung des Elektrolytsystems, wie in Kapitel 2.2.2 näher beschrieben.

In herkömmlichen 4 V-Batterien kommt es somit zur teilweisen irreversiblen Zersetzung des Elektrolyten, nämlich einerseits durch die Bildung der SEI, andererseits durch die Oxidation an der Kathode und die lewissaure Zersetzung durch PF₅, sodass Effizienz und Kapazität

der Lithium-Ionen-Batterie bei längerer Verwendung und erhöhter Temperatur stark abnehmen.¹³ Um den Einsatz in der Automobilindustrie ermöglichen zu können, sollen letztere Probleme vermieden werden.

Weitere Probleme des konventionellen Elektrolytsystems stellen sein niedriger Flammpunkt durch den hohen Dampfdruck sowie seine Umweltgefährdung dar.⁴

Dies regt viele Forschungsgruppen dazu an, neue Elektrolytsysteme zu entwickeln. Xu et al. beispielsweise beschreiben Lithiumbisoxalatoborat als alternatives Leitsalz, da es eine höhere thermische Stabilität als LiPF_6 aufweist.²⁰ Auch der Einsatz von Lithiumtetrafluorborat LiBF_4 anstelle von LiPF_6 führt zu einer erhöhten Temperaturstabilität.⁷

2.1.4. Separatoren und Stromsammler

Separatoren vermeiden vor allem interne Kurzschlüsse der Lithium-Ionen-Batterie zwischen ihrer positiven und negativen Elektrode. Sie sind durchlässig für Ionen, aber undurchlässig für Elektronen. Heutzutage verwendete Separatoren sind meist Polymermembrane, welche auf Mikroebene feine Poren aufweisen. Beispielsweise werden Separatoren aus Polypropylen und Polyethylen eingesetzt.¹⁰

Um den Strom aus einer Lithium-Ionen-Batterie ableiten zu können, werden Stromsammlerfolien benötigt. Der Stromabnehmer der positiven Elektrode besteht aus Aluminium, welches ein Standardelektrodenpotential von 1.39 V gegen Li/Li^+ aufweist und ohne Zugabe eines Leitsalzes in der Elektrolytlösung aufgelöst werden würde. Bei der Verwendung von Leitsalzen wie LiPF_6 , LiAsF_6 und LiBF_4 passiviert Aluminium. Die Schutzschicht aus Aluminiumoxid Al_2O_3 , Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder Aluminiumfluorid AlF_3 , verhindert die weitere Zersetzung des Aluminiums in herkömmlichen 4 V-Batterien. Die Stromsammlerfolie an der negativen Elektrode besteht aus Kupfer.⁷

In Abbildung 4 ist der schematische Aufbau²¹ einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie (Kapitel 2.1.1 - 2.1.4) dargestellt:

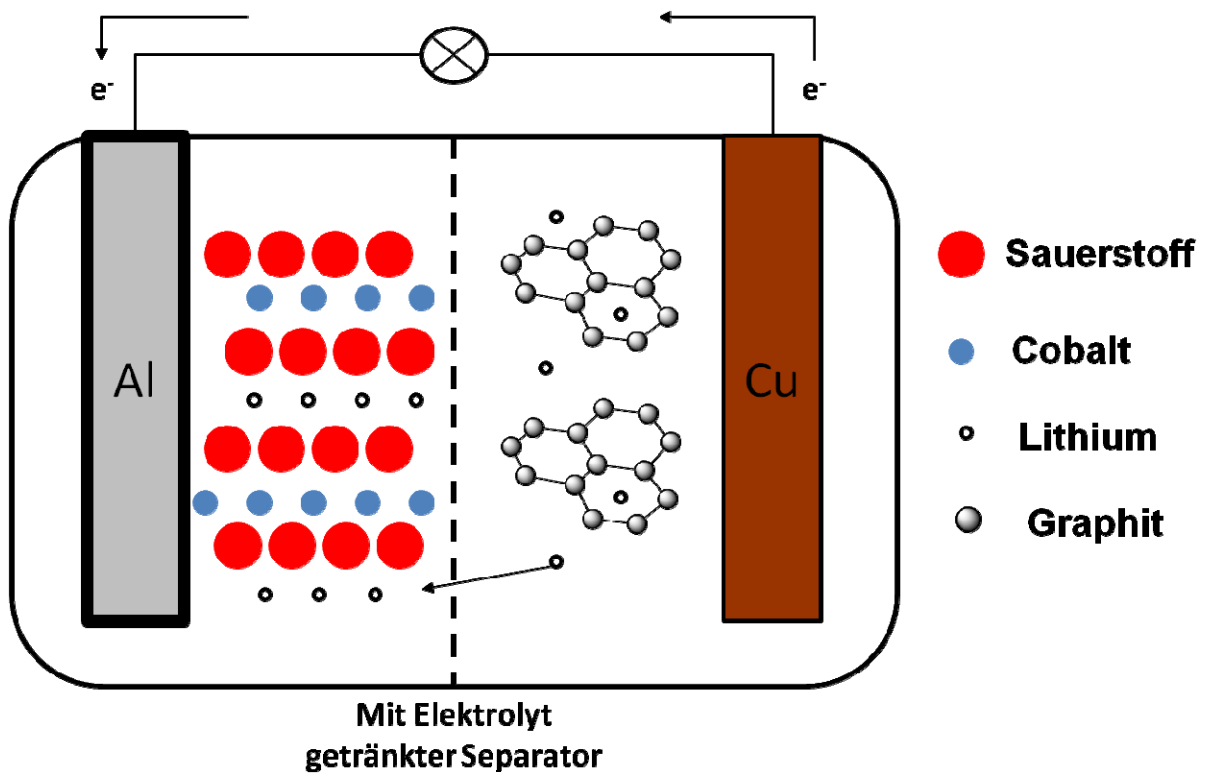


Abbildung 4: Entladevorgang einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie

2.2. Zersetzungsprodukte

Wie bereits unter Kapitel 2.1.3 erwähnt, kommt es in einer Lithium-Ionen-Batterie zur Zersetzung des Elektrolyten, wobei sowohl die SEI-Entstehung als auch die irreversiblen Reaktionen mit protischen Verunreinigungen zu einem Kapazitätsverlust bei längerer Zyklierung der Batterie beitragen. Kapitel 2.2 soll einen Überblick über die Bestandteile der SEI und die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten geben.

2.2.1. Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Bereits im Jahr 1977 stellte Peled ein Modell vor, welches er Solid Electrolyte Interphase nannte und 1979 publizierte.²² Mit SEI bezeichnete er einen Schutzfilm in der Lithium-Ionen-Batterie, der die Anode vor ständiger Reaktion mit dem Elektrolyten und diesen vor Zersetzung schützt. Diese SEI ist durchlässig für Lithium-Ionen, nicht aber für Elektronen und Lösungsmittelmoleküle. Beim ersten Ladezyklus, wenn die Einlagerung des Lithiums in Graphit stattfindet, bildet sich die SEI unter Zersetzung des Elektrolyten.²³ Der Elektrolyt wird durch das niedrige Potential der negativen Elektrode reduziert. Um diese Schutzschicht zu bilden, findet auch ein irreversibler Verlust an Lithium-Ionen im Ausmaß von 5-15% statt, da diese zu LiO_2 und Li_2CO_3 reagieren und in die SEI-Schicht eingebaut werden.¹³

Die Zusammensetzung der SEI ist abhängig von dem verwendeten Elektrolyten.⁷ Ausgehend von den unter Kapitel 2.1.3 beschriebenen Elektrolytsystemen, gibt es unterschiedliche Ansichten bezüglich der Bestandteile der SEI.

So postulierten Aurbach et al., dass Lithiumalkylcarbonat $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_3\text{Li}$ und nicht Lithiumcarbonat Li_2CO_3 Hauptbestandteil der SEI ist. Sofern aber Flussäure HF im Elektrolyt vorhanden ist, welche durch den Einsatz von PF_6^- als Leitsalz entsteht, kann nur LiF als Hauptbestandteil der SEI gefunden werden, da Flussäure HF mit Lithiumalkylcarbonat ROCO_3Li reagiert. Durch die Reduktion von Ethylencarbonat entstehen die Alkoxide $(\text{CH}_2\text{OCO}_3\text{Li})_2$ und $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$. Da die Zersetzung von EC schneller stattfindet als jene von DMC, sind letztere Zersetzungsprodukte Hauptbestandteile der SEI.⁷

Peled et al. untersuchten die Zusammensetzung der Schutzschicht mittels HOPG-TOF, SIMS und XPS. Die Hauptbestandteile der SEI nahe der Graphitoberfläche sind anorganische Komponenten wie Lithiumfluorid LiF oder Lithiumoxid Li_2O . Der Querschnitt der SEI zeigt, dass LiF den Großteil der Schicht bildet (90 at%). Betrachtet man nur die Oberfläche der SEI, so wird ersichtlich, dass diese aus weniger als 30 at% Lithiumcarbonat Li_2CO_3 und weniger als 50 at% Polyolefinen besteht. LiF ist hier kaum vorhanden. Alkoxide RO^- und Li_2O können sowohl nahe der Graphitoberfläche als auch an der Oberfläche der Schutzschicht gefunden werden.²³

Aurbach erfasste die unterschiedliche Zusammensetzung der SEI anhand einer Lithiumanode, welche sowohl in Alkylcarbonatlösung als auch in 1,3-Dioxolanlösung zyklisiert wurde. Strukturanalysen (XRD, SEM, AFM) und spektroskopische Methoden (FTIR, XPS, EDAX) wurden zur Untersuchung herangezogen. In der Alkylcarbonatlösung entstanden Li_xC , Li_2O , LiF , beziehungsweise Li_3As , (sofern LiAsF_6 anstatt LiPF_6 als Elektrolyt eingesetzt wurde), nahe der Lithiumoberfläche, LiOH , ROCO_2Li , Li_2CO_3 , ROLi , $\text{LiX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Halogen}$) wurden an der Oberfläche der SEI gefunden. Durch weitere Zyklisierungen entstanden Lithiumablagerungen, die zu Dendritenwachstum führten und somit interne Kurzschlüsse zur Folge hatten. In der 1,3-Dioxolanlösung entstanden vor allem Li_2O , Li_xC , LiF , Li_3N , Li_3As an der Oberfläche des Lithiums, $\text{LiOCH}_2(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{OLi}$, $\text{LiOCH}_2(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-)_n\text{OLi}$, ROLi , LiOH und CHOOli an der Oberfläche der SEI, sofern LiAsF_6 als Leitsalz eingesetzt wurde. In der 1,3-Dioxolanlösung entstehen demnach Polymere, welche zu einer glatteren Oberfläche führen und dadurch die Anlagerung des Lithiums und das so hervorgerufene Dendritenwachstum vermeiden.²⁴

Es ist ersichtlich, dass das Dendritenwachstum durch Lithiumanlagerungen nicht nur durch die Verwendung von Graphit als Anodenmaterial, sondern auch durch Austausch des Elektrolyten verringert werden kann.

Wenn Lithium-Ionen-Batterien bei erhöhter Temperatur zyklisiert werden, entstehen mehr Zersetzungsprodukte. Bereits bei 40°C ist die Schichtdicke der SEI deutlich größer und somit sind höhere Kapazitätsverluste zu vermerken.¹⁴ Um einen möglichst gleichmäßigen Film an der Anode zu erzielen und geringere Kapazitätsverluste zu erreichen, werden Additive, wie beispielsweise Vinylencarbonat, verwendet.¹²

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die SEI nahe der Anodenoberfläche aus anorganischen Zersetzungsprodukten besteht. Darauf folgen vorwiegend Anlagerungen organischer Zersetzungsprodukte.

2.2.2. Irreversible Zersetzungsprodukte im Elektrolyt

Als problematisch stellt sich der Einsatz von wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien bei erhöhten Temperaturen heraus, da die Zersetzung des Elektrolyten beschleunigt wird. Ein weiterer Faktor, der zu erhöhten Zersetzungsgeschwindigkeiten beiträgt ist die Konzentration an protischen Verunreinigungen. Der Einsatz in elektrisch betriebenen Fahrzeugen ist somit erschwert.²⁵

Betrachtet man das reine Leitsalz LiPF_6 unter Argonatmosphäre, so findet keine thermische Zersetzung unter 107°C statt.²⁶ Wenn protische Verunreinigungen wie beispielsweise

Wasser oder Ethanol im System enthalten sind, kann die Lewissäure PF_5 , welche im endothermen Gleichgewicht mit LiPF_6 vorliegt, mit diesen Verunreinigungen reagieren. Dabei entstehen Phosphoryltrifluorid und Flussäure.²⁷

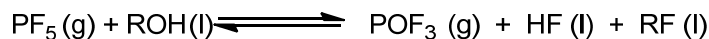


Abbildung 5: Anfängliche Zersetzung von LiPF_6

Zur weiteren Abfolge der Zersetzung gibt es aber unterschiedliche Auffassungen. So schreibt Armand et al. die Beschleunigung des Autokatalysezyklus dem Kathodenmaterial zu.²⁶ Abraham et al. hingegen behauptet, dass OPF_3 und Fluorphosphate OPF_2OR sowie $\text{OPF}(\text{OR})_2$ den Autokatalysezyklus vorantreiben.²⁷

Yang et al. untersuchten die Zersetzung von 1 molalem LiPF_6 in EC:DMC:EMC (1:1:1) bei 85°C für maximal 420 Stunden. Als Analysenmethoden verwendeten er und seine Mitarbeiter TGA sowie FTIR. Im Gegensatz zu Abraham et al. konnten sie keine Entstehung von Alkylfluorophosphaten nachweisen. Identifizierte Zersetzungsprodukte waren PF_5 , POF_3 , HF sowie LiF.²⁶

Gachot et al. beschrieben Lithiummethoxid MeOLi als Hauptursache für die Zersetzung von 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:1, w:w). Wurde DMC durch DEC ersetzt, entstand abermals MeOLi. Sofern Nanokomposite als Anodenmaterialien verwendet wurden, wurde die Zersetzung beschleunigt. Überwiegende Zersetzungsprodukte waren Oligoethylenoxide. Weiters stellten sie die Theorie auf, dass aufgrund der zyklischen Struktur von EC durch Ringspaltung kein MeOLi entsteht.²⁸

Ravdel et al. untersuchten die Zersetzung von LiPF_6 in DMC, DEC und EMC bei 85°C mittels GC-MS, NMR und DSC. Bei dem Einsatz von DMC zeigte sich eine Trübung nach 500 Stunden bei 85°C , wobei sich ein weißer Bodensatz bildete. Sofern DEC als einziges Lösungsmittel für das Leitsalz verwendet wurde, zeigte sich eine Verdunkelung der Lösung, weißer Feststoff fiel ebenfalls aus. Bei Verwendung des ternären Lösungsmittelsystems konnte eine Trübung bereits nach 48 Stunden bei 85°C vermerkt werden. Nach einer Woche bei 85°C verdunkelte sich die Lösung, ein schwarzer Feststoff fiel aus. In Tabelle 4 sind die identifizierten Zersetzungsprodukte von Ravdel et al. zusammengefasst.²⁷

Tabelle 4: Zersetzungsprodukte unterschiedlicher Elektrolyte bei 85°C

Elektrolyt	Zersetzungsprodukte
1 M LiPF_6 in DMC	CO_2 , OPF_3 , PF_5 , Me_2O , OPF_2OMe
1 M LiPF_6 in DEC	CO_2 , OPF_3 , PF_5 , EtF, Et_2O , OPF_2OEt , $\text{OPF}(\text{OEt})_2$
1 M LiPF_6 in EMC	CO_2 , Me_2O , Et_2O , EtOMe, EtF, OPF_3 , OPF_2OEt

Durch die erhöhte Temperatur und die Lewisäure PF_5 kann es zu Austauschreaktionen der Endgruppen der Carbonate im Elektrolyten kommen:

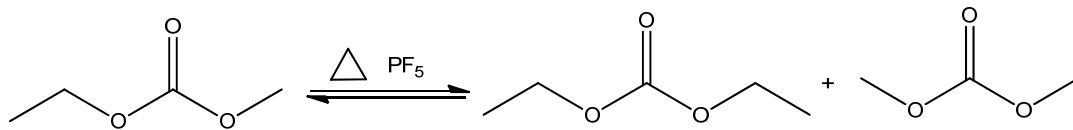


Abbildung 6: Austauschreaktion von DEC und DMC zu EMC

Dies wird auch in der Publikation von Campion et al. bestätigt.²⁹

Weiters finden Arbuzovumlagerungen der Alkylfluorophosphate ROPF_4 , $(\text{RO})_2\text{PF}_3$ und $(\text{RO})_3\text{PF}_2$ unter Abspaltung von Alkylfluoriden zu OPF_3 , $\text{OPF}_2(\text{OR})$ und $\text{OPF}(\text{OR})_2$ statt.

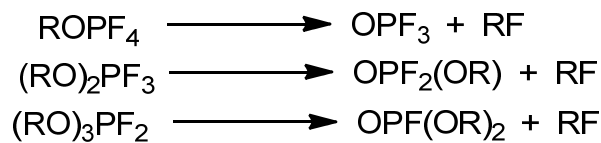


Abbildung 7: Arbuzovumlagerungen

Ravdel et al. gelang es nicht, Methylfluorid als Zersetzungsprodukt von 1 M LiPF_6 in DMC nachzuweisen. Er begründete dies mit dem nukleophilen Angriff des Fluorid-Ions, welcher bevorzugt an primären Kohlenstoffen stattfindet.²⁷

Campion et al. konnten dieselben Zersetzungsprodukte wie Ravdel et al. durch Lagerung der Elektrolyte bei 85 - 100°C über einen Zeitraum von einer bis zu vier Wochen identifizieren. Durch die Aufnahme von NMR-Spektren bei -15°C gelang es ihnen zusätzlich, Mono- und Difluorphosphorsäuren, $\text{OPF}(\text{OH})_2$ und OPF_2OH , in 1 M LiPF_6 in DEC nachzuweisen. Durch weitere Reaktion der Difluorphosphorsäure $\text{OPF}_2(\text{OH})$ mit LiPF_6 könnte OPF_2OLi entstehen. Sofern nur EC als Lösungsmittel diente, konnten kaum Fluorophosphate als Zersetzungsprodukte entstehen. Vielmehr wurde nach kurzem Erhitzen des Elektrolyten auf 85°C eine Zersetzung von EC zu einem unlöslichen Feststoff beobachtet. Anhand von NMR und SEC konnte die Arbeitsgruppe den Feststoff als $\text{OPF}_2(\text{OEt})_n\text{F}$ identifizieren.²⁹

Die in Tabelle 5 aufgelisteten Zersetzungsprodukte eines binären und eines ternären Elektrolytsystems, die bei 85°C entstanden, konnten von Campion et al. mit GC-MS und NMR identifiziert werden.²⁹

Tabelle 5: Zersetzungsprodukte eines binären und ternären Elektrolytsystems

Elektrolyt	Zersetzungsprodukte
1 M LiPF_6 in EC:DMC	Me_2O , CO_2 , HF, MeF, OPF_2OMe , OPF_2OEt , OPF_2OH , $\text{OPF}(\text{OH})_2$
1 M LiPF_6 in EC:DMC:DEC	CO_2 , EtF, Me_2O , MeOEt, OPF_2OMe , Et_2O , OPF_2Oet , $\text{OPF}(\text{OMe})_2$, $\text{OPF}(\text{OEt})_2$, $\text{OPF}(\text{OEt})(\text{OMe})$, OPF_2OH

Monofluorophosphate entstanden erst nach sieben Tagen bei 85°C.

Die Anlagerung von Zersetzungsprodukten des 1 M LiPF₆ in EC:DEC:DMC (1:1:1) bei 85°C innerhalb von zehn Tagen an sphärischen Graphit (MCMB) wurde von Xiao et al. mittels FTIR-ATR, XPS und TGA untersucht. Dieselben Resultate wie in Tabelle 5 wurden gefunden. Nach zehn Tagen bei 85°C entstand zusätzlich die Monofluorphosphorsäure OPF(OH)₂.³⁰

In Abbildung 8 ist der mögliche Autokatalysezyklus der Zersetzung des Elektrolyten zusammengefasst.²⁹

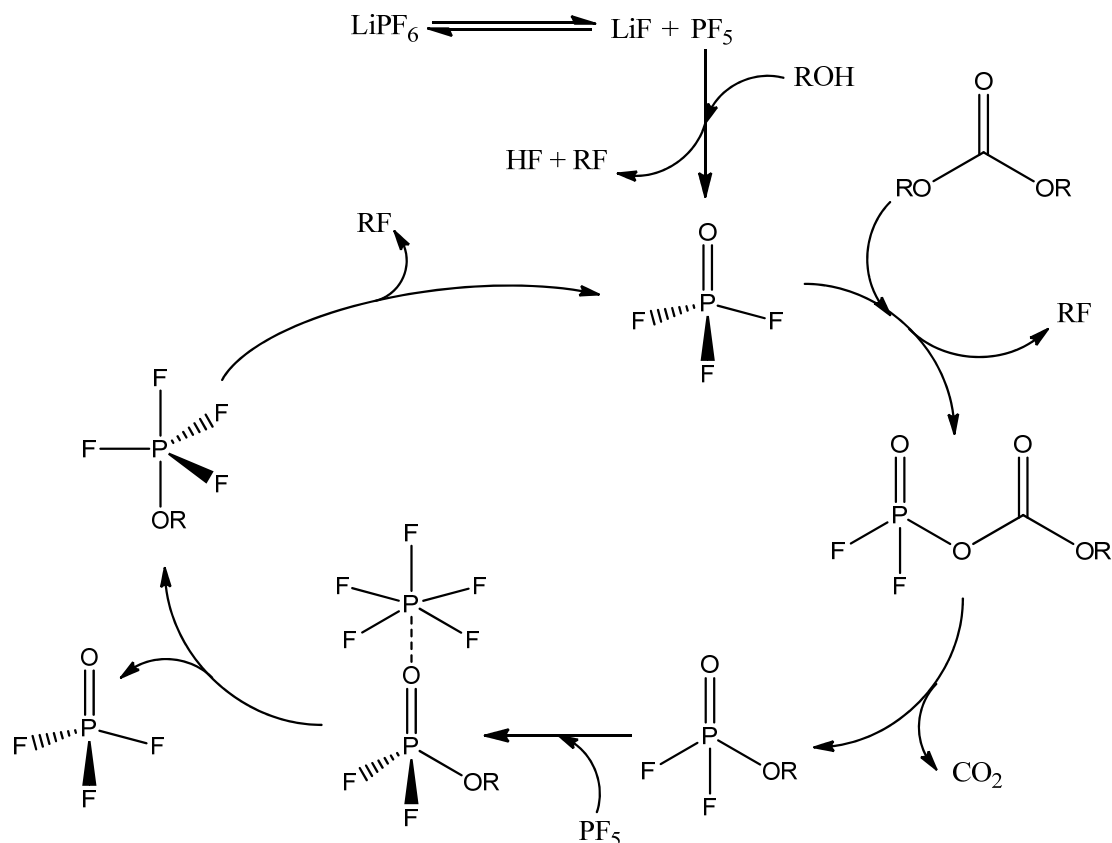


Abbildung 8: Autokatalysezyklus laut Campion et al.

Das vollkommene Verständnis über den thermischen Zersetzungsmechanismus des konventionellen Elektrolytsystems ist die Voraussetzung für die Verbesserung der Temperaturstabilität von Lithium-Ionen-Batterien. Die unter Kapitel 2.2.2. angeführten Modelle für die Zersetzung sollen in dieser Arbeit überprüft werden und so ein zusammenfassender Zersetzungsmechanismus wiedergegeben werden. Somit ist das Hauptziel dieser Arbeit, die entstandenen Zersetzungsprodukte zweifelsfrei zu identifizieren und daraus ableitend Additive für die Elektrolytsysteme zu etablieren.

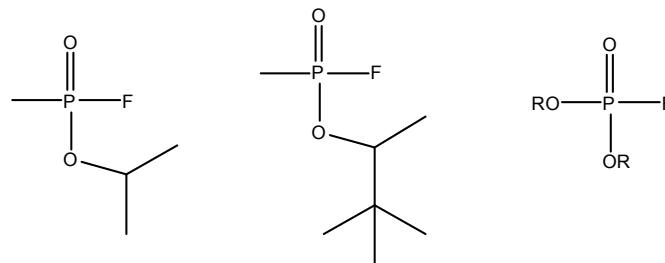
2.3. Gefahrenpotential ausgehend von elektrischen Fahrzeugen

Der Einsatz von wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien in der Automobilindustrie ruft begründete Skepsis der Verbraucher hervor. Vor allem Vorkommnisse wie Unfälle elektrisch betriebener Fahrzeuge, verursacht durch unkontrollierbare, exotherme Reaktionen in den Lithium-Ionen-Batterien, erzeugen Misstrauen gegenüber dieser Technologie.

Durch die exothermen Reaktionen von Elektrolyt, Anode und Kathode entstehen zahlreiche gasförmige Produkte, welche zu einem Temperatur- und Druckanstieg in der Batterie führen. Wang et al. beschrieben, wie schon zuvor erwähnt, diese Reaktionen in folgender Reihenfolge: Zerstörung der SEI, Reaktion des Anodenmaterials mit dem Elektrolyten, Kurzschlüsse zwischen den Elektroden sowie exotherme Zerstörung der Kathode.¹⁰

Diese unkontrollierbare, thermische Zersetzung der Batterie kann einerseits durch Dendritenwachstum hervorgerufen werden, welche an Stellen mit einer weniger ausgeprägten Deckschicht und somit geringerem Durchtrittswiderstand entstehen. Andererseits kann der Elektrolyt durch die Zerstörung der SEI ungehindert mit dem Anodenmaterial reagieren.³¹

Der Austritt von toxischen, fluorierten Zersetzungsprodukten ist die Folge. Vor allem die mögliche Entstehung von Fluorethanol ist bedenklich.³² Auch die durch Elektrolytzersetzung entstehenden Alkylfluorophosphate sind hochtoxisch³³ und weisen eine ähnliche Struktur³⁴ wie jene von organophosphorfluorhaltigen Nervengasen wie Sarin oder Soman auf.



**Abbildung 9: Vergleich der Strukturen
Sarin (links), Soman (Mitte), Alkylfluorophosphat (rechts)**

Organophosphorhaltige Nervengase und Pestizide gelten als akut toxisch, da sie zu einer Hemmung der Acetylcholinesterase führen und somit die Hydrolyse des Neurotransmitters Acetylcholin verhindert wird.^{35, 36, 37}

Somit ist das Zelldesign, die sorgfältige Herstellung jeder einzelnen der in Serie geschalteten, galvanischen Zellen, und der Zusatz von Additiven, die das thermische Durchgehen der Reaktionen in der Lithium-Ionen-Batterie verhindern, maßgeblich, um ausreichend Sicherheit beim Einsatz in elektrischen Fahrzeugen gewährleisten zu können.

2.4. Additive

Wie bereits unter Kapitel 2.3 erwähnt, kann durch die Zugabe von Additiven zum Elektrolyten die Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien erhöht werden. Folgende Auswirkungen^{5, 38} von Additiven auf die Zellen sind in der Literatur beschrieben:

- ◆ Unterstützung der Bildung der SEI
- ◆ Verringerung des irreversiblen Kapazitätsverlusts des ersten Zyklus sowie verminderte Gasentwicklung
- ◆ Schutz der Kathode
- ◆ Erhöhung der thermischen Stabilität des Leitsalzes
- ◆ Verbesserung der physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise Erhöhung des Flammpunktes

Sofern nicht anders angegeben, basiert nachfolgende Zusammenfassung auf der Publikation von Zhang et al..³⁸

2.4.1. Unterstützung der SEI-Bildung

Um die Zusammensetzung der SEI beeinflussen zu können, werden Additive eingesetzt, welche höhere Reduktionspotentiale und ein niedrigeres LUMO als die als Lösungsmittel eingesetzten organischen Carbonate besitzen. Somit werden diese eingesetzten Additive bevorzugt mit den protischen Verunreinigungen reagieren. Durch diese Reaktionen können Verbindungen entstehen, die zu einer Unterstützung der SEI-Bildung beitragen. Meist handelt es sich um elektrochemisch polymerisierbare Moleküle, die mindestens eine Doppelbindung aufweisen. Als Beispiele sind Vinylencarbonat^{39, 40}, Vinylacetat^{39, 41} und N-Vinyl-2-pyrrolidon⁴² zu nennen. Vinylencarbonat zeigt die höchste thermische Stabilität, reduziert den irreversiblen Kapazitätsverlust und verringert die Impedanz an den Elektroden, vor allem an der Anode. Weiters weisen Vinylencarbonat und Vinylacetat eine elektrochemische Stabilität von bis zu 5 V gegen Li/Li⁺ auf. N-Vinyl-2-pyrrolidon wird zum Schutz der Anode eingesetzt, sofern der Elektrolyt PC enthält.

Verbindungen, die Schwefel oder Stickstoff in ihrer Struktur enthalten, finden ebenfalls Anwendung. Butylsulton ist ein Beispiel für eine schwefelhaltige Verbindung, die schneller als Carbonate reduziert wird und somit in die SEI-Schicht eingelagert werden kann. Vor allem beim Einsatz von Propylencarbonat als Lösungsmittel wird durch Butylsulton die Zyklisierung der Batterien verbessert und die Degradation der Graphitelektrode verhindert. Die Menge des verwendeten Additivs muss gezielt bestimmt werden, um zu hohe Selbstentladungsraten zu vermeiden.⁴³

Durch Reaktion der Additive mit Radikalanionen oder Produkten des Autokatalysezyklus kann die Performance einer Batterie erhöht und die SEI stabilisiert werden.

Isocyanatverbindungen beispielsweise erzielen diese Wirkung, indem sowohl das freie Elektronenpaar des Stickstoffs einen schwachen Komplex mit PF_5 bildet, als auch Wasser und Flussäure mit den Isocyanatverbindungen reagieren. Auch Borate wie LiBOB werden verwendet, welche eine höhere thermische Stabilität und eine stabilere SEI induzieren.⁴⁴

2.4.2. Schutz der Kathode

Die positive Elektrode soll durch den Einsatz von Additiven vor allem vor protischen Verunreinigungen und entstandenen Säuren geschützt werden. Beispiele sind Butylamine wie Tributylamin, Carbodiimide und Silane wie N,N-Diethylaminotrimethylsilan.⁴⁵

2.4.3. Stabilisierung des Leitsalzes

LiPF_6 zeigt durch den Einsatz von Carbonaten als Lösungsmittel geringere thermische Stabilität, da protische Verunreinigungen nicht vollkommen ausgeschlossen werden können. Durch den Zusatz von schwachen Lewisbasen soll der Autokatalysezyklus vermieden werden (siehe Abbildung 8). So kann eine erhöhte Stabilität erreicht werden.

Die hierfür eingesetzten Additive sind beispielsweise N-Methyl-2-pyrrolidon^{40, 45}, N-Ethyl-2-pyrrolidon⁴⁵, fluorierte Carbamate, Hexamethylphosphoramid, Pyridin⁴⁶ und Hexamethoxycyclotriphosphazen⁴⁶. Letztere drei formen mit PF_5 einen reversiblen Komplex, der bei Hexamethylphosphoramid die höchste Stabilität zeigt. Solch ein Komplex wird auch mit Dimethylacetamid^{38, 47} DMAc gebildet. DMAc bewirkt, dass die Elektrolytzersetzung verringert wird. Die Zugabe von bereits einem Volumsprozent bezogen auf den Elektrolyten führt zu einer hohen Stabilität des Elektrolyten bei 85°C. Auch nach sechs Monaten sind keine Verfärbungen und/oder Fällungsprodukte des Elektrolyten sichtbar.

Auch der Einsatz von Säure- und Wasserfängern kann die Zersetzung des Elektrolyten verhindern. HMDS beispielsweise reagiert mit Wasser, wie in Abbildung 10 dargestellt, und erhöht so die thermische Stabilität.⁴⁸

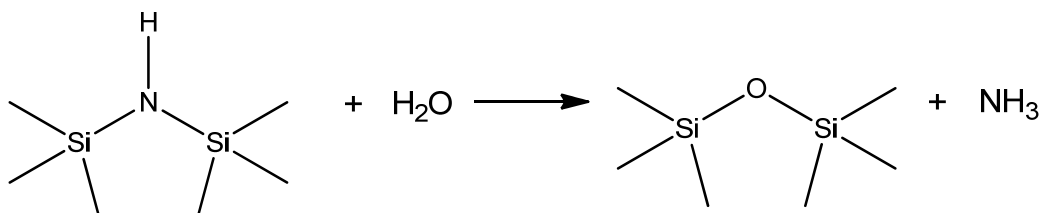


Abbildung 10: HMDS als Wasserfänger

Heptamethyldisilazan reagiert mit Flusssäure in ähnlicher Weise, wobei das gebildete Salz bei 85°C nicht ausreichend stabil ist und die Zersetzung des Elektrolyten nicht verhindert wird.⁴⁹

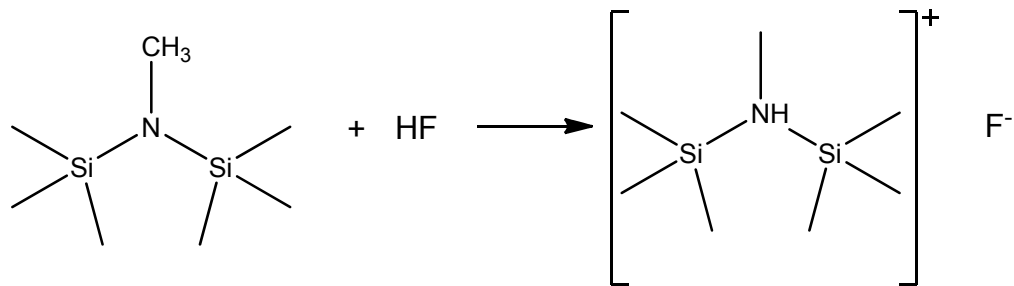


Abbildung 11: Heptamethyldisilazan als Säurefänger

2.4.4. Erhöhung der Sicherheit

Um einer möglichen Überladung der wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie vorzubeugen gibt es zwei Möglichkeiten. Einerseits kann die Verwendung sogenannter Redox-Shuttle-Additive die Überladung verhindern, indem sie eine interne Entladung bewirken. Lithiumfluordodecanborate oder Tetracyanoethylen sind hierfür zwei Beispiele.⁵⁰

Andererseits ermöglicht der Einsatz polymerisierbarer Additive, die während ihrer Polymerisation Gas freigeben und dabei einerseits einen isolierenden polymeren Oberflächenfilm bilden, andererseits über ein Überdruckelement den Stromkreis vollständig unterbrechen, eine Erhöhung der Sicherheit im Betrieb von Lithium-Ionen-Batterien. Biphenyl, Cyclohexylbenzol und Xylen werden hierfür verwendet.⁵⁰

Auch Additive, die als Flammenschutzmittel dienen, kommen zum Einsatz. Folgende Verbindungen, die jeweils ein Phosphoratom (Oxidationszahl: III oder V) enthalten, finden praktische Anwendung: Diphenyloctylphosphat, Trimethylphosphat, Triphenylphosphat, Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphat.^{51, 52}

Es ist ersichtlich, dass der Einsatz von Additiven in Lithium-Ionen-Batterien oft mehrere Auswirkungen hat. So verringert beispielsweise der Einsatz von Hexamethyldisilazan nicht nur den Wassergehalt des Elektrolyten und dessen Zersetzung, sondern bewirkt auch die Erhöhung der Stabilität der Kathode. Die Findung von effektiven Additiven ist für Batteriehersteller von großem Interesse, da diese bei der Produktion der Lithium-Ionen-Batterien nur zum Elektrolyten zugegeben werden müssen und somit kein aufwendiger, zusätzlicher Zwischenschritt bei der Herstellung einer Batterie etabliert werden muss.

2.5. Analysenmethoden

In diesem Kapitel soll die Funktionsweise der verwendeten Analysenmethoden kurz erklärt werden.

2.5.1. Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Als Literatur für das folgende Kapitel über die NMR-Spektroskopie wurde das Buch⁵³ von Joseph B. Lambert und Eugene P. Mazzola verwendet.

Sofern ein Atomkern eine ungerade Ordnungszahl und/oder eine ungerade Massenzahl besitzt, kann er für die NMR-Spektroskopie verwendet werden. Die Kernspinquantenzahl I dieser Kerne ist also von Null verschieden. Durch die Drehung dieser geladenen Kerne entsteht ein magnetisches Feld, wodurch ein magnetisches Moment μ hervorgerufen wird. Generell sind kugelförmige Kerne ($I = \frac{1}{2}$) von nicht-kugelförmigen Quadrupolkernen ($I > \frac{1}{2}$) zu unterscheiden.

Wirkt kein magnetisches Feld auf den Kern, so sind die Zustände energetisch entartet ($m_I = \pm \frac{1}{2}$ bei einem Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern). In der Umgebung eines magnetischen Feldes B_0 , welches entlang der z-Achse im dreidimensionalen Raum wirkt, wird die Energie der Kerne beeinflusst. Die magnetischen Momente μ richten sich bei einem Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern entlang der z-Achse aus.

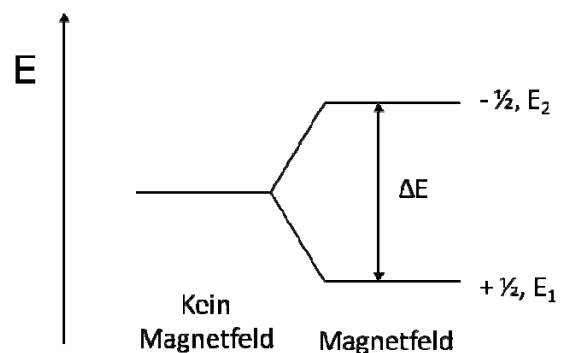


Abbildung 12: Entartete Zustände eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerns

Der Besetzungsunterschied zwischen den unterschiedlichen Energieniveaus wird mit ΔE bezeichnet. Dieser Populationsunterschied der beiden Niveaus ist mithilfe der Boltzmannverteilung bestimmbar. Das Energieniveau E_1 ist gegenüber dem Energieniveau E_2 geringfügig energetisch bevorzugt, sofern die Spinquantenzahl I positiv ist.

Magnetische Momente bewegen sich um das Magnetfeld B_0 mit einer bestimmten Kreisfrequenz, der Larmorfrequenz ω_0 . Die Erhöhung der Magnetfeldstärke bewirkt eine Zunahme der Larmorfrequenz, sie sind direkt proportional zueinander.

Wirkt nun ein zweites magnetisches Feld B_1 , welches dieselbe Frequenz wie die Larmorfrequenz besitzt, auf den Kern, so kommt es zu Absorption und Emission von Energie. Aufgrund des geringen Populationsunterschieds zeigt sich anfangs eine Absorption, die als Resonanz bezeichnet wird. Die Resonanzfrequenz ν_0 hängt von der chemischen Umgebung und dem gyromagnetischen Verhältnis γ ab. Je größer das gyromagnetische Verhältnis, desto größer das magnetische Moment und die Signalintensität. Das Magnetfeld B_1 wirkt eine Kraft auf die Magnetisierung aus, wodurch diese von der z-Achse in die y-

Richtung ausgelenkt wird, sofern nach einem 90°-Puls abgestoppt wird. Der Abfall der Magnetisierung über die Zeit wird entlang der y-Achse aufgezeichnet. Ein Free Induction Decay (FID) wird erhalten, welcher durch Fourier-Transformation von der Frequenzdomäne in die Zeitdomäne überführt wird. Dieses NMR-Spektrum kann durch Ablesen der chemischen Verschiebungen, durch Abmessung der Kopplungskonstanten und durch Integration der Peaks ausgewertet werden.

2.5.2. GC-MS

Durch Gaschromatographie^{54, 55} können flüchtige Verbindungen aufgrund ihrer unterschiedlich langen Verweilzeit in der stationären Phase, der Kapillarsäule, aufgetrennt werden. Prinzipiell besteht ein Gaschromatograph aus dem inerten Trägergas, meist Helium, dem Gasflußregler, dem Injektor, der Trennsäule, in der sich die stationäre Phase befindet, dem Säulenofen sowie dem massenselektiven Detektor und einem System zur Datenaufnahme und -verarbeitung.

Die Injektion erfolgt je nach Säule und Problemstellung unterschiedlich. Die Probe kann in den heißen Injektor (280°C) manuell oder mit Autosampler injiziert werden. Dort wird sie schlagartig und vollständig verdampft und mit dem Trägergas mit definierter Flußgeschwindigkeit durch die Säule geleitet. In der Kapillarsäule findet die Auftrennung aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke sowie Verweilzeiten in der stationären Phase statt. Als Trennsäulenmaterial kann zum Beispiel HP-5 verwendet werden.

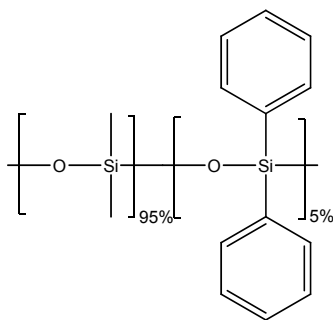


Abbildung 13: HP-5

Ein Maß für die Verweilzeit einer flüchtigen Substanz in der stationären Phase ist die Verteilungskonstante K_C . Auch die Retentionszeit t_R gibt die Affinität der Substanzen zum Säulenmaterial an. Für die Reproduzierbarkeit der Chromatogramme ist die Flussgeschwindigkeit des Trägergases konstant zu halten. Die aufgetrennten Substanzen werden durch das GC-MS-Interface von Atmosphärendruck in das Hochvakuum des massenselektiven Detektors gebracht, dort in der Ionenquelle mittels Elektronenstoßionisation (Standardenergie 70eV, Ionisationsgrad nur 0.01%) ionisiert und die entstandenen Fragmente im Massenanalysator detektiert. Im Massenspektrometer

werden die Ionen der Moleküle anhand ihres Masse- zu Ladungsverhältnisses aufgetrennt. Die Detektion der Ionen erfolgt mittels Elektronenvervielfacher.

2.5.3. Cyclovoltammetrie und Konstantstromzyklisierung

Durch die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen⁵⁶ können Aussagen über die Thermodynamik der Redoxreaktion, die Kinetik heterogener Elektronentransferreaktionen sowie Adsorptionsprozesse und nachfolgende chemische Reaktionen gemacht werden, sofern es sich um elektroaktive Verbindungen handelt.

Cyclovoltammetrie zählt zu den potentiodynamischen Messmethoden. Ein ansteigendes und abfallendes Potential wird abwechselnd angelegt und der entstehende Strom wird gemessen. Sofern es sich um eine einstufige reversible Redoxreaktion bei der untersuchten Verbindung handelt, entspricht die Form des Peaks der Reduktion jener der Oxidation. Mehrere Redoxreaktionen werden durch die Aufzeichnung mehrerer Peaks deutlich. Sind die Peakformen asymmetrisch, ist es möglich, dass die entstandene reduktive Spezies in einer chemischen Reaktion weiterreagiert.

Durch Konstantstromzyklisierung können Lade- und Entladekurven aufgenommen werden, wodurch reversible und irreversible Kapazität berechnet werden können. Die Langzeitstabilität von Elektroden im Betrieb kann so untersucht werden.

3. Kapitel

ERGEBNISSE & DISKUSSION

3.1. Charakterisierung der Zersetzungsprodukte

Die Zuordnung der Peaks in den NMR-Spektren zur chemischen Strukturformel erfolgte mit folgender Formatierung:

- ◆ **¹H-NMR Peaks**, ¹³C-NMR Peaks
- ◆ ¹⁹F-NMR Peaks, ³¹P-NMR Peaks, ²⁹Si-NMR Peaks, sofern vorhanden

Die Verwendung eines externen Standards, C₆H₅F und PBr₃ in C₆D₆ (abgeschmolzen in Kapillaren), ermöglichte eine konstante Konzentration dieser Substanzen in den jeweiligen Elektrolytsystemen, wodurch die Zersetzung von LiPF₆ gut verfolgt werden konnte.

3.1.1. LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)

Der Zersetzungsmechanismus des Elektrolyten aus Abbildung 8 wurde bestätigt. Der Temperatureinfluss von 85°C bewirkt eine Beschleunigung der Elektrolytalterung, weißer Feststoff fällt nach einer Woche aus und die Reaktionslösung verfärbt sich bräunlich. Der weiße Feststoff wurde mittels Pulverdiffraktometrie als Lithiumfluorid LiF identifiziert, wodurch das Gleichgewicht zwischen dem Leitsalz und Pentafluorophosphat PF₅ bestätigt werden konnte. Die weitere Zersetzung wurde mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Bereits nach einer Stunde bei 85°C ist Difluorophosphorsäure OPF₂(OH) vorhanden. Eine weitere Zersetzung erfolgt in entsprechender Reihenfolge zu Difluorethoxyphosphat OPF₂(OEt), Phosphoryltrifluorid OPF₃, Flussäure HF, Monofluordiethoxyphosphat OPF(OEt)₂ und Ethylfluorid EtF. Nach vier Wochen bei 85°C hat sich das Leitsalz vollkommen zersetzt (siehe Abbildung 14 und Abbildung 15). Da die Zersetzungsprodukte nach einer und vier Wochen ident sind, sind sie aus Platzgründen in den Abbildungen nicht nochmals angeführt. Durch Detailansicht der Zersetzungsregionen zeigt sich, dass nach einer Stunde Difluorophosphorsäure OPF₂(OH) als Zersetzungsprodukt vorherrscht. Nach vier Wochen ist eine Verbreiterung der Peaks zu vermerken, welche auf die Gelierung der Reaktionslösung zurückzuführen ist. Aufgrund der höchsten Intensität der Peaks der Monofluorophosphorsäure kann darauf geschlossen werden, dass Monofluorophosphorsäure OPF(OH)₂ das hauptsächliche Zersetzungsprodukt ist (siehe hierzu Abbildung 16).

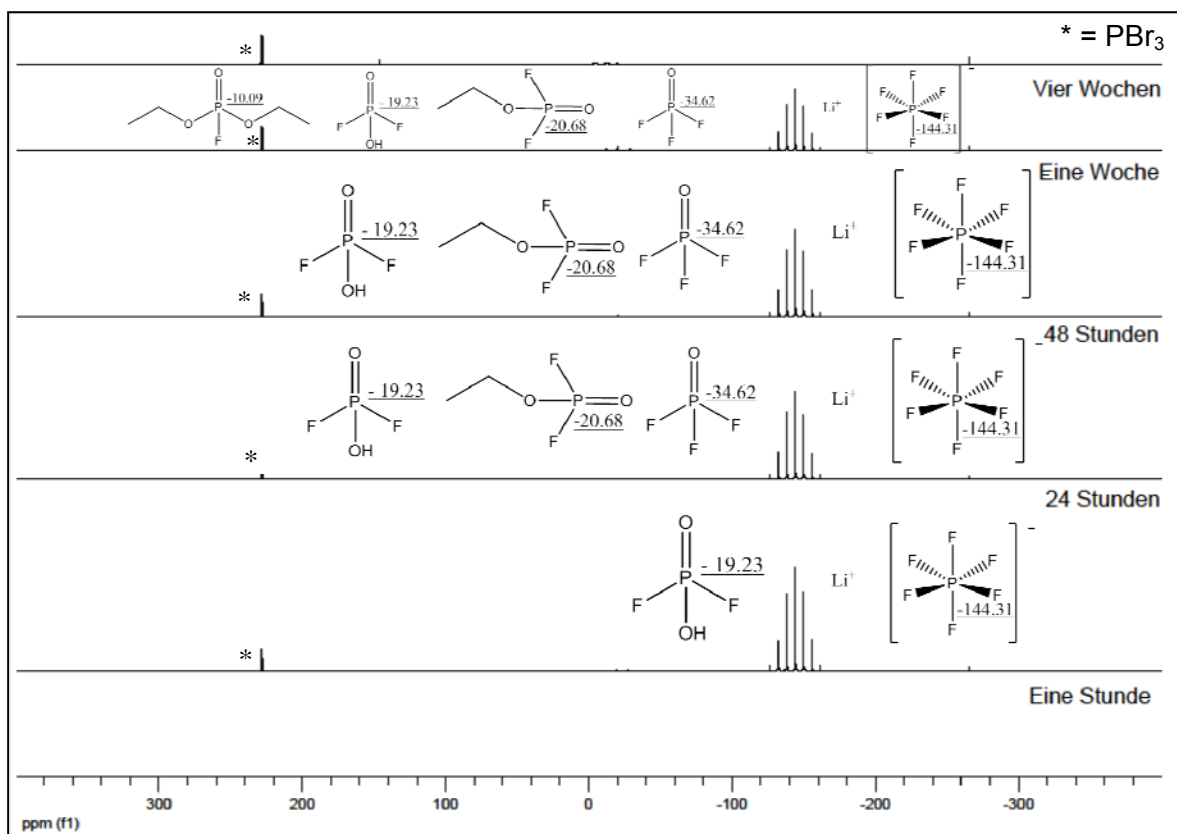


Abbildung 14: ³¹P-NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte, 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)

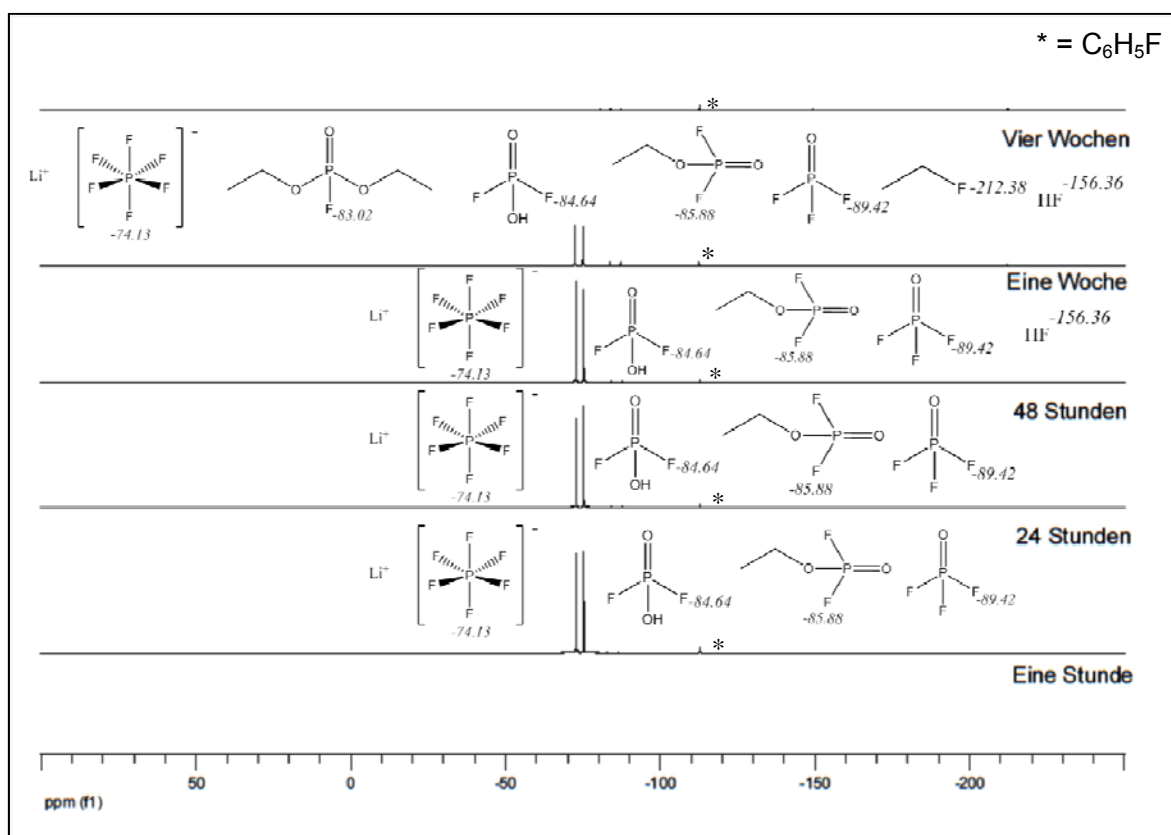


Abbildung 15: ¹⁹F-NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte, 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)

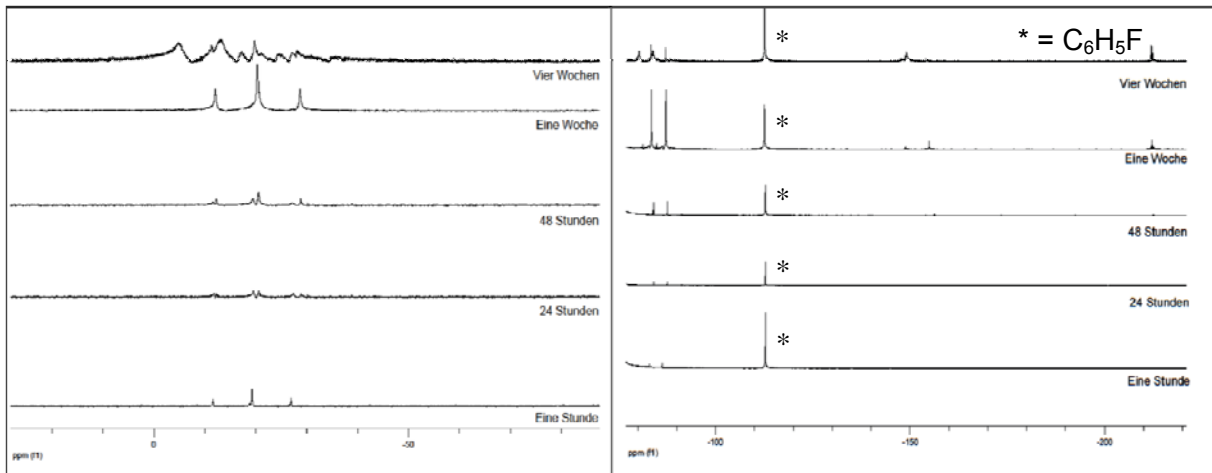


Abbildung 16: Detailansicht der Zersetzungsregionen aus Abbildung 14 und Abbildung 15
 (^{31}P links, ^{19}F rechts), 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)

Durch die Aufnahme von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnten diese Resultate bestätigt werden. Aus Abbildung 17 und Abbildung 18 ist ersichtlich, dass Ethylencarbonat bei 85°C eine höhere thermische Stabilität aufweist als Diethylcarbonat, da bei Zersetzung von Ethylencarbonat weniger Zersetzungsprodukte entstanden.

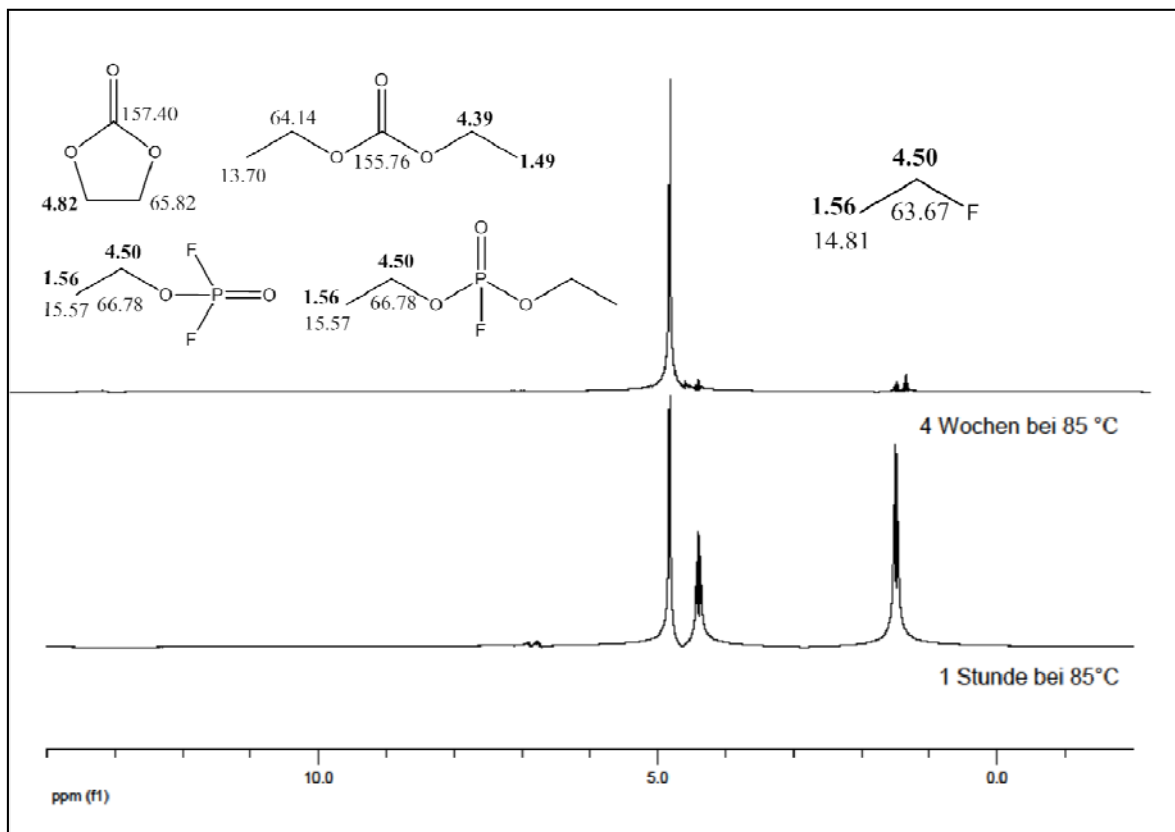


Abbildung 17: ^1H -NMR-Spektren nach einer Stunde sowie vier Wochen bei 85°C ,
 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)

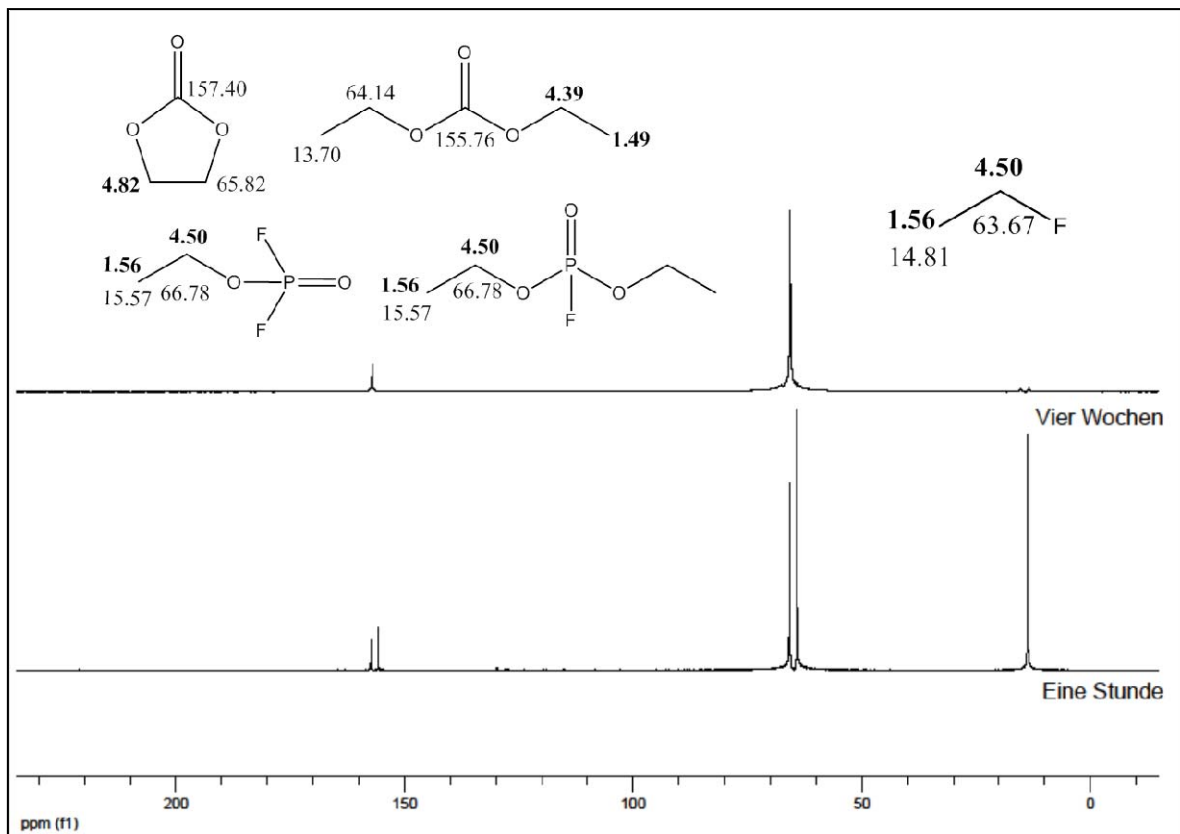


Abbildung 18: ^{13}C -NMR-Spektren nach einer Stunde sowie nach vier Wochen bei 85°C ,
1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)

Es ist ersichtlich, dass auch ohne die Verwendung von Kathoden- und/oder Anodenmaterial eine Zersetzung des Elektrolyten bei erhöhter Temperatur stattfindet. Somit ist die Verwendung des Elektrolyten 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v) in einem Temperaturbereich von 85°C ohne Additive nicht möglich.

3.1.2. LiPF₆ in EC:DMC (1:2, v/v)

Aufgrund der höheren Dielektrizitätskonstante, der höheren thermischen Stabilität sowie der niedrigeren Viskosität wird oftmals Dimethylcarbonat als Lösungsmittel dem Diethylcarbonat vorgezogen. Bei Vergleich mit der Literatur konnten dieselben Zersetzungsprodukte wie unter Kapitel 3.1.1 identifiziert werden (siehe hierzu Tabelle 4).

Wie bereits unter Kapitel 3.1.1 erwähnt, ist Difluorphosphorsäure OPF₂OH bereits nach einer Stunde bei 85°C im Elektrolyten enthalten. Die Zersetzung schreitet unter Bildung von Methoxydifluorphosphat OPF₂(OMe), Phosphoryltrifluorid OPF₃, Dimethoxyfluorphosphat OPF(OMe)₂ sowie Methylfluorid MeF voran. Methylfluorid MeF ist erst nach vier Wochen bei 85°C beobachtbar und entsteht in deutlich geringerer Konzentration als Ethylfluorid EtF. Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen die Abfolge der Entstehung der Zersetzungsprodukte. Nach vier Wochen bei 85°C ist das Leitsalz noch sichtbar, wenn auch in geringerer Konzentration. Die Verwendung von DMC als zweites Lösungsmittel bewirkt demnach eine höhere Temperaturstabilität des Elektrolyten.

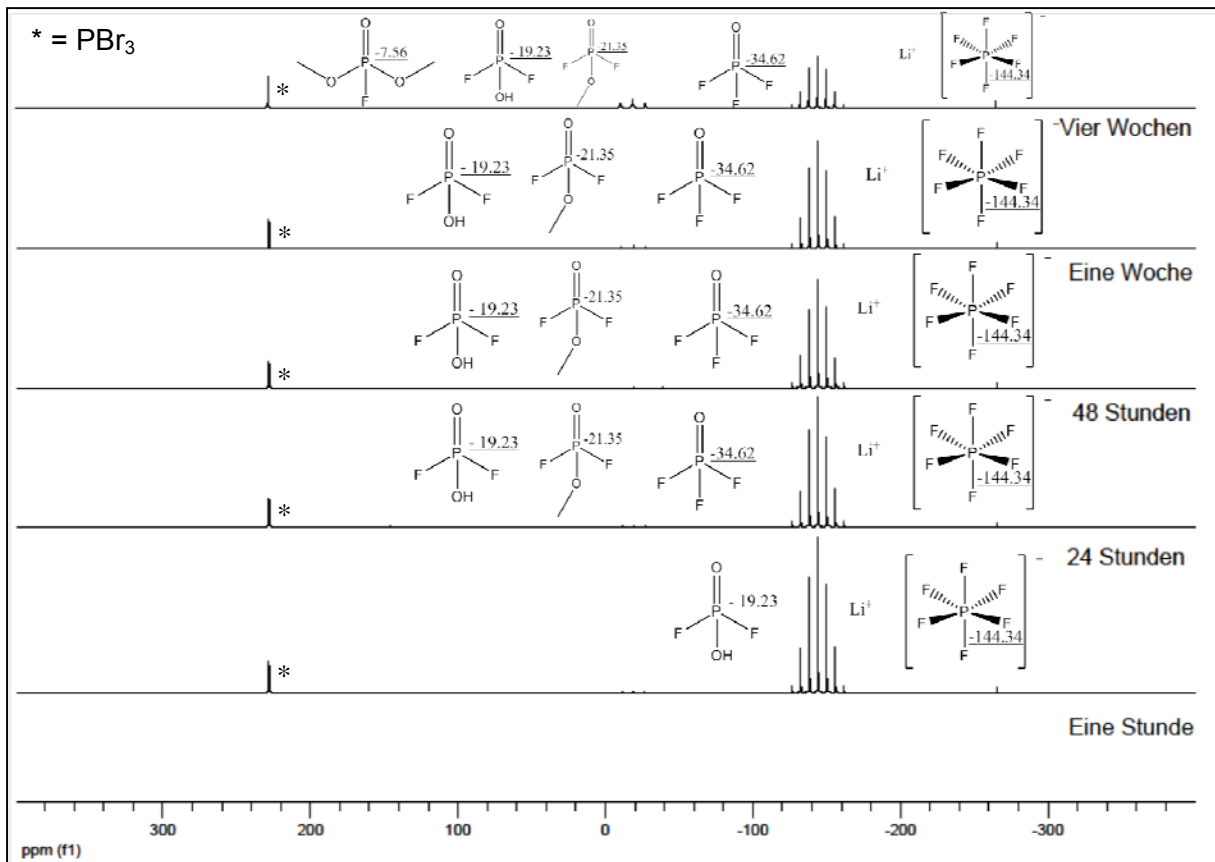


Abbildung 19: ³¹P-NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte, 1 M LiPF₆ in EC:DMC (1:2, v/v)

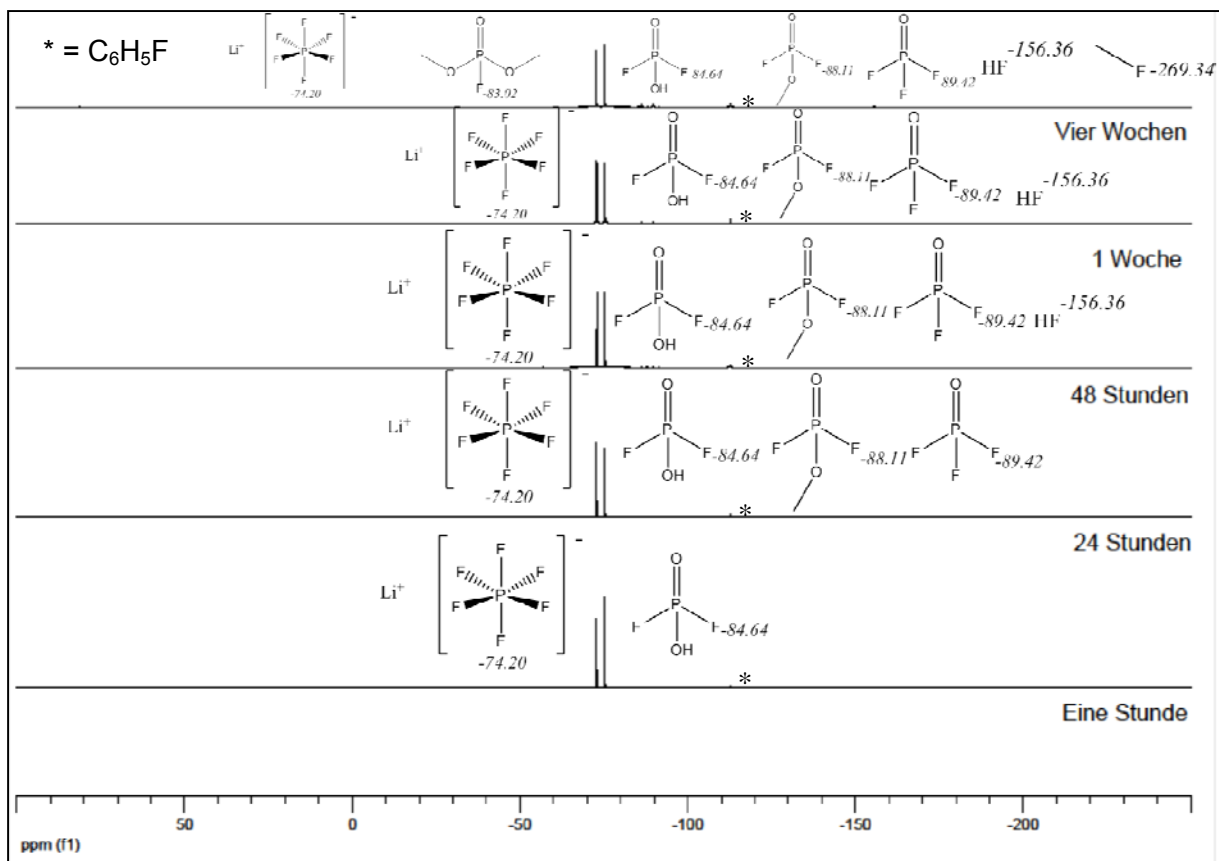


Abbildung 20: ^{19}F -NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte, 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:2, v/v)

Durch Detailansicht des Zersetzungsgebietes zeigt sich, dass nach vier Wochen bei 85°C eine Verbreiterung der Peaks auftritt. Gründe hierfür sind, wie bereits erwähnt, die Entstehung von Säuren sowie die teilweise gelierte Reaktionslösung. Difluorphosphorsäure $\text{OPF}_2(\text{OH})$ ist das vorherrschende Zersetzungsprodukt (siehe Abbildung 21).

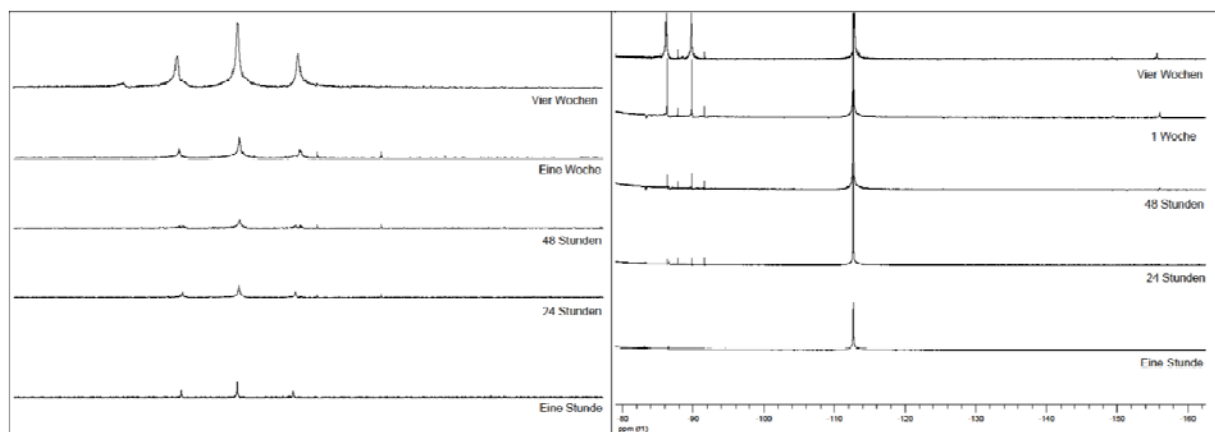


Abbildung 21: Detailansicht der Zersetzungsregionen aus Abbildung 19 und Abbildung 20 (^{31}P links, ^{19}F rechts), 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:2, v/v)

Wiederum bestätigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Abbildung 22 und Abbildung 23) die entstandenen Zersetzungsprodukte.

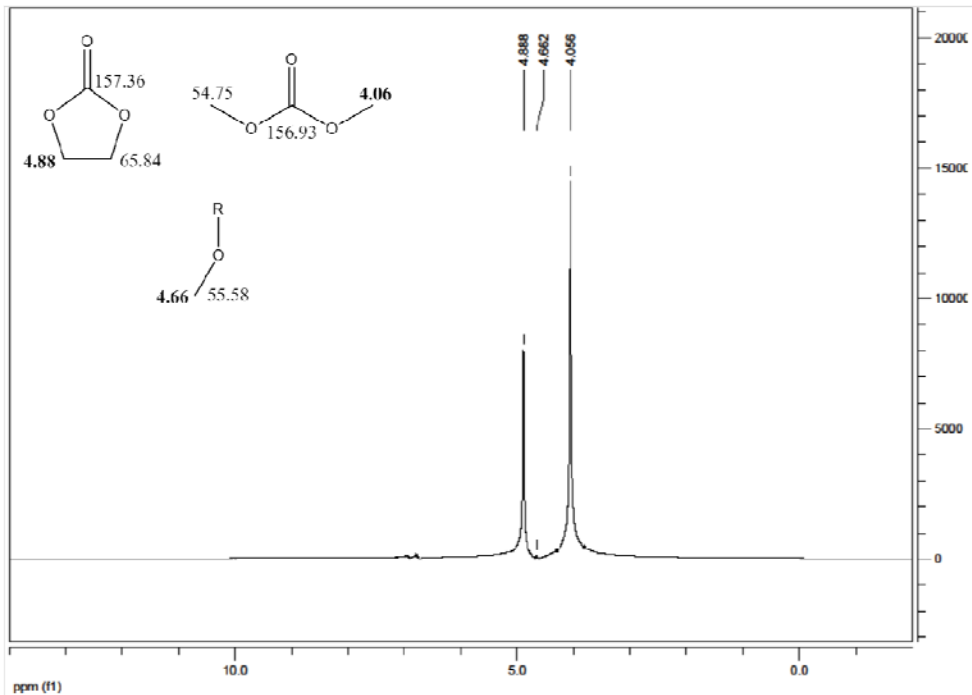


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektrum nach einer Woche bei 85°C , 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:2, v/v)

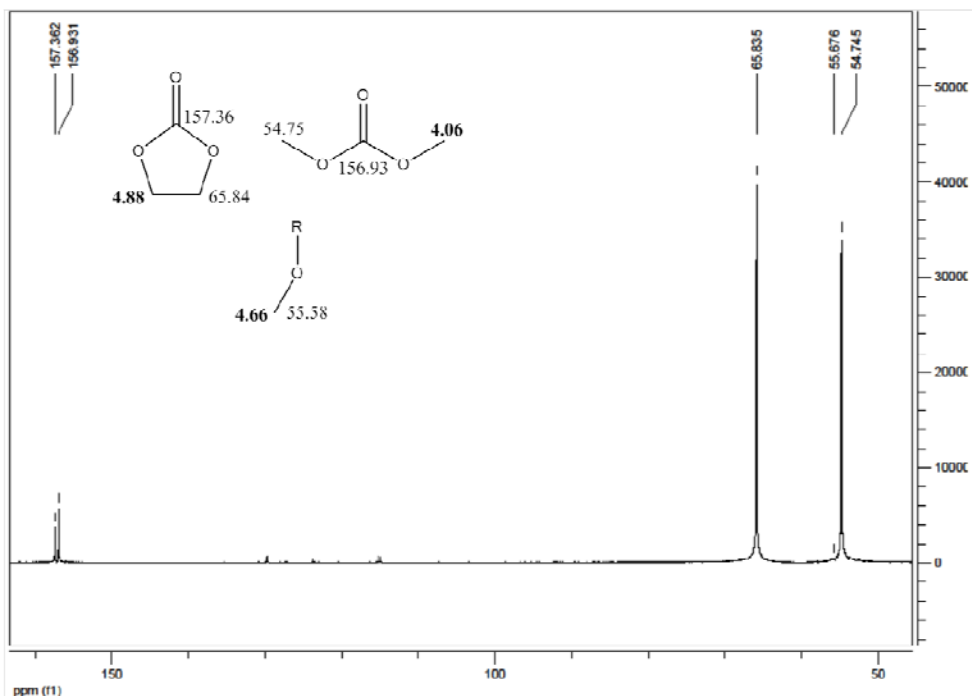


Abbildung 23: ^{13}C -NMR-Spektrum nach einer Woche bei 85°C , 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:2, v/v)

Es zeigt sich, dass LiPF_6 in EC:DMC nicht nur als Elektrolyt eine höhere Temperaturstabilität aufweist, sondern auch eine geringere Anzahl an Zersetzungsprodukten entsteht.

3.2. Einfluss der Temperatur und protischer Verunreinigungen

Um den Temperatureinfluss verfolgen zu können, wurde der Purolyte[®]-Elektrolyt bei 40°C, 60°C, 70°C, 75°C und 85°C untersucht. Destilliertes Wasser sowie Ethanol wurden zugegeben, um die Auswirkung einer erhöhten Konzentration an protischen Verunreinigungen auf den Elektrolyten zu untersuchen.

Da als externe Standards bei diesen Versuchen Phosphorsäure und Trifluoressigsäure verwendet wurde, welche in den Zersetzungsregionen der Spektren Peaks zeigen, wurde nur auf LiPF₆, wie in Abbildung 24 und Abbildung 25 gezeigt, referenziert. Hierbei wurde die Intensität von LiPF₆ auf 100% gesetzt und die Zersetzungsprodukte darauf bezogen.

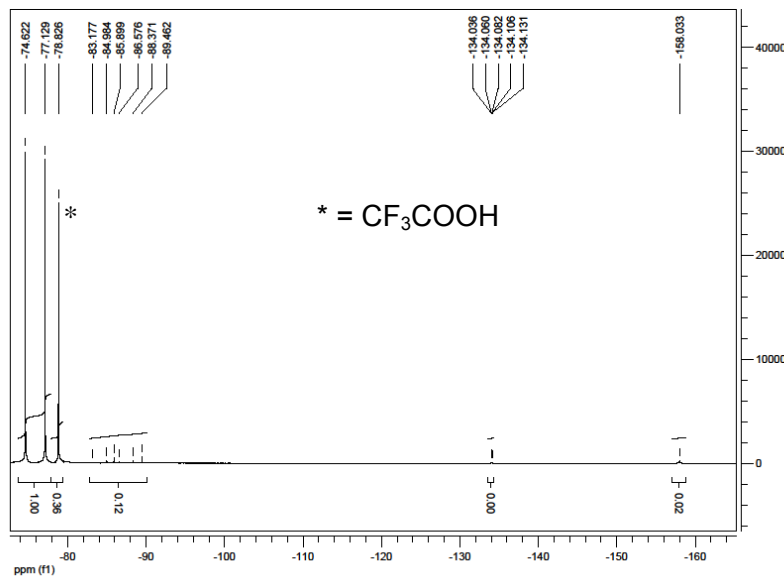


Abbildung 24: Beispiel für Referenzierung, ¹⁹F-NMR-Spektrum

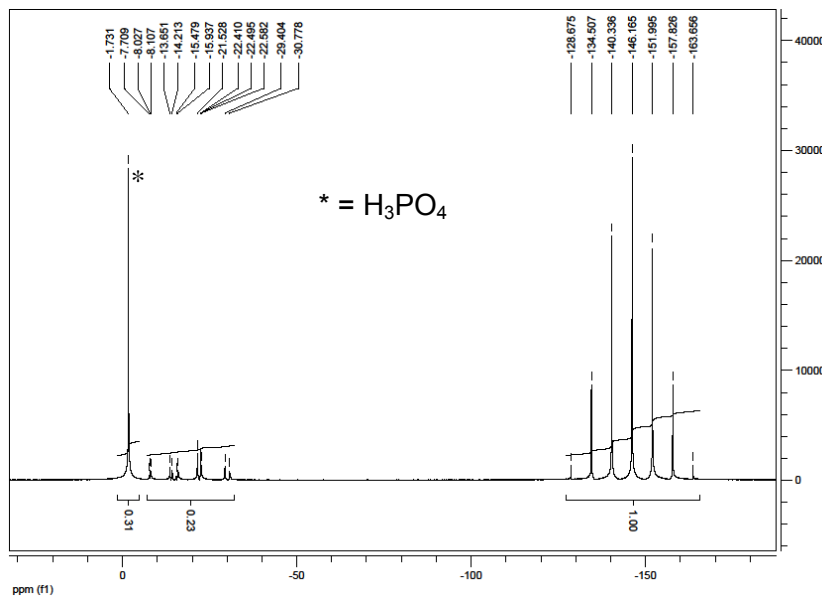


Abbildung 25: Beispiel für Referenzierung, ³¹P-NMR-Spektrum

3.2.1. Temperatureinfluss

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte bei 40°C, 60°C und 85°C. Als Elektrolyt wurden LiPF₆ in EC, LiPF₆ in DEC, LiPF₆ in EC:DEC (1:1, v/v) sowie ein Elektrolyt von Novolyte (Purolyte®) untersucht. Die Zersetzungsstudie erfolgte in Schlenk'schen Gefäßen, die Probenahme unter Stickstoffgegenstrom.

Abbildung 26 zeigt, wie erwartet, dass die Zersetzung von 1 M LiPF₆ in EC bei 85°C am schnellsten verläuft. Nach einer Woche bei 85°C zeigen sich deutliche Unterschiede in der thermischen Stabilität im Vergleich zu 40°C und 60°C.

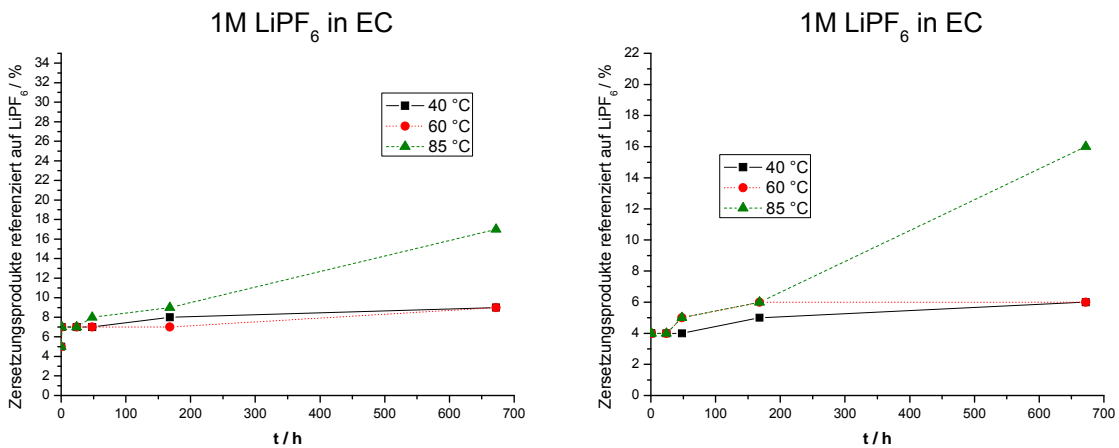


Abbildung 26: Temperatureinfluss von 40°C, 60°C und 85°C auf 1 M LiPF₆ in EC (Auswertung basierend auf ³¹P links, ¹⁹F rechts)

Auch 1 M LiPF₆ in DEC sowie in EC:DEC zeigen dasselbe Verhalten. Zwischen 40°C und 60°C scheint das Elektrolytsystem ähnlich stabil zu sein.

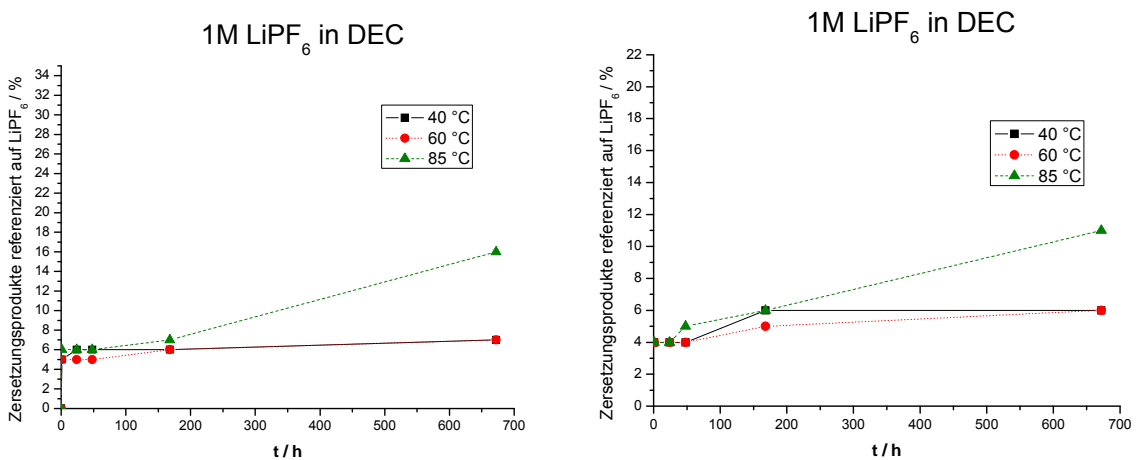


Abbildung 27: Temperatureinfluss von 40°C, 60°C und 85°C auf 1 M LiPF₆ in DEC (Auswertung basierend auf ³¹P links, ¹⁹F rechts)

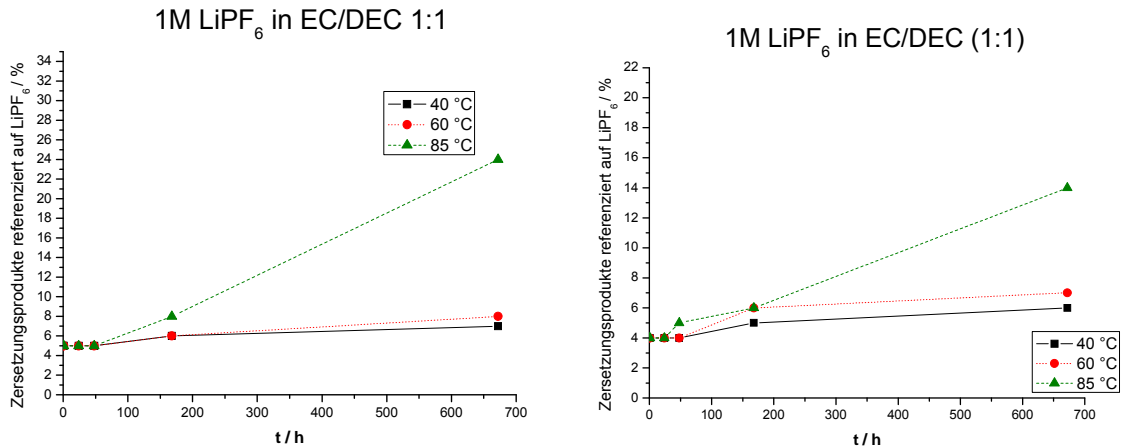


Abbildung 28: Temperatureinfluss von 40°C, 60°C und 85°C auf 1 M LiPF₆ in EC/DEC
(Auswertung basierend auf ³¹P links, ¹⁹F rechts)

Der Purolyte[®]-Elektrolyt unterscheidet sich von den vorherigen drei Elektrolytsystemen. Butansulton und Cyclohexylbenzol konnten mit NMR-Spektroskopie sowie GC-MS als Additive im Elektrolyten festgestellt werden. Vorerst scheint das System bei Raumtemperatur und nach einer Stunde bei der jeweiligen Temperatur stabiler als die anderen Elektrolyten zu sein. Nach einer Woche hingegen kommt es zu einem drastischen Anstieg der Zersetzungsprodukte. Es entstehen aufgrund der Additive mehr Zersetzungsprodukte und somit weist der Purolyte[®]-Elektrolyt die geringste thermische Stabilität bei 85°C auf (siehe hierzu Abbildung 29).

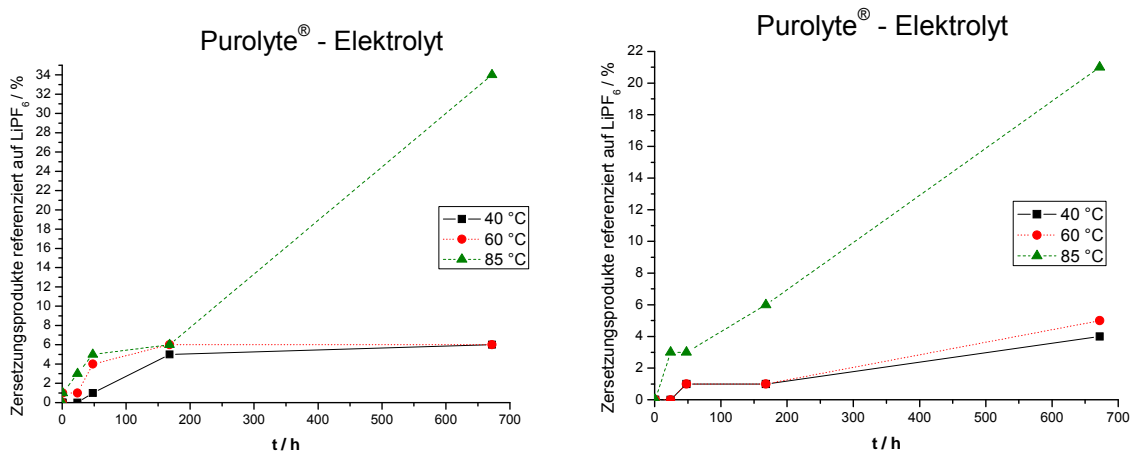


Abbildung 29: Temperatureinfluss von 40°C, 60°C und 85°C auf den Purolyte[®] - Elektrolyten
(Auswertung basierend auf ³¹P links, ¹⁹F rechts)

Aus Abbildung 30 ist ersichtlich, dass der Purolyte[®]-Elektrolyt bis zu einer Woche bei 85°C der thermisch stabilste Elektrolyt ist. Betrachtet man das ³¹P-NMR-Spektrum, so scheint

nach vier Wochen 1 M LiPF₆ in DEC der thermisch stabilste Elektrolyt zu sein, gefolgt von 1 M LiPF₆ in EC, 1 M LiPF₆ in EC:DEC und dem Purolyte[®]-Elektrolyten. Bezugnehmend auf das ¹⁹F-NMR-Spektrum erscheint 1 M LiPF₆ in DEC als das stabilste System, danach 1 M LiPF₆ in EC:DEC, 1 M LiPF₆ in EC und der Purolyte[®]-Elektrolyt. Es scheint, als würden im binären Elektrolytsystem mehr phosphorhaltige Zersetzungsprodukte entstehen als fluorhaltige.

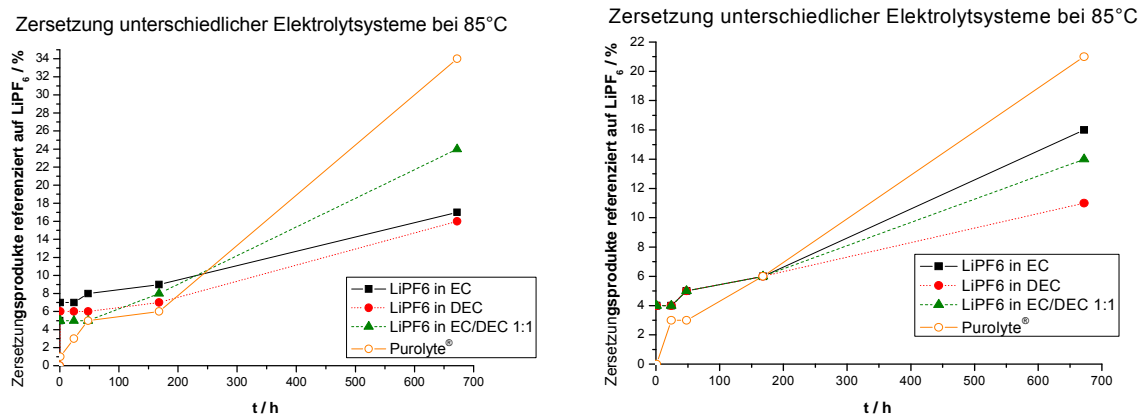


Abbildung 30: Vergleich der Elektrolytsysteme 1 M LiPF₆ in EC, 1 M LiPF₆ in DEC, 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:1, v/v) und des Purolyte[®]-Elektrolyten bei 85°C (Auswertung basierend auf ³¹P links, ¹⁹F rechts)

Da für die Elektrolytzersetzung bei 85°C 1 M LiPF₆ entweder in EC:DEC (1:2, v/v) oder EC:DMC (1:2, v/v) verwendet wurde, wurden auch diese Daten grafisch ausgewertet. Aufgrund der Entstehung flüchtiger Zersetzungsprodukte, wurden die Elektrolyte in NMR-Röhrchen unter Inertgas eingeschmolzen. Abbildung 31 zeigt eine Bestätigung der Literatur. Wird DMC anstelle von DEC verwendet, wird eine Erhöhung der thermischen Stabilität des Elektrolyten erzielt.

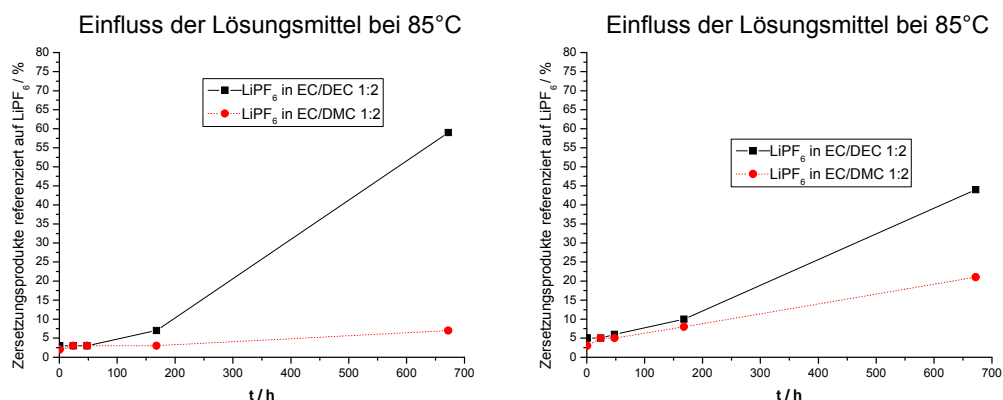


Abbildung 31: Einfluss der Lösungsmittel auf 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v) und 1 M LiPF₆ in EC:DMC (1:2, v/v) bei 85°C (Auswertung basierend auf ³¹P links, ¹⁹F rechts)

3.2.2. Protische Verunreinigungen

Um den Konzentrationseinfluss von protischen Verunreinigungen zu untersuchen, wurde der Purolyte[®]-Elektrolyt mit jeweils 100 ppm destilliertem Wasser sowie Ethanol versetzt. Aufgrund der zwei Protonen sowie der höheren Acidität von Wasser im Vergleich zu Ethanol verläuft die Zersetzung des Elektrolyten schneller. Aus den NMR-Spektren ist ersichtlich, dass bei Zugabe von destilliertem Wasser dieselben Zersetzungsprodukte in höherer Konzentration entstehen. Deshalb wurde die Zugabe von destilliertem Wasser zum Purolyte[®]-Elektrolyten bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht.

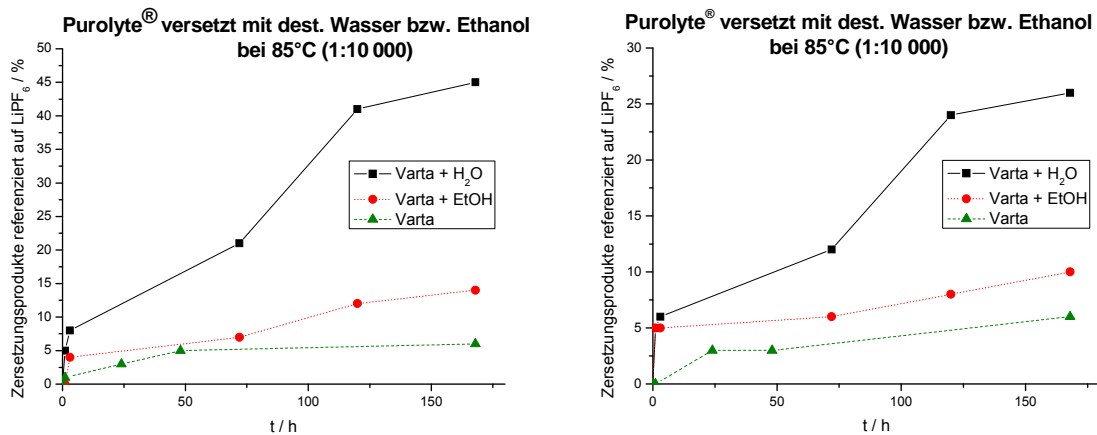


Abbildung 32: Einfluss von 100 ppm dest. Wasser bzw. Ethanol auf die Zersetzung des Purolyte[®]-Elektrolyten bei 85°C (Auswertung basierend auf ³¹P links, ¹⁹F rechts)

Um den Zersetzungsprozess zu beschleunigen, wurde die zehnfache Konzentration an dest. Wasser, 1000 ppm, zum Elektrolyten zugegeben. Abbildung 33 zeigt, dass die Zugabe von 1000 ppm destilliertem Wasser zu fast keiner Beeinflussung der Zersetzung des Elektrolyten bei 40°C führt. Nimmt jedoch die Temperatur zu, so nimmt auch der Einfluss der protischen Verunreinigung auf die Elektrolytzersetzung zu. Nach vier Wochen bei 85°C und 1000 ppm protischer Verunreinigung ist nur noch 10 % der ursprünglichen Konzentration an Leitsalz vorhanden.

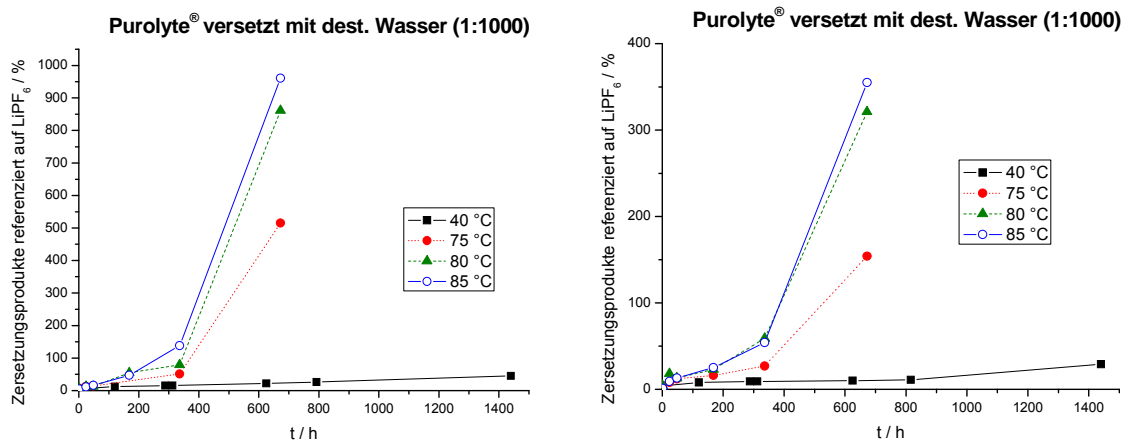


Abbildung 33: Einfluss von 1000 ppm dest. Wasser auf die Zersetzung des Purolyte®-Elektrolyten bei 40°C, 75°C, 80°C und 85°C (Auswertung basierend auf ^{31}P links, ^{19}F rechts)

Es ist ersichtlich, dass für die Verwendung von Lithium-Ionen-Batterien eine hohe Reinheitsanforderung besteht. Wird die Konzentration an protischen Verunreinigungen gering gehalten, so kann die Alterung des Elektrolyten verlangsamt werden.

3.3. „Heat power additives“

3.3.1. Lewisbasen

Die Zugabe von 10 mol% Pyridin zum Elektrolytsystem resultierte in der Bildung eines Komplexes zwischen dem freien Elektronenpaar des Pyridins und PF_5 . Der pK_a von Pyridin beträgt 5.23⁴⁶, es wirkt als schwache Lewisbase. Dies wurde bereits von Li et al. veröffentlicht.⁴⁶ Pyridin kann die Temperaturstabilität zwar für die Dauer von einer Woche bei 85°C geringfügig erhöhen, jedoch nicht für einen Zeitraum von vier Wochen, da die Stabilität des Komplexes zu gering ist. Es kommt zu einer weiteren Zersetzung des Elektrolyten. In Abbildung 34 und Abbildung 35 ist die Bildung des Komplexes bereits nach einer Stunde bei 85°C ersichtlich.

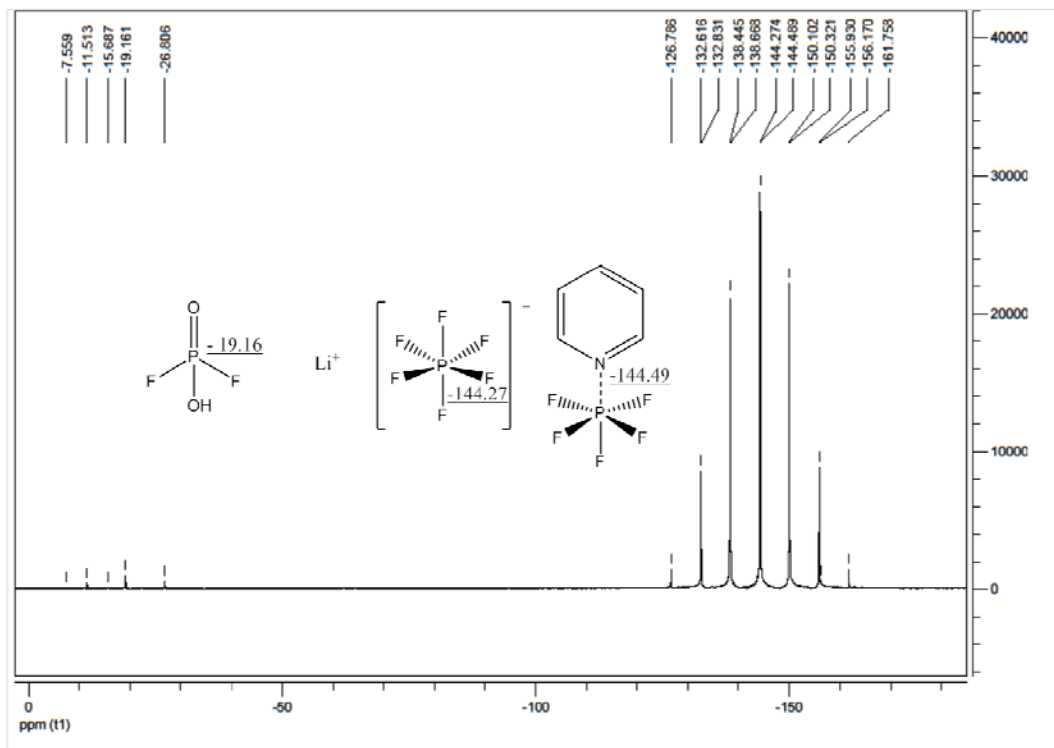


Abbildung 34: 10 mol% Pyridin in 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)
Pyridinkomplex mit PF_5 , ^{31}P -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

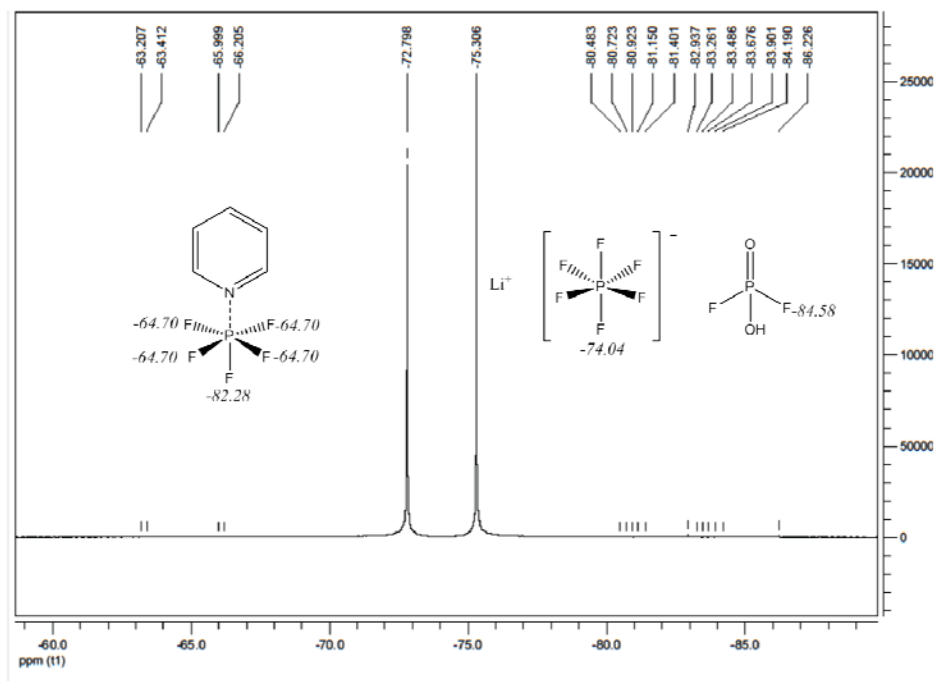


Abbildung 35: 10 mol% Pyridin in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
Pyridinkomplex mit PF₅, ¹⁹F-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

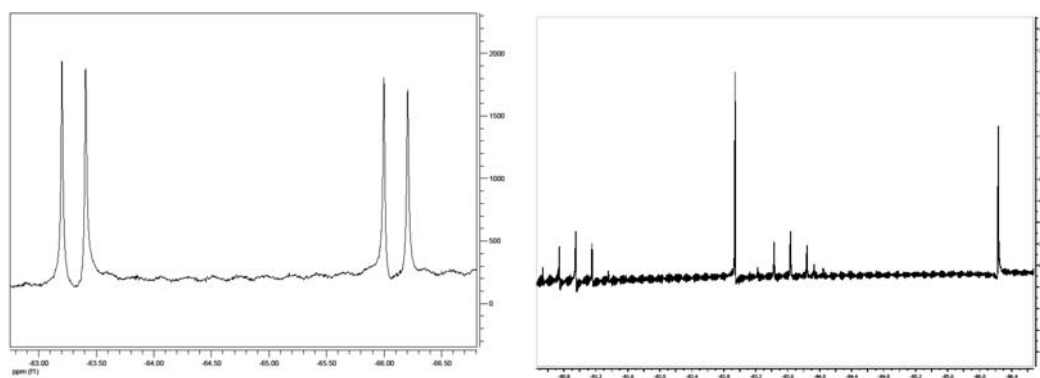


Abbildung 36: 10 mol% Pyridin in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
Pyridinkomplex mit PF₅, ¹⁹F-NMR-Spektrum, Detailansicht

Die Zugabe von 10 mol% *N*-Ethyl-2-pyrrolidon bewirkt eine deutliche Verringerung an Zersetzungsprodukten. Der berechnete pK_a von -0.41⁵⁷ zeigt, dass es sich hierbei um eine schwache Base handelt. Zwar ist Difluorphosphorsäure OPF₂(OH) von Beginn an vorhanden und Phosphoryltrifluorid OPF₃ entsteht nach 48 Stunden, die thermische Zersetzung aber kann größtenteils verhindert werden. Während vier Wochen bei 85°C findet auch keine Zersetzung von NEP statt.

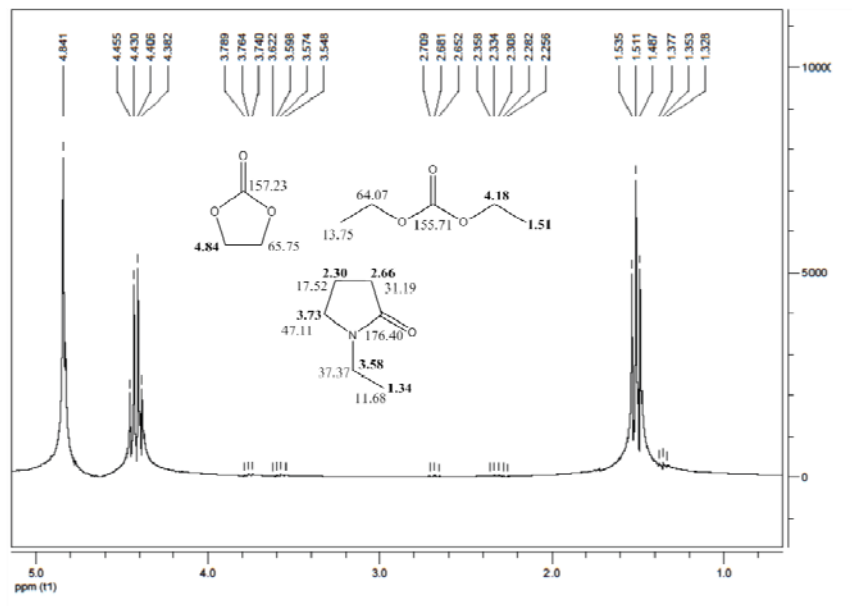


Abbildung 37: 10 mol% NEP in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

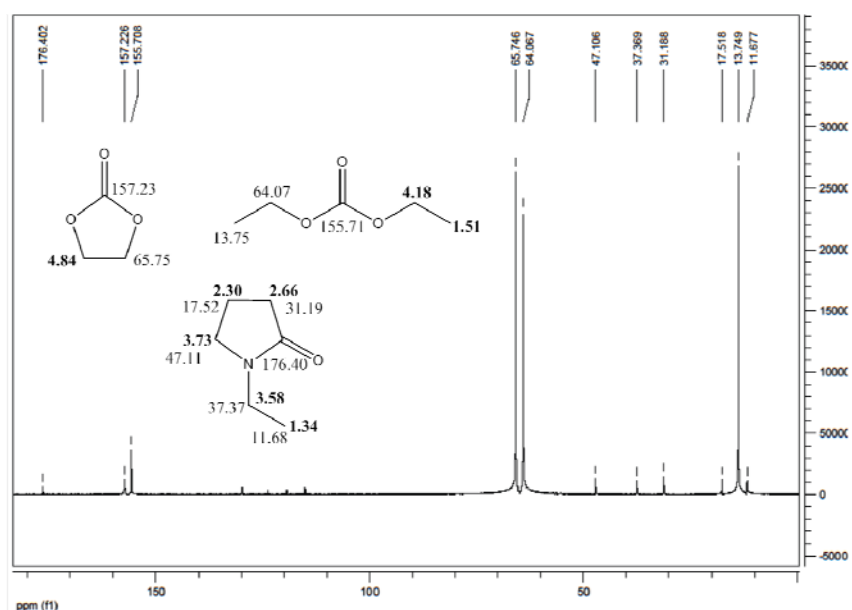


Abbildung 38: 10 mol% NEP in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v),
¹³C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

N-Methyl-2-pyrrolidon zeigt dasselbe Verhalten wie NEP, da es einen ähnlichen pK_a ⁵⁷ aufweist. Als schwache Lewisbase bildet es einen reversiblen Komplex mit PF₅ und verzögert somit die Zersetzung des Elektrolyten.⁴⁰ Phosphoryltrifluorid OPF₃ kann aber bereits nach 24 Stunden bei 85°C detektiert werden.

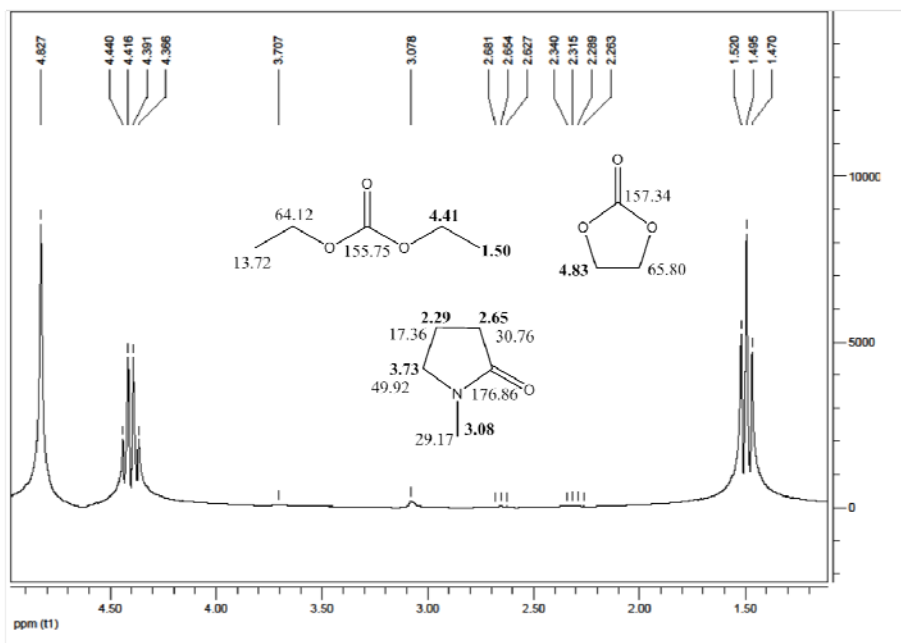


Abbildung 39: 10 mol% NMP in 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)
 ^1H -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

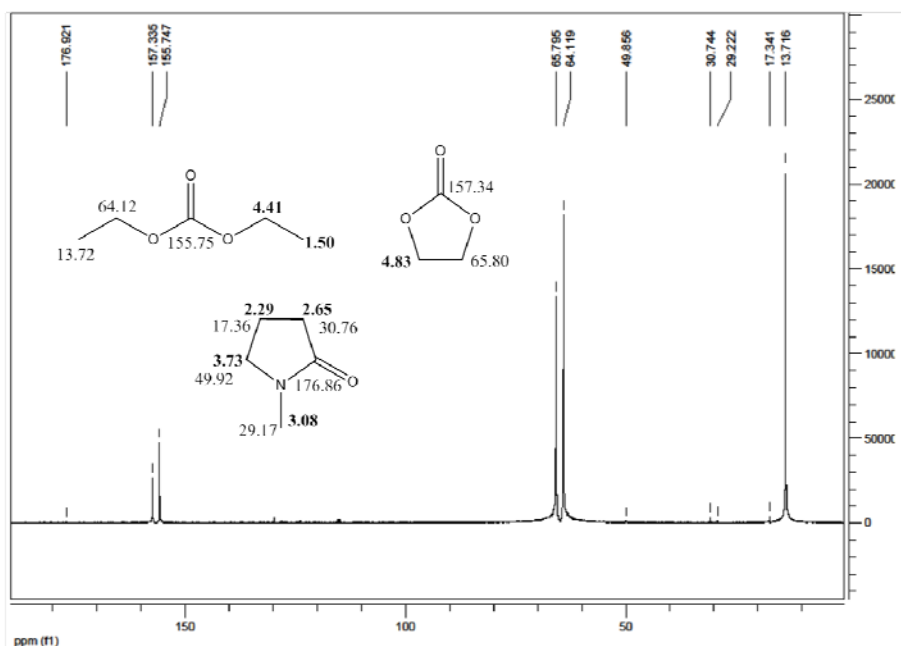


Abbildung 40: 10 mol% NMP in 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)
 ^{13}C -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

Piperidone, welche sich durch ein zusätzliches CH_2 -Segment in ihrer Ringstruktur von Pyrrolidonen unterscheiden, wurden auch in einer Konzentration von 10 mol% zum Elektrolyten zugegeben. *N-Methyl-2-piperidon* und *1,5-Dimethyl-2-piperidon* bewirken eine höhere thermische Stabilität des Elektrolyten. Ihr pK_a^{57} ist vergleichbar mit jenen der eingesetzten Pyrrolidone. Phosphoryltrifluorid OPF_3 entsteht bei Verwendung von N-Methyl-

2-piperidon nach 48 Stunden bei 85°C, bei Verwendung von 1,5-Dimethyl-2-piperidon entsteht kein OPF₃. Difluorphosphorsäure OPF₂(OH) ist bei beiden Additiven von Beginn an vorhanden. N-Methyl-2-piperidon ist eine etwas schwächere Base als 1,5-Dimethyl-2-piperidon, wodurch die bessere Stabilisierung durch 1,5-Dimethyl-2-piperidon erklärt werden kann.

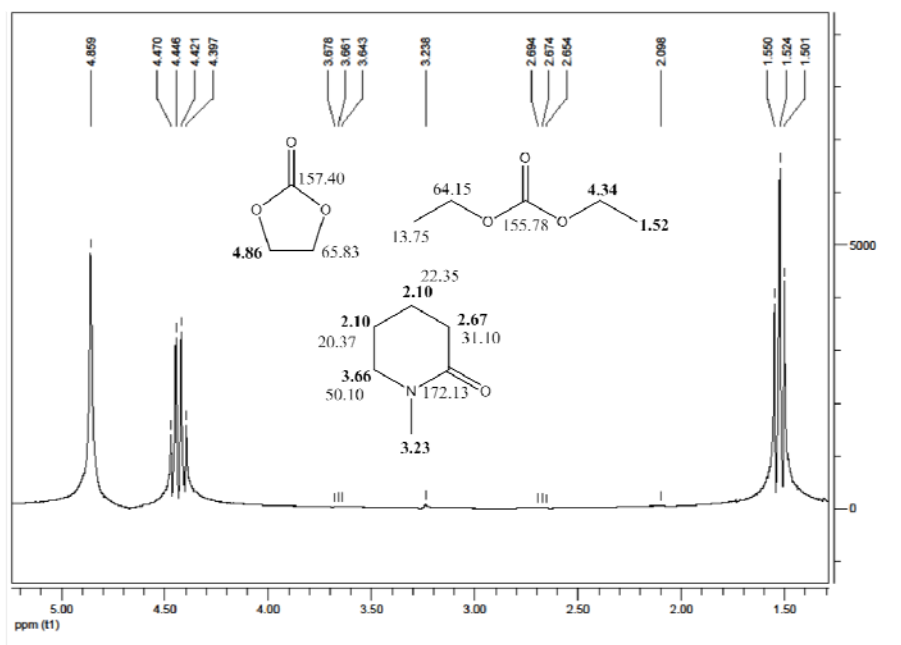


Abbildung 41: 10 mol% N-Methyl-2-piperidon in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

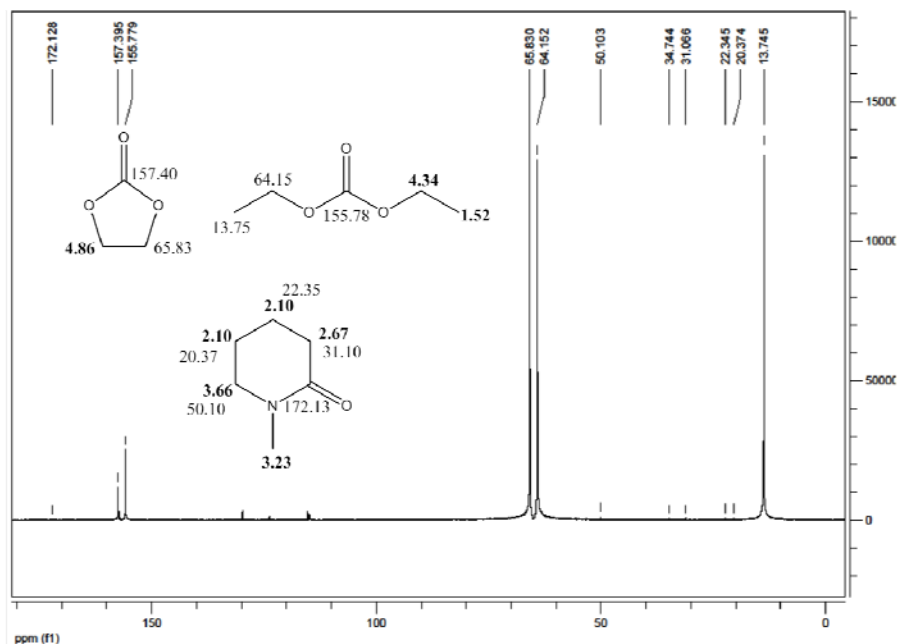


Abbildung 42: 10 mol% N-Methyl-2-piperidon in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹³C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

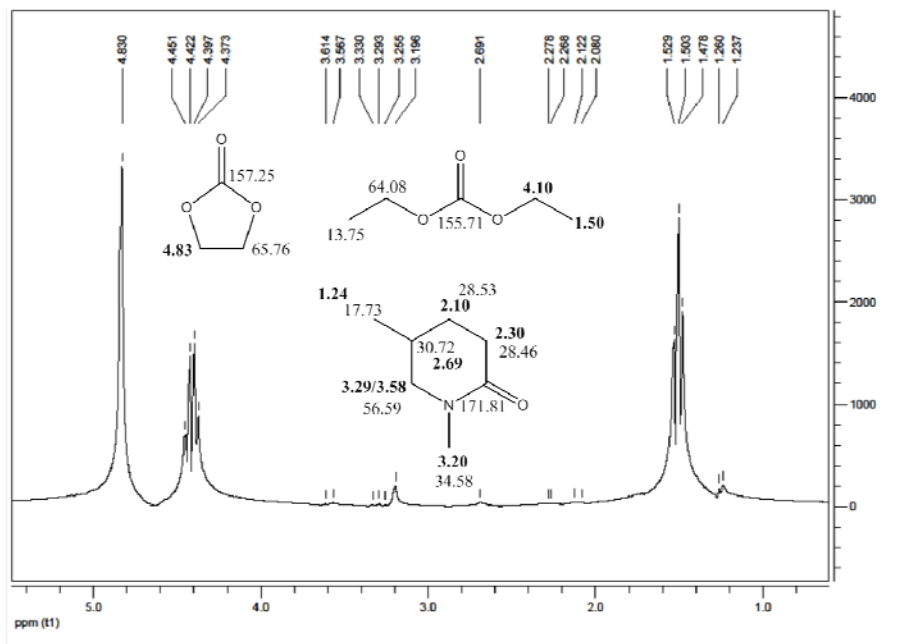


Abbildung 43: 10 mol% 1,5-Dimethyl-2-piperidon in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
 ^1H -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

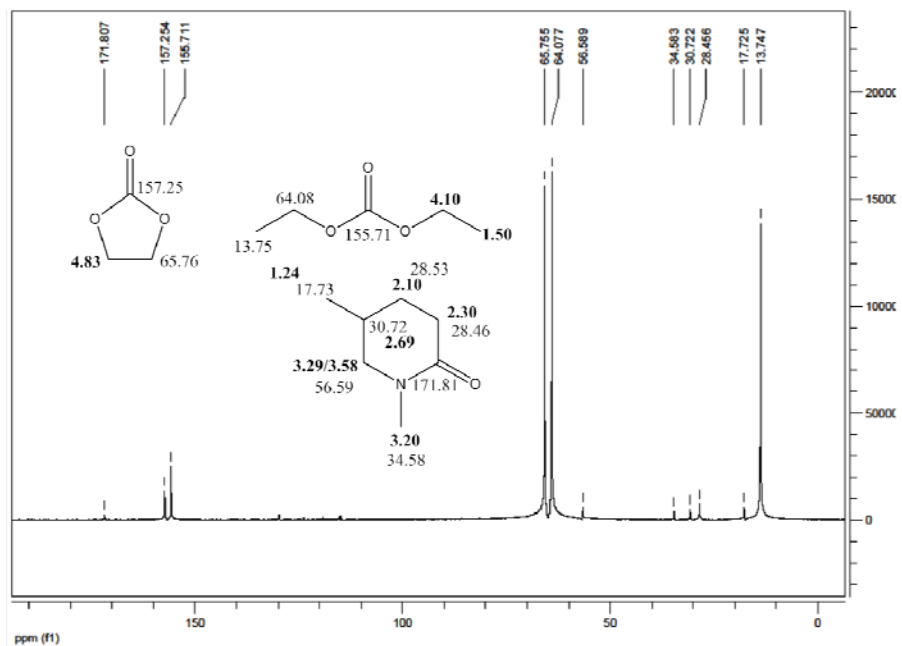


Abbildung 44: 10 mol% 1,5-Dimethyl-2-piperidon in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
 ^{13}C -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

Eine Zersetzung der Piperidone nach vier Wochen bei 85°C wurde nicht beobachtet.

3.3.2. Fluoridquelle

Durch die Verwendung von 10 mol% *Tetrabutylammoniumdifluortriphenylstannat* $\text{Ph}_3\text{F}_2\text{SnNBu}_4$, das eine sehr geringe Löslichkeit in organischen Carbonaten besitzt, konnte eine farblose Suspension erhalten werden. Auch nach vier Wochen bei 85°C war noch Feststoff vorhanden. $\text{Ph}_3\text{F}_2\text{SnNBu}_4$ bewirkt eine Erhöhung der thermischen Stabilität des Elektrolyten und verhindert die Entstehung von OPF_2OH .

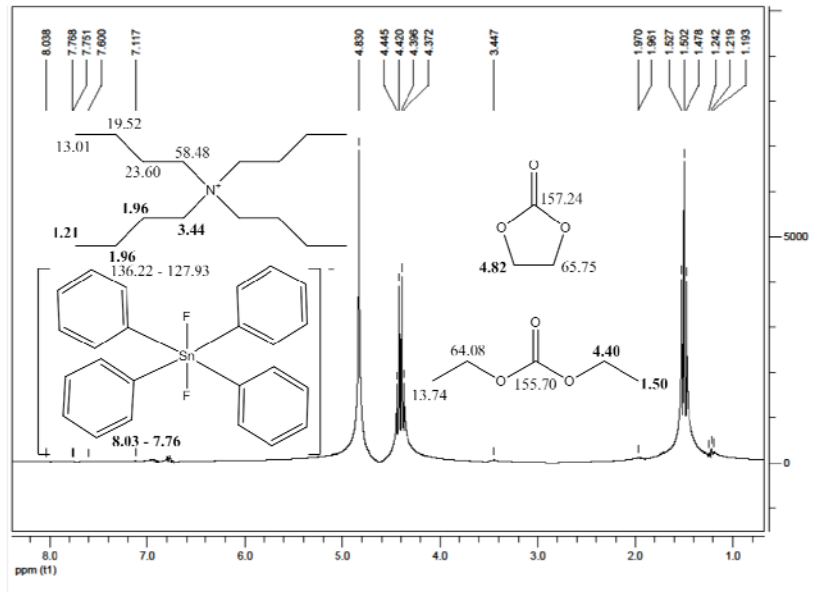


Abbildung 45: 10 mol% $\text{Ph}_3\text{F}_2\text{SnNBu}_4$ in 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)
 ^1H -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

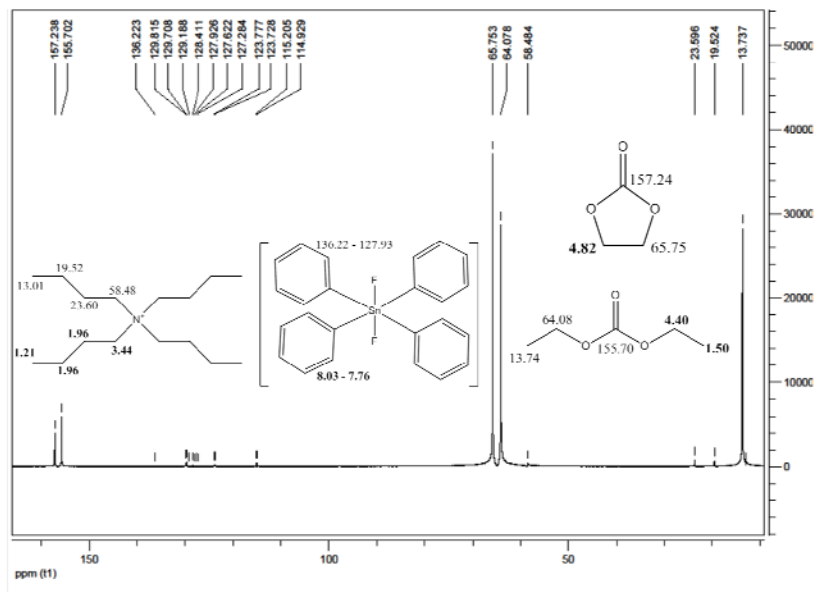


Abbildung 46: 10 mol% $\text{Ph}_3\text{F}_2\text{SnNBu}_4$ in 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)
 ^{13}C -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

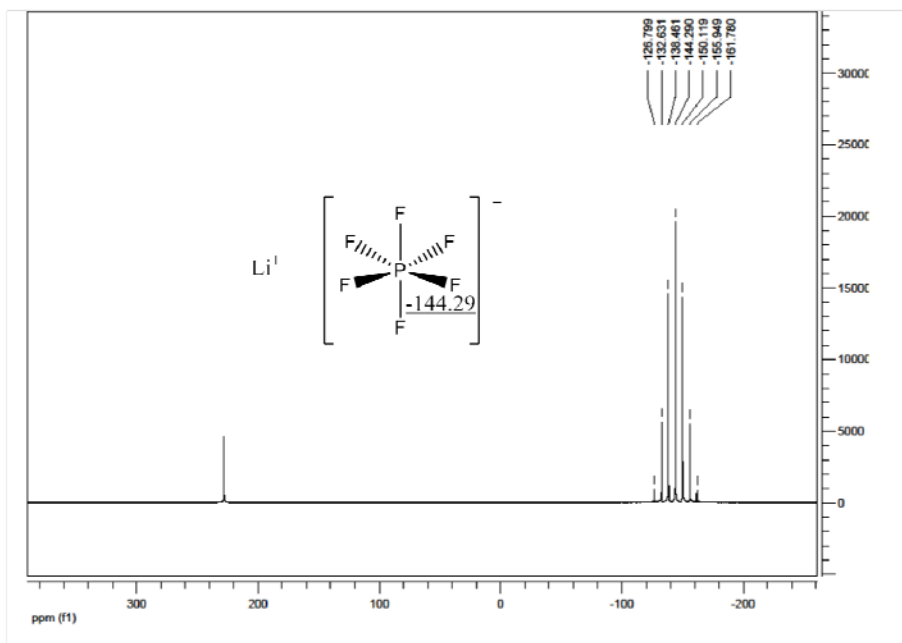


Abbildung 47: 10 mol% $\text{Ph}_3\text{F}_2\text{SnNBu}_4$ in 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)
 ^{31}P -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

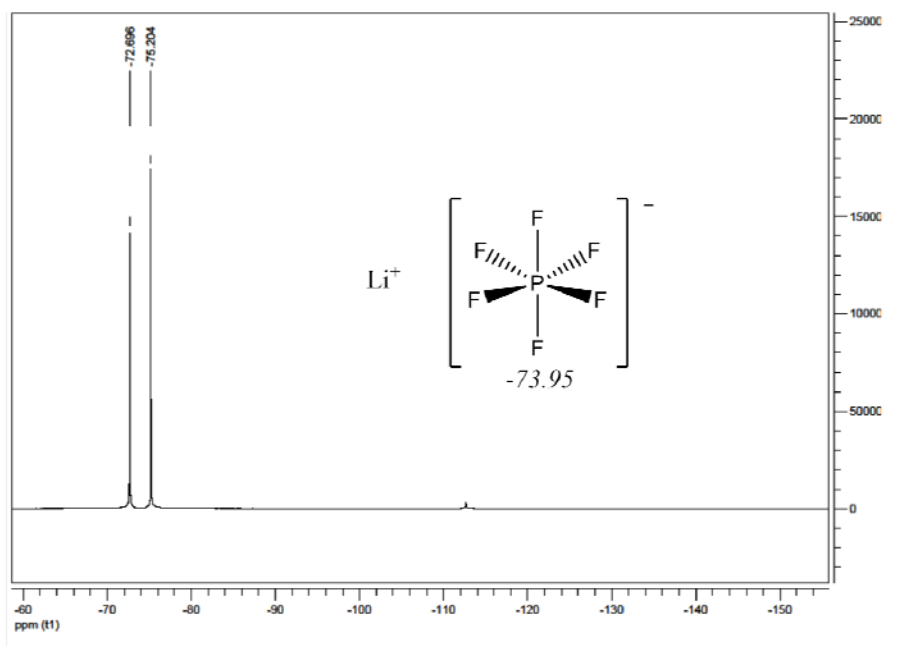


Abbildung 48: 10 mol% $\text{Ph}_3\text{F}_2\text{SnNBu}_4$ in 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)
 ^{19}F -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

3.3.3. Wasser- und/oder Säurefänger

Jeweils 10 mol% Hexamethyldisilazan HMDS, Lithiumbistrimethylsilylamid LiBTMSA und Tetramethyldisilazan TMDS wurden zum Elektrolyten zugegeben. HMDS führt durch seine Funktion als Wasser- und Säurefänger zu einer höheren Stabilität des Elektrolyten.⁴⁸ HMDS und TMDS zählen zu den starken Basen, wobei sie durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff auch als Lewisbasen bezeichnet werden können. Ihre berechneten pK_a -Werte betragen 14.40 und 9.80.⁵⁷ Eine thermische Stabilisierung konnte zwar bewirkt werden, jedoch entstanden zahlreiche neue Zersetzungsprodukte. Fluortrimethylsilan $(CH_3)_3SiF$, welches bei Raumtemperatur flüchtig ist, entsteht bei allen drei verwendeten Additiven. LiBTMSA bildet neben Fluortrimethylsilan $(CH_3)_3SiF$ durch Zersetzung zu Bis(trimethylsilyl)amin einen Komplex mit PF_5 . Der reversible Komplex zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und PF_5 erweist sich als thermisch instabil und ist nach einer Woche bei $85^\circ C$ nicht mehr beobachtbar. Die labile Bindung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem Phosphor bricht auf, es kommt zu einer weiteren Zersetzung des Elektrolytsystems. Wird TMDS als Additiv verwendet, so entstehen auch noch Phosphoryltrifluorid OPF_3 und möglicherweise Dimethylfluorsilan $(CH_3)_2SiHF$ und Dimethyldifluorsilan $(CH_3)_2SiF_2$. Die verwendeten Silazane sind thermisch nicht stabil, es kommt zu einem Bindungsbruch zwischen dem Stickstoff und dem Silizium. Durch die Entstehung gasförmiger Zersetzungsprodukte ist der Einsatz in Batterien fragwürdig, da dadurch der Druck in Batterien ansteigt und es somit zum Bersten des Gehäuses kommen kann.

Abbildung 49 bis Abbildung 52 zeigen die NMR-Spektren der Zersetzungsprodukte von Hexamethyldisilazan. Das ^{31}P -NMR-Spektrum ist nicht angegeben, da keine neuen Zersetzungsprodukte entstanden sind.

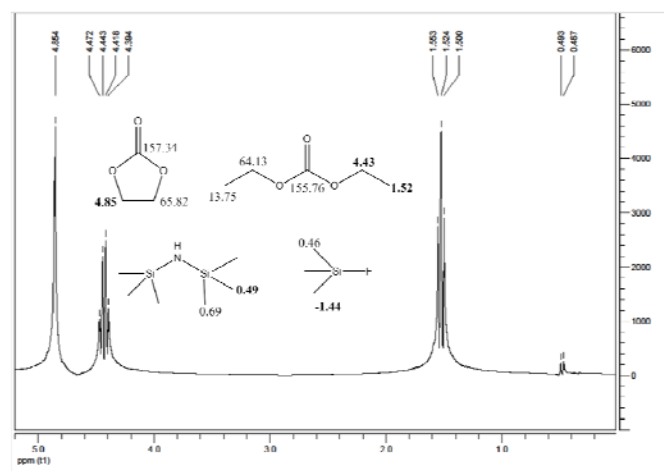


Abbildung 49: 10 mol% HMDS in 1 M $LiPF_6$ in EC:DEC (1:2, v/v)
 1H -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei $85^\circ C$

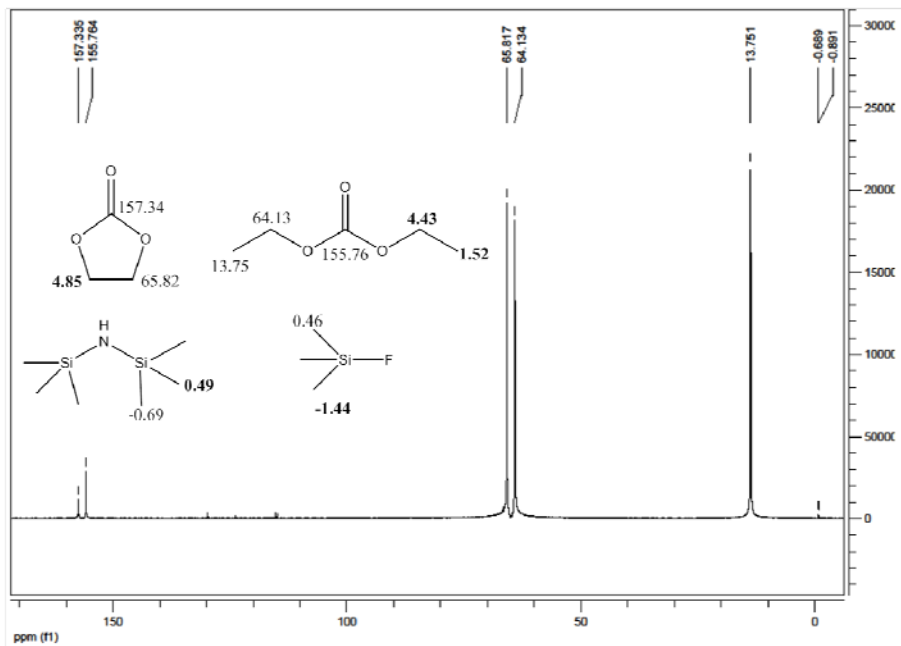


Abbildung 50: 10 mol% HMDS in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹³C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

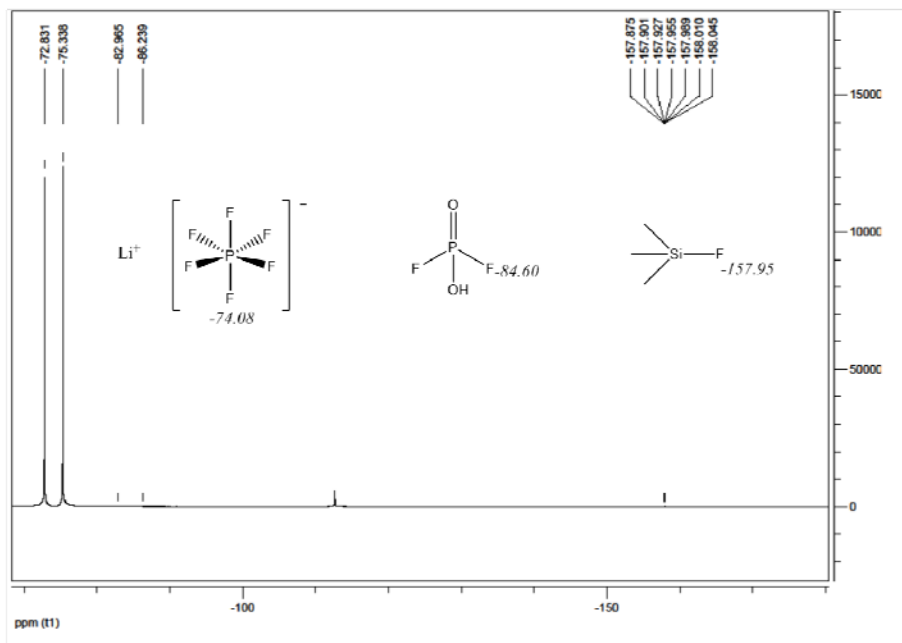


Abbildung 51: 10 mol% HMDS in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹⁹F-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

Aus Abbildung 52 ist ersichtlich, dass nach einer Woche bei 85°C nur mehr Fluortrimethylsilan (CH₃)₃SiF enthalten ist, nicht aber HMDS. Die gesamte Menge des eingesetzten Additivs reagiert mit dem Elektrolyten, (CH₃)₃SiF wird abgespalten.

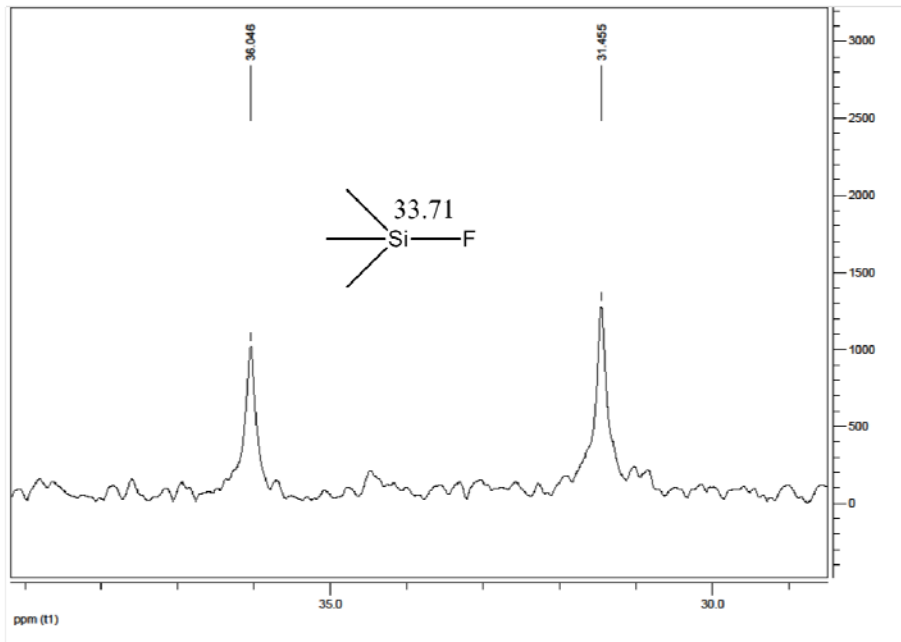


Abbildung 52: 10 mol% HMDs in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
²⁹Si-NMR-Spektrum nach einer Woche bei 85°C

In Abbildung 53 bis Abbildung 56 sind die NMR-Spektren von LiBTMSA gezeigt. Da keine neuen Phosphorspezies entstanden sind, ist kein ³¹P-NMR-Spektrum abgebildet.

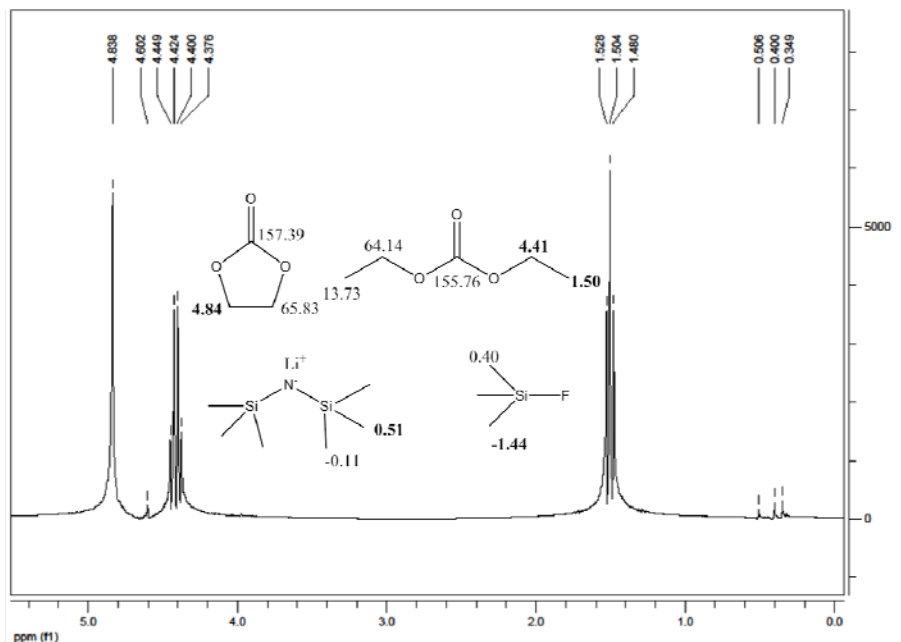


Abbildung 53: 10 mol% LiBTMSA in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

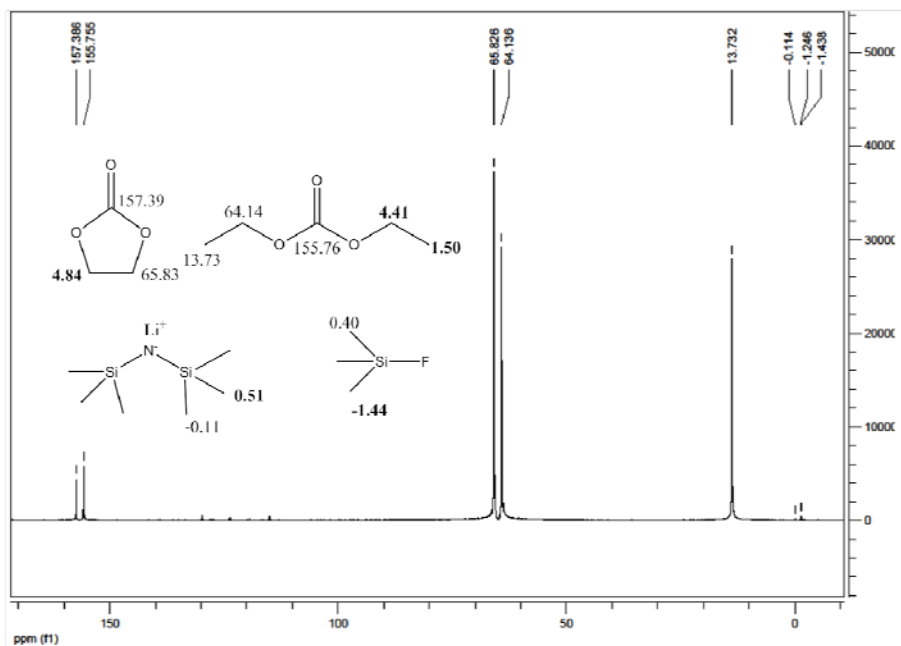


Abbildung 54: 10 mol% LiBTMSA in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹³C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

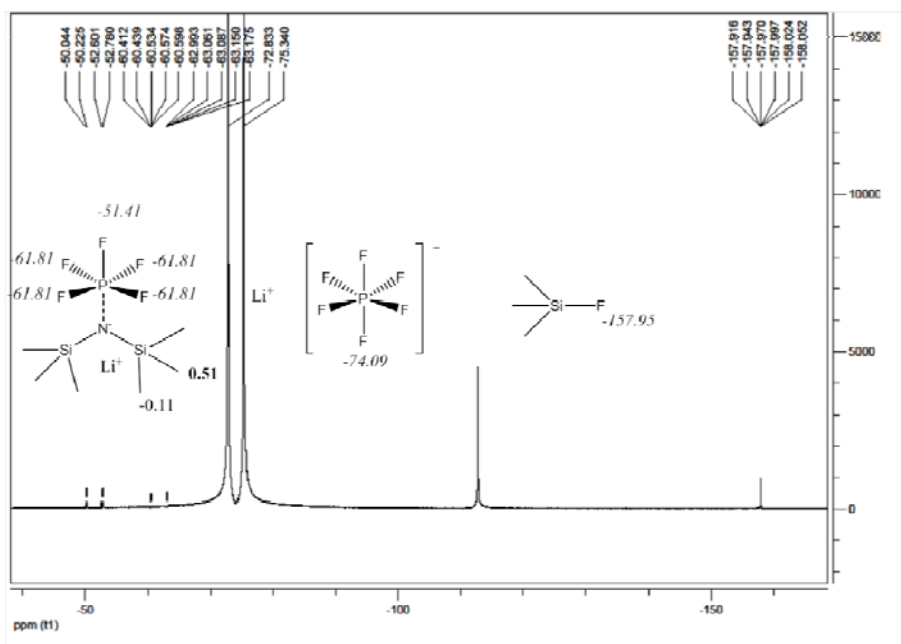


Abbildung 55: 10 mol% LiBTMSA in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹⁹F-NMR-Spektrum nach 24 Stunden bei 85°C

Der dargestellte Komplex aus Abbildung 55 ist thermisch instabil. Nach einer Woche bei 85°C ist er nicht mehr im NMR-Spektrum sichtbar. Eine Rückbildung des Komplexes bei Raumtemperatur ist nicht möglich, da es zu Folgereaktionen kommt. Auch LiBTMSA ist thermisch instabil, somit ist nach einer Woche bei 85°C nur mehr (CH₃)₃SiF im ²⁹Si-NMR-Spektrum enthalten (siehe Abbildung 56).

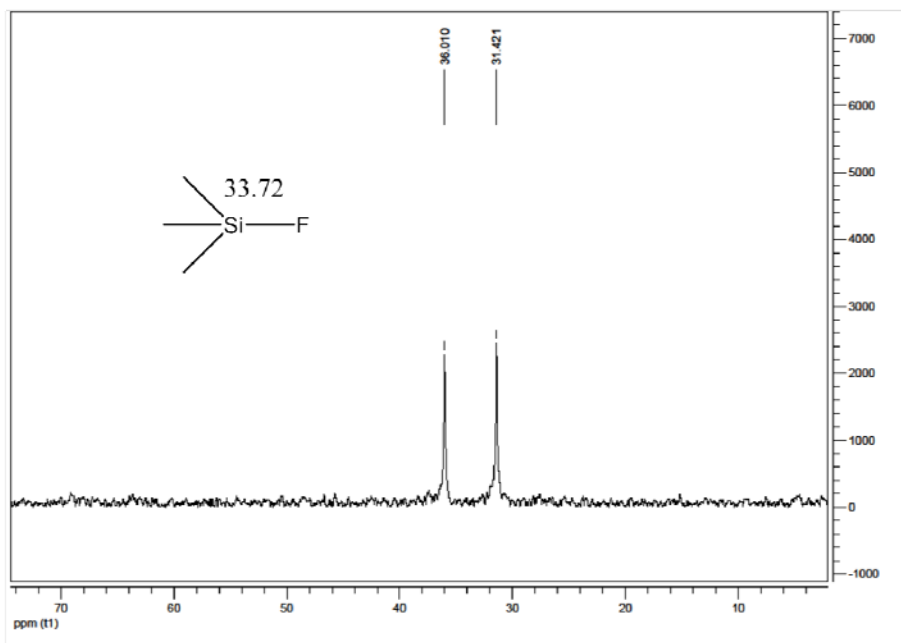


Abbildung 56: 10 mol% LiBTMSA in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
²⁹Si-NMR-Spektrum nach einer Woche bei 85°C

Abbildung 57 bis Abbildung 61 zeigen die NMR-Spektren der Zersetzungsprodukte von Tetramethyldisilazan.

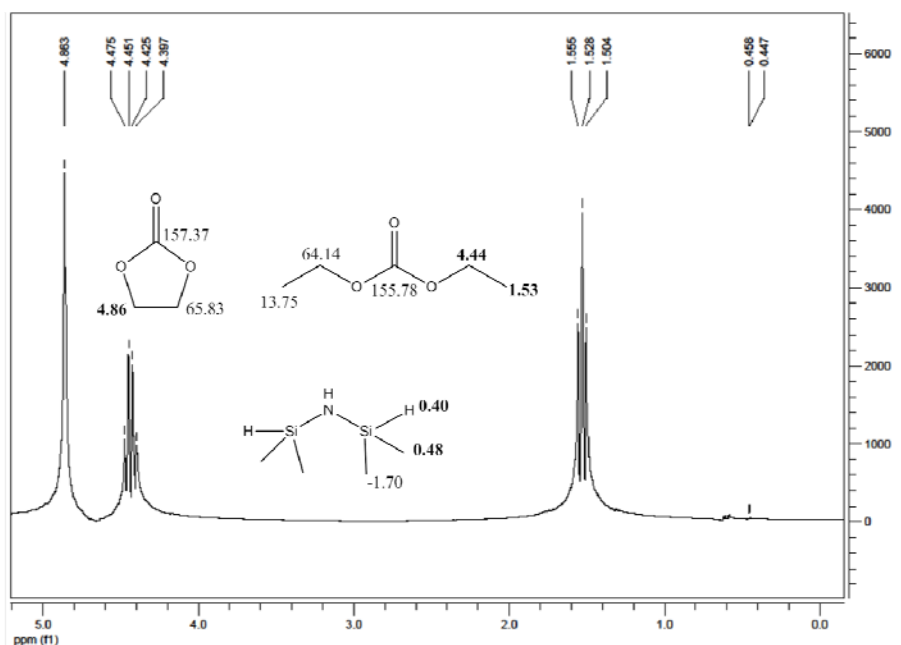


Abbildung 57: 10 mol% TMSD in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

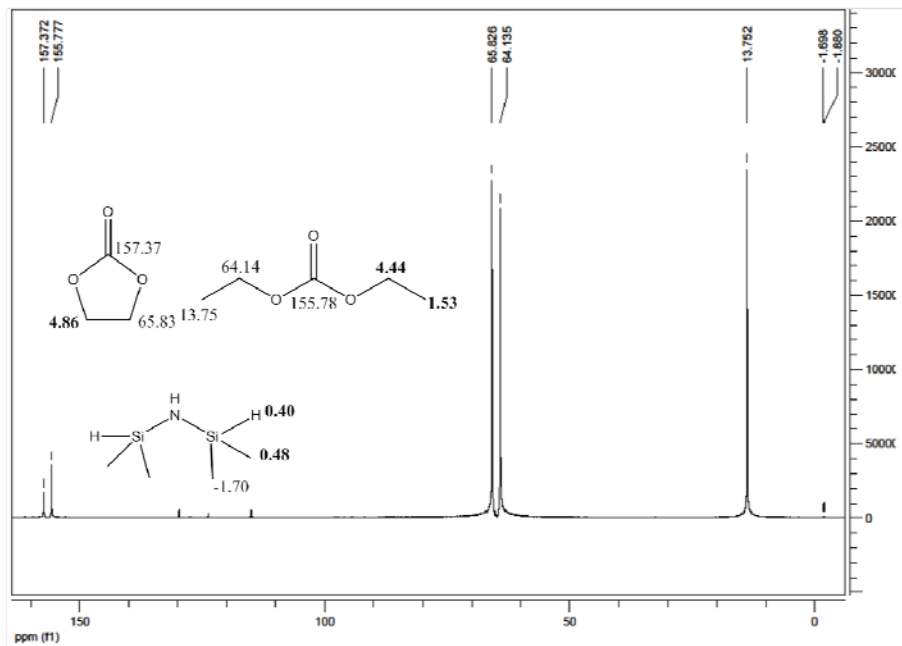


Abbildung 58: 10 mol% TMS in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹³C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C

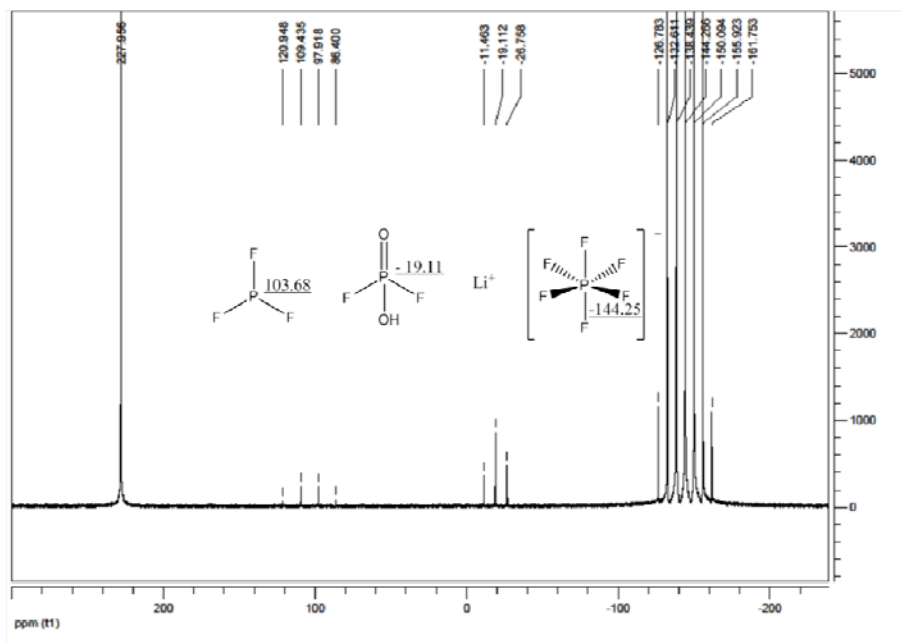


Abbildung 59: 10 mol% TMS in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
³¹P-NMR-Spektrum nach 24 Stunden bei 85°C

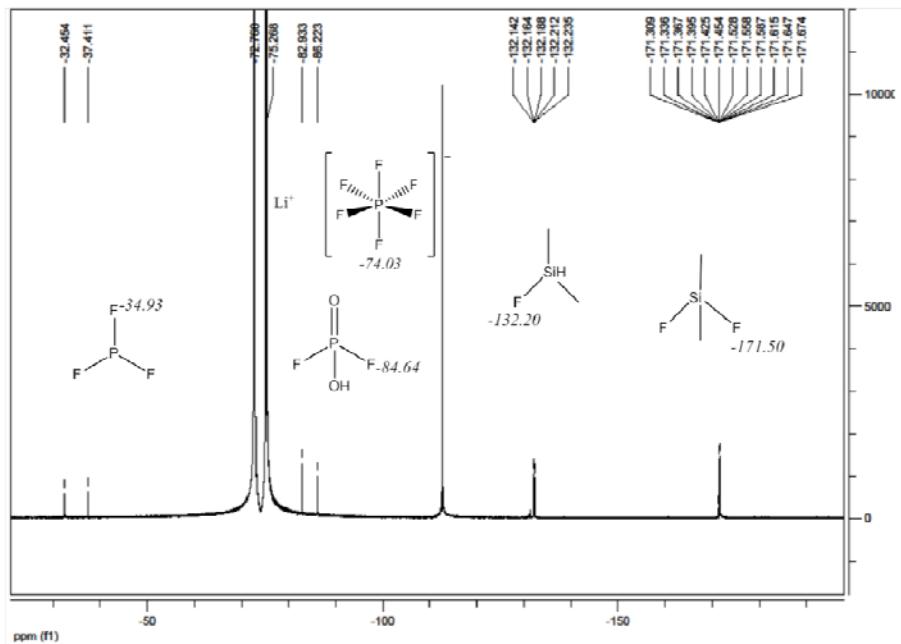


Abbildung 60: 10 mol% TMS in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
¹⁹F-NMR-Spektrum nach 24 Stunden bei 85°C

Aus Abbildung 61 geht hervor, dass es zu einem H⁺/F⁻-Austausch zwischen Fluordimethylsilan (CH₃)₂SiHF und Difluordimethylsilan (CH₃)₂SiF₂ kommt. Dieser Austausch ist sehr selten und erfolgt normalerweise unter radikalischen Bedingungen.

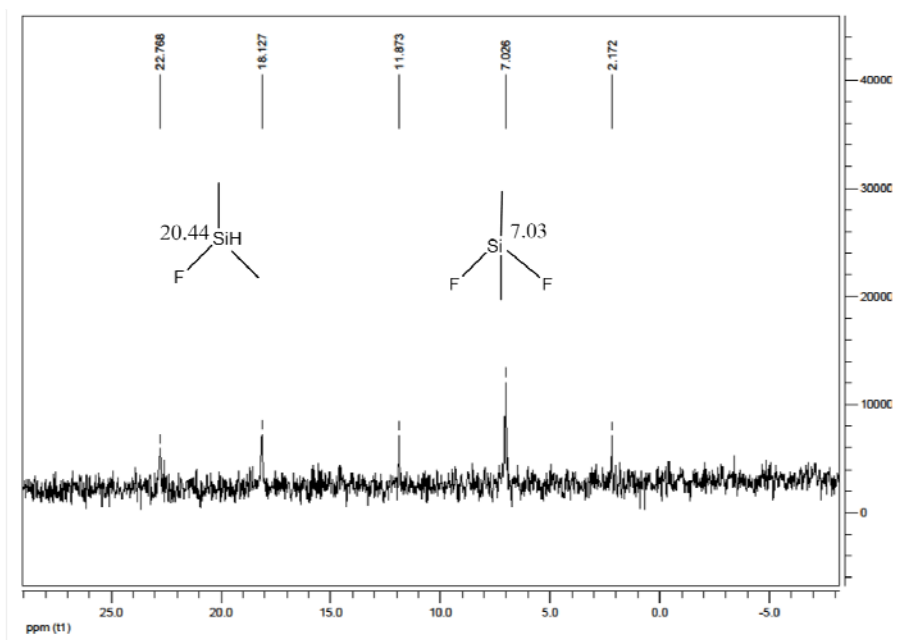


Abbildung 61: 10 mol% TMS in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v)
²⁹Si-NMR-Spektrum nach 48 Stunden bei 85°C

Die Zugabe von 3 v% *N,N*-Diethyltrimethylsilylamin resultierte in Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ bereits nach einer Stunde bei 85°C . Weiters konnte die Zersetzung des Elektrolyten zu Ethoxydifluorphosphat $\text{OPF}_2(\text{OEt})$ nur verlangsamt, nicht aber verhindert werden. *N,N*-Diethyltrimethylsilylamin kann als starke Base angesehen werden, der pK_a beträgt 11.27.⁵⁷

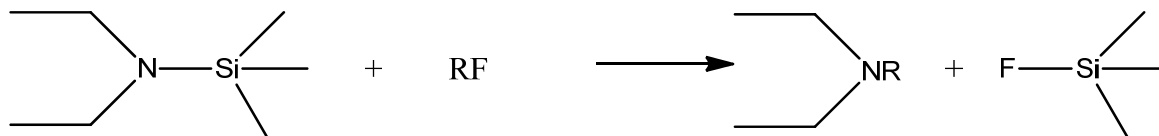


Abbildung 62: Zersetzung von *N,N*-Diethyltrimethylsilylamin

10 mol% *Tris(trimethylsilyl)amin* als Additiv zum Elektrolyten zersetzen sich ebenfalls zu Fluortrimethylsilan $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$. Ethoxydifluorphosphat $\text{OPF}_2(\text{OEt})$ konnte als Zersetzungsprodukt nicht beobachtet werden. *Tris(trimethylsilyl)amin* weist eine höhere Basizität als *N,N*-Diethyltrimethylsilylamin auf, wodurch die höhere Stabilität des Elektrolyten bei Zugabe von TTMSA erklärt werden kann.

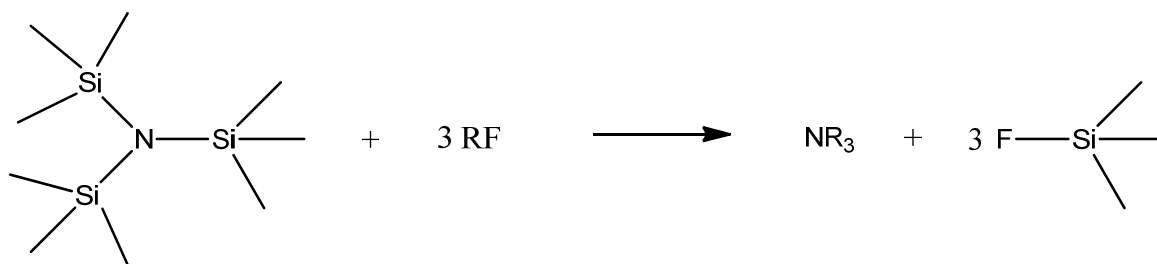


Abbildung 63: Zersetzung von TTMSA

Die Additive wurden bezüglich ihrer thermischen Stabilität mittels Integration, wie in Abbildung 24 und Abbildung 25 gezeigt, verglichen.

Abbildung 64 zeigt einen Vergleich der integrierten und normierten ^{19}F -NMR-Spektren des reinen Elektrolyten sowie des Elektrolyten mit zugesetzten Additiven. Betrachtet man die Zersetzung nach vier Wochen bei 85°C , so kann gezeigt werden, dass eine thermische Stabilisierung durch alle verwendeten Additive erreicht wurde.

Tetrabutylammoniumtriphenyldifluorstannat stabilisiert den Elektrolyten am besten, gefolgt von 1,5-Dimethyl-2-piperidon, NEP, HMDS, NMP, N-Methyl-2-piperidon und TMDS. Die Zersetzung des reinen Elektrolyten scheint bei 85°C annähernd linear zu verlaufen. Sofern Additive zugesetzt werden, verläuft die Zersetzung nicht mehr linear. Daraus kann geschlossen werden, dass der Autokatalysezyklus durch Lewisbasen sowie Wasser- und/oder Säurefänger gestoppt oder verlangsamt wird (siehe Abbildung 8).

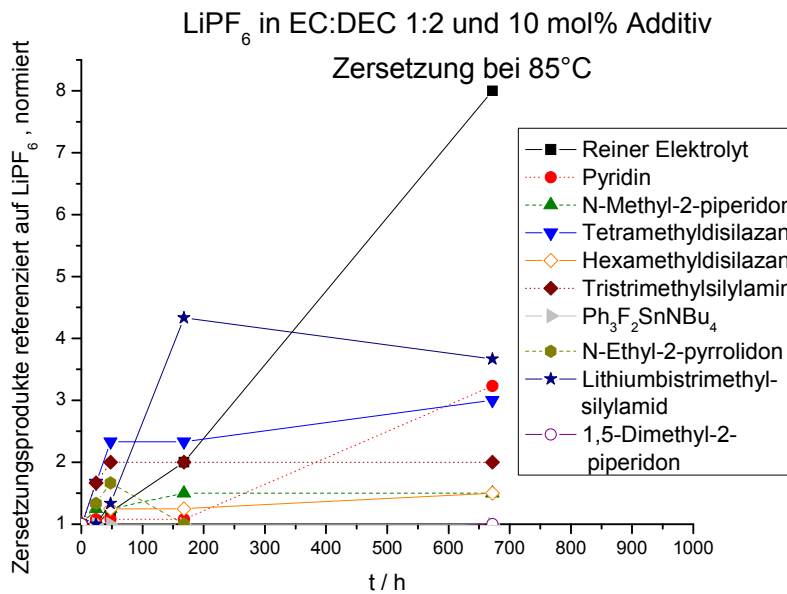


Abbildung 64: Vergleich aller eingesetzten Additive
Integrale der ¹⁹F-NMR Spektren, normiert und referenziert auf LiPF₆

Die Ergebnisse aus Abbildung 65, bis auf jene von Pyridin, befinden sich im gleichen Größenbereich wie jene aus Abbildung 64. Grund hierfür könnte der vermehrte Bodensatzbildung von LiF bei der Verwendung von Pyridin als Additiv sein

Es sind die integrierten und normierten ³¹P-NMR-Spektren des reinen Elektrolyten sowie des Elektrolyten mit dem jeweiligen Additiv dargestellt. Der reine Elektrolyt war nach vier Wochen bei 85°C vollkommen zersetzt, es konnte kein Heptett im ³¹P-NMR-Spektrum mehr beobachtet werden. Deshalb fehlt auch der Punkt des reinen Elektrolyten nach vier Wochen in Abbildung 65. Alle Additive, bis auf Pyridin, zeigen gute thermische Stabilisierung. Grund hierfür ist, dass Pyridin eine zu schwache Lewisbase ist, um PF₅ bei 85°C dauerhaft zu komplexieren. Sobald sich der Komplex zersetzt, kann der Autokatalysezyklus ohne Hinderung fortschreiten, der Elektrolyt zersetzt sich. Eine geringe thermische Stabilisierung sowie eine Verzögerung des Autokatalysezyklus kann jedoch erreicht werden.

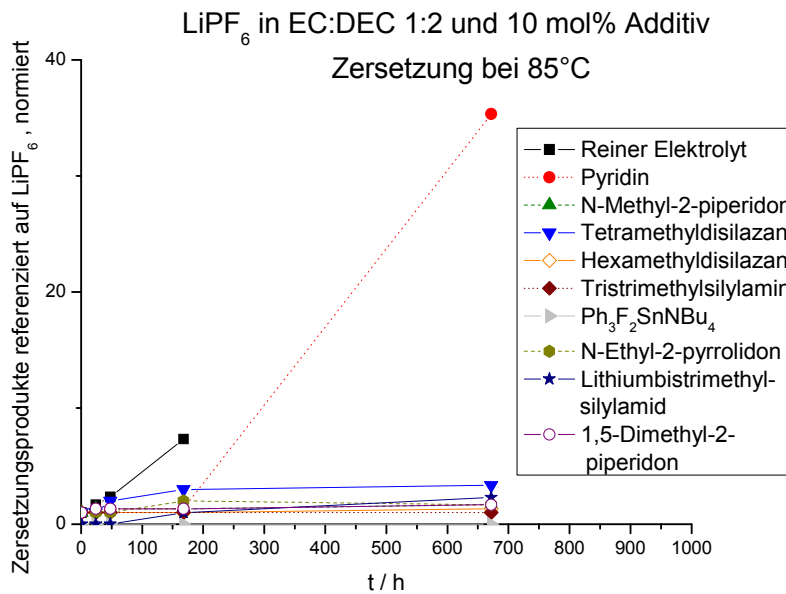


Abbildung 65: Vergleich aller eingesetzten Additive, Integrale der ³¹P-NMR-Spektren, referenziert und normiert auf LiPF₆

Diese Ergebnisse zeigen nicht nur, dass die verwendeten Additive die Zersetzung des Elektrolyten verlangsamen können, sondern auch, dass die Publikationen bezüglich des Zersetzungsmechanismus durchaus bestätigt werden. Durch den Einsatz von Lewisbasen kann die Lewisäure PF₅ komplexiert werden, der Autokatalysezyklus verlangsamt sich. Verwendung von Wasser- und/oder Säurefänger bewirkt eine Verringerung der protischen Verunreinigungen und somit kann der Autokatalysezyklus zwar ablaufen, die Zersetzung findet aber in viel geringerem Ausmaß statt. Siehe hierzu Abbildung 32, in der der Konzentrationseinfluss von protischen Verunreinigungen auf die Zersetzung des Elektrolyten dargestellt ist.

3.3.4. Chromatische Zersetzung der Elektrolyte

Die thermische Auswirkung auf den Elektrolyten mit und ohne Additive konnte durch farbliche Veränderung der Reaktionslösung verfolgt werden.

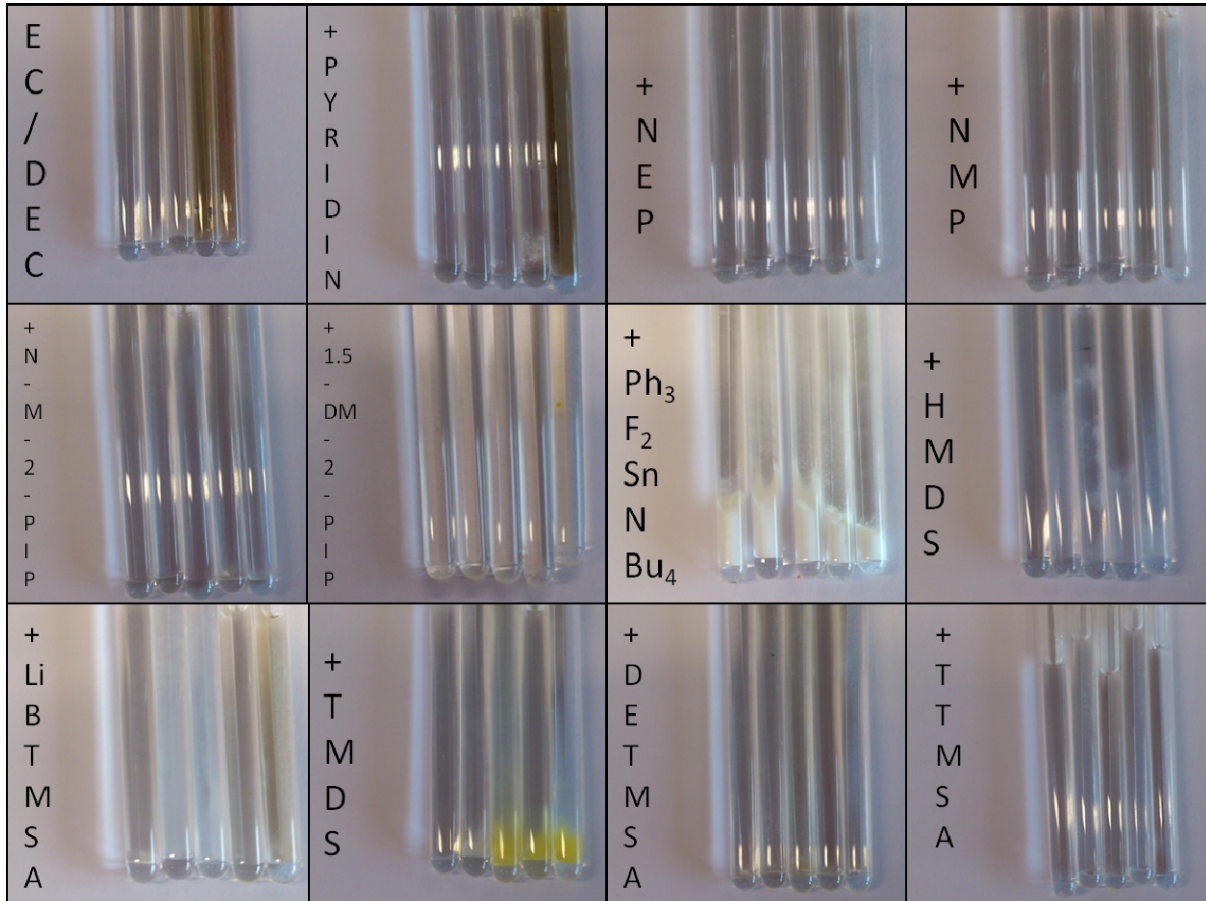


Abbildung 66: Visuelle Zersetzung von 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v) mit und ohne Additive

NMR-Rohr von links nach rechts:

Eine Stunde, 24 Stunden, 48 Stunden, eine Woche und vier Wochen bei 85°C

Wie aus Abbildung 66 ersichtlich, kann durch die Zugabe von Additiven die bräunliche Färbung von 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v) nach einer Woche und nach vier Wochen bei 85°C verhindert werden. Pyridin zeigt nur eine Verbesserung bis zu einer Woche bei 85°C, da danach der Komplex mit PF₅ zersetzt wird.

3.4. Elektrochemische Untersuchungen

Für die elektrochemischen Untersuchungen bezüglich des Elektrolytsystems wurde die Swagelok®-Zelle ausgewählt. Der schematische Aufbau einer Swagelok®-Zelle ist in Abbildung 67 dargestellt. Referenz- und Gegenelektrode stellte metallisches Lithium dar, negative Elektrode war Graphit.

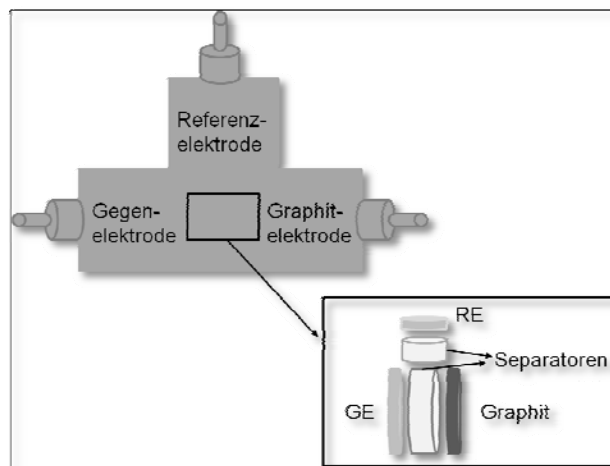


Abbildung 67: Schematischer Aufbau einer Swagelok® - Zelle

Der genauere Messaufbau ist unter Kapitel 4.3. und Kapitel 4.3.1. beschrieben.

3.4.1. Cyclovoltammetrie

Die CV zählt, wie bereits erwähnt, zu den potentiodynamischen Messmethoden. Auf das verwendete Messprinzip wird unter Kapitel 4.3.2. eingegangen. In Abbildung 68 ist das verwendete Messprogramm für einen Messzyklus dargestellt.

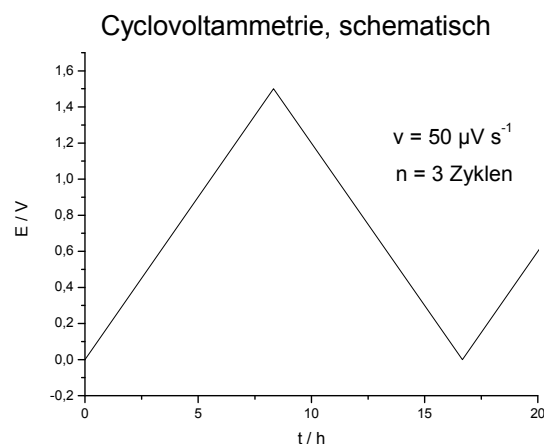
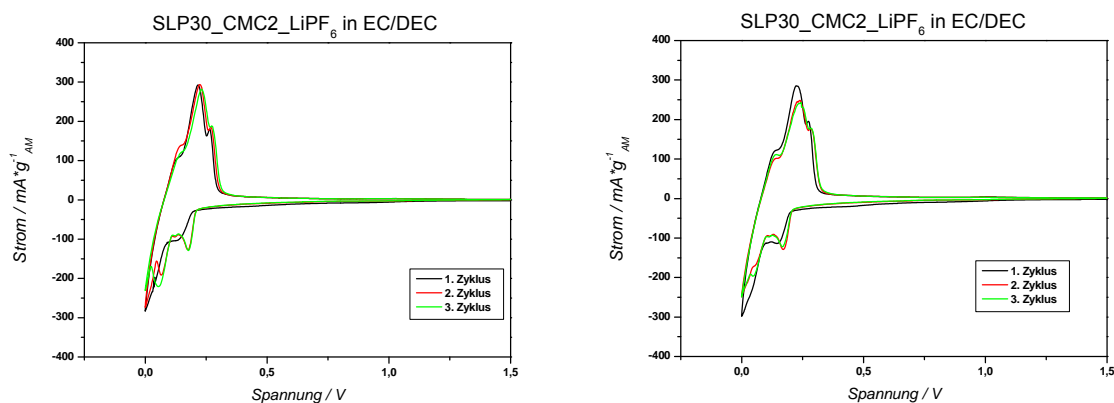


Abbildung 68: Messprinzip CV, 1. Zyklus schematisch (Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$)

Die Auswertung erfolgte durch die Berechnung des Stroms bezogen auf die Aktivmasse der Anode. Es wurden jeweils zwei Cyclovoltammogramme je Additiv aufgenommen. Beim Laden findet die Reduktion des Graphits statt, beim Entladen die Oxidation. Diese Redoxreaktion ist im Cyclovoltammogramm ersichtlich.

Die Cyclovoltammogramme des reinen Elektrolyten sind in Abbildung 69 veranschaulicht. Peakströme für den Ladevorgang sind geringfügig höher als für den Entladevorgang. Im Mittel wird für den Ladevorgang ein Peakstrom von 292 mA g^{-1} und für den Entladevorgang von 262 mA g^{-1} gemessen.



**Abbildung 69: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆
Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen
1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün)**

Abbildung 70 bis Abbildung 74 zeigen den Einfluss von Additiven auf den Elektrolyten. Keines der untersuchten Additive weist zusätzliche Peaks in den Cyclovoltammogrammen auf. Die vier Stufen der Lithiumeinlagerung in den Graphit sind ersichtlich (LiC_6 , LiC_{12} , LiC_{18} und LiC_{24}). Da keine Peaks verschoben sind, finden keine Überspannungen statt. Die Additive, bis auf $\text{Ph}_3\text{F}_2\text{SnNBu}_4$, haben keinen negativen Einfluss auf die Elektrodenperformance. Durch Zugabe der Pyrrolidone und Piperidone können ähnliche, teils etwas höhere Peakströme für den Lade- und Entladevorgang des Graphits erhalten werden. Das Stannan hingegen weist deutlich geringere Peakströme auf (um ca. 120 mA g^{-1} geringer). Die Effizienzen der Lade- und Entladezyklen können durch Zugabe von NEP, NMP, N-Methyl-2-piperidon und 1,5-Dimethyl-2-piperidon im Vergleich zum reinen Elektrolyten erhöht werden. Aufgrund von zeitlichen Bedingungen wurden NEP, NMP und N-Methyl-2-piperidon als Elektrolytadditive für die Konstantstromzyklisierung ausgewählt.

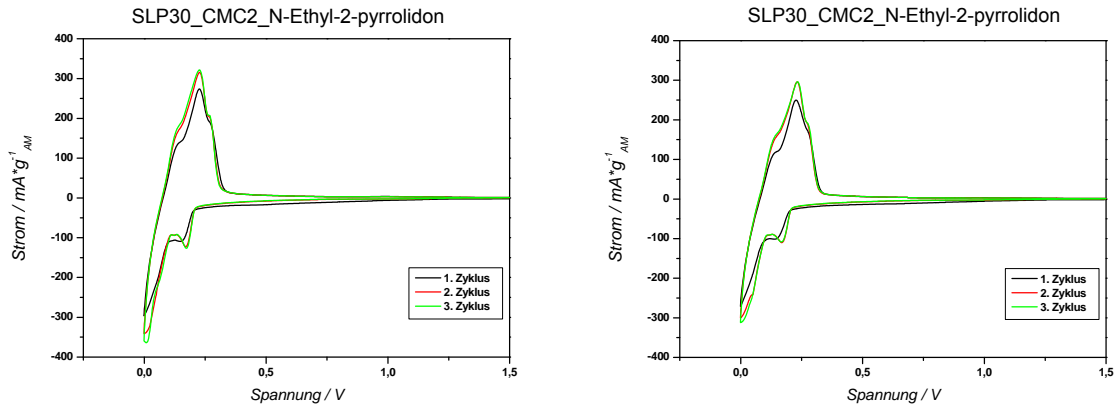


Abbildung 70: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v% NEP

Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen
1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün)

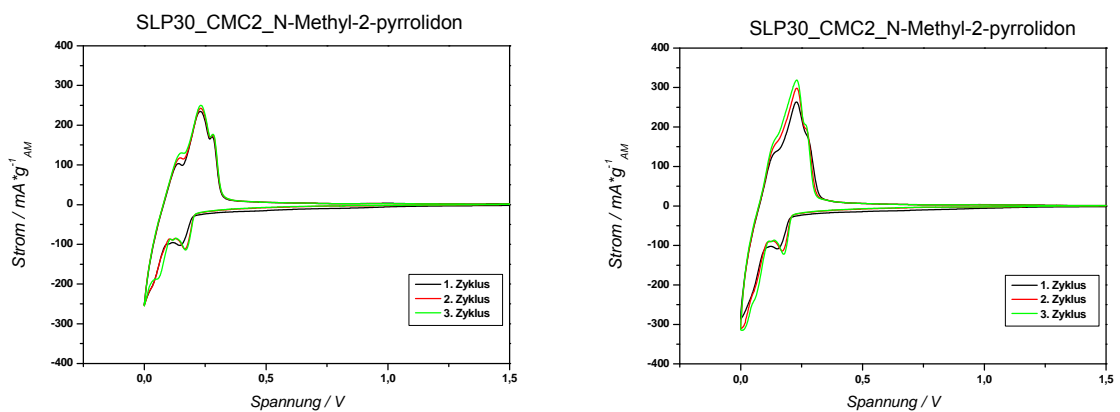


Abbildung 71: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v% NMP

Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen
1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün)

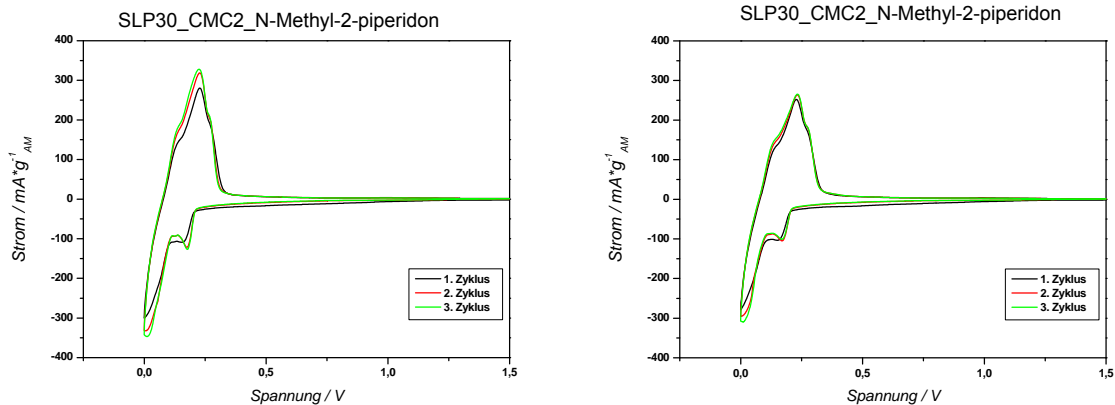


Abbildung 72: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v% N-Methyl-2-piperidon
Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen
1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün)

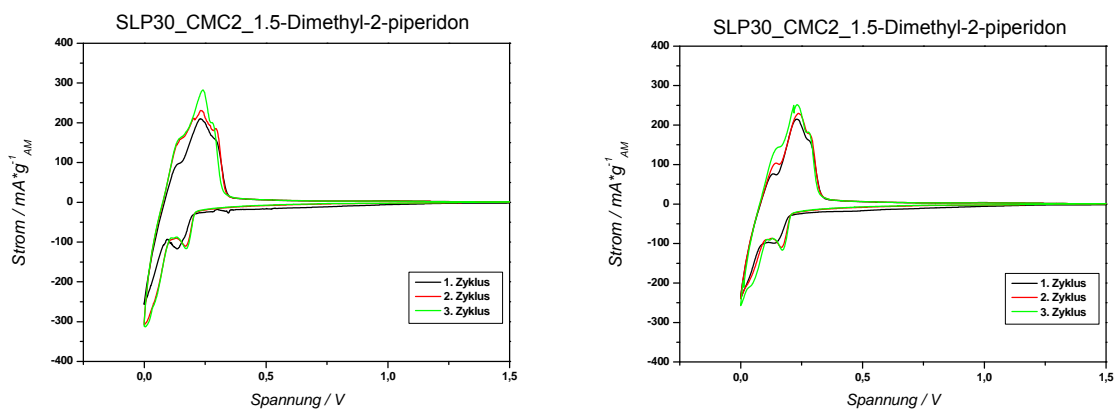


Abbildung 73: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v% 1,5-Dimethyl-2-piperidon
Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen
1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün)

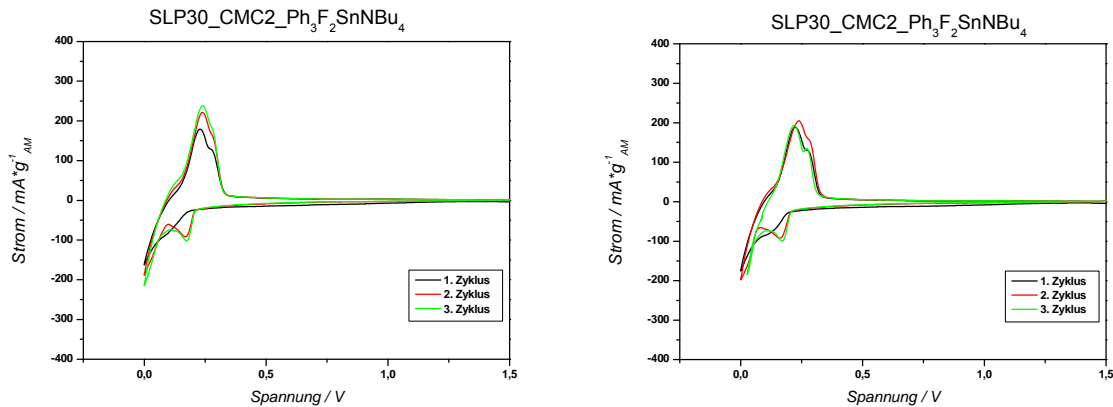


Abbildung 74: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v/v Ph₃F₂SnNBu₄

**Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen
1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün)**

3.4.2. Konstantstromzyklisierung

Die Konstantstromzyklisierung erfolgte unter Einstellung einer spezifischen C-Rate, welche auf die Masse der verwendeten Graphitelektrode bezogen wurde. Als C-Rate wird jener Strom bezeichnet, der benötigt wird, um die Lithium-Ionen-Batterie in einer Stunde vollständig zu laden. Als Zyklisierungsprogramme wurden ein Formierungsschritt, VMI_Graphit_Formierung, sowie das vier Mal wöchentlich gestartete Programm, VMI_graphit25.000, eingestellt. Für eine genaue Beschreibung der Programme siehe Kapitel 4.3.3. Spezifische Lade- und Entladekapazitäten sowie deren Effizienz sind für die Graphitformierung und die vier wöchentlich, gestarteten Zyklisierungen sind jeweils gemeinsam in einem Diagramm dargestellt.

In Abbildung 75 und Abbildung 76 sind die jeweiligen Zyklisierungen von 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v) bei Raumtemperatur und 60°C gezeigt. Es ist ersichtlich, dass bei beiden Diagrammen die Effizienz der ersten beiden Zyklen im Graphitformierungsschritt zirka 90 % beträgt. Der irreversible Kapazitätsverlust wird durch den hohen Unterschied zwischen spezifischer Lade- und Entladekapazität verdeutlicht. Durch Zersetzung des Elektrolyten reagieren auch Lithium-Ionen irreversibel und es bildet sich die SEI-Schicht an der Anode. Zwischen den wöchentlich gestarteten Zyklisierungen bei Raumtemperatur ist ein deutlicher Abfall der spezifischen Lade- und Entladekapazität zu vermerken. Grund hierfür könnte einerseits eine Erhöhung des Zellwiderstands, beispielsweise hervorgerufen durch eine schlechtere Leitfähigkeit in Elektrode oder im Elektrolyt, andererseits die Degradation des Graphits durch zum Beispiel Exfoliation sein. Die ersten beiden Zyklen der jeweiligen Woche

zeigen eine geringere, spezifische Lade- und Entladekapazität im Vergleich zu den restlichen 23 Zyklen. Höchstwahrscheinlich findet eine Zersetzung des Aktivmaterials zwischen den Ruhephasen statt. Dies ist auch zeitlich bedingt, denn je länger die Konstantstromzyklisierung einer Halbzelle stattfindet, desto geringer werden spezifische Lade- und Entladekapazität. Da die Effizienz nahezu 100 % über den gesamten Verlauf der Messung beträgt, kann ein Lösen von SEI-Bestandteilen und eine anschließende Neubildung der Deckschicht ausgeschlossen werden.

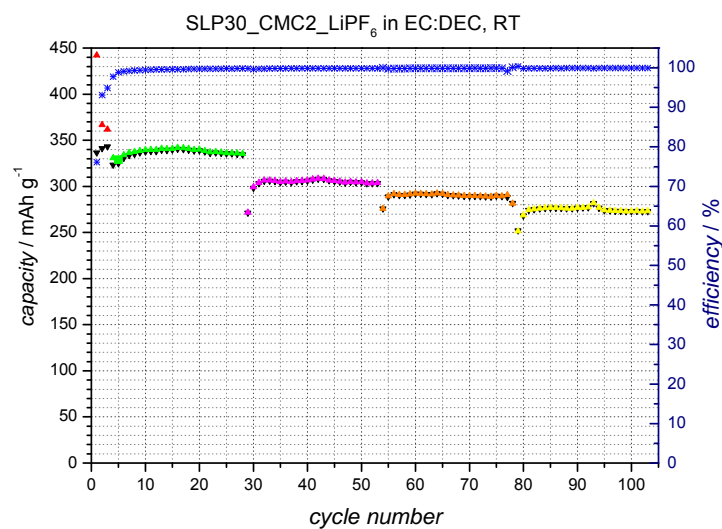


Abbildung 75: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆, gezykelt von 0.024-1.5 V bei RT
Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen, 0.1 C Charge/Discharge
1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen
1 C Charge/Discharge

Der Vergleich von Abbildung 75 mit Abbildung 76 zeigt, dass die Erhöhung der Temperatur auf 60°C eine Vergrößerung des anfänglichen Unterschieds zwischen den spezifischen Lade- und Entladekapazitäten bewirkt. Somit nimmt in den ersten Zyklen auch die Effizienz ab, da es zu Nebenreaktionen oder zur Bildung eines inhomogenen Schutzfilms, hervorgerufen durch die erhöhte Temperatur, kommen könnte. In den Ruhephasen scheinen sich hier SEI-Bestandteile an der Anode teils wieder zu lösen, dadurch ist eine erneute Filmbildung im ersten Folgezyklus zu beobachten. Allgemein kann festgehalten werden, dass die Erhöhung der Temperatur die Kinetik der Elektrodenreaktionen beschleunigt. Dadurch sind höhere, spezifische Lade- und Entladekapazitäten zu erwarten. Dies konnte auch bestätigt werden (vergleiche hierzu Abbildung 75 mit Abbildung 76).

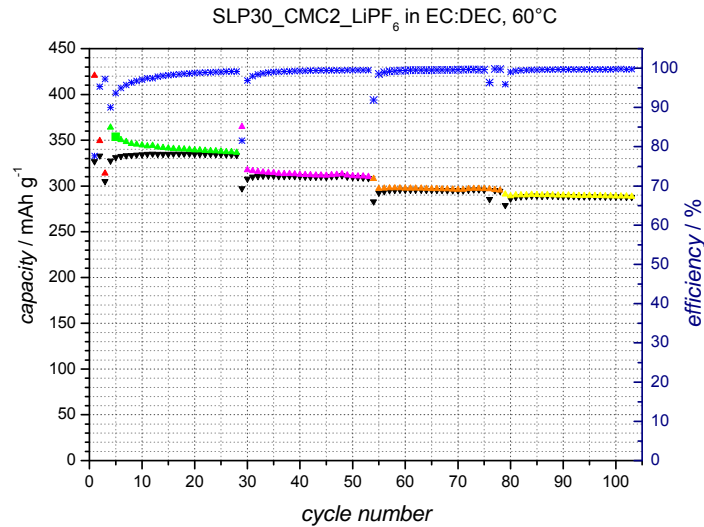


Abbildung 76: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆, gezykelt von 0.024-1.5 V bei 60°C
Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen bei Raumtemperatur, 0.1 C Charge/Discharge
1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen bei 60°C
1 C Charge/Discharge

Abbildung 77 zeigt, dass durch die Zugabe von NEP zum Elektrolyten die Effizienz des 2. und 3. Zyklus im Formierungsschritt geringfügig erhöht werden kann. Spezifische Lade- und Entladekapazitäten sind beim Formierungsschritt mit jenen des reinen Elektrolyten vergleichbar. Es ist eine Effizienz von nahezu 100 % in allen vier Wochen der Zyklisierung der Zelle erkennbar. Der irreversible Kapazitätsverlust ist nur beim Formierungsschritt zu erkennen, ansonsten ist er sehr gering. Weiters kommt es zu einer stetigen Verringerung der spezifischen Lade- und Entladekapazitäten zwischen den einzelnen Wochen. Dieser Abfall ist aber, verglichen mit Abbildung 75, geringer. Weniger Aktivmaterial wird während der Ruhephasen zerstört. Eine Verbesserung der Zyklenstabilität bei Raumtemperatur verglichen zum reinen Elektrolyten kann somit erzielt werden.

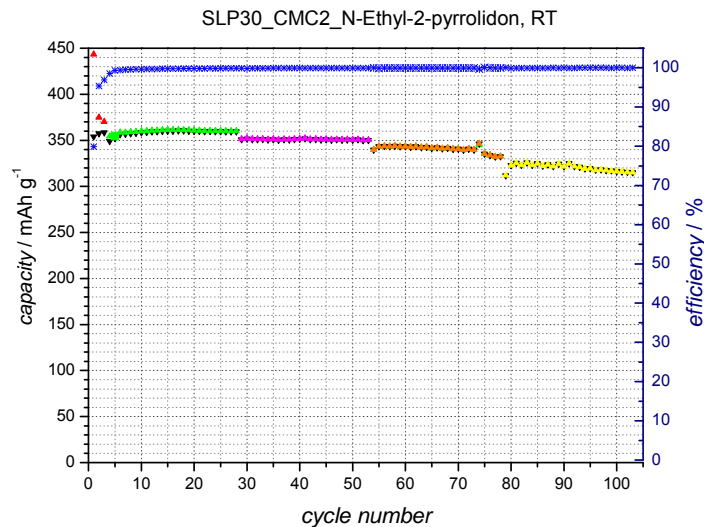


Abbildung 77: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v% NEP, gezykelt von 0.024-1.5 V bei RT
Ladepkurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen, 0.1 C Charge/Discharge
1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen
1 C Charge/Discharge

Wie in Abbildung 78 dargestellt, sind die spezifische Lade- und Entladekapazität des Elektrolyten im Formierungsschritt bei Zugabe von NEP und Zyklisierung bei 60°C vergleichbar mit jenen aus Abbildung 77. Ein wesentlicher Unterschied, der durch die Temperaturerhöhung bewirkt wird, ist der anfängliche, irreversible Kapazitätsverlust jeder einzelnen, wöchentlichen Zyklisierung. Auch hier scheint die SEI während der Ruhephasen teils in Lösung zu gehen und sich bei Beginn der Zyklisierung wieder neu zu bilden.

Es kann wiederum bemerkt werden, dass die Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit an den Elektroden erhöht. Eine Viskositätsverringerung der Lösungsmittel, die zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit des Ionentransportes führt, wird durch die erhöhte Temperatur ebenfalls bewirkt

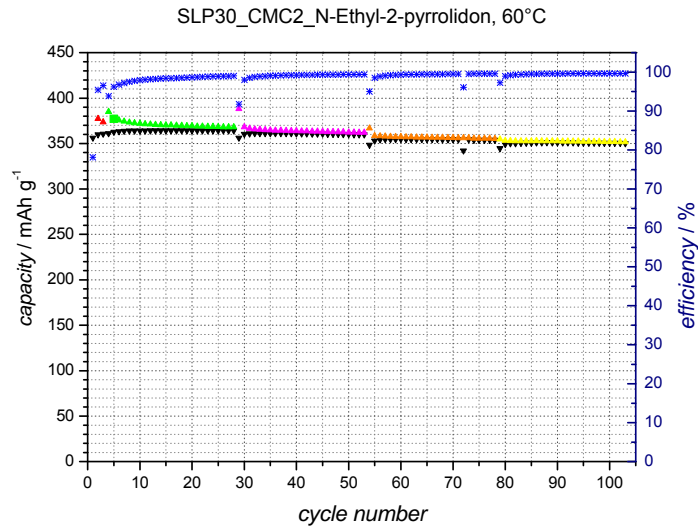


Abbildung 78: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v% NEP gezykelt von 0.024-1.5 V bei 60°C

**Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen bei Raumtemperatur, 0.1 C Charge/Discharge
1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen bei 60°C
1 C Charge/Discharge**

Die Zugabe von NMP verbessert die Zyklenstabilität bei Raumtemperatur deutlich. Aus Abbildung 79 ist ersichtlich, dass es kaum irreversible Kapazitätsverluste gibt und die Effizienz auch noch nach vier Wochen einen Wert von nahezu 100 % erreicht. Im Gegensatz zu Abbildung 75 und Abbildung 77 ist erkennbar, dass zwischen den Zyklierungen der vier Wochen keine deutlichen Verluste in spezifischer Lade- und Entladekapazität entstehen. Die Zellen scheinen sehr stabil bei Raumtemperatur, kein Abfall der Kapazitätskurven ist zu vermerken. Die SEI-Bildung findet nur beim Formieren der Graphitelektrode statt. Zwischen den Ruhephasen der Zellen ist die SEI sehr stabil und geht nicht mehr in Lösung.

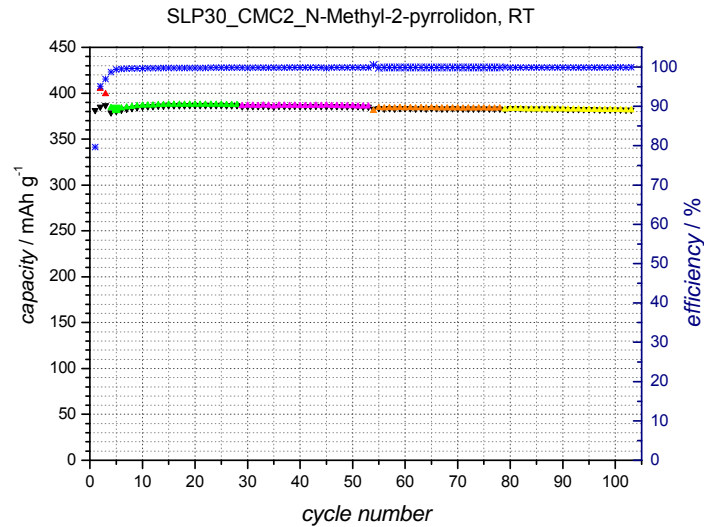


Abbildung 79: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v% NMP, gezykelt von 0.024-1.5 V bei RT
Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen, 0.1 C Charge/Discharge
1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen
1 C Charge/Discharge

Abbildung 80 zeigt, dass sich die Zyklenstabilität bei einer Temperaturerhöhung verschlechtert. Zu Beginn der einzelnen Messserien ist eine große Differenz zwischen Lade- und Entladekapazität erkennbar, wodurch nur eine Effizienz von 79-86 % erreicht werden kann. Die SEI scheint sich teils wieder zu lösen, eine Neubildung der SEI zu Beginn jeder Zyklisierung ist die Folge. Die Zyklisierung nach vier Wochen bei 60°C zeigt, dass zwar eine Verbesserung in der Effizienz erreicht werden kann, Lade- und Entladekapazität aber abfallen.

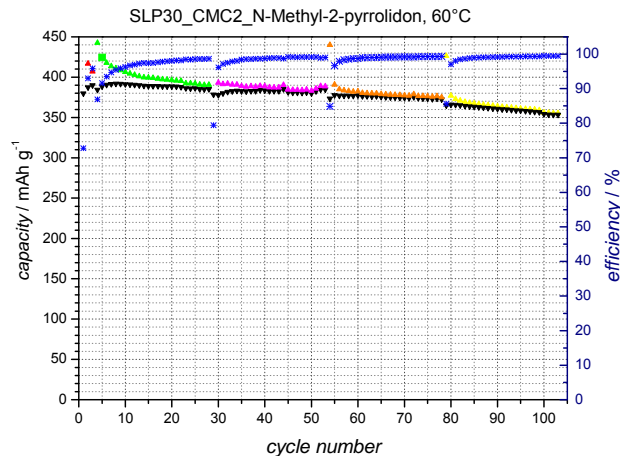


Abbildung 80: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v% NMP, gezykelt von 0.024-1.5 V bei 60°C
Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen Raumtemperatur, 0.1 C Charge/Discharge
1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen bei 60°C
1 C Charge/Discharge

Aus Abbildung 81 ist deutlich ersichtlich, dass die Zugabe von N-Methyl-2-piperidon bei Raumtemperatur zu den geringsten spezifischen Lade- und Entladekapazitäten führt. Nichtsdestotrotz scheinen die Zyklen stabil, zwischen den Lade- und Entladekapazitäten der einzelnen Wochen können keine großen Verluste erkannt werden.

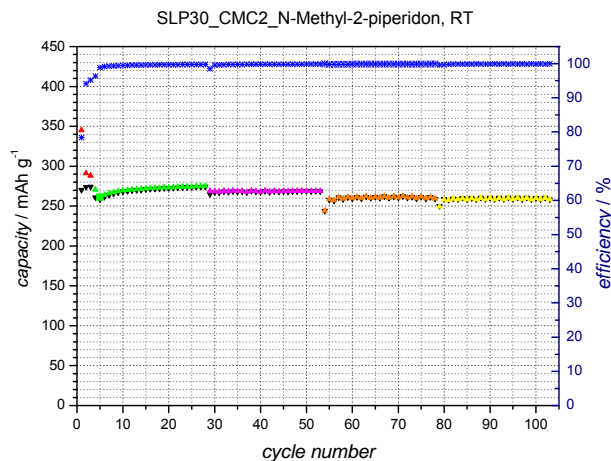


Abbildung 81: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v% NMP, gezykelt von 0.024-1.5 V bei RT
Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen, 0.1 C Charge/Discharge
1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen
1 C Charge/Discharge

Bei Vergleich von Abbildung 82 mit Abbildung 81 wird deutlich, dass zwar die spezifische Lade- und Entladekapazität durch die Temperaturerhöhung verbessert wird, die Effizienz sich hingegen zu Beginn jedes wöchentlichen Zyklus deutlich verschlechtert. Beim Betrachten der Effizienz scheint auch hier die SEI zwischen den Ruhephasen teilweise löslich und bildet sich bei jeder wöchentlichen Zyklisierung neu.

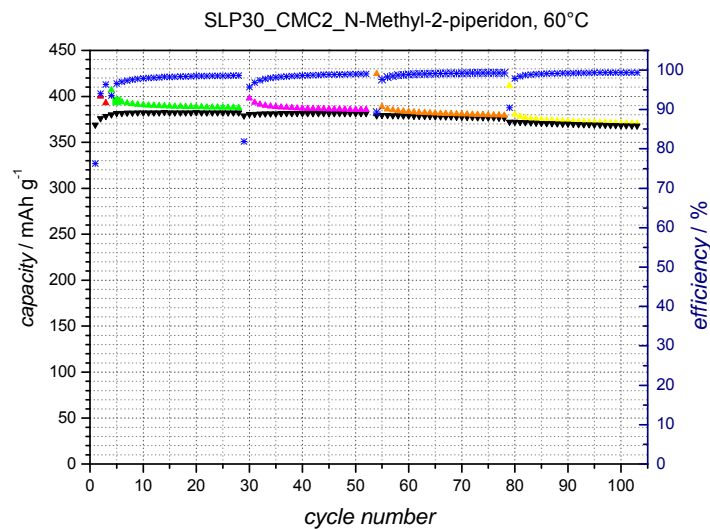


Abbildung 82: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF₆ mit 2 v% N-Methyl-2-piperidon, gezykelt von 0.024-1.5 V bei 60°C
Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen bei Raumtemperatur, 0.1 C Charge/Discharge
1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen bei 60°C
1 C Charge/Discharge

Die Differenzen zwischen dem höchsten Wert der ersten Woche ($C_{\text{Disch.}}\text{-Maximum}$) und dem geringsten Wert der vierten Woche ($C_{\text{Disch.}}\text{-Minimum}$) der spezifischen Entladekapazitäten und die daraus berechneten Restkapazitäten sind in Tabelle 6 angeführt. Der geringste Kapazitätsverlust nach 100 Zyklen bei Raumtemperatur wird durch die Zugabe von NMP erzielt. Wird NEP als Additiv benutzt, so kann bei 60°C und bei der Aufnahme von 100 Zyklen der geringste Kapazitätsabfall vermerkt werden.

Tabelle 6: Restkapazitäten der Entladekapazitäten

	m_{Graphit} [mg]	T [°C]	$C_{\text{Disch-Maximum}}$ [mAh g ⁻¹]	$C_{\text{Disch-Minimum}}$ [mAh g ⁻¹]	Restkap. [%]
LiPF₆ in EC:DEC	2.333	RT	340.74	272.79	80.06
	2.353	60	335.17	287.80	85.87
+ NEP	2.183	RT	360.43	315.13	87.43
	2.173	60	364.39	350.36	96.15
+ NMP	2.063	RT	386.96	381.64	98.63
	2.073	60	392.03	353.38	90.06
+N-Methyl-2-pip.	2.933	RT	274.46	258.21	94.08
	2.143	60	382.87	368.02	96.12

Aus Tabelle 6 wird ersichtlich, dass bei jenem Elektrolyten, der N-Methyl-2-piperidon als Additiv beinhaltete und bei Raumtemperatur zyklisiert wurde, die Masse des Aktivmaterials 2.933 mg beträgt. Die um 30% höhere Masse bewirkt längere Diffusionswege der Lithium-Ionen, wodurch geringere Lade- und Entladekapazitäten erreicht werden. Die hohe Masse der Graphitanode kann der Grund für die geringen Kapazitäten sein (Vergleiche hierzu Abbildung 81).

In Tabelle 7 sind die Effizienzen der ersten Lade- und Entladezyklen von der ersten bis zur vierten Woche aufgelistet. Durch Zugabe von NEP und NMP kann die Effizienz bei Raumtemperatur im Vergleich zum reinen Elektrolyten gesteigert werden. Die Zyklisierungen bei 60°C zeigen eine Verschlechterung der Effizienz im jeweils ersten Zyklus/Woche. Der irreversible Kapazitätsverlust durch ständiges Lösen und Bilden der SEI ist der Grund hierfür. Die stabilste SEI wird bei Zugabe von NEP zum Elektrolyten gebildet. Zugabe von NMP und N-Methyl-2-piperidon resultiert in der Bildung einer instabileren SEI im Vergleich zum reinen Elektrolyten.

Tabelle 7: Effizienzminima des ersten Lade- und Entladezyklus pro Woche

	T [°C]	Woche 1	Woche 2	Woche 3	Woche 4
LiPF₆ in EC:DEC	RT	97.74 %	99.84 %	99.98 %	100.34 %
	60	90.03 %	81.56 %	91.92 %	95.94 %
+ NEP	RT	98.52 %	99.89 %	100.00 %	100.08 %
	60	93.83 %	91.77 %	94.98 %	97.25 %
+ NMP	RT	98.72 %	99.85 %	100.50 %	100.03 %
	60	86.89 %	79.45 %	84.93 %	85.61 %
+ N-Methyl-2-piperidon	RT	96.36 %	98.53 %	99.91 %	99.62 %
	60	90.45 %	89.34 %	81.85 %	93.54 %

Es kann festgehalten werden, dass durch die Zugabe von NEP die Effizienz bei Raumtemperatur wie auch bei 60°C verbessert werden kann. Die stabilste SEI wird gebildet. Weiters wird der Kapazitätsverlust bei Aufnahme von 100 Zyklen bei 60°C durch die Zugabe von NEP maßgeblich verringert.

Bei Vergleich der Konstantstromzyklisierungen bei Raumtemperatur wird ersichtlich, dass NMP den geringsten Abfall von Lade- und Entladekapazität über einen Zeitraum von vier Wochen aufweist. Bei 60°C hingegen bewirkt die Zugabe von NEP den geringsten Kapazitätsverlust (siehe Tabelle 6). Durch Zugabe von NEP werden bei Raumtemperatur und bei 60°C die höchsten Effizienzen erreicht.

4. Kapitel

EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Charakterisierung der Zersetzungsprodukte

4.1.1. Präparation der Elektrolytsysteme

Alle Arbeitsschritte erfolgten unter Inertgas (Stickstoff oder Argon), um einen möglichst geringen, konstanten Wassergehalt der Elektrolytsysteme gewährleisten zu können.

Als Leitsalz diente Lithiumhexafluorphosphat, LiPF_6 (battery grade), welches von Stella Chemifa Corporation bezogen und keiner weiteren Aufreinigung unterzogen wurde.

EC wurde in $\geq 99\%$ -iger Reinheit von der Firma ACROS bezogen und keiner weiteren Aufreinigung unterzogen. DEC und DMC wurden von Sigma Aldrich erhalten und zur weiteren Aufreinigung destilliert, um den Wassergehalt zu reduzieren.

Die Elektrolytsysteme wurden in einer MBraun Unilab Glovebox unter Argonatmosphäre hergestellt, bestehend aus 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v) oder in EC:DMC (1:2, v/v). Das Leitsalz wurde vollständig durch Rühren am Magnetrührer gelöst. Die so hergestellten Elektrolyten wurden bezüglich ihrer Leitfähigkeit, ihres Wassergehalts, ihrer Viskosität sowie ihrer Dichte vor der Weiterverarbeitung untersucht.

Die Leitfähigkeit wurde mit einem Konduktometer 703 von Knick gemessen.

Der Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration (Gerät: Mitsubishi Moisture Meter CA-100) bestimmt.

Viskosität und Dichte wurden mit einem Stabinger Viskosimeter SVM 3000 von Anton Paar bestimmt.

Weitere Leitsalze wurden ohne weitere Aufreinigung von der Firma Novolyte bezogen und untersucht.

Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Messungen wurden von Deutero GmbH bezogen.

4.1.2. Identifikation der Zersetzungsprodukte

Die Elektrolyten wurden in einer MBraun Unilab Glovebox unter Stickstoffatmosphäre in Schlenk'sche Gefäße und in NMR-Röhrchen überführt. Als externer Standard wurde in Kapillaren entweder Phosphorsäure und Trifluoressigsäure in D₂O eingeschmolzen, oder Fluorbenzol und Phosphortribromid in C₆D₆. Der externe Standard ermöglicht es, die Konzentration von Fluorbenzol bzw. Trifluoressigsäure im ¹⁹F-NMR-Spektrum sowie jene von Phosphortribromid bzw. Phosphorsäure im ³¹P-NMR-Spektrum konstant zu halten, wodurch die Zersetzung von LiPF₆ sowie die Entstehung der Zersetzungsprodukte im Elektrolyten besser verfolgt werden können. Die in NMR-Röhrchen abgefüllten Elektrolyten mit den externen Standardkapillaren wurden auf -173°C gekühlt und das Glas unter Stickstoffatmosphäre dicht mit einem Bunsenbrenner verschlossen.

Schlenk'sche Gefäße sowie je 5 verschlossene NMR-Röhrchen pro Elektrolytensystem wurden, sofern nicht anders vermerkt, mittels Ölbad auf 85°C erhitzt. Die Probenahme erfolgte jeweils nach einer Stunde, 24 Stunden, 48 Stunden, einer Woche und vier Wochen.

³¹P-, ¹⁹F-, ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Varian Mercury 300 MHz Spektrometer aufgenommen. Als Standard für ³¹P-NMR wurde 85%-ige Phosphorsäure, für ¹⁹F-NMR wurde CCl₃F und für ¹³C-NMR sowie ¹H-NMR wurde Tetramethylsilan verwendet. Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde MestReC 4.5.6.0., Topspin und MestReNova LITE verwendet.

Die Identifizierung der Peaks wurde durch die Verwendung der Spectral Database for Organic Compounds⁵⁸, das Buch NMR Spectroscopy of Non-Metallic Elements⁵⁹ und eine Publikation von Campion et al.⁶⁰ ermöglicht. Ethylenfluorid konnte mit der Publikation⁶¹ von Tanuma et al., Methylfluorid mit jener⁶² von Tyrra et al. eindeutig identifiziert werden.

Die GC-MS-Proben wurden mit Aceton verdünnt (1:10000 bzw. 1:100) und im Split-Modus (Splitverhältnis: 100:1) zweifach vermessen. Das Injektionsvolumen betrug 1 µL. Als Säule wurde eine Agilent 19091S-433:HP-5ms verwendet, welche aus 5% gebundenen Phenylresten sowie aus 95% Dimethylpolysiloxan besteht. Trägergas war Helium, die Flussrate betrug 1 mL min.⁻¹ Als Ionisationsmethode diente die Elektronenstoßionisation. Folgendes Temperaturprogramm wurde verwendet:

Starttemperatur: 45°C für eine Minute, Heizrate 1: 10°C pro Minute bis 70°C, Heizrate 2: 20°C pro Minute bis 250°C, Massenbereich: 35-300 amu.

Anmerkung: Jene NMR-Spektren, welche nach den Zersetzungsintervallen keine neuen Peaks aufwiesen, werden, um Wiederholungen zu vermeiden, nicht nochmals angeführt. ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren sind nur angeführt, wenn die Peaks der entstandenen Zersetzungsprodukte, (vor allem Alkylgruppen), sich deutlich unterscheiden lassen.

4.1.3. Zersetzung von LiPF₆ in EC:DEC

Der Wassergehalt des 1 M LiPF₆ in EC:DEC laut Karl-Fischer-Titration betrug 22.57 ppm.

NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nach *einer Stunde* bei 85°C:

¹H-NMR (Eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.82 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 4.39 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂, DEC), 1.49 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂, DEC) ppm.

¹³C-NMR (Eine Stunde, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.40 (s, 1C, C=O, EC), 155.76 (s, 1C, C=O, DEC), 65.82 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 64.14 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC), 13.70 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC) ppm.

¹⁹F-NMR (Eine Stunde, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.13 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.64 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH) ppm.

³¹P-NMR (Eine Stunde, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.23 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, OPF₂OH), -144.31 (sept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nach *24 Stunden* bei 85°C:

¹⁹F-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.12 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.60 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -85.88 (d, ¹J_{19F-31P}= 1006Hz, 2F, OPF₂OEt), -89.42 (d, ¹J_{19F-31P}= 1067Hz, 3F, OPF₃) ppm.

³¹P-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.27 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, OPF₂OH), -20.68 (t, ¹J_{31P-19F}= 1006Hz, 1P, OPF₂OEt), -34.62 (q, ¹J_{31P-19F}= 1067Hz, 1P, OPF₃), -144.31 (sept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nach *48 Stunden* bei 85°C:

¹⁹F-NMR (48 Stunden, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.12 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.60 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -85.88 (d, ¹J_{19F-31P}= 1006Hz, 2F, OPF₂OEt), -89.42 (d, ¹J_{19F-31P}= 1067Hz, 3F, OPF₃), -156.36 (s, b, ev. HF) ppm.

NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nach *einer Woche* bei 85°C:

¹⁹F-NMR (Eine Woche, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.06 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -83.02 (d, ¹J_{19F-31P}= 964Hz, 1F, OPF(OEt)₂), -84.60 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -85.88 (d, ¹J_{19F-31P}= 1006Hz, 2F, OPF₂OEt), -89.42 (d, ¹J_{19F-31P}= 1067Hz, 3F, OPF₃), -156.36 (s, b, 1F, ev. HF), -212.38 (tq, 1F, 2H, CH₃-CH₂-F, ²J_{19F-1H}= 48.5Hz, 1F, 3H, CH₃-CH₂-F, 3H, ³J_{19F-1H}= 27.4Hz) ppm.

³¹P-NMR (Eine Woche, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -10.09 (d, ¹J_{31P-19F}= 964Hz, 1P, OPF(OEt)₂), -19.27 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, OPF₂OH), -20.68 (t, ¹J_{31P-19F}= 1006Hz, 1P, OPF₂OEt), -34.62 (q, ¹J_{31P-19F}= 1067Hz, 1P, OPF₃), -144.31 (sept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

GC-MS (Zwei Wochen bei 85°C): t_R= 4.836 Min. (OPF(OEt)₂)

t_R= 6.90 Min. (2-Ethoxyethylethylcarbonat)

t_R= 8.894 Min. (Dimer von DEC)

NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nach *vier Wochen* bei 85°C:

¹H-NMR (Vier Wochen, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.72 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 4.50 (q, 2H CH₃-CH₂-O (F), OPF₂OEt, OPF(OEt)₂, EtF) 4.31 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂, DEC), 1.56 (t, 3H, CH₃-CH₂-O (F), OPF₂OEt, OPF(OEt)₂, EtF), 1.42 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂, DEC) ppm.

¹³C-NMR (Vier Wochen, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 156.20 (s, 1C, C=O, EC), 155.40 (s, 1C, C=O, DEC), 66.78 (s, 1C, CH₃-CH₂-O (F)) 65.32 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O, EC), 64.21 (s, 1C, CH₃-CH₂-O (F)), 63.67 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC), 15.57 (s, 1C, CH₃-CH₂-O (F)), 14.81 (s, 1C, CH₃-CH₂-O (F)), 13.85 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC) ppm.

¹⁹F-NMR (Vier Wochen, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): Aufgrund der verbreiterten Peaks keine Zuordnung möglich. LiPF₆ war vollkommen zersetzt

³¹P-NMR (Vier Wochen, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): Aufgrund der verbreiterten Peaks keine Zuordnung möglich. LiPF₆ war vollkommen zersetzt.

4.1.4. Zersetzung von LiPF₆ in EC:DMC

Der Wassergehalt laut Karl-Fischer-Titration betrug 0.00 ppm

NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nach *einer Stunde* bei 85°C:

¹H-NMR (Eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.90 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 4.06 (s, 6H, 2 CH₃-O, DMC) ppm.

¹³C-NMR (Eine Stunde, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.49 (s, 1C, C=O, EC), 156.98 (s, 1C, C=O, DMC), 65.91 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 54.79 (s, 2C, 2 O-CH₃, DMC) ppm.

¹⁹F-NMR (Eine Stunde, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.20 (d, ¹J_{19F-31P}= 707Hz, 6F, PF₆⁻), -84.82 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH) ppm.

³¹P-NMR (Eine Stunde, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.03 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, OPF₂OH), -144.34 (sept, ¹J_{31P-19F}= 707Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nach *24 Stunden* bei 85°C:

¹⁹F-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.20 (d, ¹J_{19F-31P}= 707Hz, 6F, PF₆⁻), -84.82 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -89.72 (d, ¹J_{19F-31P}= 1067Hz, 3F, OPF₃) ppm.

³¹P-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.03 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, OPF₂OH), -34.51 (q, ¹J_{31P-19F}= 1067Hz, 1P, OPF₃), -144.34 (sept, ¹J_{31P-19F}= 707Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nach *48 Stunden* bei 85°C:

¹⁹F-NMR (48 Stunden, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.20 (d, ¹J_{19F-31P}= 707Hz, 6F, PF₆⁻), -84.82 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -88.11 (d, ¹J_{19F-31P}= 1008Hz, 2F, OPF₂OMe), -89.72 (d, ¹J_{19F-31P}= 1067Hz, 3F, OPF₃), -156.06 (s, b, 1F, ev. HF) ppm.

³¹P-NMR (48 Stunden, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.03 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, OPF₂OH), -21.35 (t, ¹J_{31P-19F}= 1008Hz, 1P, OPF₂OMe), -34.51 (q, ¹J_{31P-19F}= 1067Hz, 1P, OPF₃), -144.34 (sept, ¹J_{31P-19F}= 707Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nach *einer Woche* bei 85°C:

¹H-NMR (Eine Woche, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.86 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 4.64 (s, ev. 3H, OPF₂OCH₃), 4.03 (s, 6H, 2 CH₃-O, DMC) ppm.

¹³C-NMR (Eine Woche, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.44 (s, 1C, C=O, EC), 156.94 (s, 1C, C=O, DMC), 65.86 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 54.92 (s, 1C, OPF₂OCH₃), 54.77 (s, 2C, 2 O-CH₃, DMC) ppm.

NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nach *vier Wochen* bei 85°C:

¹⁹F-NMR (Vier Wochen, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.10 (d, ¹J_{19F-31P}= 707Hz, 6F, PF₆⁻), -87.99 (d, ¹J_{19F-31P}= 1008Hz, 2F, OPF₂OMe), -89.75 (d, ¹J_{19F-31P}= 1067Hz, 3F, OPF₃), -149.31 (s, b, 1F, ev. LiF), -156.06 (s, b, 1F, ev. HF), -269.34 (q, ²J_{19F-31P}= 46Hz, 1F, CH₃F) ppm.

³¹P-NMR (Vier Wochen, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -7.56 (d, ¹J_{31P-19F}= 962Hz, qd, ⁴J_{31P-1H}= 12Hz, 1P, OPF(OMe)₂), -19.51 (qt, ¹J_{31P-19F}= 1008Hz, ⁴J_{31P-1H}= 13Hz, 1P, OPF₂OMe), -34.51 (q, ¹J_{31P-19F}= 1067Hz, 1P, OPF₃), -144.31 (sept, ¹J_{31P-19F}= 707Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

GC-MS (Vier Wochen bei 85°C): t_R= 3.022 Min. (OPF(OMe)₂)

t_R= 7.781 Min. (Dimer von DMC)

4.1.5. Zersetzung von LiPF₆ in EC sowie des Puolyte[®]-Elektrolyten

Das Puolyte[®]-Elektrolytsystem enthält LiPF₆ als Leitsalz und EC:DEC als Lösungsmittel.

Es konnten für den Elektrolyten dieselben Zersetzungsprodukte wie unter Kapitel 4.1.2 mittels Heterokern-NMR-Spektroskopie festgestellt werden. Zwei Additive im Elektrolyten von Novolyte, Butansulton und Cyclohexylbenzol, verlangsamten den Zersetzungsmechanismus.

Weiters wurde die Zersetzung des Puolyte[®]-Elektrolyten bei 40°C, 60°C, 75°C, 80°C und 85°C mit und ohne Zusatz von protischen Verunreinigungen NMR-spektroskopisch verfolgt.

4.1.6. Protische Lösungsmittel

Ethanol und destilliertes Wasser wurden jeweils in einer Konzentration von 1:100 (Elektrolyt:protische Verunreinigung) zum Puolyte[®]-Elektrolyten im Schlenk'schen Gefäß zugegeben. Auch 1000 ppm destilliertes Wasser wurde dem Puolyte[®]-Elektrolyten zugesetzt. Dieselben Zersetzungsprodukte wie unter Kapitel 4.1.2 waren ersichtlich.

4.2. „Heat power additives“

In Tabelle 8 sind verwendete Chemikalien, Hersteller und Reinheit aufgelistet.

Tabelle 8: Verwendete Additive

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Butyldimethylchlorsilan	Merck	≥ 97%
4-Dimethylaminopyridin	Sigma Aldrich	99%
N,N-Diethyltrimethylsilylamin	Sigma Aldrich	97%
1,5-Dimethyl-2-piperidon	Sigma Aldrich	99%
1-Ethyl-2-pyrrolidon	Acros Organics	98%
Hexamethyldisilazan	Fluka	≥ 98%
Lithiumbistrimethylsilylamid	Sigma Aldrich	97%
N-Methyl-2-piperidon	Sigma Aldrich	99%
N-Methyl-2-pyrrolidon	Riedel de Haën	98%
Pentafluorpyridin	Sigma Aldrich	≥ 99%
Pyridin	Acros Organics	99+%
Ph ₃ F ₂ Sn ⁻ NBu ₄ ⁺	Selbst hergestellt	-
1,1,3,3-Tetramethyldisilazan	Alfa Aesar GmbH & Co KG	98+%
Tris(trimethylsilyl)amin	Sigma Aldrich	98%
Zinkfluorid, wasserfrei	Alfa Aesar GmbH & Co KG	≥ 99%

Pyridin wurde zur weiteren Aufreinigung über Kalium für fünf Tage getrocknet, unter Inertgasatmosphäre destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert. Pentafluorpyridin wurde destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert.

Alle anderen Chemikalien aus Tabelle 8 wurden keiner weiteren Aufreinigung unterzogen.

Alle Einwaagen erfolgten in der mit Stickstoff betriebenen MBraun Unilab Glovebox. Als Elektrolyt wurde 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v) verwendet.

Generelle Vorgehensweise:

Eine definierte Masse an Additiv (siehe Tabelle 9) wurde in einem Vial vorgelegt und 2.5 mL Elektrolyt zugegeben. Jeweils 0.3 mL wurden in fünf NMR-Röhrchen überführt und mit Glashähnen verschlossen. Anschließend erfolgte das Abschmelzen der Röhrchen mit einem Bunsenbrenner durch Erzeugung von Unterdruck mittels flüssigen Stickstoffs außerhalb der Glovebox.

Eine bestimmte Menge an Additiv (siehe Tabelle 9) wurde in einem Schlenk'schen Gefäß eingewogen und in 10 mL Elektrolyt gelöst. Für 1,5-Dimethyl-2-piperidon wurden nur 7.5 mL Elektrolyt verwendet.

N,N-Diethyltrimethylsilylamin, NMP und Pentafluorpyridin wurden in einer Konzentration von 3 v% zum Elektrolyten gemischt.

Tabelle 9: Einwaagen der Additive

Additiv	m [g] NMR/Schlenk	V [mL] NMR/Schlenk	n [mmol] NMR/Schlenk
^tButyldimethylchlorsilan	0.0370/0.1488	-	0.245/0.99
N,N-Diethyltrimethylsilylamin	0.00767/0.276	0.01/0.36	0.0528/1.90
4-Dimethylaminopyridin	0.0308/0.1225	-	0.252/1.00
1,5-Dimethyl-2-piperidon	0.0313/0.0949	0.0330/0.100	0.246/0.746
1-Ethyl-2-pyrrolidon	0.0283/0.113	0.0285/0.114	0.250/0.99
Hexamethyldisilazan	0.040/0.162	0.052/0.210	0.248/1.00
Lithiumbistrimethylsilylamid	0.0242/0.1670	-	0.253/0.99
N-Methyl-2-piperidon	0.0282/0.113	0.0275/0.110	0.250/1.00
N-Methyl-2-pyrrolidon	0.0103/0.370	0.01/0.36	0.104/3.73
Pentafluorpyridin	0.0308/0.462	0.02/0.3	0.182/2.73
Pyridin	0.0196/0.0794	0.020/0.081	0.248/1.00
Ph₃F₂Sn⁻NBu₄⁺	0.1576/0.6310	-	0.250/1.00
1,1,3,3-Tetramethyldisilazan	0.0334/0.1338	0.044/0.176	0.250/1.00
Tris(trimethylsilyl)amin	0.0577/0.2333	-	0.247/0.99
Zinkfluorid, wasserfrei	0.0261/0.1023	-	0.253/0.999

Die Zersetzung der Proben im Ölbad wurde bei 85°C sowohl in Schlenk'schen Gefäßen als auch in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen verfolgt.

Die Probennahmen für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten nach einer Stunde, 24 Stunden, 48 Stunden, einer Woche und nach vier Wochen. ³¹P-, ²⁹Si-, ¹⁹F-, ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Varian Mercury 300 MHz-Spektrometer aufgenommen. Es wurden dieselben Standards wie unter Kapitel 4.1.2 verwendet, wobei Tetramethylsilan auch als Standard für die Siliziumspektren diente.

Die Auswertung erfolgte mithilfe der Literaturstellen^{58, 59, 60} sowie unter Verwendung der Datenbank für ²⁹Si-NMR⁶³.

Zinkfluorid, Pentafluorpyridin, Dimethylaminopyridin sowie ^tButyldimethylchlorsilan zeigten keine Verbesserung der Temperaturstabilität und werden deshalb hier nicht angeführt.

4.2.1. Lewisbasen

4.2.1.1. Pyridin

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% Pyridin wurden nach *einer Stunde* aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 8.91 (d, 2H, 2.6-CH's, C₅H₅N), 8.32 (t, 2H, 4-CH, C₅H₅N), 7.88 (t, 1H, 3.5-CH's, C₅H₅N), 4.86 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O, EC), 4.43 (q, 4H, O-CH₂-CH₃, DEC), 1.52 (t, 6H, O-CH₂-CH₃, DEC) ppm.

¹³C-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.41 (s, 1C, C=O, EC), 155.78 (s, 1C, C=O, DEC), 147.75 (s, 2C, 2.6.-CH's, C₅H₅N), 133.65 (s, 1C, 4-CH, C₅H₅N), 123.73 (s, 2C, 3.5.-CH's, C₅H₅N), 65.84 (s, 2C, O-CH₂-CH₂-O, EC), 64.15 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC), 13.74 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -64.70 (dd, ¹J_{19F-31P}= 788Hz, ¹J_{19F-19F}= 58Hz, 4 equatoriale F, PF₅⁻ NC₅H₅), -74.04 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -82.28 (dq, ¹J_{19F-31P}= 757Hz, ¹J_{19F-19F}= 58Hz, 1 axiales F, PF₅⁻ NC₅H₅), -84.58 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 2F, OPF₂OH) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.14 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.27 (sept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgendes Spektrum der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% Pyridin wurde nach *24 Stunden* aufgenommen:

³¹P-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -11.63 (d, ¹J_{31P-19F}= 988Hz, 1P, O=P, OPF₂OEt), -19.16 (t, ¹J_{31P-19F}= 988Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.27 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻), -144.52 (dq, ¹J_{31P-19F}= 757Hz, ¹J_{31P-19F}= 789Hz, 1P, PF₅⁻ NC₅H₅) ppm.

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% Pyridin wurden nach *4 Wochen* aufgenommen:

¹H-NMR (4 Wochen, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.87 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O, EC), 4.66 (s, 3H, CH₃-CH₂-O(F)), 4.46 (q, 4H, O-CH₂-CH₃, DEC), 1.78 (t, 2H, CH₃-CH₂-O(F)), 1.57 (t, 6H, O-CH₂-CH₃, DEC) ppm.

¹³C-NMR (4 Wochen, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.61 (s, 1C, C=O, EC), 155.50 (s, 1C, C=O, DEC), 64.31 (s, 1C, CH₃-CH₂-O(F)), 65.52 (s, 2C, O-CH₂-CH₂-O, EC), 63.81 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC), 15.48 (s, 1C, CH₃-CH₂-O(F)) 13.74 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC) ppm.

¹⁹F-NMR (4 Wochen, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.05 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -82.85 (d, ¹J_{19F-31P}= 966Hz, 1F, OPF(OEt)₂), -85.58 (d, ¹J_{19F-31P}= 1009Hz, 2F, OPF₂OEt), -86.65 (d, ¹J_{19F-31P}= 935Hz, 1F, OPF(OH)₂), -149.04 (s, b, 1F, ev. LiF), -155.26 (s, b, 1F, ev. HF), -212.34 (qt, 1F, 2H, CH₃-CH₂-F, ²J_{19F-1H}= 48.5Hz, 1F, 3H, CH₃-CH₂-F, 3H, ³J_{19F-1H}= 27.4Hz) ppm.

³¹P-NMR (4 Wochen, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -9.90 (d, ¹J_{31P-19F}= 964Hz, 1P, O=P, OPF(OEt)₂), -19.45 (t, ¹J_{31P-19F}= 965Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -20.23 (t, ¹J_{31P-19F}= 1009Hz, 1P, OPF₂OEt), -144.22 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

4.2.1.2. N-Ethyl-2-pyrrolidon

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% NEP wurden nach *einer Stunde* aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.83 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O, EC), 4.41 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂, DEC), 3.73 (t, 2H, -CH₂-CH₂-N, NEP), 3.58 (q, 2H, N-CH₂-CH₃, NEP), 2.66 (t, 2H, -CH₂-C=O, NEP), 2.30 (quint, 2H, aliphatische CH, NEP), 1.51 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂, DEC), 1.34 (t, 3H, CH₃-CH₂, NEP) ppm.

¹³C-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 176.40 (s, C=O, NEP), 157.23 (s, 1C, C=O, EC), 155.71 (s, 1C, C=O, DEC), 65.75 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O, EC), 64.07 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 47.11 (s, 1C, N-CH₂-, NEP), 37.37 (s, 1C, CH₃-CH₂-N, NEP), 31.19 (s, 1C, CH₂-C=O, NEP), 17.52 (s, 1C, aliphatisches CH, NEP), 13.74 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 11.68 (s, 1C, CH₃-CH₂-, NEP) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.04 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.53 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.12 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, OPF₂OH), -144.29 (sept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolyt-systems bei 85°C mit 10 mol% NEP wurden nach *48 Stunden* aufgenommen:

¹⁹F-NMR (48 Stunden, δ , 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.04 (d, $^1J_{19F-31P}$ = 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.53 (d, $^1J_{19F-31P}$ = 930Hz, 2F, OPF₂OH), -89.36 (d, $^1J_{19F-31P}$ = 1068Hz, 3F, OPF₃) ppm.

³¹P-NMR (48 Stunden, δ , 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.11 (t, $^1J_{31P-19F}$ = 930Hz, 1P, OPF₂OH), -144.51 (sept, $^1J_{31P-19F}$ = 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgendes Spektrum der Alterung des Elektrolyt-systems bei 85°C mit 10 mol% NEP wurden nach *einer Woche* aufgenommen:

¹⁹F-NMR (eine Woche, δ , 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.04 (d, $^1J_{19F-31P}$ = 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.53 (d, $^1J_{19F-31P}$ = 930Hz, 2F, OPF₂OH) ppm.

4.2.1.3. N-Methyl-2-pyrrolidon

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolyt-systems bei 85°C mit 10 mol% NMP wurden nach *einer Stunde* aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ , 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.83 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O, EC), 4.41 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂, DEC), 3.73 (t, 2H, CH₂-N, NMP), 3.08 (s, 3H, CH₃-N, NMP), 2.65 (t, 2H, CH₂-C=O, NMP), 2.29 (quint, 2H, aliphatische CH, NMP), 1.50 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂, DEC) ppm.

¹³C-NMR (eine Stunde, δ , 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 176.86 (s, C=O, NMP), 157.23 (s, 1C, C=O, EC), 155.70 (s, 1C, C=O, DEC), 65.75 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O, EC), 64.06 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 49.92 (s, 1C, N-CH₂-, NMP), 30.76 (s, 1C, -CH₂-C=O, NMP), 29.17 (s, 1C, CH₃-N, NMP), 17.36 (s, 1C, aliphatisches CH, NMP), 13.74 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ , 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.05 (d, $^1J_{19F-31P}$ = 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.53 (d, $^1J_{19F-31P}$ = 929Hz, 2F, OPF₂OH) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ , 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.12 (t, $^1J_{31P-19F}$ = 929Hz, 1P, OPF₂OH), -144.29 (sept, $^1J_{31P-19F}$ = 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% NMP wurden nach 24 Stunden aufgenommen:

¹⁹F-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.05 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.53 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -89.34 (d, ¹J_{19F-31P}= 1067Hz, 3F, OPF₃) ppm.

³¹P-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.12 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, OPF₂OH), -34.62 (q, ¹J_{31P-19F}= 1067Hz, 1P, OPF₃), -144.29 (sept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% NMP wurden nach einer Woche aufgenommen:

¹⁹F-NMR (eine Woche, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.05 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.53 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH) ppm.

³¹P-NMR (eine Woche, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.12 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, OPF₂OH), -144.29 (sept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Nach 4 Wochen Alterung bei 85°C konnten keine neuen Zersetzungsprodukte mittels Heterokern-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

4.2.1.4. N-Methyl-2-piperidon

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% N-Methyl-2-piperidon wurden nach einer Stunde aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.86 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O, EC), 4.43 (q, 4H, 2 O-CH₂-CH₃, DEC), 3.66 (t, 2H, CH₂-CH₂-N, C₆H₁₁NO), 3.23 (s, 3H, CH₃-N, C₆H₁₁NO), 2.67 (t, 2H, CH₂-C=O, C₆H₁₁NO), 2.10 (m, 4H, aliphatische CH, C₆H₁₁NO), 1.52 (t, 6H, 2 O-CH₂-CH₃, DEC) ppm.

¹³C-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 172.13 (s, 1C, C=O, C₆H₁₁NO) 157.40 (s, 1C, C=O, EC), 155.78 (s, 1C, C=O, DEC), 65.83 (s, 2C, O-CH₂-CH₂-O, EC), 64.15 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC), 50.10 (s, 1C, N-CH₂, C₆H₁₁NO), 34.74 (s, 1C, N-CH₃, C₆H₁₁NO), 31.10 (s, 1C, CH₂-C=O, C₆H₁₁NO), 22.35 (s, 1C, CH₂, C₆H₁₁NO), 20.37 (s, 1C, CH₂, C₆H₁₁NO), 13.75 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.07 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.58 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.19 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.28 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% N-Methyl-2-piperidon nach *48 Stunden* wurden aufgenommen:

¹⁹F-NMR (48 Stunden, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.07 (d, ¹J_{19F-31P}= 708 Hz, 6F, PF₆⁻), -84.56 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -89.35(d, ¹J_{19F-31P}= 1067Hz, 3F, OPF₃) ppm.

³¹P-NMR (48 Stunden, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.19 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -34.59 (q, ¹J_{31P-19F}= 1067Hz, 1P, OPF₃), -144.28 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Danach entstanden keine neuen Zersetzungsprodukte.

4.2.1.5. 1,5-Dimethyl-2-piperidon

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% 1,5-Dimethyl-2-piperidon wurden nach *einer Stunde* aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.82 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O, EC), 4.40 (q, 4H, 2 O-CH₂-CH₃, DEC), 3.30 (m, 2H, CH-CH₂-N, C₇H₁₃NO), 3.21 (s, 3H, CH₃N, C₇H₁₃NO), 2.72 (m, 1H, CH₃-CH-CH₂-, C₇H₁₃NO), 2.30 (m, 2H, CH-CH₂-C=O, C₇H₁₃NO) 1.74 (m, 2H, CH-CH₂-CH₂, C₇H₁₃NO), 1.49 (t, 6H, 2 O-CH₂-CH₃, DEC), 1.24 (d, 3H, CH₃-CH, C₇H₁₃NO) ppm.

¹³C-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 171.81 (s, 1C, C=O, C₇H₁₃NO), 157.25 (s, 1C, C=O, EC), 155.71 (s, 1C, C=O, DEC), 65.76 (s, 2C, O-CH₂-CH₂-O, EC), 64.08 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC), 56.59 (s, 1C, N-CH₂, C₇H₁₃NO), 34.58 (s, 2C, CH₃-N, aliphatisches CH, C₇H₁₃NO), 30.72 (s, 1C, CH₃-CH, C₇H₁₃NO), 28.46 (s, 1C, -CH₂-C=O, C₇H₁₃NO), 17.73 (s, 1C, CH₃-CH, C₇H₁₃NO), 13.75 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.01 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.53 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.16 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.30 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Nach einer Stunde erfolgte keine weitere Zersetzung.

4.2.2. Fluoridquelle

4.2.2.1. Tetrabutylammoniumdifluortriphenylstannat Ph₃F₂SnNBu₄

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% Ph₃F₂SnNBu₄ wurden nach *einer Stunde* aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 8.03 - 7.76 (m, 15H, aromatische CH, Ph₃F₂SnNBu₄), 4.82 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O, EC), 4.40 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂, DEC), 3.44 (s, b, 8H, 4 CH₂-N, Butylgruppe von Ph₃F₂SnNBu₄), 1.96 (m, 16H, 4 -CH₂-CH₂-CH₃-N, aliphatische H, Ph₃F₂SnNBu₄), 1.50 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂, DEC), 1.21 (t, 12H, 4 CH₃-CH₂-, Ph₃F₂SnNBu₄) ppm.

¹³C-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.24 (s, 1C, C=O, EC), 155.70 (s, 1C, C=O, DEC), 136.22 (s, 3C, Phenyl am Sn, Ph₃F₂SnNBu₄), 129.19 (s, 6C, aromatische C, Ph₃F₂SnNBu₄), 128.41 (s, 6C, aromatische C, Ph₃F₂SnNBu₄), 127.93 (s, 3C, aromatische C, Ph₃F₂SnNBu₄), 65.75 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O, EC), 64.08 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 58.48 (s, 4C, 4 N-CH₂-, Butyl am Ph₃F₂SnNBu₄), 23.60 (s, 4C, 4 -CH₂-CH₂-N, Butyl am Ph₃F₂SnNBu₄), 19.52 (s, 4C, 4 CH₃-CH₂-, Butyl am Ph₃F₂SnNBu₄), 13.74 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 13.01 (s, 4C, , 4 CH₃-CH₂-, Butyl am Ph₃F₂SnNBu₄) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -73.95 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -144.29 (sept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Zwar war Ph₃F₂SnNBu₄ nur schwer löslich im Elektrolyten, jedoch konnte eine deutliche thermische Stabilisierung des Elektrolytsystems erzielt werden.

4.2.3. Wasser- und/oder Säurefänger

4.2.3.1. Hexamethyldisilazan

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% HMDS wurden nach *einer Stunde* aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.85 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 4.43 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 1.52 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 0.49 (s,b, 18H, Methylgruppen am Si, C₆H₁₉NSi₂), 0.47 (s, b, 9H, Methylgruppen am Si, C₃H₉SiF) ppm.

¹³C-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.34 (s, 1C, C=O, EC), 155.76 (s, 1C, C=O, DEC), 65.82 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 64.13 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 13.75 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), -0.69 (s, 6C, Methylgruppen am Si, C₆H₁₉NSi₂), -0.89 (s, 3C, Methylgruppen am Si, C₃H₉SiF) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.08 (d, ¹J_{19F-31P}= 708 Hz, 6F, PF₆⁻), -84.60 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -157.95 (dez, ³J_{19F-1H}= 7Hz, 1F, C₃H₉SiF) ppm.

²⁹Si-NMR (eine Stunde, DEPT, δ, 25°C, 59.61 MHz, C₆D₆): 33.75 (d, ¹J_{29Si-19F}= 273.82Hz, 1Si, C₃H₉SiF) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.17 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.28 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

4.2.3.2. Lithiumbis(trimethylsilyl)amid

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% LiBTMSA wurden nach *einer Stunde* aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.84 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 4.41 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 1.50 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 0.51 (s, 18H, 6 Methylgruppen am Si, C₆H₁₈LiNSi₂), 0.40 (s, 9H, 3 Methylgruppen am Si, C₃H₉SiF), 0.35 (s, 18H, 6 Methylgruppen an 2 Si, (C₃H₉)₂Si₂N---PF₅) ppm.

¹³C-NMR (eine Stunde, δ , 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.39 (s, 1C, C=O, EC), 155.76 (s, 1C, C=O, DEC), 65.83 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 64.14 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 13.73 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), -0.11 (s, 2C, 2 Methylgruppen am Si, C₄H₁₄LiNSi₂), -1.25 (s, 2C, 2 Methylgruppen am Si, C₄H₁₄LiNSi₂), -1.44 (s, 3C, 3 Methylgruppen am Si, C₃H₉SiF) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ , 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.09 (d, ¹J_{19F-31P}= 708 Hz, 6F, PF₆⁻), -157.95 (dez, ³J_{19F-1H}= 7.7Hz, C₃H₉SiF) ppm.

²⁹Si-NMR (eine Stunde, DEPT, δ , 25°C, 59.61 MHz, C₆D₆): 33.71 (d, ¹J_{29Si-19F}= 273.74Hz, 1Si, C₃H₉SiF) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ , 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -144.30 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgendes Spektrum der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% LiBTMSA wurde nach 24 Stunden aufgenommen:

¹⁹F-NMR (24 Stunden, δ , 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -51.41 (dd, ¹J_{19F-31P}= 722Hz, ²J_{19F-19F}=50Hz, 1 axiales F, (C₃H₉)₂Si₂N---PF₅), -61.81 (quintd, 4 equatoriale F, (C₃H₉)₂Si₂N---PF₅), -74.09 (d, ¹J_{19F-31P}= 708 Hz, 6F, PF₆⁻), -157.95 (dez, ¹J_{19F-1H}= 7.7Hz, C₃H₉SiF) ppm.

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% LiBTMSA wurden nach einer Woche aufgenommen:

¹⁹F-NMR (eine Woche, δ , 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.09 (d, ¹J_{19F-31P}= 708 Hz, 6F, PF₆⁻), -157.95 (dez, ¹J_{19F-1H}= 7.7Hz, C₃H₉SiF) ppm.

³¹P-NMR (eine Woche, δ , 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.17 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.31 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% LiBTMSA wurden nach vier Wochen aufgenommen:

¹H-NMR (Vier Wochen, δ , 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.84 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 4.60 (s, 3H, CH₃-O), 4.41 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 1.50 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 0.40 (s, 9H, 3 Methylgruppen am Si, C₃H₉SiF) ppm.

¹³C-NMR (Vier Wochen, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.39 (s, 1C, C=O, EC), 155.76 (s, 1C, C=O, DEC), 64.43 (s, 1C, CH₃-O), 65.83 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 64.14 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 13.73 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), -1.44 (s, 3C, 3 Methylgruppen am Si, C₃H₉SiF) ppm.

¹⁹F-NMR (vier Wochen, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.09 (d, ¹J_{19F-31P}= 708 Hz, 6F, PF₆⁻), -84.77 (d, ¹J_{19F-31P}= 929 Hz, 2F, OPF₂OH), -85.79 (d, ¹J_{19F-31P}= 1007, 2F, OPF₂OEt), -89.34 (d, ¹J_{19F-31P}=1067 Hz, 3F, OPF₃), -157.95 (dez, ¹J_{19F-1H}= 7.7Hz, C₃H₉SiF), -212.41 (tq, 1F, 2H, CH₃-CH₂-F, ²J_{19F-1H}= 48.5Hz, 1F, 3H, CH₃-CH₂-F, 3H, ³J_{19F-1H}= 27.4Hz) ppm.

³¹P-NMR (vier Wochen, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.18 (t, ¹J_{31P-19F}= 929 Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -20.55 (tt, ¹J_{31P-19F}= 1007 Hz, ³J_{31P-1H}= 10.4 Hz, 1P, OPF₂OEt), -144.31 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

4.2.3.3. Tetramethyldisilazan

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% TMDS wurden nach *einer Stunde* aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.89 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 4.47(q, 4H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 1.56 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 0.48 (s, b, 12H, Methylgruppen am Si, C₄H₁₅NSi₂), 0.40 (s, b, 2H, H-Gruppen am Si, C₄H₁₅NSi₂) ppm.

¹³C-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.37 (s, 1C, C=O, EC), 155.77 (s, 1C, C=O, DEC), 65.83 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 64.14 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 13.75 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), -1.70 (2 Methylgruppen am Si, C₄H₁₅NSi₂), -1.88 (s, 2C, Methylgruppen am Si, C₄H₁₅NSi₂) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.03 (d, ¹J_{19F-31P}= 708 Hz, 6F, PF₆⁻), -84.57 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -171.50 (heptd, ¹J_{19F-1H}= 53.9 Hz, ²J_{19F-1H}= 8Hz, 2 F, Me₂SiF₂) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.14 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.25 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytssystems bei 85°C mit 10 mol% TMDS wurde nach 24 Stunden aufgenommen:

¹⁹F-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.03 (d, ¹J_{19F-31P}= 708 Hz, 6F, PF₆⁻), -84.57 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -132.20 (quint, ²J_{19F-1H}= 7Hz, 1F, Me₂SiHF), -171.50 (heptd, ¹J_{19F-1H}= 53.9 Hz, ²J_{19F-1H}= 8Hz, 2 F, Me₂SiF₂) ppm.

²⁹Si-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 59.61 MHz, C₆D₆): 20.44 (d, ¹J_{29Si-19F}= 276 Hz, 1 Si, Me₂SiHF), 7.03 (t, ¹J_{29Si-19F}= 290 Hz, 1 Si, Me₂SiF₂) ppm.

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytssystems bei 85°C mit 10 mol% TMDS wurden nach 48 Stunden aufgenommen:

¹⁹F-NMR (48 Stunden, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -34.93 (d, ¹J_{19F-31P}= 1400Hz, 3F, PF₃), -74.03 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.57 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -132.20 (quint, ²J_{19F-1H}= 7Hz, 2F, Me₂SiFH), -171.50 (heptd, ¹J_{19F-1H}= 53.9 Hz, ²J_{19F-1H}= 8Hz, 2F, Me₂SiF₂) ppm.

³¹P-NMR (48 Stunden, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): 103.68 (q, ¹J_{31P-19F}= 1400Hz, 1P, PF₃), -19.11 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.27 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Nach einer Woche sowie nach vier Wochen bei 85°C konnten keine zusätzlichen Zersetzungsprodukte im Elektrolytssystem identifiziert werden.

4.2.3.4. N,N-Diethyltrimethylsilylamin

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytssystems bei 85°C mit 10 mol% N,N-Diethyltrimethylsilylamin wurden nach einer Stunde aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.84 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O, EC), 4.41 (q, 4H, 2 O-CH₂-CH₃, DEC), 3.05 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂-N, C₇H₁₉NSi), 1.50 (t, 6H, 2 O-CH₂-CH₃, DEC), 1.21 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂-N, C₇H₁₉NSi), 0.48 (s, b, 9H, Methylgruppen am Si, C₃H₉SiF), 0.27 (s, 9H, 3 Methylgruppen am Si, C₇H₁₉NSi) ppm

¹³C-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.78 (s, 1C, C=O, EC), 156.15 (s, 1C, C=O, DEC), 66.21 (s, 2C, O-CH₂-CH₂-O, EC), 64.52 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC), 40.45 (s, 2C, 2 CH₂ am N, C₇H₁₉NSi), 16.10 (s, 1C, 2 CH₃ der Ethylgruppen, C₇H₁₉NSi), 14.13 (s, 2C, O-CH₂-CH₃, DEC), -0.13 (s, 3C, 3 Methylgruppen am Si, C₇H₁₉NSi), -0.56 (s, 3C, 3C, Methylgruppen am Si, C₃H₉SiF) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.10 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -84.59 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -157.99 (dez, ³J_{19F-1H}= 7.6Hz, 1F, C₃H₉SiF) ppm.

²⁹Si-NMR (eine Stunde, DEPT, δ, 25°C, 59.61 MHz, C₆D₆): 33.63 (d, ¹J_{29Si-19F}= 273.9 Hz, 1 Si, 1 Si, C₃H₉SiF), 7.62 (s, 1Si, C₇H₁₉NSi) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.22 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.30 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% N,N-Diethyltrimethylsilylamin wurden nach 24 Stunden aufgenommen:

¹H-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.84 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O, EC), 4.41 (q, 4H, 2 O-CH₂-CH₃, DEC), 3.92(q, 2H, ²J_{1H-31P}= 7.6Hz, CH₂ von OPF₂OEt), 3.05 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂-N, C₇H₁₉NSi), 1.66 (t, 3H, ³J_{1H-31P}= 7.6Hz, CH₃ von OPF₂OEt), 1.50 (t, 6H, 2 O-CH₂-CH₃, DEC), 1.21 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂-N, C₇H₁₉NSi), 0.27 (s, 9H, 3 Methylgruppen am Si, C₇H₁₉NSi) ppm.

¹⁹F-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.10 (d, ¹J_{19F-31P}= 708Hz, 6F, PF₆⁻), -79.18 (d, ¹J_{19F-31P}= 995Hz, 2F, OPF₂OEt), -84.59 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -157.99 (dez, ³J_{19F-1H}= 7.6Hz, 1F, C₃H₉SiF) ppm.

³¹P-NMR (24 Stunden, δ, 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -3.29 (tquint, ¹J_{31P-19F}= 995Hz, ^{2,3}J_{31P-1H}= 14.6Hz 1P, O=P, OPF₂OEt), -19.14 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.30 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Es fand keine weitere Zersetzung des Elektrolytsystems nach 24 Stunden bei 85°C statt.

4.2.3.5. Tris(trimethylsilyl)amin

Folgende Spektren der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% Tris(trimethylsilyl)amin wurden nach *einer Stunde* aufgenommen:

¹H-NMR (eine Stunde, δ, 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.85 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 4.43 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 1.52 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 0.46 (s, 27H, Methylgruppen am Si, C₉H₂₇NSi₃) ppm.

¹³C-NMR (eine Stunde, δ , 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.38 (s, 1C, C=O, EC), 155.76 (s, 1C, C=O, DEC), 65.82 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 64.13 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 13.74 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 5.03 (s, 9C, Methylgruppen am Si, C₉H₂₇NSi₃) ppm.

¹⁹F-NMR (eine Stunde, δ , 25°C, 282.47 MHz, C₆D₆): -74.09 (d, ¹J_{19F-31P}= 708 Hz, 6F, PF₆⁻), -84.61 (d, ¹J_{19F-31P}= 929Hz, 2F, OPF₂OH), -157.95 (dez, ³J_{19F-31P}= 7.7Hz, 1F, C₃H₉SiF) ppm.

²⁹Si-NMR (eine Stunde, DEPT, δ , 25°C, 59.61 MHz, C₆D₆): 33.71 (d, ¹J_{29Si-19F}= 273.86Hz, 1Si, C₃H₉SiF) ppm.

³¹P-NMR (eine Stunde, δ , 25°C, 121.532 MHz, C₆D₆): -19.18 (t, ¹J_{31P-19F}= 929Hz, 1P, O=P, OPF₂OH), -144.92 (hept, ¹J_{31P-19F}= 708Hz, 1P, PF₆⁻) ppm.

Folgendes Spektrum der Alterung des Elektrolytsystems bei 85°C mit 10 mol% Tris(trimethylsilyl)amin wurden nach 24 Stunden aufgenommen:

¹H-NMR (24 Stunden, δ , 25°C, 300.224 MHz, C₆D₆): 4.85 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 4.43 (q, 4H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 1.52 (t, 6H, 2 CH₃-CH₂-, DEC), 0.49 (s, b, 9H, Methylgruppen am Si, C₃H₉SiF), 0.46 (s, 27H, Methylgruppen am Si, C₉H₂₇NSi₃) ppm.

¹³C-NMR (24 Stunden, δ , 25°C, 75.499 MHz, C₆D₆): 157.29 (s, 1C, C=O, EC), 155.73 (s, 1C, C=O, DEC), 65.79 (s, 2C, -O-CH₂-CH₂-O-, EC), 64.93 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), 13.75 (s, 2C, 2 -O-CH₂-CH₃, DEC), -0.89 (s, 9C, 3C, Methylgruppen am Si, C₃H₉SiF) ppm.

Keine zusätzlichen Zersetzungsprodukte des Elektrolytsystems mit 10 mol% Additiv konnten nach 24 Stunden festgestellt werden.

4.3. Elektrochemische Untersuchungen

1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2 v/v) wurde ohne beziehungsweise mit Additiven hinsichtlich seines elektrochemischen Verhaltens untersucht. Als Additive wurden NMP, NEP, N-Methyl-2-piperidon, 1,5-Dimethyl-2-piperidon und $\text{Ph}_3\text{F}_2\text{SnNBu}_4$ ausgewählt und in einer Konzentration von 2 v % zugegeben. Es wurden jeweils 2 Cyclovoltammogramme und anschließend jeweils zwei Konstantstromzyklisierungen bei Raumtemperatur und zwei bei 60°C pro Reinelektrolyt und Elektrolyt mit Additiv aufgezeichnet. Da die Ergebnisse korrelieren, ist nur jeweils ein Diagramm für die jeweilige Konstantstromzyklisierung dargestellt.

4.3.1. Bau der Zellen

Die Bauteile der Swagelok® - Zellen wurden bei 60°C im Trockenschrank getrocknet und in der Argon-Glovebox verbaut. Als Gegen- und Referenzelektrode diente metallisches Lithium. Anodenmaterial war Graphit. Für die Herstellung der Anode wurde ein Slurry, der aus 0.321 g Binder (8 %, Natriumcarboxymethylcellulose), 0.403 g Leitfähigkeitsadditiv (10 % Ruß, Super P Li), 3.279 g Graphit (82 %, SLP 30), 2 Tropfen Tensid Soprophor FLK sowie 11.507 g Wasser bestand, verwendet. Der Slurry wurde auf eine Kupferfolie gerakelt, woraus nach der Trocknung 40 Elektroden ausgestanzt sowie gewogen wurden.

Die Halbzelle wurde zusammengebaut, indem zuerst die Gegenelektrode platziert wurde. Danach wurde ein Freudenberg-Separator 2190 (6-fach gefaltet) mit 120 μL Elektrolyt getränkt und auf der Gegenelektrode platziert. Anschließend wurde die Graphitelektrode als negative Elektrode eingebaut. Bevor die Halbzelle mittels der Referenzelektrode fertiggestellt wurde, wurde ein Freudenberg-Separator 2190 (3-fach gefaltet) mit zwei Tropfen Elektrolyt getränkt und auf der Grenzschicht Gegenelektrode-Separator-Graphitelektrode positioniert. Zuletzt wurde die Referenzelektrode eingebaut.

4.3.2. Cyclische Voltammetrie

Die cyclische Voltammetrie ermöglichte es, reduktive und oxidative Prozesse erkennbar zu machen.

Folgende Parameter wurden für die Aufzeichnung der CVs verwendet:

OCV= 3 V gegen Li/Li^+

Erstes Umkehrpotential $E_1= 0$ V

Zweites Umkehrpotential $E_2= 1.5$

Vorschubgeschwindigkeit $v= 50 \mu\text{V s}^{-1}$

Zyklenanzahl pro Zelle $n=3$

4.3.3. Konstantstromzyklisierung

Die Effizienz der Ein- und Auslagerung von Lithium bei der Ladung und Entladung der Halbzelle konnte mit der Konstantstromzyklisierung verfolgt werden.

Die spezifische C-Rate wurde berechnet, indem auf 82 % Aktivmaterial bezogen wurde. Weiters wurde die theoretische Kapazität C_{th} von 372 mAh g^{-1} berücksichtigt.

$$C - Rate[A] = \frac{m_{Graphit} [g] \times 0.82 \times C_{th} [mAh / g]}{1000} \quad (\text{Formel 1})$$

Konstantstromzyklen wurden vom Reinelektrolyt sowie von den Additiven NEP, NMP und N-Methyl-2-piperidon aufgenommen.

Als Programm für die Konstantstromzyklisierung wurde VMI_Graphit_Formierung gewählt. Nach einem Halteschritt von 2 Stunden wurden die Zellen mit einer C-Rate von 0.1 zur Formierung des Graphits auf 0.024 V entladen. Anschließend wurde eine Stunde auf diesem Potential gehalten, danach erfolgte der Ladeschritt mit 0.1 C auf 1.5 V. Insgesamt wurden 3 Zyklen aufgezeichnet.

Die Zeitspanne des Experimentes nach der Graphitformierung betrug vier Wochen. Wöchentlich wurde das Programm VMI_graphit25.000 gestartet. Nach einem Halteschritt von zwei Stunden, um die Zellen an die erhöhten Temperaturen anzupassen, wurden 25 Lade- und Entladekurven aufgenommen. Jeder Zyklus startete mit einem Haltungsladen für eine Stunde bei 0.024 V, gefolgt von einem Spannungsanstieg auf 1.5 V. Zwei Zellen pro Additiv wurden bei Raumtemperatur vermessen, zwei weitere bei 60°C.

Die Auswertung erfolgte unter Berechnung der spezifischen Lade- und Entladekapazitäten sowie durch die Berechnung der Effizienz laut Formel 2-4.

$$C_{Ch, spez} [mAh / g] = \frac{C_{ch} [mAh]}{m_{Graphit} [g] \times 0.82} \quad (\text{Formel 2})$$

$$C_{Disch, spez} [mAh / g] = \frac{C_{Disch} [mAh]}{m_{Graphit} [g] \times 0.82} \quad (\text{Formel 3})$$

$$Effizienz[\%] = \frac{C_{Disch, spez} [mAh / g]}{C_{Ch, spez} [mAh / g]} \quad (\text{Formel 4})$$

5. Kapitel

ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

Der Zersetzungsmechanismus von Campion et al.²⁹ konnte bestätigt werden. Hierzu wurde die Alterung zweier Elektrolytsysteme, 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v) sowie 1 M LiPF₆ in EC:DMC (1:2, v/v), bei 85°C über einen Zeitraum von vier Wochen mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS untersucht. Der Temperatureinfluss und der Konzentrationseinfluss protischer Verunreinigungen konnte ebenfalls veranschaulicht werden. Je höher die Temperatur und die Konzentration an protischen Verunreinigungen, desto schneller verläuft die Zersetzungsreaktion.

Additive können dem Elektrolyten zugegeben werden, um seine thermische Stabilität zu erhöhen. Lewisbasen und Wasser- und/oder Säurefänger wurden eingesetzt und zeigten eine Verlangsamung des Autokatalysezyklus.

Drei Additive, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Ethyl-2-pyrrolidon und N-Methyl-2-piperidon sowie der reine Elektrolyt 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v) wurden hinsichtlich ihrer Elektrochemie untersucht. Halbzellen mit Graphit als Anodenmaterial und metallischem Lithium als Gegen- und Referenzelektrode wurden gefertigt und anschließend mit Cyclovoltammetrie und Konstantstromzyklisierung vermessen. NMP konnte als sehr effizientes Additiv bei Raumtemperatur charakterisiert werden. Bei 60°C konnte die Effizienz des Elektrolyten durch die Zugabe von NEP erhöht und der Kapazitätsverlust nach 100 Zyklen minimiert werden.

Da bisher nur Halbzellen mit dem Anodenmaterial vermessen wurden, sollten zukünftig auch noch Halbzellen mit dem Kathodenmaterial LiCoO₂ elektrochemisch charakterisiert werden. Vollzellen, welche Graphit als Anode und Lithiumcobaltoxid als Kathode verwenden, sollten ebenfalls hergestellt und elektrochemisch charakterisiert werden, um möglichst realitätsnahe Versuchsbedingungen zu schaffen. Weiters wäre es noch von Interesse, die weiteren Additive aus Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 elektrochemisch zu untersuchen. So könnte herausgefunden werden, welche Additive elektrochemisch stabil sind, also keine zusätzlichen, reversiblen oder irreversiblen Redoxreaktionen im cyclovoltammetrischen Experiment aufweisen. Mithilfe der Konstantstromzyklisierung könnten die effizientesten Additive ausgewählt werden.

Zuletzt wäre es auch noch möglich, Konzentrationsreihen hinsichtlich der Additive herzustellen und auch diese elektrochemisch zu charakterisieren, damit die optimale Additivkonzentration im Elektrolyt bei Betrieb der Lithium-Ionen-Batterie gefunden werden kann.

ANHANG

File :E:\Messdaten\GCMS\120322ff_Patricia_0120322_P_ECDEC+ECDMC_2
... w_85\005_LiPF6_EC_DEC_2Wo_85°C.D
Operator : Patricia
Instrument : Varta GCMS
Acquired : 22 Mar 2012 15:32 using AcqMethod 120120_ELEKTROLYTADDITIVE_001.M
Sample Name: LiPF6_EC_DEC_2Wo_85°C
Misc Info :

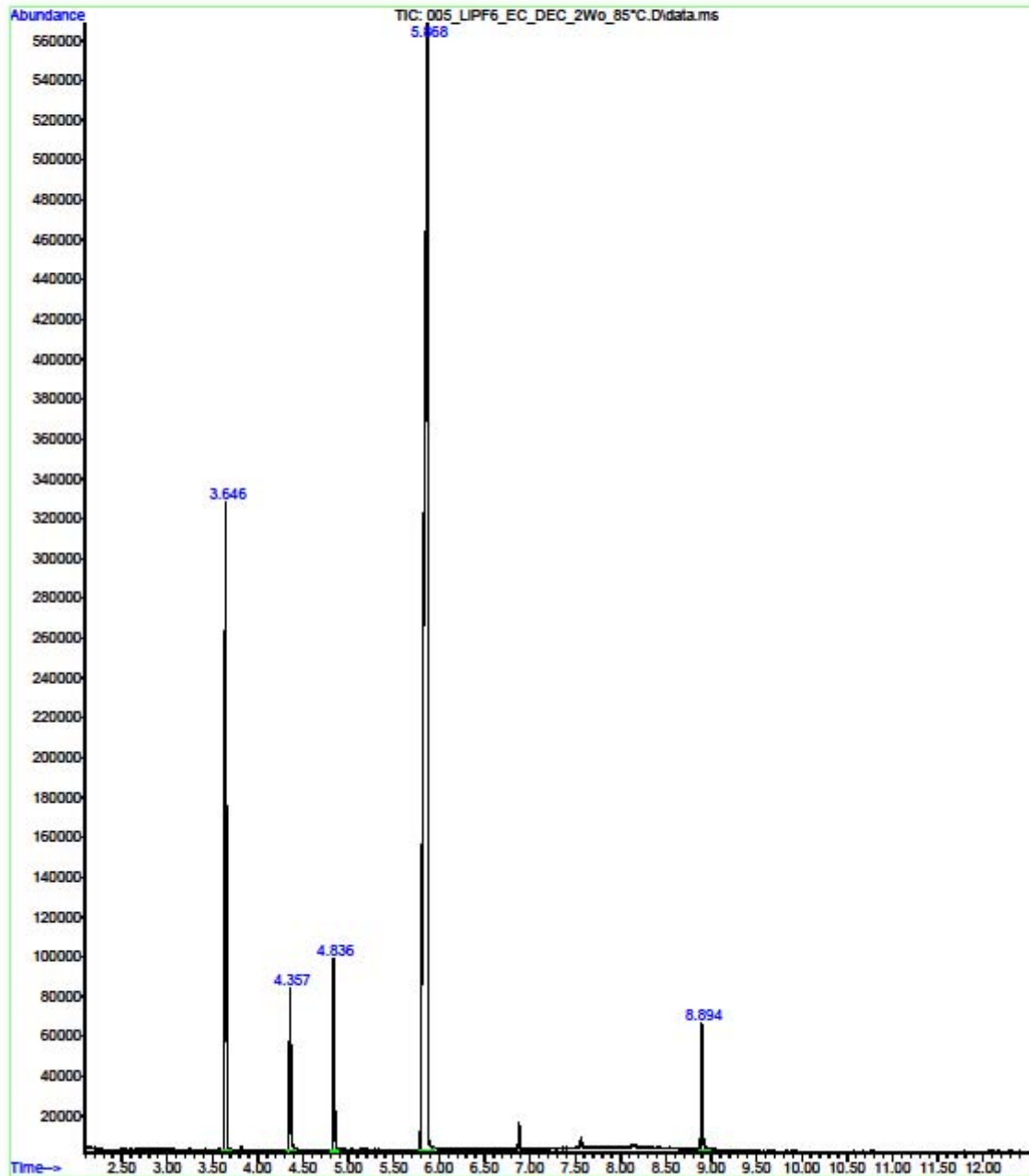


Abbildung 83: Gaschromatogramm von 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:2, v/v) nach 2 Wochen bei 85°C

File :E:\Messdaten\GCMS\120322ff_Patricia\120419_P_ECDEC+ECDMC_4w_...
85+Additive\019_P_ECDMC_4w_100_01.D
Operator : gisela+katja
Instrument : Varta GCMS
Acquired : 19 Apr 2012 17:12 using AcqMethod 120120_ELEKTROLYTADDITIVE_001.M
Sample Name: 10.b.P_ECDMC_4w_100_01
Misc Info :

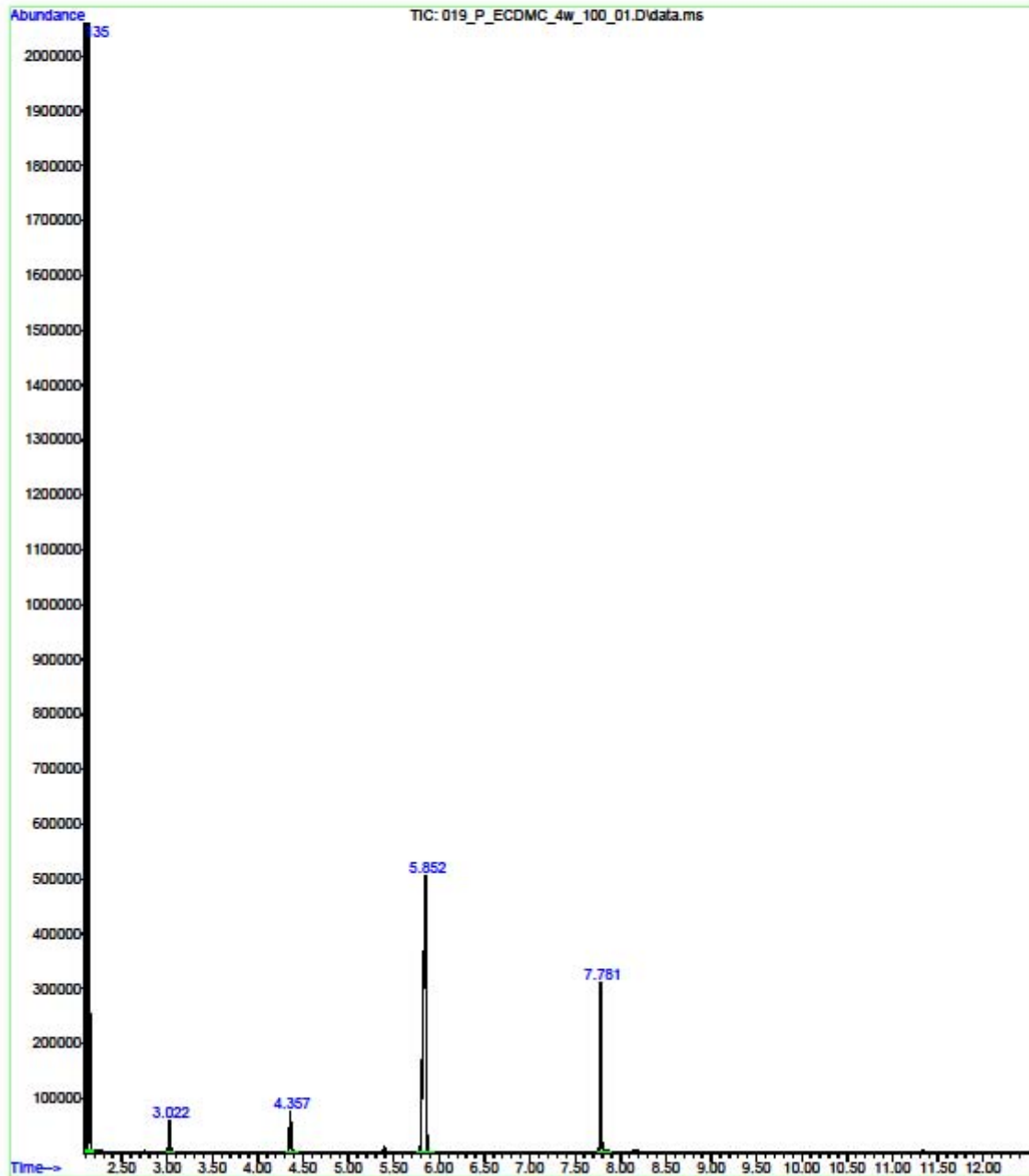


Abbildung 84: Gaschromatogramm von 1 M LiPF₆ in EC:DMC (1:2, v/v) nach 4 Wochen bei 85°C

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Lade- und Entladevorgang der Kathode	4
Abbildung 2: Lade- und Entladevorgang der Anode	6
Abbildung 3: Endothermes Gleichgewicht von LiPF_6	8
Abbildung 4: Entladevorgang einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie	10
Abbildung 5: Anfängliche Zersetzung von LiPF_6	13
Abbildung 6: Austauschreaktion von DEC und DMC zu EMC	14
Abbildung 7: Arbuzovumlagerungen	14
Abbildung 8: Autokatalysezyklus laut Campion et al.	15
Abbildung 9: Vergleich der Strukturen Sarin (links), Soman (Mitte), Alkylfluorophosphat (rechts)	16
Abbildung 10: HMDS als Wasserfänger	18
Abbildung 11: Heptamethyldisilazan als Säurefänger	19
Abbildung 12: Entartete Zustände eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerns	20
Abbildung 13: HP - 5	21
Abbildung 14: ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte, 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)	24
Abbildung 15: ^{19}F -NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte, 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)	24
Abbildung 16: Detailansicht der Zersetzungsregionen aus Abbildung 14 und Abbildung 15 (^{31}P links, ^{19}F rechts), 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)	25
Abbildung 17: ^1H -NMR-Spektren nach einer Stunde sowie vier Wochen bei 85°C , 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)	25
Abbildung 18: ^{13}C -NMR-Spektren nach einer Stunde sowie nach vier Wochen bei 85°C , 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:2, v/v)	26
Abbildung 19: ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte, 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:2, v/v)	27
Abbildung 20: ^{19}F -NMR-Verschiebungen der Zersetzungsprodukte, 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:2, v/v)	28
Abbildung 21: Detailansicht der Zersetzungsregionen aus Abbildung 19 und Abbildung 20 (^{31}P links, ^{19}F rechts), 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:2, v/v)	28
Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektrum nach einer Woche bei 85°C , 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:2, v/v)	29
Abbildung 23: ^{13}C -NMR-Spektrum nach einer Woche bei 85°C , 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:2, v/v)	29
Abbildung 24: Beispiel für Referenzierung, ^{19}F -NMR-Spektrum	30
Abbildung 25: Beispiel für Referenzierung, ^{31}P -NMR-Spektrum	30
Abbildung 26: Temperatureinfluss von 40°C , 60°C und 85°C auf 1 M LiPF_6 in EC (Auswertung basierend auf ^{31}P links, ^{19}F rechts)	31
Abbildung 27: Temperatureinfluss von 40°C , 60°C und 85°C auf 1 M LiPF_6 in DEC (Auswertung basierend auf ^{31}P links, ^{19}F rechts)	31
Abbildung 28: Temperatureinfluss von 40°C , 60°C und 85°C auf 1 M LiPF_6 in EC/DEC (Auswertung basierend auf ^{31}P links, ^{19}F rechts)	32
Abbildung 29: Temperatureinfluss von 40°C , 60°C und 85°C auf den Purolyte [®] - Elektrolyten (Auswertung basierend auf ^{31}P links, ^{19}F rechts)	32

Abbildung 30: Vergleich der Elektrolytssysteme 1 M LiPF ₆ in EC, 1 M LiPF ₆ in DEC, 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:1, v/v) und des Purolyte [®] -Elektrolyten bei 85°C (Auswertung basierend auf ³¹ P links, ¹⁹ F rechts)	33
Abbildung 31: Einfluss der Lösungsmittel auf 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) und 1 M LiPF ₆ in EC:DMC (1:2, v/v) bei 85°C (Auswertung basierend auf ³¹ P links, ¹⁹ F rechts).....	33
Abbildung 32: Einfluss von 100 ppm dest. Wasser bzw. Ethanol auf die Zersetzung des Purolyte [®] -Elektrolyten bei 85°C (Auswertung basierend auf ³¹ P links, ¹⁹ F rechts).....	34
Abbildung 33: Einfluss von 1000 ppm dest. Wasser auf die Zersetzung des Purolyte [®] -Elektrolyten bei 40°C, 75°C, 80°C und 85°C (Auswertung basierend auf ³¹ P links, ¹⁹ F rechts)	35
Abbildung 34: 10 mol% Pyridin in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) Pyridinkomplex mit PF ₅ , ³¹ P-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	36
Abbildung 35: 10 mol% Pyridin in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) Pyridinkomplex mit PF ₅ , ¹⁹ F-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C.....	37
Abbildung 36: 10 mol% Pyridin in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) Pyridinkomplex mit PF ₅ , ¹⁹ F-NMR-Spektrum, Detailansicht	37
Abbildung 37: 10 mol% NEP in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹ H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	38
Abbildung 38: 10 mol% NEP in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v), ¹³ C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	38
Abbildung 39: 10 mol% NMP in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹ H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	39
Abbildung 40: 10 mol% NMP in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹³ C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	39
Abbildung 41: 10 mol% N-Methyl-2-piperidon in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹ H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	40
Abbildung 42: 10 mol% N-Methyl-2-piperidon in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹³ C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	40
Abbildung 43: 10 mol% 1,5-Dimethyl-2-piperidon in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹ H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	41
Abbildung 44: 10 mol% 1,5-Dimethyl-2-piperidon in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹³ C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	41
Abbildung 45: 10 mol% Ph ₃ F ₂ SnNBu ₄ in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹ H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	42
Abbildung 46: 10 mol% Ph ₃ F ₂ SnNBu ₄ in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹³ C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	42
Abbildung 47: 10 mol% Ph ₃ F ₂ SnNBu ₄ in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ³¹ P-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	43
Abbildung 48: 10 mol% Ph ₃ F ₂ SnNBu ₄ in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹⁹ F-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	43
Abbildung 49: 10 mol% HMDS in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹ H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	44
Abbildung 50: 10 mol% HMDS in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹³ C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	45
Abbildung 51: 10 mol% HMDS in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹⁹ F-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	45
Abbildung 52: 10 mol% HMDS in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ²⁹ Si-NMR-Spektrum nach einer Woche bei 85°C	46

Abbildung 53: 10 mol% LiBTMSA in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹ H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	46
Abbildung 54: 10 mol% LiBTMSA in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹³ C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	47
Abbildung 55: 10 mol% LiBTMSA in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹⁹ F-NMR-Spektrum nach 24 Stunden bei 85°C	47
Abbildung 56: 10 mol% LiBTMSA in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ²⁹ Si-NMR-Spektrum nach einer Woche bei 85°C.....	48
Abbildung 57: 10 mol% TMDS in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹ H-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	48
Abbildung 58: 10 mol% TMDS in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹³ C-NMR-Spektrum nach einer Stunde bei 85°C	49
Abbildung 59: 10 mol% TMDS in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ³¹ P-NMR-Spektrum nach 24 Stunden bei 85°C	49
Abbildung 60: 10 mol% TMDS in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ¹⁹ F-NMR-Spektrum nach 24 Stunden bei 85°C	50
Abbildung 61: 10 mol% TMDS in 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) ²⁹ Si-NMR-Spektrum nach 48 Stunden bei 85°C	50
Abbildung 62: Zersetzung von N,N-Diethyltrimethylsilylamin	51
Abbildung 63: Zersetzung von TTMSA	51
Abbildung 64: Vergleich aller eingesetzten Additive Integrale der ¹⁹ F-NMR Spektren, normiert und referenziert auf LiPF ₆	52
Abbildung 65: Vergleich aller eingesetzten Additive, Integrale der ³¹ P-NMR-Spektren, referenziert und normiert auf LiPF ₆	53
Abbildung 66: Visuelle Zersetzung von 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) mit und ohne Additive NMR-Rohr von links nach rechts: Eine Stunde, 24 Stunden, 48 Stunden, eine Woche und vier Wochen bei 85°C.....	54
Abbildung 67: Schematischer Aufbau einer Swagelok® - Zelle	55
Abbildung 68: Messprinzip CV, 1. Zyklus schematisch (Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$)	55
Abbildung 69: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen 1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün).....	56
Abbildung 70: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% NEP Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen 1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün).....	57
Abbildung 71: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% NMP Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen 1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün).....	57
Abbildung 72: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% N-Methyl-2-piperidon Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen 1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün)	58
Abbildung 73: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% 1,5-Dimethyl-2-piperidon Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen 1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün).....	58
Abbildung 74: CVs einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% Ph ₃ F ₂ SnNBu ₄ Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$, 3 Zyklen 1. Zyklus (schwarz), 2. Zyklus (rot), 3. Zyklus (grün).....	59

Abbildung 75: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ , gezykelt von 0.024-1.5 V bei RT Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen, 0.1 C Charge/Discharge 1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen 1 C Charge/Discharge	60
Abbildung 76: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ , gezykelt von 0.024-1.5 V bei 60°C Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen bei Raumtemperatur, 0.1 C Charge/Discharge 1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen bei 60°C 1 C Charge/Discharge	61
Abbildung 77: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% NEP, gezykelt von 0.024-1.5 V bei RT Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen, 0.1 C Charge/Discharge 1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen 1 C Charge/Discharge	62
Abbildung 78: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% NEP gezykelt von 0.024-1.5 V bei 60°C Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen bei Raumtemperatur, 0.1 C Charge/Discharge 1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen bei 60°C 1 C Charge/Discharge.....	63
Abbildung 79: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% NMP, gezykelt von 0.024-1.5 V bei RT Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen, 0.1 C Charge/Discharge 1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen 1 C Charge/Discharge	64
Abbildung 80: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% NMP, gezykelt von 0.024-1.5 V bei 60°C Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen Raumtemperatur, 0.1 C Charge/Discharge	65
Abbildung 81: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% NMP, gezykelt von 0.024-1.5 V bei RT Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen, 0.1 C Charge/Discharge 1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen 1 C Charge/Discharge	65
Abbildung 82: Lade- und Entladecharakteristik (schwarz) sowie Effizienz (blau) einer Graphit-SLP30-Elektrode mit CMC2-Binder in EC:DEC (1:2, v/v), 1 M LiPF ₆ mit 2 v% N-Methyl-2-piperidon, gezykelt von 0.024-1.5 V bei 60°C Ladekurven: Formierungsschritt (rot), 3 Zyklen bei Raumtemperatur, 0.1 C Charge/Discharge 1. Woche (grün), 2. Woche (magenta), 3. Woche (orange), 4. Woche (gelb); jeweils 25 Zyklen bei 60°C 1 C Charge/Discharge	66
Abbildung 83: Gaschromatogramm von 1 M LiPF ₆ in EC:DEC (1:2, v/v) nach 2 Wochen bei 85°C	92
Abbildung 84: Gaschromatogramm von 1 M LiPF ₆ in EC:DMC (1:2, v/v) nach 4 Wochen bei 85°C	93

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Mögliche Kathodenmaterialien	5
Tabelle 2: Mögliche Anodenmaterialien	6
Tabelle 3: Dielektrizitätskonstanten und Viskosität der verwendeten Carbonate.....	8
Tabelle 4: Zersetzungsprodukte unterschiedlicher Elektrolyte bei 85°C	13
Tabelle 5: Zersetzungsprodukte eines binären und ternären Elektrolytsystems	14
Tabelle 6: Restkapazitäten der Entladekapazitäten	67
Tabelle 7: Effizienzminima des ersten Lade- und Entladezyklus pro Woche.....	67
Tabelle 8: Verwendete Additive.....	75
Tabelle 9: Einwaagen der Additive.....	76

LITERATURVERZEICHNIS

¹ http://www.worldenergy.org/documents/scenarios_study_es_online.pdf (25.06.2012)

² http://www.iea.org/weo/docs/weo2009/fact_sheets_WEO_2009.pdf (20.06.2012)

³ http://www.iea.org/weo/docs/weo2010/Methodology_450_Scenario.pdf (20.06.2012)

⁴ Scrosati B., Garche J., Lithium batteries: Status, prospects and future, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195, 2419 - 2430

⁵ Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy & Environmental Science*, 2011, 4, 3243 - 3262

⁶ Megahed S., Scrosati B., Lithium - ion rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, **1994**, 51, 79 - 104

⁷ Xu K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium - Based Rechargeable Batteries, *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 4303 - 4417

⁸ Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyossef Y., Kotypin M., Nazon L., Ellis B., Kovacheva D., Review on electrode - electrolyte solution interactions, related to cathode materials of Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, **2007**, 165, 491 - 499

⁹ Fergus J. W., Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195, 939 - 954

¹⁰ Wang Q., Ping P., Zhao X., Chu G., Sun J., Chen C., Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery, *Journal of Power Sources*, **2012**, 208, 210 - 224

¹¹ Ohzuku T., Brodd R. J., An overview of positive - electrode materials for advanced lithium - ion batteries, *Journal of Power Sources*, **2007**, 174, 449 - 456,

¹² Marom R., Amalraj S. F., Leifer N., Jacob D., Aurbach D., A review of advanced and practical lithium battery materials, *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21, 9938 - 9954

-
- ¹³ Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novák P., Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Advanced Materials*, **1998**, 10, 725 - 763
- ¹⁴ Aurbach D., Markovsky B., Rodkin A., Cojocaru M., Levi E., Kim H. J., An analysis of rechargeable lithium - ion batteries after prolonged cycling, *Electrochimica Acta*, **2002**, 00, 1 - 13
- ¹⁵ Zhang W. J., A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium - ion batteries, *Journal of Power Sources*, **2011**, 196, 13 - 24
- ¹⁶ Blomgren G. E., Liquid electrolytes for lithium and lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, **2003**, 119-121, 326 - 329
- ¹⁷ Aravindan V., Gnanaraj J., Madhavi S., Liu H.-K., Lithium - Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries, *Chemical European Journal*, **2011**, 17, 14326 - 14346
- ¹⁸ Kawamura T., Okada S., Yamaki J., Decomposition of LiPF₆ - based electrolytes for lithium ion cells, *Journal of Power Sources*, **2006**, 156, 547 - 554
- ¹⁹ Linke R., Rohrmann W., Determination of the dipole moments of phosphorus pentafluoride and boron trifluoride and the vapor - pressure curve of phosphorus pentafluoride, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **1937**, B35, 256 - 260
- ²⁰ Xu K., Zhang S., Jow T. R., Xu W., Angell C. A., Li[bis(oxalato)borate] as salt for lithium - ion batteries a possible solution for high temperature operation, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2002**, 5, A26 - A29
- ²¹ Linden D., *Handbook of Batteries*, **1995**, Second Edition, Chapter 35
- ²² Peled E., The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems - the solid electrolyte interphase model, *Journal of Electrochemical Society*, **1979**, 126, 2047 - 2051
- ²³ Peled E., Bar Tow D., Merson A., Gladkia A., Burstein L., Golodnitsky D., Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG - TOF, SIMS and XPS studies, *Journal of Power Sources*, **2001**, 97 - 98, 52 - 57

-
- ²⁴ Aurbach D., Review of selected electrode - solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries, *Journal of Power Sources*, **2000**, 89, 206 - 218
- ²⁵ Lux S.F., Lucas I. T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R., The mechanisms of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes, *Electrochemical Communications*, **2012**, 14, 47 - 50
- ²⁶ Yang H., Zhuang G. V., Ross Jr P. N., Thermal stability of LiPF₆ salt and Li - ion battery electrolytes containing LiPF₆, *Journal of Power Sources*, **2006**, 161, 573 - 579
- ²⁷ Ravdel B., Abraham K. M., Gitzendanner R., Di Carlo J., Lucht B., Campion C., Thermal stability of lithium - ion battery electrolytes, *Journal of Power Sources*, **2003**, 119 - 121, 805 - 810
- ²⁸ Gachot G., Grugeon S., Armand M., Pilad S., Guenot P., Tarascon J.-M., Laurelle S., Deciphering the multi - step degradation mechanisms of carbonate based electrolyte in Lithium batteries, *Journal of Power Sources*, **2008**, 178, 409 - 421
- ²⁹ Campion C. L., Li W., Lucht B. L., Thermal Decomposition of LiPF₆ - Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, **2005**, 152, A2327 - A2334
- ³⁰ Xiao A., Li W., Lucht B. L., Thermal reactions of mesocarbon microbead (MCMB) particles in LiPF₆ - based electrolyte, *Journal of Power Sources*, **2006**, 162, 1282 - 1288
- ³¹ Peled E., Film forming reaction at the Li/electrolyte interface, *Journal of Power Sources*, **1983**, 9, 253 - 266
- ³² Hammami A., Raymond N., Armand M., Runaway risk of forming toxic compounds, *Nature*, **2003**, 424, 635 - 636
- ³³ Lisbona D., Snee T., A review of hazards associated with primary lithium and lithium ion batteries, *Process safety and environmental protection*, **2011**, 89, 434 - 442

-
- ³⁴ Gupta H. K., Pardasani D., Mazumder A., Purohit A. K., Dubey D. K., Tetrabutylammonium tetra (tert-butyl alcohol) coordinated fluoride - an efficient reagent for the synthesis of fluorine derivatives of phosphorus(V) compounds, *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 2697 - 2699
- ³⁵ Weissman B. A., Raveh L., Therapy against organophosphate poisoning: The importance of anticholinergic drugs with antiglutamatergic properties, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **2008**, 232, 351 - 358
- ³⁶ Lukaszewicz - Hussain A., Role of oxidative stress in organophosphate insecticide toxicity - Short review, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **2010**, 98, 145 - 150
- ³⁷ Abu-Qare A.W., Abou-Donia M.B., Sarin: health effects, metabolism, and methods of analysis, *Food and Chemical Toxicology*, **2002**, 40, 1327 - 1333
- ³⁸ Zhang S. S., A review on electrolyte additives for lithium - ion batteries, *Journal of Power Sources*, **2006**, 162, 1379 - 1394
- ³⁹ Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I., Effects of functional electrolyte additives for Li - ion batteries, *Journal of Power Sources*, **2007**, 172, 901 - 907
- ⁴⁰ Smart M. C., Lucht B. L., Ratnakumar B. V., The Use of Electrolyte Additives to Improve the High Temperature Resilience of Li - Ion Cells, *Electrochemical Society Transactions*, **2008**, 11, 70 - 89
- ⁴¹ Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I., Effect of vinyl acetate plus vinylene carbonate and vinyl ethylene carbonate plus biphenyl as electrolyte additives on the electrochemical performance of Li - ion batteries, *Electrochimica Acta*, **2007**, 53, 650 - 656
- ⁴² Wang B., Zhang H. P., Yang L. C., Qu Q. T., Wu Y. P., Gan C. L., Zhou D. L., Improving electrochemical performance of graphitic carbon in PC - based electrolytes by using N - vinyl - 2 - pyrrolidone as an additive, *Electrochemical Communications*, 10, **2008**, 1571 - 1574
- ⁴³ Xu M. Q., Li W. S., Zuo X. X., Liu J. S., Xu X., Performance improvement of lithium ion battery using PC as a solvent component and BS as an SEI forming additive, *Journal of Power Sources*, **2007**, 174, 705 - 710

⁴⁴ Xiao A., Xang L., Lucht B. L., Thermal Reactions of LiPF₆ with Added LiBOB, Electrolyte Stabilization and Generation of LiF₄OP, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2007**,10, A241 - A244

⁴⁵ Patent JP10154529, 1998-06-09

⁴⁶ Li W., Campion C., Lucht B. L., Ravdel B., Di Carlo J., Abraham K. M., Additives for Stabilizing LiPF₆ - Based Electrolytes Against Thermal Decomposition, *Electrochemical Society*, **2005**, 152, A1361 - A1365

⁴⁷ Xu M., Hoo L., Liu Y., Li W., Xing L., Li B., Experimental and Theoretical Investigations on Dimethylacetamide (DMAc) as Electrolyte Stabilizing Additive for Lithium Ion Batteries, *Journal of Physical Chemistry*, **2011**, 115, 6085 - 6094

⁴⁸ Yamane H., Inoue T., Fujita M., Sano M., A causal study of the capacity fading of Li_{1.01}Mn_{1.99}O₄ cathode at 80°C and the suppressing substances of its fading, *Journal of Power Sources*, **2001**, 99, 60 - 65

⁴⁹ Li Y., Zhang R., Liu Y., Yong C., Effect of heptamethyldisilazane as an additive on the stability performance of LiMn₂O₄ cathode for lithium - ion battery, *Journal of Power Sources*, **2009**, 189, 685 - 688

⁵⁰ Xu M. Q., Xing L. D., Li W. S., Zuo X. X., Shu D., Li L. L., Application of cyclohexyl benzene as electrolyte additive for overcharge protection of lithium ion battery, *Journal of Power Sources*, **2008**, 184, 427 - 431

⁵¹ Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J. G., Kim H.-Y., Moon S.-I., Effect of the concentration of diphenyloctylphosphate as a flame - retarding additive on the electrochemical performance of lithium - ion batteries, *Electrochimica Acta*, **2009**, 54, 2276 - 2283

⁵² Doughty D. H., Rothm E. P., Crafts C. C., Nagan-Subramanian G., Henriksen G., Amine K., Effects of additives on thermal stability of Li ion cells, *Journal of Power Sources*, **2005**, 146, 116 - 120

⁵³ Lambert J. B., Mazzola E. P., Nuclear magnetic resonance spectroscopy, An Introduction to Principles, Applications and Experimental Methods, Pearson Education Inc.

⁵⁴ Nair H. M., Miller J. M., Basic Gas Chromatography, Techniques in Analytical Chemistry, John Wiley and Sons Inc., **1998**

⁵⁵ Kitson F. G., Larsen G. S., Mc Ewen C. N., Gas Chromatography and mass spectrometry, A practical guide, Academic Press, **1996**

⁵⁶ Wang J., Analytical Electrochemistry, Second Edition, Wiley - VCH, **2001**

⁵⁷ <https://scifinder.cas.org> (26.08.2012), Calculated using Advanced Chemical Development (ACD/Labs) Software

⁵⁸ http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (01.11.2011 - 30.06.2012)

⁵⁹ Berger S., Braun S., Kalinowski H.-O., *NMR Spectroscopy of the Non-Metallic Elements*, John Wiley & Sons Ltd, **1997**

⁶⁰ Li W., Campion C., Lucht B. L., Ravdel B., DiCarlo J., Abraham K.M., Additives for Stabilizing LiPF₆-Based Electrolytes Against Thermal Decomposition, *Journal of Electrochemical Society*, **2005**, 152, A1361 - A1365

⁶¹ Tanuma T., Ohnishi K., Okamoto H., Morkiawa S., Comparative studies in the ¹⁹F and ¹H NMR chemical shifts in 2,2-difluorhalogenated propanes, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1996**, 76, 45 - 48

⁶² Tyrra W., Naumann D., Hoge B., Yagupolskii Y. L., A new synthesis of trifluoromethanethiolates-characterization and properties of tetramethylammonium, cesium and di(benzo-15-crown-5)cesium trifluoromethanethiolates, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2003**, 119, 101 - 107

⁶³ SciDex CLAKS: Si-NMR-Datenbank **2009**