Grenzschichtverhalten von Polymerelektrolyten gegenüber Elektrodenmaterialien für zukünftige Hochenergie-Lithium-Ionen-Sekundärbatterien.

Vom Fachbereich Produktionstechnik

der

UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Gideon Abels

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Busse
Prof. Dr. Fabio La Mantia

Tag der mündlichen Prüfung: 03.08.2022

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich im Laufe meiner Dissertation unterstützt und motiviert haben.

Zunächst einmal möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Matthias Busse dafür bedanken, dass ich die vorliegende Arbeit in der Arbeitsgruppe „Elektrische Energiespeicher“ am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) anfertigen konnte.

Bei Prof. Dr. Fabio La Mantia bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie für die Bereitstellung des Ersatzschaltkreises für die Auswertung meiner Impedanzdaten.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Ingo Bardenhagen und Dr. Julian Schwenzel für die Bereitstellung des Themas und die gute Betreuung. Außerdem bedanke ich mich bei ihnen und bei Dr. Frederieke Langer für die vielen konstruktiven Diskussionen, die vielen guten Ratschläge und die bei Problemen in allen Belangen stets offenen Türen.

Darüber hinaus bedanke mich bei Richard Chukwu für die Unterstützung bei der Auswertung meiner Impedanzdaten und bei Khrystyna Yezerska für die REM-EDX-Messungen meiner Proben. Iris Gottschalk danke ich für die Durchführung thermomechanischer Messungen und Jonas Aniol für die Durchführung und Auswertung von XPS-Messungen.

Bei der Arbeitsgruppe „Elektrische Energiespeicher“ möchte ich mich für die zahlreichen Gespräche, die vielen Anregungen und eine tolle gemeinsame Zeit bedanken.

Außerdem möchte ich den Arbeitsgruppen „Polymere Werkstoffe und Bauweisen“ und „Klebstoffe und Polymerchemie“ für die tolle Arbeitsatmosphäre und das Ertragen meiner geruchsintensiven Syntheseprodukte danken.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Frau, meiner Familie und meinen Freunden, die mich im Laufe der Arbeit unterstützt und aufgebaut haben.

Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation

1. ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt habe,
2. keine anderen als die von mir angegebenen Quelle und Hilfsmittel benutzt habe,
3. die benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Datum: 20. Januar 2021 _____

Gideon Abels

Zusammenfassung

Festkörperelektrolyte gelten als sicherere Alternative zu den derzeit in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzten Flüssigelektrolyten. Sie sind chemisch, elektrochemisch und thermisch stabiler als ihre flüssigen Analoga und können nicht auslaufen. Der Einsatz neuer Elektrodenmaterialien mit höheren Kapazitäten und Potentialen für zukünftige Lithium-Ionen-Batterien hoher Energiedichte ist nur mit Festkörperelektrolyten möglich. Für die Sicherheit und Funktionsfähigkeit eines Energiespeichers sind allerdings die Prozesse im Grenzbereich zwischen Elektrode und Elektrolyt entscheidend. Und obwohl die Eigenschaften vieler Festkörperelektrolyte umfangreich untersucht wurden, gibt es in der Literatur bisher kaum Berichte zu ihrem Grenzschichtverhalten. Daher werden in dieser Arbeit die Grenzschichtreaktionen verschiedener Polymerelektrolyte gegenüber Lithiummetall-Anoden und $Li_1Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$ (NMC622)-Kathoden als potentiellen Elektroden für zukünftige Lithium-Ionen-Batterien mit hoher Energiedichte untersucht.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Grenzschichtbildung der Polymerelektrolyte auf Lithiummetall-Anoden. Der Einsatz dieses Elektrodenmaterials erfordert die Bildung einer stabilen Grenzschicht („solid electrolyte interface“, SEI). In dieser Arbeit wird zum allerersten Mal der Ansatz verfolgt Polymerelektrolyte gezielt auf dem Anodenmaterial zu zersetzen, um eine Grenzschicht definierter Zusammensetzung zu bilden. Als Vorbild dient die stabile SEI glasartigen Lithiumphosphoroxynitrids (LiPON) auf Lithiummetall, die aus den Lithiumsalzen Li_3N, Li_3P und Li_2O besteht. Um diese Salze gezielt auf Lithiummetall-Anoden zu bilden, werden Polyphosphazen-Elektrolyte mit stickstoff- und phosphorhaltigen Hauptketten eingesetzt, die potentiell Lithiumnitrid (Li_3N) und -phosphid (Li_3P) bilden. Die Untersuchungen erfolgen zunächst mit Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen] (MEEP), einem literaturbekannten Elektrolyten mit Ether-Seitenketten ähnlich der als Referenz eingesetzten Poly(ethylenoxid) (PEO)-Elektrolyten. Außerdem wird das in einer zweistufigen Eintopf-Synthese in dieser Arbeit erstmals hergestellte polymere LiPON $(Li_2PO_2N)_n$ verwendet. Dieses Polyphosphazen weist eine mit glasartigem LiPON vergleichbare Summenformel auf und bildet daher idealerweise dieselben Zersetzungsprodukte gegenüber Lithiummetall. Die Synthese ist skalierbar und liefert ein freistehendes Pulver, das durch Pressverfahren und lösungsmittelbasierte Verfahren verarbeitet werden kann.

Bei Alterungsexperimenten auf Lithiummetall strebt der Grenzschichtwiderstand der MEEP-Elektrolyte im Gegensatz zu den PEO-Elektrolyten einem Grenzwert entgegen. Analysen der Grenzschichtzusammensetzungen deuten darauf hin, dass dies auf die Bildung von Phosphazen-Spezies und damit auf eine Teilzersetzung des Polymers zurückzuführen ist. Die Bildung der aus der LiPON-SEI bekannten Lithiumsalze Li_3N und Li_3P konnte nicht nachgewiesen werden. Das ebenfalls polyphosphazen-basierte polymere LiPON ist hingegen kein intrinsischer Li^+-Leiter und kann auch nicht durch Zugabe von Lithiumsalzen zu einem leitfähigen Material verarbeitet werden. Es ist zudem gegenüber Lithiummetall stabil, sodass eine gezielte SEI-Bildung nicht möglich ist. Aufgrund dieser für

Elektrolytmaterialien ungewöhnlichen und seltenen Stabilität gegenüber Lithiummetall ist polymeres LiPON aber ein vielversprechendes Ausgangsmaterial für die Entwicklung sicherer Festkörperelektrolyte.

Der zweite Teil der Arbeit betrachtet das thermische Zersetzungsverhalten der Polymerelektrolyte gegenüber NMC622-Kathoden in verschiedenen Ladungszuständen. Von diesen ist bekannt, dass sie bei höheren Temperaturen Sauerstoff freisetzen können. Da viele Polymerelektrolyte brennbar sind, wird der Einfluss des NMCs auf deren thermische Stabilität und Sicherheit untersucht. Hierzu werden aus den im ersten Teil der Arbeit verwendeten PEO- und MEEP-Elektrolyte Komposite hergestellt, um Grenzflächenreaktionen zu intensivieren und leichter detektieren zu können.

Die Ergebnisse zeigen, dass auch in einer Schutzgasatmosphäre zahlreiche neue Verbrennungsreaktionen in den Proben auftreten. Anhand der Daten können verschiedene, bisher nicht beschriebene Reaktionen zwischen Polymerelektrolyten und NMC622 identifiziert werden. Bereits in den reinen Elektrolyten finden lithiumsalzinduzierte Verbrennungen statt, da die Salze mit thermisch zersetzten Polymerspezies unter Sauerstofffreisetzung reagieren. Auch NMC622 ist chemisch nicht inert gegenüber reaktiven Polymer- und Leitsalz-Spezies und reagiert mit diesen unter Sauerstoffbildung aus dem Kathodenmaterial. Dabei können die Leitsalz-Spezies in den untersuchten Elektrolyten bereits bei niedrigeren Temperaturen mit dem NMC reagieren als die Polymerspezies.

Weiterhin wurde der Einfluss des Ladungszustands auf die thermische Polymerzersetzung untersucht. Dazu wurde das Kathodenmaterial chemisch delithiiert, um große Mengen frei von Binder und anderen Verunreinigungen herstellen zu können. Durch die Entfernung der Lithium-Ionen aus dem Kristallgitter wird das Material instabil und erfährt mehrere Phasenübergänge, während derer Sauerstoff abgegeben wird. Im Vergleich zu den chemischen Sauerstofffreisetzungen wird der Sauerstoff hierbei nicht nur bei niedrigeren Temperaturen gebildet, sondern auch in größeren Mengen. Dadurch werden beispielsweise bei PEO-Kompositen erste Massenverluste um bis zu 150 °C früher detektiert als bei den reinen Elektrolyten. In einer realen Lithium-Ionen-Batterie hängt die thermische Stabilität der Polymerelektrolyte daher von der niedrigsten Temperatur ab, bei der eine der Polymerelektrolyt-Komponenten zu verbrennen beginnt. Die untersuchten Polymerelektrolyte verbrennen durch die Sauerstofffreisetzungen aus dem Kathodenmaterial umso heißer, je geringer der Lithiierungsgrad ist. Dabei zeigen MEEP-Elektrolyte bei hohen Sauerstoffmengen geringere Wärmefreisetzungen als PEO-Elektrolyte und sind unter diesen Bedingungen somit thermisch sicherer.

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Grenzschichtreaktionen können in Zukunft zur Optimierung der Zusammensetzung der Polymerelektrolyte oder auch der Oberfläche von Kathodenmaterialien genutzt werden. Dadurch können bestimmte Reaktionen zwischen Elektroden und Elektrolyte initiiert oder vermieden und damit die Sicherheit von Festkörperelektrolyten in Lithium-Ionen-Batterien verbessert werden.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung iii
Erklärung v
Zusammenfassung vii
Inhaltsverzeichnis ix
Abbildungsverzeichnis xi
1. Einleitung 17
2. Stand der Technik 20
2.1. Anodenmaterialien 22
2.2. Kathodenmaterialien 23
2.3. Lithium-Ionen-Elektrolyte 25
2.3.1. Keramische Elektrolyte 26
2.3.2. Glasartige Elektrolyte 26
2.3.3. Polymerelektrolyte 27
2.4. Solid electrolyte interface 28
3. Experimentelle Grundlagen 31
3.1. Chemische Synthese 31
3.1.1. Poly(dichlorphsphazen) 33
3.1.2. Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen] 33
3.1.3. Polymeres LiPON 34
3.1.4. Delithiierung von NMC622 35
3.2. Verarbeitung und weitergehende Charakterisierung der Syntheseprodukte 35
3.2.1. Ionische Leitfähigkeit 36
3.2.2. Charakterisierung der SEI auf Litihummetall-Anoden 37
3.2.3. Thermische Analyse von NMC622-Kompositkathoden 39
4. Auswertung und Diskussion 40
4.1. Materialsynthese 40
4.1.1. Poly(dichlorphosphazen) 41
4.1.2. Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen] 42
4.1.3. Polymeres LiPON 45
4.1.4. Delithiierung von NMC 48
4.2. Elektrochemische Eigenschaften und chemische Stabilität der Polymerelektrolyte 50
4.2.1. PEO-Elektrolyte 50

4.2.2. MEEP-Elektrolyte 53
4.2.3. Polymeres LiPON 66
4.2.4. Vergleich der chemischen Stabilität der Polymerelektrolyte 70
4.3. Thermische Analysen der Polymerelektrolyte 72
4.3.1. PEO-Elektrolyte 74
4.3.2. PEO-Elektrolyte gegenüber voll-lithiiertem NMC 80
4.3.3. PEO-Elektrolyte gegenüber chemisch delithiiertem NMC 88
4.3.4. MEEP-Elektrolyte 100
4.3.5. MEEP-Elektrolyte gegenüber voll-lithiiertem NMC622 110
4.3.6. MEEP-Elektrolyte gegenüber chemisch delithiiertem NMC622 116
4.3.7. Vergleich der thermischen Zersetzung der Polymerelektrolyte 122
4.3.8. Weitere Grenzschichtprozesse 128
6. Fazit 129
7. Ausblick 132
8. Literaturverzeichnis 133
Anhang Teil A: Untersuchungen zur chemischen Stabilität 140
Anhang Teil B: Thermische Analysen der reine Polymere und Lithiumsalze 143
Anhang Teil C: Thermische Analysen der PEO-Elektrolyte 146
Anhang Teil D: Thermische Analysen der PEO-Komposite mit voll-lithiiertem NMC 148
Anhang Teil E: Thermische Analysen der PEO-Komposite mit delithiiertem NMC 153
Anhang Teil F: Thermische Analysen der MEEP-Elektrolyte 163
Anhang Teil G: Thermische Analysen der MEEP-Komposite mit voll-lithiiertem NMC 165
Anhang Teil H: Thermische Analysen der MEEP-Komposite mit delithiiertem NMC 170
Publikationen 183

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich der verschiedenen Batterietechnologien in Bezug auf die gravimetrische und volumetrische Energiedichte. (adaptiert von [1]) 17
Abbildung 2: Aufbau einer konventionellen Lithium-Ionen-Sekundärbatterie. (adaptiert von [25]) 20
Abbildung 3: Potentiale und Kapazitäten verschiedener Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Sekundärbatterien. (adaptiert von [3] und ergänzt um Daten aus [2]) 22
Abbildung 4: Änderungen des chemischen Potentials der Li^+-Ionen in einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit SEI und CEI (gestrichelte Linie). (adaptiert von [86]) 28
Abbildung 5: Typische mosaikartig aufgebaute SEI eines Flüssigelektrolyten an einer Graphit-Anode. (adaptiert von [16]) 29
Abbildung 6: Für die elektrochemischen Untersuchungen verwendete Glaszelle (a) sowie der schematischen Zellaufbau mit Stahlelektroden (b) und mit Lithiummetall-Elektroden (c). 36
Abbildung 7: FTIR-Spektrum (a) und ^{31}P-NMR-Spektrum (b) von $(NPCl_2)_n$. 41
Abbildung 8: ^{1}H- (a), ^{31}P- (b) und ^{7}Li-NMR-Spektrum (c) des Rohprodukts der MEEP-Synthese in D_2O. Im ^{1}H-NMR wurden die einzelnen Signale und die zugehörigen Strukturelemente im Polymer farbig markiert. 43
Abbildung 9: Vergleich der FTIR-Spektren von MEEP, MEEOH und des abfiltrierten, festen Nebenprodukts der MEEP-Synthese. 44
Abbildung 10: FTIR-Spektrum von $(H_2PO_2N)_n$ (a) sowie das zugehörige ^{31}P-NMR- Spektrum im Vergleich zum Präkursor (b). 46
Abbildung 11: FTIR-Spektrum (a) und ^{31}P-NMR-Spektrum (b) von $(Li_2PO_2N)_n$. 47
Abbildung 12: Gemessene Diffraktogramme von NMC622 und den chemisch delithiierten Materialien. 49
Abbildung 13: Temperaturabhängige Leitfähigkeit zweier PEO-Elektrolyte. 51
Abbildung 14: Zeitabhängige Impedanzspektren von P1T mit einer Frequenzübersicht im Inset (a) sowie die Entwicklung des flächennormierten Grenzschichtwiderstands R_{SEI} zweier PEO- Elektrolyte (b) in symmetrischen Zellen mit Lithiummetall-Elektroden bei 80 °C. Der zum Fitten verwendete Ersatzschaltkreis ist darunter dargestellt.[222] 52
Abbildung 15: Temperaturabhängige Leitfähigkeit zweier MEEP-Elektrolyte. 53
Abbildung 16: Zeitabhängige Impedanzspektren von M1T in symmetrischen Zellen mit Lithiummetall-Elektroden bei 80°C mit einer Frequenzübersicht im Inset. Der zum Fitten verwendete Ersatzschaltkreis ist darunter dargestellt. 54
Abbildung 17: Entwicklung des flächennormierten Grenzschichtwiderstands R_{SEI} zweier MEEP-Elektrolyte in symmetrischen Zellen mit Lithiummetall-Elektroden bei 80°C. 55
Abbildung 18: Raman-Spektren von reinem M1T sowie der Oberfläche der gealterten Lithiummetall-Elektroden direkt nach der Dekonstruktion der elektrochemischen Zellen (a) und nach verschiedenen Reinigungsschritten mit Toluol (b). 57
Abbildung 19: Materialkontrastbild einer gegen M1C bei 80 °C gelagerten Lithiummetall-Elektrode mit einer Auflösung von 128x128 Pixeln (a) sowie das EDX-Spektrum des Oberflächenfilms an der mit einem roten Kreuz markierten Position (b). 58
Abbildung 20: Elementverteilung auf einer Lithiummetall-Elektrodenoberfläche nach 60 h in Zellen mit M1C bei 80 °C sowie einer Reinigung mit Toluol. 59

Abbildung 21: Materialkontrastbild einer gegen M1C bei 80 °C gelagerten Lithiummetall-Elektrode mit einer Auflösung von 128x128 Pixeln (a) sowie das EDX-Spektrum einer Stelle ohne Oberflächenfilm, markiert mit einem roten Kreuz (b). 59
Abbildung 22: Materialkontrastbild einer gegen M1T bei 80 °C gelagerten Lithiummetall-Elektrode mit einer Auflösung von 128x128 Pixeln (a) sowie das EDX-Spektrum des gesamten Bildes (b). 60
Abbildung 23: Elementverteilung auf einer Lithiummetall-Elektrodenoberfläche nach 60 h in Zellen mit M1T bei 80 °C sowie einer Reinigung mit Toluol. 61
Abbildung 24: Theoretisch möglicher Aufbau der SEI MEEP-basierter Polymerelektrolyte. (adaptiert von [16,186]) 62
Abbildung 25: O1s-Signale der gegen M1C (a) und M1T (b) gealterten Lithiummetall-Elektrodenoberflächen mit den jeweiligen orange eingezeichneten Fits. 63
Abbildung 26: P2p-Signale der gegen M1C (a) und M1T (b) gealterten Lithiummetall-Elektrodenoberflächen mit den jeweiligen orange eingezeichneten Fits. 64
Abbildung 27: N1s- Signale der gegen M1C (a) und M1T (b) gealterten Lithiummetall-Elektrodenoberflächen mit den jeweiligen orange eingezeichneten Fits. 65
Abbildung 28: Aus einer THF-Lösung auf ein Glassubstrat gegossener Film von polymerem LiPON (a) sowie der reversierende Wärmestrom des Polymers in einer TMDSC-Messung (b). . 66
Abbildung 29: Ausschnitt eines möglichen ionischen Netzwerks, das sich zwischen den Ketten des polymeren LiPONs ausbildet. 67
Abbildung 30: Raman-Spektren einer Lithiummetall-Elektrode vor (X) und nach einer Alterung gegenüber polymerem LiPON (Y,Z). Das Lichtbild darunter zeigt die gealterte Elektrode mit den Messpunkten Y und Z. 68
Abbildung 31: Raman-Spektren von polymerem LiPON-Pulver (a) und eines Pressling des Polymers nach einer dreitägigen Alterung gegen Lithiummetall bei 80 °C (b). 69
Abbildung 32: Vergleich der temperaturabhängigen Leitfähigkeit (a) sowie der zeitlichen Entwicklung des flächennormierten Grenzschichtwiderstands von M1T und P1T gegenüber Lithiummetall-Elektroden bei 80 °C (b). 71
Abbildung 33: DTA-Kurven von P2T bei verschiedenen Heizraten. 73
Abbildung 34: TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von reinem PEO. 74
Abbildung 35: TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von P2C. 75
Abbildung 36: TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von P2T. 76
Abbildung 37: TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von P2B. 77
Abbildung 38: DTA-Kurven von PEO-Elektrolyten mit Leitsalzkonzentrationen von 20:1 und 10:1. ... 78
Abbildung 39: DTA von P2C mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC (a) sowie der jeweilige temperaturabhängige Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b). 80
Abbildung 40: DTA von P2T mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC (a) sowie der jeweilige temperaturabhängige Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b). 82
Abbildung 41: DTA von P2B mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC (a) sowie der jeweilige temperaturabhängige Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b). 83

Abbildung 42: Während der Zersetzung freigesetzte Enthalpie der reinen Polymerelektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{1,00}$NMC für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 20:1. 84
Abbildung 43: Während der Zersetzung freigesetzte Enthalpie der reinen Polymerelektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{1,00}$NMC für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 20:1, normiert auf den jeweiligen Elektrolytanteil. 85
Abbildung 44: Temperaturabhängige Verlauf der CO_2-Signalintensität von P2C (a) und P2T (b) mit unterschiedlichen Anteilen $Li_{1,00}$NMC im MS, normiert auf den jeweiligen Elektrolytanteil. 86
Abbildung 45: Thermisches Zersetzungsverhalten ausgewählter PEO-Elektrolyte und deren Komposite mit $Li_{1,00}$NMC sowie die Änderung der normierten Enthalpie durch die Zugabe des Aktivmaterials. Die Pfeile geben die jeweilige Hauptzersetzungstemperatur an. 87
Abbildung 46: TGA- / DTA- / DSC-Kurven sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale von $Li_{0,75}$NMC (a) und $Li_{0,50}$NMC (b). 89
Abbildung 47: DTA von P2C mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC (a) sowie der temperatur-abhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b). 90
Abbildung 48: DTA von P2T mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC. 93
Abbildung 49: Temperaturabhängiger Verlauf der CO_2- (a) und F-Signalintensität (b) von P2T und dessen Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC im MS, normiert auf den Elektrolytanteil der Proben. 94
Abbildung 50: DTA von P2B mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC. 95
Abbildung 51: Temperaturabhängiger Verlauf der CO2- (a) und F-Signalintensität (b) von P2B und dessen Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC im MS, normiert auf den Elektrolytanteil der Proben. 96
Abbildung 52: Während der Zersetzung der reinen Elektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{0,75}$NMC (a) und $Li_{0,50}$NMC (b) freigesetzte Enthalpie für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 20:1, normiert auf den Elektrolytanteil jeder Probe. 98
Abbildung 53: Einfluss von NMC622 in verschiedenen Lithiierungsgraden auf das thermische Zersetzungsverhalten und die freigesetzte, normierte Enthalpie von PEO-Elektrolyten am Beispiel von P2T. 99
Abbildung 54: TGA- / DTA- / DSC-Kurven und die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (a) sowie das FTIR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte (b) von reinem MEEP. 100
Abbildung 55: Temperaturabhängiger Verlauf der Signalintensität weiterer Zersetzungsprodukte von reinem MEEP im MS. 101
Abbildung 56: TGA- / DTA- / DSC-Kurven und die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (a), das FTIR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte (b) sowie der temperatur-abhängige Verlauf der Signalintensitäten weiterer Zersetzungsprodukte von M2C (c). 103
Abbildung 57: TGA- / DTA- / DSC-Kurven und die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (a), das FTIR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte (b) sowie der temperatur-abhängige Verlauf der Signalintensitäten weiterer Zersetzungsprodukte von M2T (c). 105

Abbildung 58: TGA- / DTA- / DSC-Kurven und die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (a), das FTIR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte (b) sowie der temperatur-abhängige Verlauf der Signalintensitäten weiterer Zersetzungsprodukte von M2B (c). 107
Abbildung 59: DTA von MEEP-Elektrolyten mit Leitsalzkonzentrationen von 20:1 und 10:1. 108
Abbildung 60: DTA von M2C mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC. 110
Abbildung 61: Temperaturabhängiger, auf den Elektrolytanteil normierter Verlauf der CO_2-Signalintensität der M2C-Komposite (a) sowie weitere, nicht normierte MS-Signalverläufe des Komposits mit 30 Vol% $Li_{1,00}$NMC (b). 111
Abbildung 62: DTA von M2T mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC. 112
Abbildung 63: Temperaturabhängiger, auf den Elektrolytanteil normierter Verlauf der CO_2- (a) und Fluor-Signalintensität (b) der M2T-Komposite sowie weitere, nicht normierte MS-Signalverläufe des Komposits mit 30 Vol% $Li_{1,00}$NMC (c). 113
Abbildung 64: Während der Zersetzung der reinen Elektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{1,00}$NMC freigesetzte Enthalpie für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 20:1, normiert auf den Elektrolytanteil jeder Probe. 114
Abbildung 65 Thermisches Zersetzungsverhalten ausgewählter MEEP-Elektrolyte und deren Komposite mit $Li_{1,00}$NMC sowie die Änderung der normierten Enthalpie durch die Zugabe des Aktivmaterials. 115
Abbildung 66: DTA von M2C mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC. 116
Abbildung 67: Temperaturabhängiger Verlauf der CO_2-Signalintensität von M2C und dessen Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC im MS, normiert auf den Elektrolytanteil der Proben. ... 117
Abbildung 68: DTA von M2T mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC. 118
Abbildung 69: Temperaturabhängiger Verlauf der CO_2- (a) und F-Signalintensität (b) von M2T und dessen Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC im MS, normiert auf den Elektrolytanteil der Proben. 119
Abbildung 70: Während der Zersetzung der reinen Elektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{0,75}$NMC (a) und $Li_{0,50}$NMC (b) freigesetzte Enthalpie für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 20:1, normiert auf den Elektrolytanteil jeder Probe. 120
Abbildung 71: Einfluss von NMC622 in verschiedenen Lithiierungsgraden auf das thermische Zersetzungsverhalten und die freigesetzte, normierte Enthalpie von MEEP-Elektrolyten am Beispiel von M2T. 121
Abbildung 72: TGA- / DSC-Kurven von reinem MEEP und reinem PEO in einer Argon-Atmosphäre (a) sowie die DTA-Kurven verschiedener PEO- und MEEP-Elektrolyte und der reinen Polymere (b). 122
Abbildung 73: Thermisches Zersetzungsverhalten von P2B und M2B sowie deren Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC. 125
Abbildung 74: Verbrennungsenthalpie verschiedener Polymerelektrolyte sowie ihrer Komposite mit $Li_{1,00}$NMC (a) und $Li_{0,50}$NMC (b), normiert auf den Elektrolytanteil der jeweiligen Probe 126
Abbildung 75: Thermisches Zersetzungsverhalten ausgewählter Komposite von PEO- und MEEP Elektrolyten sowie von Flüssigelektrolyten in einer typischen, entladenen LIB.[255]. 127
Abbildung 76: Änderungen der Hauptzersetzungstemperatur verschiedener PEO- und MEEP-Elektrolyte in Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC. 128

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung der Probenreihen für die thermische Analyse (LiX = $LiClO_4$ [C], LiTFSI [T] und LiBETI [B]). 40
Tabelle 2: Reflexpositionen in Literatur- sowie experimentell gemessenen Diffraktogrammen von NMC622 bei verschiedenen Lithiierungsgraden.[220] 49
Tabelle 3: Aus den Messdaten berechnete Lithiierungsgrade des chemisch delithiierten NMC622. .. 50
Tabelle 4: Mittels EDX bestimmte elementare Zusammensetzung des Oberflächenfilms einer gegen M1C bei 80 °C gelagerten und mit Toluol gereinigten Lithiummetall-Elektrode. 58
Tabelle 5: Mittels EDX bestimmte elementare Zusammensetzung einer Stelle ohne Oberflächenfilm auf einer gegen M1C bei 80 °C gelagerten und mit Toluol gereinigten Lithiummetall-Elektrode. 60
Tabelle 6: Mittels EDX bestimmte elementare Zusammensetzung des Oberflächenfilms einer gegen M1T bei 80 °C gelagerten und mit Toluol gereinigten Lithiummetall-Elektrode. 61
Tabelle 7: Freigesetzte Enthalpien der untersuchten PEO-Elektrolyte bei Leitsalzkonzentrationen von 20:1 und 10:1. 79
Tabelle 8: Freigesetzte Enthalpien der untersuchten MEEP-Elektrolyte bei Leitsalzkonzentrationen von 20:1 und 10:1. 109
Tabelle 9: Gemessene Enthalpien der verschiedenen Polymerelektrolyte mit einer Leitsalzkonzentration von 20:1. 123

1. Einleitung

Sekundäre elektrische Energiespeichersysteme sind eine Schlüsseltechnologie für unser alltägliches Leben. Sie ermöglichen die Nutzung zahlreicher Gerätschaften, vor allem im Bereich der mobilen Elektronik, und sind im Gegensatz zu primären Batterien wiederaufladbar, was lange Nutzungsdauern ermöglicht. Die bedeutendsten Vertreter sind Lithium-Ionen-Sekundärbatterien (LIB), die erstmals 1991 von Sony auf den Markt gebracht wurden.[1] Im Vergleich zu anderen Speichersystemen, zu denen vor allem Blei-Schwefel-, Nickel-Cadmium- und Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren gehören, erreichen sie deutlich höhere Energiedichten von mehr als 120 $Wh \cdot kg^{-1}$.[1,2] Die hohen gravimetrischen und volumetrischen Energiedichten resultierten sowohl aus dem geringen Gewicht der Lithium-Ionen als auch aus ihrem kleinen Ionenradius. Letztere sind nicht nur deutlich kleiner als bei Blei oder Cadmium, sondern zählen zu den kleinstmöglichen überhaupt.[3] Aufgrund ihrer hohen Energiedichten stellen LIBs heutzutage in vielen Anwendungen das dominierende Energiespeichersystem dar.[1,4]

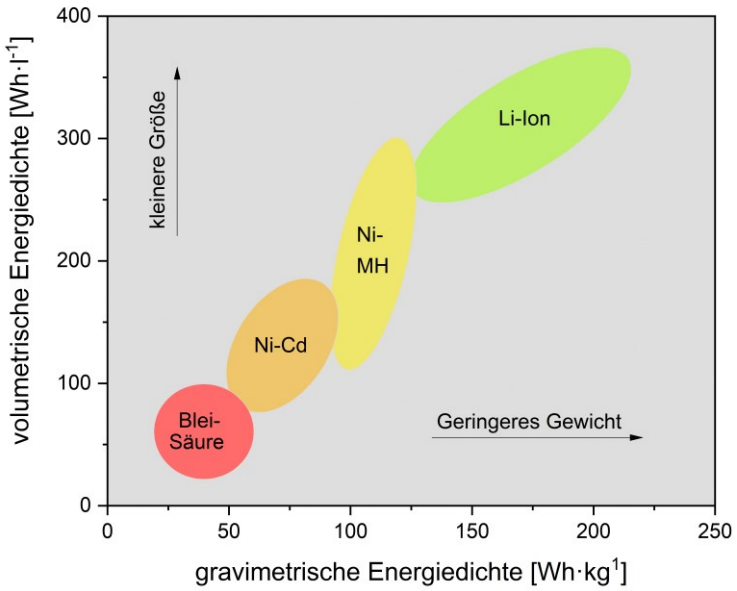


Abbildung 1: *Vergleich der verschiedenen Batterietechnologien in Bezug auf die gravimetrische und volumetrische Energiedichte. (adaptiert von [1])*

Auch für zukünftige Anwendungen gelten LIBs als besonders vielversprechend. Dazu gehört vor allem der Betrieb von Elektrofahrzeugen. Zum einen ist die Reichweite von Elektrofahrzeugen abhängig von der gespeicherten Energiemenge der eingebauten Batterie, zum anderen sind deren Gewicht und Größe im Fahrzeug begrenzt. Geeignete Sekundärbatterien müssen daher hohe gravimetrische Energiedichten von mehreren hundert $Wh \cdot kg^{-1}$ aufweisen.[5] Unter Berücksichtigung der derzeit bekannten Technologien kann dies nur mit LIBs erreicht werden (Abbildung 1). Ein weiterer, potentieller Anwendungsbereich von LIBs ist die Speicherung und Nutzung erneuerbarer Energien aus Wind- und Solarkraft. Diese Form der Energiegewinnung ist nicht zu jedem Zeitpunkt möglich, daher muss die Energie für eine flexible Nutzung zwischengespeichert werden.[6] Bei den hierfür zum Einsatz kommenden stationären Energiespeichern ist die gravimetrische Energiedichte zwar weniger bedeutend als bei Elektrofahrzeugen, allerdings erfordern kompakte Bauweisen hohe volumetrische

Energiedichten. Demzufolge müssen für zukünftige Anwendungen neue LIBs mit hohen Energiedichten entwickelt werden.[4–6]

Die Energiedichte eines Energiespeichers hängt von der Kapazität und der Zellspannung ab und damit von der Kombination der Elektrodenmaterialien.[7] Zur Steigerung der Energiedichte werden derzeit vor allem Materialien erforscht, die höhere Kapazitäten als die momentan eingesetzten Elektrodenmaterialien aufweisen. Dazu gehören beispielsweise Silizium-[8] oder Lithiummetall-Anoden[9] anstelle von Graphit sowie Übergangsmetalloxid-Kathodenmaterialien mit hohem NiO_2-Anteil wie Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid 622 oder 811[10] als Ersatz für Lithium-Eisenphosphat- und Lithium-Kobaltoxid-Kathoden. Neben der Energiedichte ist aber auch die Sicherheit ein entscheidendes Kriterium für die praktische Anwendbarkeit neu entwickelter Energiespeicher. Werden LIBs Feuer, Überladungen, externen Kurzschlüssen oder auch mechanischen Belastungen ausgesetzt, kann der Energiespeicher durch spontane, wärmefreisetzende Reaktionen des Elektrolyten in Brand geraten und explodieren.[11,12] Daher muss einerseits die Stabilität der in den Batterien eingesetzten Elektroden und Elektrolyte unter verschiedenen Bedingungen geprüft werden. Andererseits müssen aber auch die Vorgänge an den jeweiligen Elektrode-Elektrolyt-Grenzschichten untersucht werden, um potentiell gefährliche Prozesse zwischen den einzelnen Batteriekomponenten zu identifizieren.[13] Auf diese Weise können kompatible und sichere Materialkombinationen für zukünftige LIBs mit hoher Energiedichte entwickelt werden.

Neben neuen Elektrodenmaterialien müssen auch neue Elektrolyte eingesetzt werden. Die derzeit eingesetzten Flüssigelektrolyte sind chemisch und elektrochemisch nicht ausreichend stabil gegenüber Hochvoltkathoden oder Lithiummetall und zersetzen sich beständig.[14] Dies führt unter anderem zu hohen Kapazitätsverlusten, wodurch die Sekundärbatterien nur eine begrenzte Lebensdauer haben. Als vielversprechende Alternative gelten Festkörperelektrolyte auf Basis von Polymeren, Gläsern oder Keramiken.[15] Während reine Festkörperelektrolyte gut charakterisiert sind, gibt es bisher jedoch nur wenige Untersuchungen hinsichtlich ihres Grenzschichtverhaltens an Elektrodenmaterialien. Die tatsächliche Sicherheit von Festkörperelektrolyten in LIBs kann daher nur schwer eingeschätzt werden. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die Grenzschichtreaktionen einiger Polymerelektrolyten gegenüber Lithiummetall-Anoden und $Li_1Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$ (NMC622)-Kathoden als potentiellen Elektroden für zukünftige LIBs mit hoher Energiedichte untersucht.

Da Lithiummetall ein hochreaktives Elektrodenmaterial ist und mit praktisch jedem bekannten Elektrolyten reagiert, wurde zunächst die chemische Stabilität der Polymerelektrolyte analysiert.[9] An der Anode muss sich bei der Elektrolytzersetzung eine stabile Grenzschicht (solid electrolyte interface, (SEI) bilden,[16] um beispielsweise die Bildungen von Dendriten zu unterdrücken.[17] In der Literatur ist nur eine einzige, stabile SEI auf Lithiummetall bekannt, die von glasartigem Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON) gebildet wird.[18] Die Herstellung dieses Materials ist nicht nur aufwändig, es kann aufgrund seiner geringen Li^+-Leitfähigkeit von 10^{-6} Scm^{-1} auch nur als Dünnschichtelektrolyt eingesetzt werden.[19] Daher wurde in dieser Arbeit ein Polymer synthetisiert, das eine ähnliche Summenformel aufweist wie glasartiges LiPON und idealerweise auch dieselben Zersetzungsprodukte auf Lithiummetall bildet. Im Gegensatz zu üblichen Literaturansätzen, in denen die Elektrolyte chemisch möglichst stabil sein sollen, wurde in dieser Arbeit somit gezielt ein Elektrolyt zersetzt, um bestimmte Grenzschichtreaktionen ablaufen zu lassen und eine definierte, künstliche SEI aufzubauen. Weiterhin sollte das Polymer in größeren Mengen herstellbar sowie ein leicht zu verarbeitender Thermoplast sein. Auf Basis dieser Anforderungen wurde die nasschemische Synthese eines Polyphosphazens entwickelt, das eine mit glasartigem LiPON vergleichbare Summenformel $(Li_2PO_2N)_n$ aufweist.

Als Referenzsystem wurden Poly(ethylenoxid)-Elektrolyte (PEO) verwendet, die zu den am besten erforschten Polymerelektrolytsystemen gehören.[20] Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen dem polymeren LiPON und den PEO-Elektrolyten zu gewährleisten, wurde außerdem noch ein Polyphosphazen mit Ether-Seitenketten eingesetzt. Dabei handelte es sich um Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen] (MEEP), das bereits für die Herstellung literaturbekannter Polymerelektrolyten verwendet wurde.[21] Zur Untersuchung der SEI-Bildung wurden die Polymerelektrolyte zunächst in elektrochemischen Zellen gegenüber Lithiummetall-Elektroden thermisch gealtert, um Grenzschichtreaktionen zu beschleunigen. Dabei wurden auch Änderungen des Grenzschichtwiderstands gemessen. Anschließend wurde die Zusammensetzung der gebildeten SEI bestimmt. Die erhaltenen Daten ermöglichten Rückschlüsse auf mögliche Zersetzungsreaktionen und damit auf eine optimale Zusammensetzung von Polymerelektrolyten für Lithiummetall-Anoden.

Auf der Kathodenseite ist von vielen hochkapazitiven Elektrodenmaterialien wie NMC622 bekannt, dass sie bei höheren Temperaturen Sauerstoff freisetzen.[11,22] Diese Bedingungen können beispielsweise infolge eines durch Dendriten verursachten, internen Kurschlusses auftreten, aber auch das Resultat bereits beschriebener externer Einflüsse wie mechanischen Beschädigungen sein.[11,23] Dadurch können organische Flüssigelektrolyte in LIBs verbrennen. Da auch Polymerelektrolyte oftmals brennbar sind,[24] wurde im Rahmen dieser Arbeit das temperaturabhängige Grenzschichtverhalten einiger Polymerelektrolyte in Gegenwart von NMC622 analysiert und daraus deren thermische Stabilität und Sicherheit in einer LIB bestimmt. Hierfür wurden dieselben Polymerelektrolyte verwendet wie bei den Untersuchungen zur chemischen Stabilität an der Anode.

Für die Analyse der temperaturabhängigen Grenzschichtreaktionen wurden Kompositkathoden mit unterschiedlichen NMC-Gehalten verwendet. Die Vermischung der Polymerelektrolyten mit NMC622 führt zu intensiveren und damit besser zu detektierenden Reaktionen zwischen den Komponenten. Gleichzeitig können über die Zusammensetzung der Komposite verschieden stark ausgeprägte Grenzschichtkontakte simuliert werden. Denn in einer LIB zeigt der Elektrolyt innerhalb der Kathode ausgeprägte Grenzschichtkontakte, während die Elektrolytschicht zwischen den beiden Elektroden eine vergleichsweise geringe Kontaktfläche mit der Kathode aufweist. Da NMC-Kathoden im laufenden Betrieb zudem in unterschiedlichen Ladungszuständen vorliegen, wurden neben dem NMC-Anteil auch der Li^+-Gehalt des Kathodenmaterials in den Kompositen variiert. Dazu wurde das Kathodenmaterial mit NO_2BF_4 chemisch delithiiert und NMC622 mit definierten Lithiierungsgraden hergestellt.

Das thermische Zersetzungsverhalten der Komposite wurden in TGA- und DSC-Experimenten analysiert und die bei der Zersetzung gebildeten, gasförmigen Spezies mithilfe eines Massenspektrometers sowie eines Infrarot-Spektrometers untersucht. Anhand der erhaltenen Daten wurden mögliche Grenzschichtreaktionen zwischen den Polymerelektrolyten und NMC622 in Abhängigkeit des NMC-Gehalts und des Lithiierungsgrades identifiziert. Die thermische Stabilität der Elektrolyte wurde über die gemessenen Zersetzungs- und Verbrennungstemperaturen bestimmt, während die freigesetzten Wärmemengen Rückschlüsse auf die thermische Sicherheit ermöglichten. Basierend auf den Ergebnissen wurden dann Kriterien für den Aufbau von Polymerelektrolyten ermittelt, um eine möglichst hohe Sicherheit in Energiespeicher mit NMC622-Kathoden zu gewährleisten.

2. Stand der Technik

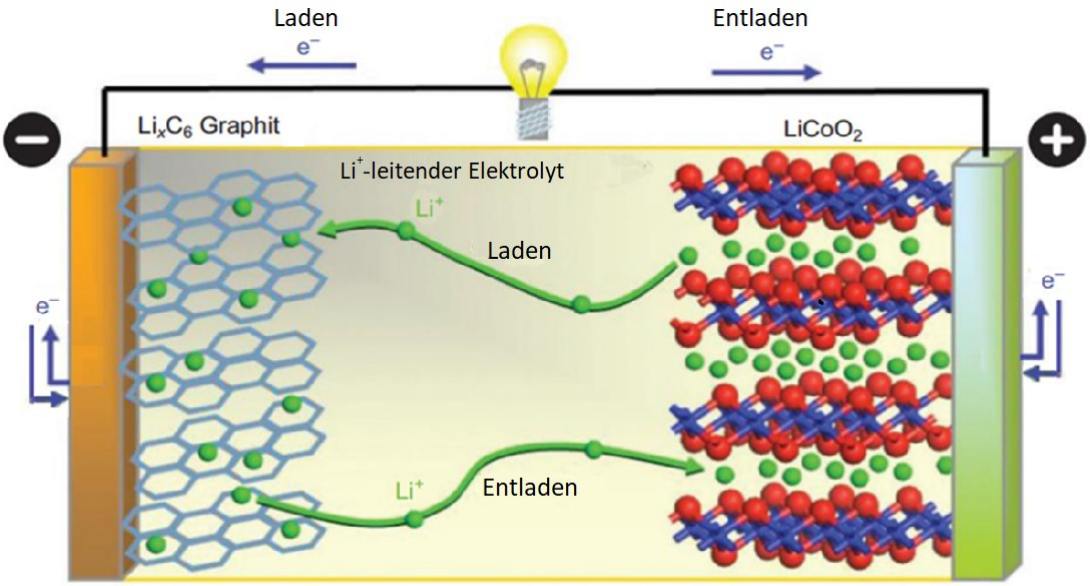


Abbildung 2: *Aufbau einer konventionellen Lithium-Ionen-Sekundärbatterie. (adaptiert von [25])*

Die ersten LIBs bestanden aus einer Graphit-Anode, einer $LiCoO_2$-Kathode, einem Separator mit einem Li^+-haltigen Flüssigelektrolyten, sowie Stromableitern und einem Gehäuse (Abbildung 2).[26] Während des Ladevorgangs werden Lithium-Ionen durch den Elektrolyten in Richtung Anode transportiert und beim Entladen in Richtung Kathode. Gleichzeitig fließen Elektronen durch einen äußeren Stromkreis, was den Betrieb elektrischer Geräte ermöglicht. Stromflüsse innerhalb der Sekundärbatterie in Form von Kurzschlüssen werden durch den Separator verhindert.[27] Dieser Aufbau hat sich seit der Kommerzialisierung der LIBs kaum verändert. Jedoch konnte durch Modifikationen der Anode und des Elektrolyten sowie dem Einsatz neuer Übergangsmetalle in der Kathode die Energiedichte auf etwa 200 $Wh \cdot kg^{-1}$ gesteigert werden.[1,3,26,28]

$$\varepsilon = U \cdot Q \qquad [1]$$

Die in einer Sekundärbatterie enthaltene Energiemenge ε ergibt sich gemäß Formel [1] aus dem Produkt der Zellspannung U und Kapazität Q, die wiederum von den eingesetzten Elektrodenmaterialien bestimmt werden. Bezogen auf Gewicht und Volumen der Sekundärbatterie ergibt sich daraus die gravimetrische und volumetrische Energiedichte.[2,7] Um möglichst große Energiemengen speichern zu können, müssen die Anode und Kathode der Sekundärbatterie sowohl eine hohe Kapazität als auch eine möglichst große Differenz in ihren elektrochemischen Potentialen aufweisen. Zur Steigerung der Energiemenge in einer LIB ist somit der Einsatz neuer Elektrodenmaterialien erforderlich.

$$x\mathrm{Li}^+ + x\mathrm{e}^- + \mathrm{W} \rightleftharpoons \mathrm{Li}_x^+\mathrm{W}^-$$

Schema 1: *Reversible Interkalations-Reaktion von Lithium-Ionen bei einer Elektroden mit Wirtsstruktur W.[2,3]*

Die verschiedenen Elektrodenmaterialien unterteilen sich je nach Art der an ihnen stattfindenden Reaktionen in Interkalationselektroden und Konversionselektroden. Interkalationselektroden sind

Wirtskomplexe, in die eine Gastspezies, in diesem Fall Lithium-Ionen, reversibel eingelagert werden kann.[26] Die Bindung der Ionen erfolgt durch physikalisch-chemische Wechselwirkung, da die Lithium-Ionen nicht reduziert werden, sondern der Wirtskomplex ein Elektron aufnimmt (Schema 1). Für die Entwicklung der LIBs war dieses Phänomen entscheidend, da es eine Möglichkeit für einen reversiblen Austausch einer ionischen Spezies zwischen zwei Elektroden bot. Dieses sogenannte „Schaukelstuhl"-Konzept wurde erstmals von Armand vorgeschlagen und fand auch in den ersten kommerziellen LIBs Anwendung.[29] Dabei wurden vor allem Schichtstrukturen wie Graphit eingesetzt, bei denen sich die Lithium-Ionen zwischen die Schichten des Wirtsmaterials einlagern, sodass sich ein alternierender Aufbau ergibt.[30,31] Später wurden weitere Interkalationselektroden auf Basis von Spinellen und Olivinen entwickelt, bei denen es durch die Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen zu Phasenumwandlungen kommt.[32] Bis heute werden in kommerziellen LIBs hauptsächlich Interkalationselektroden verwendet.[28,33]

$$\text{Typ A:}\quad x\mathrm{Li}^+ + x\mathrm{e}^- + \mathrm{MY}_z \rightleftharpoons z\mathrm{Li}_{(x/z)}\mathrm{Y} + \mathrm{M}$$

$$\text{Typ B:}\quad x\mathrm{Li}^+ + x\mathrm{e}^- + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{Li}_x\mathrm{B}$$

Schema 2: *Mögliche Reaktionen von Lithium-Ionen mit einem Metallsalz (MY) und einem Legierungsbildners Y an Elektroden in Lithium-Ionen-Sekundärbatterien.*[3]

Konversionselektroden hingegen basieren auf Redoxreaktionen der Lithium-Ionen.[3] Im Gegensatz zum vorigen Elektrodentyp verändern sich Wirtskomplex und Gastspezies in diesen chemisch, beispielsweise indem Bindungen gebrochen und neu gebildet werden (Typ A, Schema 2). So kommt es an Eisen-II-fluorid-Kathoden mit Lithium-Ionen zur Bildung von Lithiumfluorid und elementarem Eisen, wobei letzteres in Form von Nanopartikeln im Lithiumsalz vorliegt.[34] Darüber hinaus können an Konversionselektroden auch Legierungen gebildet werden (Typ B, Schema 2). Dies passiert unter anderem bei Siliziumanoden und Schwefelkathoden.[3,35,36] Die Kapazität von Konversionselektroden ist teilweise um ein Vielfaches höher als bei Interkalationselektroden, daher können mit diesem Elektrodentyp hohe Energiedichten erreicht werden (Abbildung 3). Problematisch ist jedoch unter anderem, dass es durch die Konversionsreaktionen während der Lade-/Entladezyklen zu starken Volumenänderungen kommt, was zu Kontaktverlusten führen kann. Da die inhärenten Probleme bisher nicht gelöst wurden, finden Konversionselektroden kommerziell so gut wie keine Anwendung.[2,3,33,35,36] Dennoch gelten sie aufgrund ihrer hohen Energiedichten als äußerst vielversprechend für zukünftige LIBs und werden intensiv erforscht.[8,9,37,38]

Die folgenden Kapitel geben eine Übersicht über derzeit verwendete und potentielle zukünftige Elektrodenmaterialien.

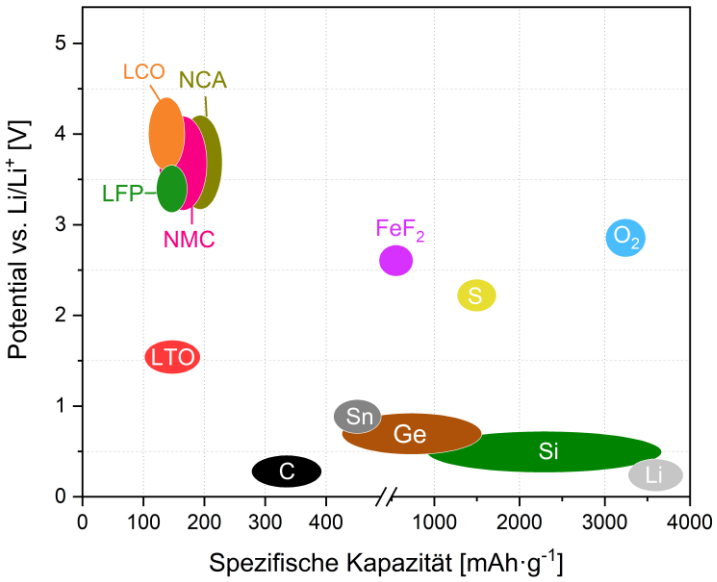


Abbildung 3: *Potentiale und Kapazitäten verschiedener Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Sekundärbatterien. (adaptiert von [3] und ergänzt um Daten aus [2])*

2.1. Anodenmaterialien

Kommerziell am häufigsten eingesetzt werden Graphitanoden. Diese Interkalationselektroden bestehen aus schichtartig angeordneten C_6-Ringstrukturen, in denen die Lithium-Ionen von je zwei C_6-Ringen komplexiert werden (Schema 3).

$$x\mathrm{Li}^+ + x\mathrm{e}^- + \mathrm{C}_6 \rightleftharpoons \mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6$$

Schema 3: *Interkalationsreaktion in Graphitanoden.*[32]

Aufgrund ihres niedrigen Potentials von 0,1 - 0,2 V vs. Li/Li^+ können mit Graphitanoden hohe Zellspannungen erreicht werden. Zudem weisen sie eine für Interkalationselektroden hohe Kapazität von 372 $mAh \cdot g^{-1}$ auf.[32] Graphitanoden sind günstig, haben eine hohe elektrische Leitfähigkeit, zeigen relativ niedrige Volumenänderungen von etwa 10%[39] und haben ein lange Lebensdauer. Daher ist Graphit auch 30 Jahre nach der Kommerzialisierung durch Sony immer noch das führende Anodenmaterial.[33] Neben Graphit gibt es noch das sogenannte *hard carbon*, das im Gegensatz zu Graphit aus ungeordneten C_6-Strukturen besteht und nanometergroße Hohlräume aufweist, die die Kapazität über das theoretisches Limit von 372 $mAh \cdot g^{-1}$ erhöhen.[40] Jedoch zeigt *hard carbon* auch eine hohe irreversible Kapazität in den ersten Zyklen, wodurch die reversible Kapazität stark sinkt.[41] Daher wird es nur vereinzelt eingesetzt.[33]

Ein weiteres kommerziell verwendetes Anodenmaterial ist der Lithiumtitanspinell $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), der sich vor allem durch eine hervorragende Betriebssicherheit auszeichnet.[28,42]. LTO ist ein sogenanntes „zero strain"-Elektrodenmaterial, da die Volumenzunahme durch die Interkalation der Lithium-Ionen nur etwa 0,2% beträgt. Dadurch zeigt diese Anode eine hervorragende Zyklenstabilität. Außerdem weist LTO ein hohes Potential von 1,55 V vs. Li/Li^+ auf, wodurch es nicht zur Abscheidung von

Lithiummetall an der Anodenoberfläche kommen kann.[42,43] Dies würde zu unerwünschten Prozessen wie der Bildung von Dendriten führen und die irreversible Kapazität erhöhen. LTO-Anoden sind thermisch sehr stabil und zeigen eine hohe Toleranz gegen Überladungen sowie kaum Folgereaktionen bei mechanischen Beschädigungen.[44] Aufgrund ihres hohen Potentials ist die Energiedichte von LTO-Anoden allerdings gering. Daher werden sie vor allem in Bereichen eingesetzt, in denen die Sicherheit der Batterie von besonderer Bedeutung ist.[12,42]

Für zukünftige LIBs ist Silizium ein vielversprechendes Anodenmaterial, da es hohe Kapazitäten von rund 3600 $mAh \cdot g^{-1}$ sowie ein niedriges Potential von 0,4 V vs. Li/Li^+ aufweist.[3,8] Da die Lithium-Ionen an dieser Anode eine Li-Si-Legierung bilden, handelt es sich nicht um eine Interkalationselektrode, sondern um eine Konversionselektrode. Durch den Auf- und Abbau der Legierung während der Lade-/Entladezyklen kommt es zu starken Volumenänderungen von mehr als 300%, wodurch vor allem beim Auflösen des Lithiums und des damit verbundenen Schrumpfens der Siliziumanode Kontaktverluste mit dem Stromableiter auftreten können. Dieser als Delamination bezeichnete Vorgang führt zu Kapazitätsverlusten bis hin zur Funktionsunfähigkeit der Sekundärbatterie.[8,45,46] Daher können bisher keine reinen Siliziumanoden eingesetzt werden. Stattdessen wird Silizium als Additiv für Graphitanoden verwendet. Durch die Beimischung kleiner Anteile Silizium von etwa 5 - 10 Gew% kann die Kapazität der Graphitanode und damit die Energiedichte der Sekundärbatterie gesteigert werden, ohne dass das Risiko einer Delamination besteht.[47]

Ein weiteres vielversprechendes Anodenmaterial ist Litihummetall. Mit 3860 $mAh \cdot g^{-1}$ zeigt es sowohl die höchste theoretische Kapazität aller Anodenmaterialien als auch das niedrigste elektrochemische Potential und bietet somit die höchstmögliche Energiedichte aller Anodenmaterialien.[9,36] Die Lithium-Ionen werden während des Ladevorgangs als Lithiummetall abgeschieden und dieses beim Entladen wieder aufgelöst. Es handelt sich daher um eine Konversionselektrode. In der Praxis erfolgen die Abscheidung und Auflösung jedoch häufig ungleichmäßig, wodurch es zur Ausbildung von Mikrostrukturen kommt, sogenannten Dendriten.[23] Diese wachsen in Richtung Kathode und können die Elektroden miteinander verbinden, was zu einem Kurzschluss in der Sekundärbatterie führt. Zudem ist die hohe Reaktivität des Lithiummetalls problematisch, da es mit praktisch allen bekannten Elektrolyten für LIBs reagiert. Hierbei können große Teile des Lithiummetalls und des Elektrolyten verbraucht werden, wodurch weniger Lithium-Ionen für den Ladungstransport zur Verfügung stehen und die reversible Kapazität stark sinkt.[9,14] Dies erschwert die Anwendung von Lithiummetall im Vergleich zu anderen Konversionselektroden wie Silizium zusätzlich. Daher kommen Lithiummetall-Anoden bisher nur in wenigen Sekundärbatterien zum Einsatz.[48–50]

2.2. Kathodenmaterialien

Wie bereits erwähnt, werden in kommerziellen LIBs ausschließlich Interkalationskathoden verwendet. Diese lassen sich anhand ihrer Strukturen in drei Materialklassen unterteilen: Spinelle, Olivine und Materialien mit Schichtstruktur.

Der bedeutendste Spinell ist Lithiummanganoxid ($LiMn_2O_4$, LMO), das günstig und thermisch sehr stabil ist. Beim Zyklisieren kommt es jedoch zu hohen Kapazitätsverlusten, unter anderem weil sich an der Elektrodenoberfläche Mangan-Ionen im Elektrolyten lösen und Phasenumwandlungen stattfinden.[3,26,51] Daher ist LMO nicht langzeitstabil und hat als reines Elektrodenmaterial keine

Anwendung in kommerziellen Lithium-Ionen Akkumulatoren. Stattdessen wird LMO anderen Kathoden beigemischt, um deren Stabilität zu verbessern und die Kosten zu senken.[33,52]

In der Materialklasse der Olivine ist Lithium-Eisenphosphat ($LiFePO_4$, LFP) das derzeit wichtigste Kathodenmaterial. Es ist äußerst günstig, zeigt relativ hohe Kapazitäten von bis zu 165 $mAh \cdot g^{-1}$, hat eine lange Lebensdauer und kann mit hohen Lade-/Entladegeschwindigkeiten betrieben werden.[33,53] Aufgrund seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit von etwa $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ Scm^{-1} wird LFP nur als Nanopartikel oder mit Kohlenstoffbeschichtungen eingesetzt, damit geeignete Lithiumdiffusionskoeffizienten innerhalb der Elektrode erreicht werden.[54–56] Dies verringert die volumetrische Energiedichte. Zudem weist es ein für Kathodenmaterialien vergleichsweise geringes Potential von 3,5 V vs. Li/Li^+ auf. Somit ist LFP ein günstiges, stabiles und sicheres Kathodenmaterial mit relativ niedriger Energiedichte[26,33]

Bei den Kathodenmaterialien mit Schichtstruktur ist der in den ersten kommerziellen LIBs von Sony eingesetzte und im Bereich mobiler Elektronik bis heute wichtigste Vertreter das Lithium-Kobaltoxid ($LiCoO_2$, LCO).[3,33] Dies liegt vor allem an der hohen theoretischen Kapazität von 274 $mAh \cdot g^{-1}$, den hohen möglichen Spannungen, der geringen Selbstentladung und einer guten Zyklenstabilität des Kathodenmaterials.[3,57] Allerdings können nur etwa 50% der Lithium-Ionen entnommen werden, da andernfalls die lithiumarme Kristallstruktur des LCOs zu instabil wird und es zu irreversiblen Phasenumwandlungen sowie hohen Kapazitätsverlusten kommt. Daher ist die reversible Kapazität von LCO auf etwa 140 $mA \cdot hg^{-1}$ und das erreichbare Potential auf 3,9 V vs. Li/Li^+ begrenzt.[58,59] Zudem weist entladenes LCO eine geringe thermische Stabilität auf. Bei Temperaturen oberhalb von 200 °C kommt es zu Sauerstofffreisetzungen aus dem Kathodenmaterial, wodurch organische Flüssigelektrolyte in den Sekundärbatterien verbrennen. Dies kann zu einem thermischen Durchgehen und der Zerstörung der Batterie führen.[60–62] Aufgrund dieser Sicherheitsproblematik und den hohen Kosten für Kobalt ist LCO kein geeignetes Kathodenmaterial für LIBs in Elektrofahrzeugen oder in stationären Energiespeichern.[35]

Neben LCO ist auch $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$ (NMC) ein bedeutendes kommerzielles Kathodenmaterial mit Schichtstruktur.[3,33] Dabei handelt es sich um einen Mischkristall aus LCO, Lithium-Nickeloxid ($LiNiO_2$, LNO) und dem Lithium-Manganoxid $LiMnO_2$.[26] LNO und $LiMnO_2$ sind genau wie LCO Kathodenmaterialien mit Schichtstruktur, die hohe theoretische Kapazitäten von 275 $mAh \cdot g^{-1}$ und 285 $mAh \cdot g^{-1}$ aufweisen.[3,63,64] Außerdem zeigen sie weitere, für LIBs interessante Eigenschaften. Bei LNO können beispielsweise bis zu 70% der Lithium-Ionen entnommen werden, wodurch es höhere reversible Kapazitäten als LCO erreicht.[65] $LiMnO_2$ hingegen ist das günstigste und thermisch stabilste der drei Oxide.[60,64] Problematisch ist, dass LNO durch Ni^{2+}/Li^+ Mischbesetzungen nur geringe Lade-/Entladegeschwindigkeiten und im entladenen Zustand eine geringere thermische Stabilität als LCO zeigt, während es bei $LiMnO_2$ aufgrund von Phasenumwandlungen beim Zyklisieren zu hohen Verlusten der reversiblen Kapazität kommt.[60,66] Daher finden weder LNO noch $LiMnO_2$ als alleiniges Kathodenmaterial Anwendung. In NMC-Mischkristallen hingegen werden die Nachteile der drei Oxide durch synergistische Effekte kompensiert.[26,67] Beispielsweise unterdrückt LCO die Ni^{2+}/Li^+ Mischbesetzungen im LNO, während Beimengungen von $LiMnO_2$ sowohl die Kosten senken als auch die thermische Stabilität von LNO und LCO verbessern.[26,68–70] Dadurch erfolgen thermisch induzierte Sauerstofffreisetzungen im NMC bei höheren Temperaturen als in reinem LNO oder LCO.[60,71] Somit kombinieren NMC-Kathodenmaterialien die hohe Kapazität von LNO, die thermische Stabilität und die geringen Kosten von $LiMnO_2$ und die Zyklenstabilität von LCO. NMC-Kathoden wie $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC111) weisen im Vergleich mit anderen kommerziellen Kathodenmaterialien hohe Kapazitäten

von bis zu 200 mAh·g^{-1} auf und ermöglichen Zellspannungen von mehr als 4 V.[72–74] Aufgrund der daraus resultierenden, höheren Energiedichte werden NMC-Kathoden unter anderem im Bereich der Elektrofahrzeuge zunehmend eingesetzt.[33]

Um sowohl die Kapazität als auch das erreichbare Potential der NMC-Kathoden und damit die Energiedichte von LIBs weiter zu steigern, kann der LNO-Anteil der Mischoxide erhöht werden. Entsprechende Materialien werden in der Literatur als „Nickel-reiche" Kathoden bezeichnet und erreichen Potentiale von etwa 4.5 V vs. Li/Li$^+$.[10,22,75] Allerdings nimmt auch die strukturelle Ähnlichkeit der NMC-Kathoden mit LNO zu und die synergistischen Effekte werden geringer. Um dieses Problem zu lösen, wurden in den vergangenen Jahren neue Modifikationen wie der Einsatz von Materialgradienten entwickelt. Dadurch erlangen die Nickel-reichen Kathoden NMC622 und NMC811 derzeit kommerzielle Bedeutung.[33,75–77] Ein weiterer Forschungsbereich ist die Entwicklung neuer Mischoxide. Der bekannteste kommerzielle Vertreter ist das Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid ($LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$, NCA).[28,33,67] Die Aluminium-Ionen verbessern sowohl die Lebensdauer als auch die thermische Stabilität der Kathode.[78] Aufgrund der geringen Aluminiumanteile von maximal 10% ist die stabilisierende Wirkung jedoch begrenzt, sodass sie thermisch weniger stabil sind als NMC 111-Kathoden.[13,67,79] Durch weitere Anpassungen der Struktur und der Zusammensetzung von Mischkristall-Kathoden könnten diese in Zukunft Kapazitäten von mehr als 300 mAh·g^{-1} erreichen.[80]

2.3. Lithium-Ionen-Elektrolyte

Der Elektrolyt ist eine weitere fundamentale Komponente von LIBs. Dabei handelt es sich um eine elektrisch isolierende Schicht, die einen ionischen Ladungstransport zwischen den Elektroden ermöglicht, diese aber gleichzeitig räumlich voneinander trennt und dadurch eine Selbstentladung des Energiespeichers verhindert. Somit ermöglicht erst der Elektrolyt die Funktionsfähigkeit elektrischer Energiespeichersysteme. Damit ein Elektrolyt für den Einsatz in LIBs geeignet ist, muss er elektrisch isolierend sein, eine hohe Li$^+$-Leitfähigkeit und eine hohe thermische Stabilität aufweisen sowie chemisch inert sein. Vor allem aber muss er im Spannungsbereich des Energiespeichers elektrochemisch stabil sein.[14,81]

Die hohen Zellspannungen von etwa 4 V in LIBs grenzen die möglichen Elektrolyte stark ein. In alternativen Speichersystemen wie Nickel-Metallhydrid-Batterien kommen wässrige Salzlösungen als Elektrolyt zum Einsatz.[82] Da sich Wasser aber oberhalb von 1,2 V elektrochemisch zersetzt, würden sich in LIBs große Mengen Wasserstoff und Sauerstoff bilden und zur Zerstörung des Energiespeichers führen.[83] Daher werden in LIBs wasserfreie, aprotische Salzlösungen verwendet, vor allem auf Basis organischer Ester wie Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC) und Fluorethylencarbonat (FEC). Deren Mischungen zeigen aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten eine gute Löslichkeit gegenüber Leitsalzen, die die Li$^+$-Leitfähigkeit der Flüssigkeiten erhöhen. Dabei handelt es sich typischerweise um Lithiumsalze wie $LiPF_6$, die in der Lösung dissoziieren. Des Weiteren führt die niedrige Viskosität der Lösungen zu einer hohen Ionenbeweglichkeit, wodurch diese Flüssigelektrolyte Li$^+$-Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-2} - 10^{-3} Scm^{-1} erreichen.[14,82,83] Elektrochemisch sind sie meist bis etwa 4.3 V stabil.[14,83–85] Organische Flüssigelektrolyte haben jedoch eine geringe thermische Stabilität, sind entflammbar und können auslaufen, weswegen neue und sicherere Elektrolyte gesucht werden, um sie zu ersetzen.[83]

Als vielversprechender Ersatz für konventionelle Flüssigelektrolyte gelten Festkörperelektrolyte. Diese können nicht auslaufen und sind chemisch, elektrochemisch und thermisch stabiler als ihre flüssigen Analoga.[15] Dies ist auf eine kinetische Stabilisierung der Zersetzungsreaktionen zurückzuführen.[86] Dadurch eignen sich Festkörperelektrolyte auch für den Einsatz in Hochenergie-LIBs mit sehr viel höheren Zellspannungen von mehr als 5 V.[83,87] Außerdem können sie durch ihre höhere mechanische Steifigkeit potentiell das Wachstum von Dendriten unterdrücken,[9,19,88] was den Einsatz von Lithiummetall-Anoden ermöglicht.[14,83,87] Festkörperelektrolyte unterteilen sich in Keramiken, Gläser und Polymere, die jeweils verschiedene Vor- und Nachteile im Hinblick auf ihre praktische Anwendung haben.[15]

2.3.1. Keramische Elektrolyte

Keramische Elektrolyte sind kristalline, anorganische Materialien, in denen der Transport der Lithium-Ionen über Defekte in der Kristallstruktur erfolgt. Sie erreichen Leitfähigkeit von bis zu 10^{-3} Scm^{-1} bei Raumtemperatur, sind thermisch extrem stabil und nicht brennbar.[15] Aufgrund des Transportmechanismus bewegen sich in Keramiken vorwiegend die kleineren Lithium-Kationen zwischen den Elektroden und keine Anionen. Dadurch bilden sich keine Ladungsgradiente in den Elektrolyten aus und es können hohe Entladegeschwindigkeiten erreicht werden.[89,90] Der Anteil der Kationen am Ladungstransport im Energiespeicher wird mit der sogenannten Li^+-Überführungszahl beschrieben und beträgt für Keramiken nahezu 1. Keramische Elektrolyte sind aber auch sehr starr und spröde, was zu schlechten Grenzflächenkontakten mit den Elektroden sowie zu Brüchen der Elektrolytschicht bei starken Volumenänderungen und dadurch zu Kurzschlüssen führen kann.[15,81,91–93] Die Elektrolyte werden beispielsweise im Sol-Gel-Verfahren hergestellt und durch Filmgießen sowie anschließendem Sintern bei hohen Temperaturen verarbeitet.[94,95] Während des letzten Prozessschritts werden die Kristallite vergrößert, wodurch Grenzwiderstände zwischen diesen verringert und die Leitfähigkeit verbessert wird. Außerdem werden die Filme dichter und dadurch mechanisch stabiler.[96,97]

Keramische Elektrolyte werden anhand ihrer Kristallstrukturen unterschieden. Dazu zählen vor allem Granate, Perowskite und (thio-)LISICON-artige und NASICON-artige Materialien. Typische Vertreter dieser Strukturen sind $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO), (La, Li)TiO_3 (LLTO), $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$, $Li_{3,75}Ge_{0,25}P_{0,75}S_4$ und $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$.[15,98,99]

2.3.2. Glasartige Elektrolyte

Eine weitere Klasse anorganischer Elektrolyte sind Gläser. Diese sind im Gegensatz zu Keramiken nicht kristallin, sondern amorph.[99,100] Dadurch besitzen Gläser eine sogenannte offene Struktur und ein größeres freies Volumen. Dies führt dazu, dass der Transport der Lithium-Ionen nicht nur durch Sprünge zwischen geeigneten Koordinationsstellen im Glas erfolgen kann, sondern auch durch Rotationen der Anionen, was als Schaufelrad-Effekt bezeichnet wird.[101–103] Da in amorphen Materialien keine Grenzflächenwiderstände zwischen Kristalliten auftreten, erreichen glasartige Elektrolyte höhere Ionenleitfähigkeit als Keramiken von bis zu 10^{-2} Scm^{-1} bei Raumtemperatur.[100,104] Ihre Herstellung erfolgt unter anderem in Schmelzverfahren oder mechanochemisch in Kugelmühlen, wonach sie beispielsweise durch Druckformung zu Presslingen verarbeitet werden.[105,106]

Glasartige Elektrolyte unterteilen sich in Sulfide und Oxide. Sulfide wie Li_2S-P_2S_5 weisen aufgrund der schwächeren Li-S-Bindung im Vergleich zu Oxiden höhere Leitfähigkeiten zwischen 10^{-2} Scm^{-1} und 10^{-4} Scm^{-1} auf.[104,107] Allerdings sind sie auch hygroskopisch und bilden mit Wasser giftigen Schwefelwasserstoff, was den Umgang mit diesen Materialien erschwert.[108] Oxide hingegen sind zumeist deutlich stabiler gegenüber Luft und lassen sich durch Gasphasenabscheidungen (*physical vapor deposition, PVD)* in einem Hochvakuum relativ einfach herstellen.[109] Das wichtigste, glasartige Oxid ist Lithiumphophoroxynitrid ($Li_xPO_yN_z$, LiPON). Dieses wird durch Sputtern von Li_3PO_4 in einer Stickstoffatmosphäre hergestellt, wobei ein Teil der Sauerstoffatome gegen Stickstoff ausgetauscht wird. Das erhaltene Material ist elektrochemisch stabil bis 5,5 V vs. Li/Li^+ und stellt einen der wenigen Festkörperelektrolyte dar, die in kommerziellen LIBs mit Lithiummetall-Anoden verwendet werden.[48] Aufgrund der geringen Leitfähigkeit von 10^{-6} Scm^{-1} bei Raumtemperatur kann LiPON aber nur in Dünnschichtbatterien eingesetzt werden.[19,99,109]

2.3.3. Polymerelektrolyte

Polymerelektrolyte bestehen aus organischen Polymeren, die mit Lithiumsalzen gemischt werden.[92] Die Lithium-Ionen werden über physikalische Wechselwirkungen durch das Polymer koordiniert und anschließend entlang der Ketten transportiert. Da das Polymer ein festes Lösungsmittel darstellt, sind die Anionen der Lithiumsalze nicht immobilisiert und können gemeinsam mit den Lithium-Ionen zwischen den Elektroden hin und her diffundieren.[110] Daher liegt die Überführungszahl von Polymerelektrolyten meist zwischen 0,1 und 0,5.[111] Polymere sind elastisch, was die Batterie mechanisch belastbar macht und einen guten Grenzflächenkontakt zu den Elektroden ermöglicht. Außerdem bieten sie hervorragende Verarbeitungsmöglichkeiten.[15,81] Besonders thermoplastische Polymere können durch schmelz- und lösungsmittelbasierte Verfahren wie Kalandrieren, Extrudieren, Filmgießen oder Injektionsprozesse in industriellen Maßstäben verarbeitet werden.[112,113] Dies ist vor allem im Hinblick auf die hohen Produktionszahlen von LIBs interessant.[33] Jedoch zeigen Polymerelektrolyte bei Raumtemperatur nur geringe Li^+-Leitfähigkeiten zwischen 10^{-4} Scm^{-1} bis 10^{-8} Scm^{-1}.[15] Die geringen Li^+-Überführungszahl verschlechtern zudem die Leistungsfähigkeit der Energiespeicher und können die Bildung von Dendriten begünstigen.[15,81] Darüber hinaus sind Polymere oftmals brennbar, was problematisch für die Sicherheit entsprechender Energiespeichersysteme sein kann.[24]

Die bedeutendsten und frühesten Vertreter dieser Elektrolytklasse sind PEO-basierte Polymerelektrolyte. Dieser Polyether wurde erstmals 1979 von Armand in einer LIB eingesetzt und seitdem intensiv untersucht.[20,29] PEO kann Salze sehr gut komplexieren und weist eine niedrige Glasübergangstemperatur von etwa -50 °C auf, wodurch es prinzipiell eine hohe Ketten- und Ionenbeweglichkeit bei Raumtemperatur zeigt.[114] Das thermoplastische Polymer ist allerdings auch teilkristallin und hat einen Schmelzpunkt bei 65 °C, weswegen hohe, für Anwendungen relevante Leitfähigkeiten erst oberhalb dieser Temperatur erreicht werden.[115] Daher werden PEO-Elektrolyte üblicherweise nur bei erhöhten Temperaturen in der Schmelze eingesetzt.[49] Um die elektrochemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Polymerelektrolyte zu verbessern, wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedenste Methoden entwickelt und untersucht, darunter die Verwendung von Copolymeren sowie der Einsatz von Additiven und verschiedenen Leitsalzen.[116]

Weitere bekannte Polymerelektrolyte wurden unter anderem auf Basis von Polycarbonaten, Polyestern, plastischen Kristallen, Polysiloxanen und Polyphosphazenen entwickelt.[15,92,110]

2.4. Solid electrolyte interface

Während wichtige Eigenschaften der Sekundärbatterie wie die Energiedichte oder mögliche Lade-/Entladegeschwindigkeiten über die Wahl der Elektroden und des Elektrolyten definiert werden, sind für die Sicherheit und Funktionsfähigkeit eines Energiespeichers die Prozesse im Grenzbereich zwischen Elektrode und Elektrolyt entscheidend. Je nach Art der verwendeten Materialien kommt es an den Kontaktflächen zu Nebenreaktionen. Diese sind aufgrund von Potentialdifferenzen im Grenzbereich meist elektrochemisch induziert, können jedoch bei reaktiven Stoffen wie Lithiummetall auch chemisch induziert sein.[117–119]

Grenzschichtreaktionen finden typischerweise während der ersten Ladezyklen einer LIB statt. In diesen zersetzt sich der Elektrolyt reduktiv an der Anode und oxidativ an der Kathode. Neben Teilen des Elektrolyten werden dabei auch Lithium-Ionen verbraucht, wodurch die Zersetzung zu einer Abnahme der reversiblen Kapazität der LIB führt.[120] Gleichzeitig bilden die Zersetzungsprodukte eine elektrisch isolierende, aber Li^+-leitende Schicht auf der Elektrodenoberfläche. Diese wird an der Anode als SEI bezeichnet („solid electrolyte interface“) und an der Kathode als CEI („cathode electrolyte interface“).[16,121]

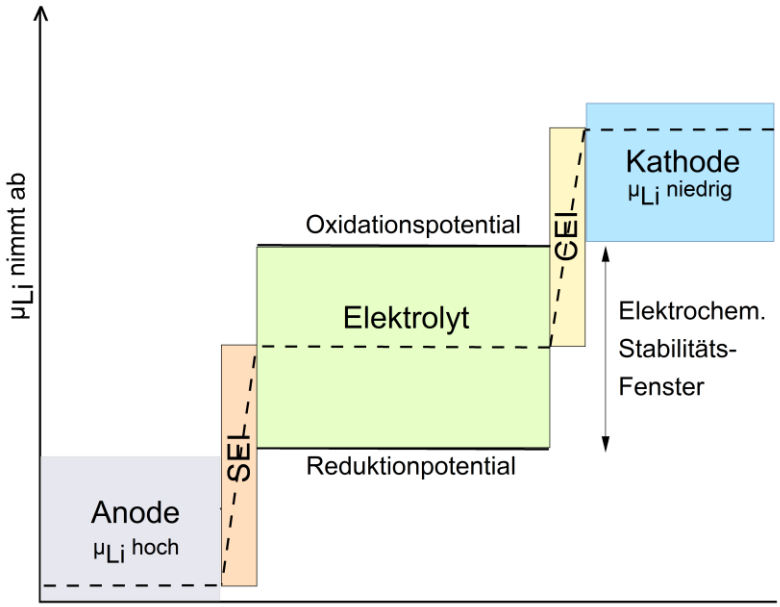


Abbildung 4: *Änderungen des chemischen Potentials der Li^+-Ionen in einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit SEI und CEI (gestrichelte Linie). (adaptiert von [86])*

SEI und CEI trennen die Elektroden und den Elektrolyten voneinander und überbrücken die chemische Potentialdifferenz an den Kontaktflächen. Dadurch wird an der SEI das Reduktionspotential und an der CEI das Oxidationspotential des Elektrolyten nicht mehr erreicht, sodass sich der Elektrolyt nicht weiter zersetzt (Abbildung 4).[86,122] Da infolge der Zersetzungsreaktionen auch der Widerstand der Grenzschicht zunehmen[118], Gase[123–125] und Wärme[74,119,126] gebildet sowie das Wachstum von

Dendriten begünstigt werden können,[17] sind SEI und CEI entscheidend für die Funktions- und Leistungsfähigkeit, die Sicherheit und die Lebensdauer der LIB.[16,118,119,121,127]

Im Falle eines Bruchs der Grenzschichten kommt es erneut zu Reaktionen zwischen Elektrode und Elektrolyt, sodass die jeweilige Grenzschicht dicker wird, die irreversible Kapazität zunimmt[118] und die beschriebenen, potentiell gefährlichen Nebenreaktionen wieder stattfinden können. Für einen sicheren und langfristigen Betrieb der Sekundärbatterie müssen Brüche der SEI und CEI daher vermieden werden. Hierzu muss die jeweilige Grenzschicht chemisch, elektrochemisch, mechanisch und thermisch stabil sein. Sie sollte unter anderem flexibel sein, damit sie sich eventuellen Volumenänderungen der Elektrode während des Zyklisierens anpassen kann. Außerdem sollte sie eine hohe Li^+-Leitfähigkeit aufweisen, um Überspannungen zu vermeiden und hohe Lade-/Entladegeschwindigkeiten zu ermöglichen, gleichzeitig aber ein guter elektrischer Isolator sein, damit die Grenzschicht möglichst dünn und die irreversible Kapazität gering ist. Die SEI muss zudem eine hohe Steifigkeit sowie eine homogene Zusammensetzung und Morphologie aufweisen, damit die Bildung und das Wachstum von Dendriten unterdrückt wird. [118,121,122,126–128]

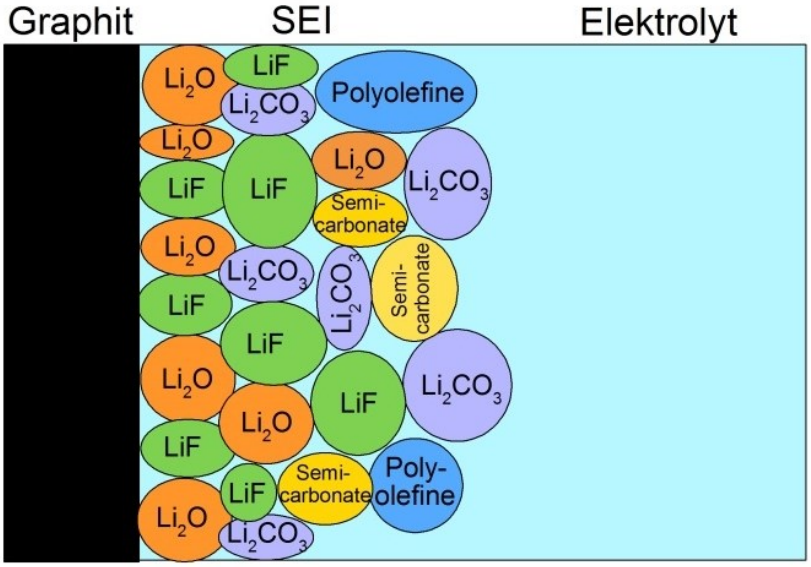


Abbildung 5: *Typische mosaikartig aufgebaute SEI eines Flüssigelektrolyten an einer Graphit-Anode. (adaptiert von [16])*

Ein typisches Beispiel für eine stabile Grenzschicht ist die SEI zwischen organischen Flüssigelektrolyten und der Graphit-Anode in kommerziellen LIBs.[118,128] Diese ist mosaikartig aufgebaut und besteht an der Anodenseite aus anorganischen Salzen wie Lithiumoxid (Li_2O), Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) und Lithiumfluorid (LiF), die sowohl chemisch als auch elektrochemisch sehr stabil sind. Zum Elektrolyten hin bildet sich dagegen eine lockerere, aber dickere Schicht aus organischen Verbindungen wie Semicarbonaten und Polyolefinen (Abbildung 5).[14,16,76]

Beim Einsatz neuer Elektrodenmaterialien muss gewährleistet werden, dass sich auf diesen ebenfalls eine stabile Grenzschicht bildet. Ein simpler Austausch des Elektrodenmaterials ist meist nicht möglich. Beispielsweise bilden Flüssigelektrolyte auf Lithiummetall zwar eine ähnlich zusammengesetzte SEI wie auf Graphit,[117,129] aufgrund der deutlich größeren Volumenänderungen des Metalls bricht diese während des Zyklisierens aber deutlich häufiger.[130] Wenn die natürliche SEI eines Elektroden-Elektrolyt-Systems nicht ausreichend stabil ist, kann die Grenzschicht auf verschiedene Weisen

modifiziert werden. Vor allem für Lithiummetall-Elektroden wurden zahlreiche SEI-Modifikationen entwickelt, um ihr niedriges Elektrodenpotential und ihre hohe Kapazität trotz der der großen Volumenänderungen und der hohen Reaktivität des Metalls in LIBs nutzen zu können.[9,36,131]

Eine Möglichkeit ist die Behandlung der Elektrodenoberflächen *ex situ*, also vor der Konstruktion der Energiespeicher. Dabei wird eine Grenzschicht definierter Morphologie und Zusammensetzung aufgebaut, eine sogenannte künstliche SEI.[132] Dazu können Filme aus Metallen,[133,134] Polymeren[135–137], Gläsern[138] und Keramiken[139,140] aufgetragen oder Nanostrukturen auf der Elektrodenoberfläche erzeugt werden.[141–144] Für reaktive Elektroden wie Lithiummetall besteht zudem die Möglichkeit, diese Filme in Reaktionen mit aufgetragenen Spezies direkt auf der Elektrode zu bilden, wodurch eine bessere Anbindung zwischen Film und Elektrode erreicht wird. So können beispielsweise mit Gasen Salzschichten auf Lithiummetall erzeugt werden[145–147] sowie Silanschichten durch Behandlungen mit Chlorsilanen.[148–151] Außerdem können Polymerfilme durch eine radikalische Polymerisation aufgetragener Monomere hergestellt werden.[152] Da jede künstliche SEIs andere Eigenschaften aufweist, erfolgt die Auswahl der Elektrodenvorbehandlung anhand des verwendeten Elektrolytsystems. Für Flüssigelektrolyte sind vor allem stabile Grenzschichten interessant, die diese Elektrolytsysteme mit Lithiummetall-Anoden kompatibel machen und die Bildung von Dendriten unterdrücken. Bei den häufig starren Festkörperelektrolyten sind hingegen flexible Elektrodenfilme bedeutend, da sie den Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt verbessern. Dadurch können beispielsweise geringere Grenzschichtwiderstände erreicht und die Leistung der Batterie verbessert werden.[153]

Die gebildete SEI kann durch die Zugabe von Additiven zum Elektrolyten aber auch *in situ* in der fertig zusammengesetzten LIB modifiziert werden. Die Additive werden in der Regel so gewählt, dass sie sich vor dem Elektrolyten an der Elektrode zersetzen, um so eine SEI definierter Zusammensetzung zu bilden.[14] Im Vergleich zu *ex situ*-Modifikationen der Elektrodenoberfläche hat dieses Vorgehen den Vorteil, dass an eventuellen Bruchstellen wieder eine SEI gleicher Zusammensetzung gebildet wird, was andernfalls zu Stromdichte-Fluktuationen und damit zur Dendritenbildung führt.[154] Durch den Einsatz von Carbonaten, Siloxanen, Phosphonaten oder Alkali-Salze kann unter anderem die Bildung gefährlicher Nebenprodukte aus der Elektrolytzersetzung wie beispielsweise Gasen verhindert,[155] die irreversible Kapazität[156] und der Zellwiderstand verringert sowie die Flexibilität der SEI und die Coulomb-Effizienz verbessert werden.[157] Außerdem können das Wachstum von Dendriten unterdrückt [158,159] und der Flammenschutz verbessert werden.[160–162]

Entsprechende Modifikationen der Grenzschicht wurden auch für die CEI entwickelt. Denn von der Kathode sind ebenfalls verschiedene Grenzflächenprozesse bekannt, die die Funktionsfähigkeit der LIB beeinträchtigen können. Beispielsweise können sich bei Übergangsmetalloxid-Kathoden Kobalt-, Nickel- und Mangan-Ionen im Elektrolyten lösen und zur Anode diffundieren, wo sie in die SEI eingebaut werden. Dies führt zu einer stärkeren Elektrolytzersetzung, sodass die irreversible Kapazität zunimmt und die Leistungsfähigkeit der Sekundärbatterie abnimmt.[163] Des Weiteren kommt es bei starken Entladungen an der Kathodenoberfläche zu Phasenumwandlungen, bei denen Sauerstoff frei wird.[22,164] Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kristallstruktur durch die geringe Zahl an verbleibenden Lithium-Ionen instabil wird. Der gebildete Sauerstoff ist problematisch für die Sicherheit der Sekundärbatterie, da er das Risiko eines thermischen Durchgehens und damit einer Explosion des Energiespeichers erhöht. Um die Vorgänge an der Kathodenoberfläche zu kontrollieren und die Grenzschichteigenschaften zu modifizieren, kann zum einen durch *ex situ*-Beschichtungen der Kathode mit Metalloxiden[165–169], Phosphaten[170–173] oder Polymeren[174–177] eine künstliche CEI erzeugt werden.

Zum anderen kann beispielsweise über bor-, phosphor- oder schwefelhaltige Elektrolytadditive *in situ* Einfluss auf die CEI-Bildung genommen werden.[121,157,178–182] Hierdurch können nicht nur unerwünschte Reaktionen an der Kathodenoberfläche unterdrückt, sondern auch die Li^+-Leitfähigkeiten der Grenzschicht erhöht, eine bessere thermische Stabilität sowie eine bessere Zyklenstabilität des Kathodenmaterials erreicht werden.[121,157,183,184]

Die intensive Erforschung von Grenzschichtmodifikationen zeigt deutlich, dass die Reaktionen zwischen Elektrode und Elektrolyt sowohl für die Leistungsfähigkeit als auch für die Sicherheit von LIBs von entscheidender Bedeutung sind. Daher ist beim Einsatz neuer Elektrolyt- oder Elektrodenmaterialien in LIB eine umfassende Analyse ihres Grenzschichtverhaltens notwendig. Dies gilt insbesondere für die derzeit aufkommenden Elektrodenmaterialien zur Steigerung der Energiedichte von LIBs sowie für die damit einhergehend entwickelten kommerziellen Festkörperelektrolyte. Die Forschung zu Grenzschichtreaktionen erfolgt bisher aber nahezu ausschließlich mit Flüssigelektrolyten. Zu den Grenzschichtprozessen von Festkörperelektrolyten gibt es in der Literatur nur wenige Berichte.[18,185–188] Ein bekanntestes Beispiel ist die SEI-Bildung von glasartigem LiPON auf Lithiummetall.[18] LiPON zerfällt in die drei Salze Lithiumnitrid (Li_3N), Lithiumphosphid (Li_3P) und Lithiumoxid (Li_2O), die elektrisch isolierend und chemisch sowie elektrochemisch sehr stabil sind. Li_3N und Li_3P sind zudem gute Li^+-Leiter.[18,189–193] Diese Salzschicht ist die einzige literaturbekannte, stabile SEI eines Festkörperelektrolyten mit Lithiummetall. Ansonsten werden in der Literatur nur die Eigenschaften der reinen Festkörperelektrolyte beschrieben. Demzufolge besteht ein großer Bedarf an Untersuchungen zum Grenzschichtverhalten der aufkommenden Festkörperelektrolyte, um zu zeigen, dass diese in Kombination mit neuen Elektrodenmaterialien nicht nur sicher sind, sondern auch sicherer als Flüssigelektrolyte.

3. Experimentelle Grundlagen

3.1. Chemische Synthese

Zunächst wurde das Präkursor-Polymer Poly(dichlorphosphazen) $(NPCl_2)_n$ hergestellt, mit dem anschließend MEEP sowie polymeres LiPON synthetisiert wurden. Außerdem wurde NMC622 nasschemisch delithiiert. Alle Synthesen erfolgten unter Schutzgas in einer Argon-Atmosphäre.

Materialien

Lithium-bis(trimethylsilyl)amid ($LiN(Si(CH_3)_3)_2$), 97%, Sigma-Aldrich), Phosphortrichlorid (PCl_3, 99%, Acros Organics), Phosphorpentachlorid (PCl_5, ≥98%, Sigma-Aldrich), Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2, 97%, Sigma-Aldrich), 2,7 *M n*-Butyllithium in Toluol (Acros Organics), Diethylenglycolmonomethylether (MEEOH, ≥98%, Merck), n-Hexan (>98%, Carl Roth), Phosphorsäure (H_3PO_4, 85%, Carl Roth), Lithiumperchlorat ($LiClO_4$; 99,99%, Sigma-Aldrich), Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI; 99%, IoLiTec), Lithium-bis(pentafluorethansulfonyl)imid (LiBETI; >99%, IoLiTec) und NMC622 (BASF) wurden ohne weitere Präparation verwendet. PEO (M_w = 100.000 g/mol; Sigma-Aldrich) wurde vor der Verwendung mehrere Tage im Vakuum getrocknet und Celite 545 (Carl Roth) zwei Tage bei 110 °C. Die Lösungsmittel Acetonitril, Diethylether, Dimethylsulfoxid (DMSO), Tetrahydrofuran (THF) und Toluol wurden alle in wasserfreier Qualität von VWR Chemicals bezogen.

Chemische Charakterisierung der Syntheseprodukte

Um die gewünschten Reaktionsprodukte der Polymersynthesen nachzuweisen und mögliche Nebenprodukte zu identifizieren, wurden die einzelnen Syntheseschritte mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) und Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) charakterisiert. Bei der FTIR-Spektroskopie werden durch Infrarot-Strahlung Schwingungen im Molekül angeregt, was eine Bestimmung der funktionellen Gruppen im Polymer ermöglicht.[194] Schnelle und präparationslose Messungen von Absorptionsspektren erfolgten mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) an einer Platinum ATR-Einheit der Firma *Bruker* zwischen 4000 cm^{-1} und 600 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1}. Mit der NMR-Spektroskopie wurde die chemische Umgebung verschiedener Elemente in den Syntheseprodukten analysiert, unter anderem von Wasserstoff (^{1}H-NMR), Kohlenstoff (^{13}C-NMR), Phosphor (^{31}P-NMR) und Lithium (^{7}Li-NMR).[194] Dazu wurden die Proben in ein starkes äußeres Magnetfeld gebracht, mit magnetischen Wechselfeldern angeregt und die von der Probe induzierte Spannungen gemessenen. NMR-Spektren wurden an einem DPX-200 MHZ und einem AVANCE NEO 600 MHZ der Firma *Bruker* aufgenommen. Die eingesetzten NMR-Lösungsmittel waren Chloroform-d_1 ($CDCl_3$, 99,8%, Deutero), Deuteriumoxid (D_2O, 99,9%, Deutero) und Dimethylsulfoxid-d_6 (DMSO-d_6, 99,8%, Deutero). Außerdem wurden Schmelzpunkte an einem IA9300-Schmelzpunktmessgerät der Firma *Electrothermal* bestimmt.

Temperaturmodulierte dynamische Differenzkalorimetrie

Die Glasübergangstemperatur der synthetisierten Polymere wurde mittels temperaturmodulierter, dynamischer Differenzkalorimetrie (TMDSC) bestimmt. Hierbei wurden ein Probentiegel und ein leerer Referenztiegel sowohl einem Temperaturprogramm als auch einer periodischen Temperaturänderung mit definierter Amplitude unterworfen und die Wärmeströme zwischen den Tiegeln gemessen. Durch die gleichzeitige Anwendung mehrerer Heizraten können mittels Fourier-Transformation die reversierenden und nicht-reversierenden Anteile der Wärmströme berechnet werden, die sich bei nichtmodulierten DSC-Untersuchungen ansonsten überlagern. Nicht-reversierende Anteile umfassen irreversible Prozesse in der Probe wie beispielsweise Schmelzen oder chemische Reaktionen, während der reversierende Anteil Änderungen der Wärmekapazität der Probe wie den Glasübergang beschreibt.[195]

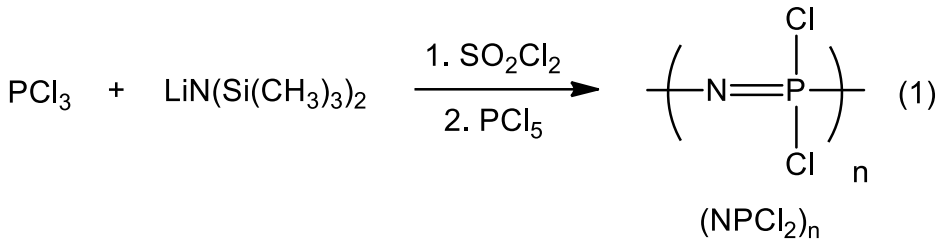
Die Messungen wurden an einem Discovery DSC der Firma *TA Instruments* durchgeführt. Die Proben wurden zunächst mit 5 K/min auf -90 °C abgekühlt und dann temperaturmoduliert mit 3 K/min von -90 °C auf +250 °C erwärmt. Die Amplitude und Periode der Temperaturmodulation betrugen 1,0 K und 60 Sekunden. Als Probenbehälter wurden Aluminiumtiegel mit Deckeln verwendet.

Röntgenbeugung

Zur Bestimmung des Lithiierungsgrades der NMC-Proben wurden deren Kristallstrukturen in Röntgenbeugungs-Experimenten (XRD) untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme sind charakteristisch für die jeweiligen kristallinen bzw. teilkristallinen Strukturen. Die Messungen erfolgten an einer MiniFlex 600 der Firma *Rigaku*, ausgestattet mit einer Theta-2Theta-Geometrie und einem Graphit-Sekundärmonochromator. Quadratische Probenhalter wurden von vorne mit dem

Kathodenmaterial ohne internen Standard beladen („front loading“). Die Analyse wurde mit Cu K_α-Strahlung über einen 2θ-Winkelbereich von 5° bis 80° in Schritten von 0,025° durchgeführt. Die Messdauer für jeden Schritt betrug drei Sekunden.

3.1.1. Poly(dichlorphsphazen)

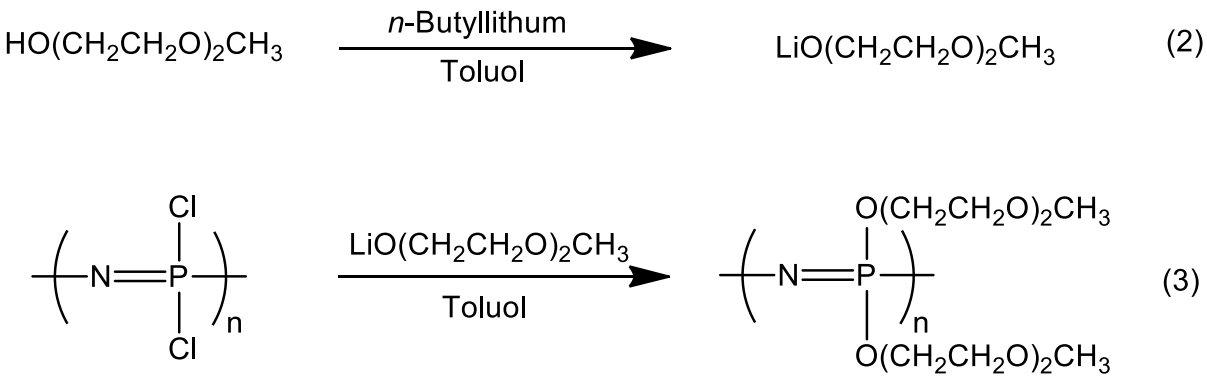


Die Synthese des Präkursors $(NPCl_2)_n$ erfolgte gemäß des von Wang beschriebenen Vorgehens.[196] $LiN(Si(CH_3)_3)_{2)}$ (5,17 g, 30,9 mmol) wurde in 120 ml wasserfreiem Toluol gelöst und auf 0 °C heruntergekühlt. Danach wurde PCl_3 (2,7 ml, 30,9 mmol) tropfenweise über einen Zeitraum von 10 Minuten hinzugegeben und die Reaktionsmischung zunächst 30 Minuten bei 0 °C und dann 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde sie erneut auf 0 °C heruntergekühlt, SO_2Cl_2 (2,55 ml, 31,5 mmol) tropfenweise über einen Zeitraum von 10 Minuten hinzugegeben und 1 h bei 0 °C gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von PCl_5 (316 mg, 1,52 mmol), nach der die Reaktionsmischung 18 h bei Raumtemperatur gerührt wurde.

Die Lösung wurde über Celite 545 gefiltert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die erhaltene gelb-orangene, viskose Masse wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Ausbeute betrug 2,9 g (25,2 mmol, 81%).

3.1.2. Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen]



MEEOH wurde 1 h bei 30 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Dann wurden in einem ausgeheizten 500 ml Kolben 200 ml wasserfreies Toluol und getrockneter MEEOH (15,2 ml, 129,5 mmol, 2,5 eq) vorgelegt und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Milliliter-weise wurde 2,7 *M* n-Butyllithium in Toluol (48,0 ml,

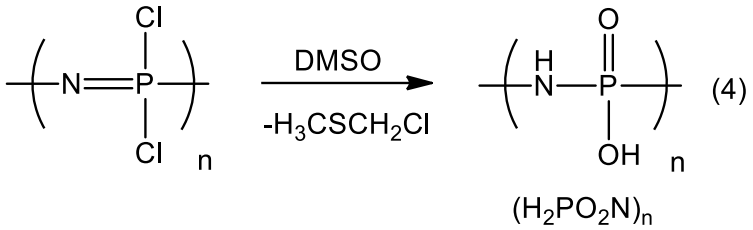
129,6 mmol) dazugegeben, bis sich eine leichte Gelbfärbung einstellte. Dann wurde erneut getrocknetes MEEOH tropfenweise hinzugegeben, bis sich die Lösung gerade entfärbte, sodass sich ein MEEOH : *n*-Butyllithium-Stoffmengenverhältnis von 1:1 ergab. Die Lösung wurde zunächst 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor $(NPCl_2)_n$ (6,0 g, 51,8 mmol) in 60 ml wasserfreiem Toluol dazugegeben und die gelbe Reaktionslösung 5 h bei 70 °C gerührt wurde.

Anschließend kühlte die Lösung auf Raumtemperatur ab. Die gelbe Lösung wurde erst über Celite filtriert, um einen während der Umsetzung gebildeten, farblosen Feststoff zu entfernen. Dann wurde das Filtrat mit 300 ml *n*-Hexan versetzt und die gefällte rote, viskose Masse abdekantiert. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und anschließend in entionisiertem Wasser gelöst, sodass sich eine 10 - 15 Gew%ige Polymerlösung ergab. Der pH-Wert der Lösung wurde mit 4 *M* Phosphorsäure auf einen Wert von 6,5 eingestellt. Dann wurde die Lösung in ein Becherglas überführt und dieses ohne Rühren auf eine heiße Heizplatte gestellt, um das Polymer auszufällen. Nach etwa 30 Minuten wurde die verbleibende, noch warme Lösung abdekantiert und die erhaltene farblose, viskose Masse zunächst auf einer 80 °C heißen Platte getrocknet und dann erneut in entionisiertem Wasser gelöst. Dieser Prozess wurde insgesamt dreimal durchgeführt und das resultierende Produkt 72 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute betrug 1,9 g (5,6 mmol, 13%).

3.1.3. Polymeres LiPON

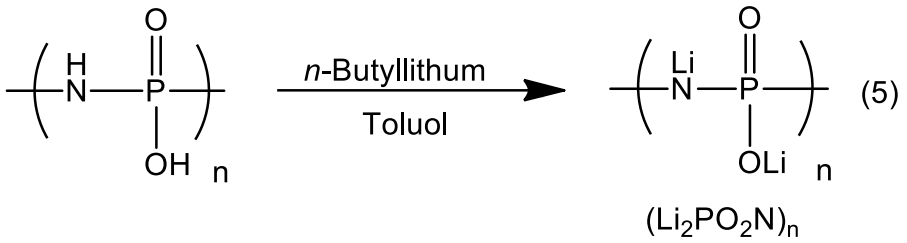
Poly(metaphosphimat)



Getrocknetes $(NPCl_2)_n$ (1,0 g, 8,63 mmol) wurde in einem 100 ml Kolben in einem Wasserbad vorsichtig und unter langsamem Rühren mit 15 ml wasserfreiem DMSO versetzt. Die klare, gelbe Lösung wurde zunächst 2 h bei Raumtemperatur und dann 48 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde der an der Kolbenwand abgeschiedene, farblose Feststoff entfernt und wieder in die Lösung gegeben. Die Mischung lagerte für 10 Minuten im Ultraschallbad und wurde dann 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Entfernung des Nebenprodukts wurde die erhaltene Reaktionsmischung zunächst 3 h im Vakuum gerührt. Danach wurde die entgaste Lösung mit 3 ml wasserfreiem DMSO versetzt, weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt und schließlich viermal mit 15 ml wasserfreiem Diethylether gewaschen. Verbleibende flüchtige Verunreinigungen wurden im Vakuum entfernt. Die erhaltene Lösung konnte entweder für den dritten Syntheseschritt verwendet oder mit Acetonitril versetzt werden, um das synthetisierte Poly(metaphosphimat) $(H_2PO_2N)_n$ für Analysen zu isolieren. Hierzu wurden 20 ml wasserfreies Acetonitril zu 10 ml der aufgereinigten Lösung gegeben und die Mischung 10 Minuten im Ultraschallbad gelagert. Der erhaltene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Poly(dilithiummetaphosphimat) / polymeres LiPON



Die entgaste $(H_2PO_2N)_n$-Lösung wurde mit 15 ml wasserfreiem DMSO verdünnt und unter Kühlung in einem Kaltwasserbad tropfenweise mit *n*-Butyllithium (7,6 ml, 19 mmol, 2,2 eq) versetzt. Die schmutzig-gelbe Reaktionsmischung wurde für 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Toluol im Vakuum entfernt und die Lösung dreimal mit 30 ml wasserfreiem Diethylether gewaschen. Nach der Zugabe von 60 ml wasserfreiem Acetonitril wurde die Mischung 10 Minuten im Ultraschallbad gelagert. Der ausgefällte farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute betrug 454 mg, 5 mmol, 58% (bezogen auf das eingewogene $(NPCl_2)_n$).

3.1.4. Delithiierung von NMC622

$$LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2 \xrightarrow[\text{- x } LiBF_4,\ \text{- x } NO_2]{\text{x } NO_2BF_4} Li_{1-x}Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2 \quad (6)$$

Zunächst wurden NO_2BF_4 und Acetonitril in einem ausgeheizten Kolben gemischt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt, sodass sich eine 0,1 *M* Lösung ergab. Zu dieser wurde NMC622 (4,94 g, 51,0 mmol) gegeben und die Reaktionslösung weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das NMC622 : NO_2BF_4-Stoffmengenverhältnis betrug 5:2 für eine 25%ige Delithiierung ($Li_{0,75}$NMC) und 5:4 für eine 50%ige Delithiierung ($Li_{0,50}$NMC).

Anschließend wurde das erhaltene schwarze Pulver abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und 18 h im Vakuumofen getrocknet.

Die Ausbeute betrug 4,3 g ($Li_{0,75}$NMC; 45,2 mmol, 88%) bzw. 4,0 g ($Li_{0,50}$NMC; 42,8 mmol, 84%).

3.2. Verarbeitung und weitergehende Charakterisierung der Syntheseprodukte

Aus den verschiedenen synthetisierten Polymeren wurden im Folgenden Elektrolyte hergestellt. Alle Verarbeitungsschritte und Probenpräparationen erfolgten in Argon-gefüllten Gloveboxen (H_2O, O_2 < 0,1 ppm, MBraun). Für den Bau der elektrochemischen Zellen wurden speziell angefertigte Glaszellen verwendet (Abbildung 6a).

Zur Herstellung der Polymerelektrolyte wurden PEO und MEEP mit $LiClO_4$, LiTFSI oder LiBETI in Stoffmengenverhältnissen von 20:1 und 10:1 gemischt, bezogen auf die Monomereinheiten der Polymere, und in Acetonitril gelöst. Die Ansätze wurden 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurden die Lösungen in Teflonschalen gegossen, in denen das Lösungsmittel innerhalb von 24 h abdampfte. Die erhaltenen Polymerfilme wurden 18 h im Vakuum getrocknet. Polymeres LiPON wurde mit LiTFSI im Stoffmengenverhältnis von 10:1 in THF gemischt, 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet.

Für den Zellbau wurden Elektroden aus Stahlfolie (50 µm Dicke, M-Tech®F) und Lithium-Kupfer-Folie (40 µm dickes Lithium (≥ 99,99%) auf 11 µm dickem Kupfer (≥ 99,99%) laminiert, MSE Supplies) ausgestanzt. Die Stahlelektroden wurden nach dem Ausstanzen mit Isopropanol gereinigt. Die Lithiumfolie wurde ohne weitere Reinigung verwendet, sodass die native Oxidschicht der Elektroden unabhängig von der Arbeitsatmosphäre in allen elektrochemischen Zellen identisch war. Als Abstandshalter in den Zellen wurde Poly(etheretherketon) (PEEK, 100 µm Dicke, Victrex) verwendet.

3.2.1. Ionische Leitfähigkeit

Die hergestellten Polymerelektrolyte wurden zunächst mithilfe der Impedanzspektroskopie untersucht. Bei dieser Methode wird der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand eines elektrochemischen Systems betrachtet. Aus diesem können sowohl die ionische Leitfähigkeit der Elektrolyte berechnet als auch Rückschlüsse auf mögliche Grenzschichtreaktionen und damit die chemische Stabilität des Elektrolyten gezogen werden. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die einzelnen Elektrolyte im Folgenden abgekürzt. Die Abkürzung besteht aus dem ersten Buchstaben des Polymers, der ersten Zahl des Stoffmengenverhältnisses und einem leitsalzspezifischen Buchstaben. So steht P2C für $PEO_{20}LiClO_4$, P1T für PEO_{10}LiTFSi und M1B für $MEEP_{10}$LiBET (Tabelle 1).

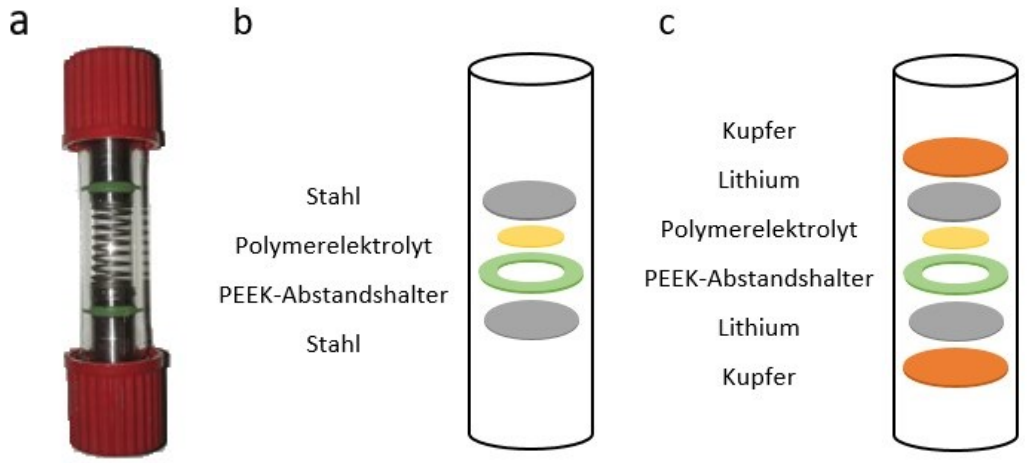


Abbildung 6: *Für die elektrochemischen Untersuchungen verwendete Glaszelle (a) sowie der schematischen Zellaufbau mit Stahlelektroden (b) und mit Lithiummetall-Elektroden (c).*

Zur Bestimmung der Li^+-Leitfähigkeit der Polymerelektrolyte wurden symmetrische elektrochemische Zellen mit zwei blockierenden Stahlelektroden konstruiert. In diesen wurden Ringe aus 100 µm dickem PEEK als Abstandshalter verwendet, da die PEO- und MEEP-Elektrolyte viskos waren oder während der Messung schmolzen (Abbildung 6b). Die Abstandshalter hatten einen Außendurchmesser von 10 mm und einen Innendurchmesser von 6 mm. Die festen PEO-Elektrolyte wurden vorab in diese eingeschmolzen, die viskosen MEEP-Elektrolyte hingegen während der Zellkonstruktion mittig in die Abstandshalter auf die darunterliegende Elektrode gegeben. Polymeres LiPON war im Messbereich fest, daher wurde es an einer hydraulischen Presse bei 60 GPa zu ca. 400 µm dicken Presslingen mit

einem Durchmesser von 10 mm verarbeitet und ohne Abstandshalter in die Zellen eingebaut. Dies erfolgte sowohl für das reine, bereits lithiumhaltige Polymer als auch für Elektrolyte mit LiTFSI im Stoffmengenverhältnis 10:1.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an einem *Gamry* Interface 1010 E Potentiostat/Galvanostat/ZRA im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 0 °C in Schritten von 20 K durchgeführt. Zur Einstellung der verschiedenen Messtemperaturen lagerten die elektrochemischen Zellen in einer *Espec* SU-242 Klimakammer und wurden vor jedem Messschritt 1 h bei der jeweiligen Temperatur konditioniert. Der Frequenzbereich lag zwischen 10^6 Hz und 1 Hz und die Amplitude betrug 10 mV. Die erhaltenen Impedanzdaten wurden mit dem Programm ZView gefittet und die Elektrolytwiderstände R_E bestimmt. Aus diesen konnte zusammen mit der Schichtdicke d und der Fläche A des jeweiligen Elektrolyten anhand von Formel [2] die Li^+-Leitfähigkeit σ berechnet werden.

$$\sigma = R_E \cdot \frac{d}{A} \qquad [2]$$

3.2.2. Charakterisierung der SEI auf Litihummetall-Anoden

Um das Grenzschichtverhalten der hergestellten Polymerelektrolyte gegenüber Lithiummetall zu analysieren, wurden symmetrische, elektrochemische Zellen mit nicht-blockierenden Lithiummetall-Elektroden konstruiert und diese mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Die Konstruktion der Zellen mit den verschiedenen Polymerelektrolyten erfolgte analog zu den Leitfähigkeitsmessungen (Abbildung 6c). Die Zellen wurden bei erhöhten Temperaturen gelagert, um Grenzflächenreaktionen zu beschleunigen. Dies entspricht einer künstlichen Alterung, durch die das Langzeitverhalten der Elektrolyte simuliert werden kann.

Die Experimente wurden mit einem *Gamry* Interface 1010 E Potentiostat/Galvanostat/ZRA durchgeführt. Die Zellen lagerten 60 h bei 80 °C in einer *Espec* SU-242 Klimakammer. Nach einer 30-minütigen Aufwärmphase wurden stündlich Impedanzspektren aufgenommen. Der Frequenzbereich lag zwischen 10^6 Hz und 1 Hz, die Amplitude betrug 10 mV. Die Impedanzdaten wurden mit dem Programm ZView gefittet und der flächennormierte Grenzschichtwiderstand bestimmt.

Um die Zusammensetzung der während der Alterung gebildeten SEIs zu bestimmen, wurden die Zellen der MEEP-Elektrolyte und des polymeren LiPONs nach der Lagerung bei 80 °C in einer Argon-Glovebox auseinander gebaut. Die gegenüber polymerem LiPON gelagerten Lithiummetall-Elektroden wurden ohne weitere Präparation analysiert, während die Elektroden aus Zellen mit MEEP-Elektrolyten durch eine Lagerung in wasserfreiem Toluol von verbleibendem Elektrolyt befreit wurden. Anschließend wurden die Elektrodenoberflächen mithilfe konfokaler Raman-Mikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) sowie Röntgenphoto-elektronenspektroskopie (XPS) untersucht.

<u>Raman-Mikroskopie</u>

Die Raman-Spektroskopie verhält sich komplementär zur FTIR-Spektroskopie und ermöglicht auf Basis unterschiedlichen Auswahlregeln die Anregung bestimmter, Raman-aktiver Schwingungen.[194] Die

Anwendung dieser Methode in Form eines konfokalen Raman-Mikroskops bietet zusätzlich die Möglichkeit, durch Lochblenden nur kleine Bereiche der Probe zu bestrahlen und zu analysieren, was die räumliche Auflösung sowohl in der Ebene als auch in der Tiefe deutlich verbessert.[197] Dadurch können gezielt Bereiche der Probenoberfläche ausgewählt und Raman-spektroskopisch untersucht werden sowie eine chemische Kartierung von Verbindungen auf der Oberfläche erstellt werden.

Bei dem verwendeten Raman-Mikroskop handelte es sich um ein Senterra R200-532 der Firma *Bruker*, das mit einem 20xMPA-Objektiv ausgerüstet war. Die Apertur war auf 50x1000 µm eingestellt. Für Lithiummetall-Elektroden wurde ein 488 nm-Laser mit einer Leistung von 5 mW verwendet, der Messbereich lag zwischen 5 cm^{-1} und 5000 cm^{-1}. Untersuchungen von Polymer-Proben erfolgten mit einem 785 nm-Laser und einer Leistung von 50 mW zwischen 80 cm^{-1} und 3500 cm^{-1}. Alle Spektren wurden als Koaddition von 32 Messungen aufgenommen. Vor jeder Probenmessung wurde mit denselben Einstellungen ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Experimente unter Schutzgas konnten an diesem Gerät in einer ECC-Opto-Std-Messzelle mit Saphirglas der Firma *EL-CELL* durchgeführt werden. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *Opus.*

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bei EDX-Messungen wird eine Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl angeregt, wodurch diese Röntgenstrahlung mit einer für jedes Element charakteristischen Energie emittiert. Daher kann mit EDX die elementare Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Die Nachweisgrenze liegt je nach Element typischerweise zwischen 0,1 at% und 0,3 at% und nimmt mit größerer Atommasse zu. Da die Eindringtiefe der anregenden Elektronen in die Probe im µm-Bereich liegt, ermöglicht diese Methode Analysen des Bulkmaterials. Die Durchführung der EDX-Messungen an einem REM ermöglicht es zudem, Bilder der Probenoberfläche aufzunehmen und die Verteilung der einzelnen Elemente auf der Elektrodenoberfläche zu bestimmen. Dazu wird die Probe mit einem Elektronenstrahl abgetastet und die von der Oberfläche zurückgestreuten Elektronen oder die emittierte Röntgenstrahlung detektiert.[198,199]

Die REM-EDX-Messungen erfolgten an einem Pro X der Firma *Phenom*, das in einer mit Argon gefüllten Glovebox betrieben wurde, über einen Backscatter-Detektor verfügte und maximal eine hunderttausendfache Vergrößerung erreichte.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Bei dieser Methode wird die Probe lokal mit Röntgenstrahlung angeregt, um unter Ausnutzung des photoelektrischen Effekts kernnahe Elektronen der Atome herauszuschlagen. Aus der gemessenen kinetischen Energien dieser Photoelektronen kann dann deren genaue Bindungsenergie in den Atomen berechnet werden. Dies erlaubt nicht nur Rückschlüsse auf die elementare Zusammensetzung des Materials, sondern auch auf Oxidationsstufen, Bindungen und Bindungspartner der Atome und damit auf die chemische Identität einzelner Verbindungen. Die Nachweisgrenze ist elementspezifisch und liegt typischerweise bei ca. 0,1 at%. Da die Analysentiefe nur wenige nm beträgt, ist XPS eine sehr oberflächensensitive Methode.[200]

Die XPS-Messungen wurden an einem Thermo-K-Alpha-System mit vorgeschalter Argon-Glovebox für die Handhabung luftempfindlicher Proben durchgeführt. Für die Anregung wurde monochromatisierte $Al_{K\alpha}$-Strahlung verwendet. Der Abnahmewinkel der Photoelektronen betrug 0°. Die Neutralisation von elektrisch nichtleitenden Proben erfolgte durch eine Kombination von niederenergetischen Elektronen und niederenergetischen Argon-Ionen. Jede Probe wurde an drei Positionen mit einer Analysenfläche von je 0,4 mm Durchmesser gemessen. Die Experimente wurden im Constant Analyzer Energy-Mode (CAE) mit einer Passierenergie von 150 eV in Übersichtsspektren sowie 40 eV in energetisch hochaufgelösten Linienspektren in Schritten von je 0,5 eV durchgeführt. Um die erhaltenen Spektren miteinander vergleichen zu können, wurde die Bindungsenergie des aliphatischen C1s Signals auf 285 eV normiert. Zudem wurde ein Teil der Spektren mit Gauß-Lorenz-Funktionen gefittet, um die Bindungsenergien einzelner Peaks zu bestimmen.

3.2.3. Thermische Analyse von NMC622-Kompositkathoden

Das thermische Grenzschichtverhalten der Polymerelektrolyte gegenüber NMC622 wurde in Abhängigkeit der Art und Konzentration des Leitsalzes durch simultane thermische Analysen (STA) untersucht. Dieses Verfahren vereint die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und die thermogravimetrische Analyse (TGA). Bei der DSC werden Wärmeflüsse zwischen einem Probentiegel und einem Leertiegel infolge von Temperaturänderungen gemessen. Diese zeigen exotherme und endotherme Vorgänge auf, denen chemische Prozesse wie Zersetzungen, Schmelzen, Kristallisation oder Phasenumwandlungen zugeordnet werden können. Bei der TGA hingegen werden über einer Mikrowaage thermisch induzierte Massenverluste detektiert, anhand derer unter anderem die thermische Stabilität von Materialien sowie die Reaktionstemperaturen einzelner Zersetzungsschritte bestimmt werden können. Die gleichzeitige Anwendung dieser Methoden unter identischen Bedingungen in der STA ermöglicht es, mehr Informationen über das thermische Verhalten der Probe bei unterschiedlichen Temperaturen zu erhalten und so die stattfindenden Prozesse besser identifizieren und beschreiben zu können.

Für die Herstellung der STA-Proben wurden PEO- und MEEP-Elektrolyte mit NMC622 versetzt, sodass der Anteil des Kathodenmaterials in den Kompositen 10 Vol%, 30 Vol% oder 50 Vol% betrug (entspricht 31 Gew%, 63 Gew% und 80 Gew%). Auf diese Weise enthielten die Proben sowohl ausreichende Mengen Polymerelektrolyt für die thermische Analyse als auch hohe NMC-Anteile, die an die typischen Werte von bis zu 95 Gew% in Kompositkathoden heranreichten. Die Mischungen wurden in Acetonitril offen gerührt, bis das Lösungsmittel abgedampft war. Der zurückgebliebene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und war je nach NMC-Gehalt farblos bis schwarz. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten Proben.

Die Messungen wurden an einem STA 449 F3 Jupiter von *Netzsch* durchgeführt. Dieses war zusätzlich mit einem Tensor 27 FTIR-Spektrometer von *Bruker* sowie einem Massenspektrometer *QMS 403 C Aëolos* von *Netzsch* ausgestattet, mit denen gasförmigen Zersetzungsprodukte analysiert werden konnten. FTIR-Spektren wurden im Wellenzahlenbereich von 600 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} über 32 Scans bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Vor Beginn jeder Probenmessung wurde mit denselben Einstellungen ein Hintergrundspektrum der Messatmosphäre aufgenommen. Beim Massenspektrometer wurden bei allen Proben für eine bessere Übersichtlichkeit und Auswertbarkeit

der Messdaten festgelegte Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse (m/z) gemessen (Tabelle B1, Anhang). Die Auswahl erfolgte auf Basis der elementaren Zusammensetzung der verwendeten Materialien.

Für die STA-Messungen wurden Aluminiumtiegel mit punktierten Deckeln verwendet. Die Experimente erfolgten, sofern nicht anders beschrieben, von 35 °C bis 550 °C in einer Argon-Atmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min. Die Auswertung der STA-Messergebnisse erfolgte mit dem Programm *Proteus.*

Tabelle 1: *Zusammensetzung der Probenreihen für die thermische Analyse (LiX = $LiClO_4$ [C], LiTFSI [T] und LiBETI [B]).*

Polymerelektrolyt	Reiner Elektrolyt	$Li_{1,00}NMC$	$Li_{0,75}NMC$	$Li_{0,50}NMC$	Kapitel
$PEO_{20}LiX$ (P2C, P2T, P2B)	O	-	-	-	4.3.1.
$PEO_{10}LiX$ (P1C, P1T, P1B)	O	-	-	-	4.3.1.
$PEO_{20}LiX$	-	O	-	-	4.3.2.
$PEO_{20}LiX$	-	-	O	O	4.3.3.
$MEEP_{20}LiX$ (M2C, M2T, M2B)	O	-	-	-	4.3.4.
$MEEP_{10}LiX$ (M1C, M1T, M1B)	O	-	-	-	4.3.4.
$MEEP_{20}LiX$	-	O	-	-	4.3.5.
$MEEP_{20}LiX$	-	-	O	O	4.3.6.

4. Auswertung und Diskussion

4.1. Materialsynthese

In den folgenden Kapiteln werden die Beobachtungen und Ergebnisse der einzelnen Synthesen beschrieben und diskutiert. Zunächst werden die chemische Identität der verschiedenen Zwischenprodukte und Produkte der Polymersynthesen mithilfe spektroskopischer Methoden bestimmt sowie spezielle Reaktionsführungen begründet. Anschließend folgt eine Untersuchung der Lithiierungsgrade der delithiierten NMC-Proben anhand von Röntgenbeugungsexperimenten.

Die Synthese des polymeren LiPONs und das zugehörige Kapitel der Ergebnisdiskussion wurden bereits in *Polymer* veröffentlicht (G. Abels, I. Bardenhagen, J. Schwenzel, *Polymer*, 2020, *192*, 122300). Außerdem wurde die Herstellung und Verwendung des Materials patentiert (G. Abels, I. Bardenhagen, J. Schwenzel, M. Busse (2020): Nasschemisch hergestelltes polymeres Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON), Verfahren zu dessen Herstellung, Verwendung hiervon sowie Batterie, DE 10 2019 207 196.1, Deutsches Patent- und Markenamt München).

4.1.1. Poly(dichlorphosphazen)

Die in dieser Arbeit hergestellten Polymere basierten auf dem Präkursor $(NPCl_2)_n$. Die Synthese (1) dieses Materials resultierte in einer gelb-orangenen, viskosen Masse. Das FTIR-Spektrum der Verbindung zeigt Banden bei 741 cm^{-1} und 1208 cm^{-1} für P-Cl- und P=N-Schwingungen (Abbildung 7a). Eine dritte Bande bei 978 cm^{-1} wird in der Literatur nicht diskutiert, ist aber vermutlich den P-N-Einfachbindungen zuzuordnen.[201,202] Im ^{31}P-NMR-Spektrum der Verbindung in $CDCl_3$ tritt ein einzelnes Signal bei -16,8 ppm auf, das gut mit den Literaturwerten übereinstimmt (Abbildung 7b).[196,201] Zudem war das Produkt in Lösungsmitteln wie Toluol oder THF vollständig lösbar, was auf ein kaum oder nicht vernetztes und damit lineares Polymer hindeutete. Demzufolge war die erste Synthesestufe erfolgreich. Im Folgenden konnten die Synthese von MEEP und polymerem LiPON durchgeführt werden.

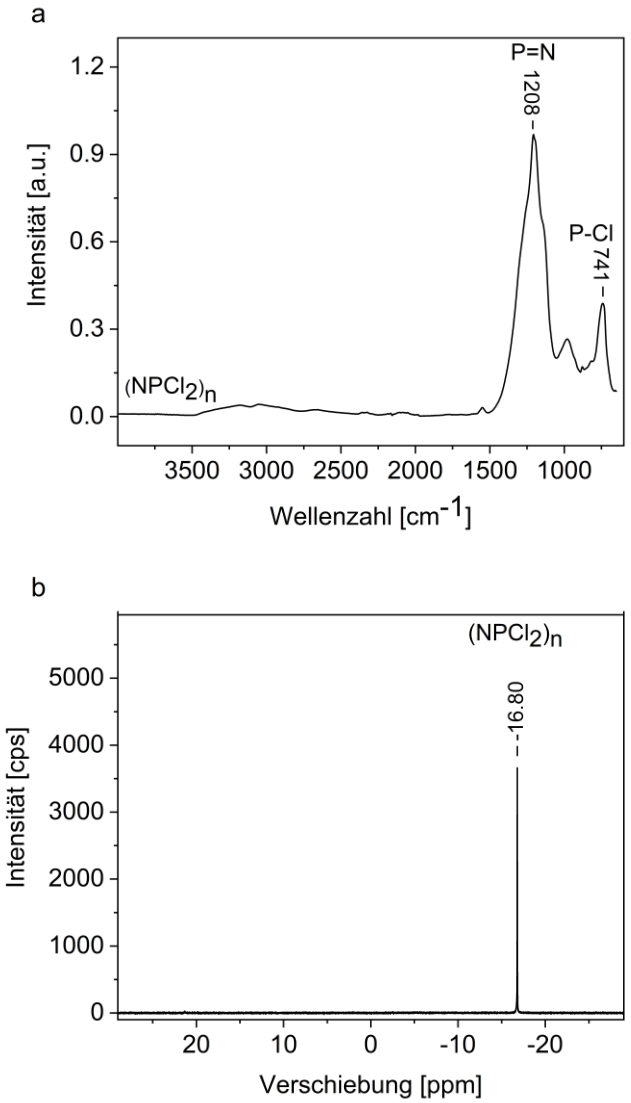


Abbildung 7: *FTIR-Spektrum (a) und ^{31}P-NMR-Spektrum (b) von $(NPCl_2)_n$.*

4.1.2. Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen]

Bei der Synthese von MEEP wird gemäß Reaktion (3) als Nebenprodukt Lithiumchlorid (LiCl) gebildet, dass bei der Aufarbeitung vollständig entfernt werden muss. Andernfalls beeinflusst LiCl das Polymer : Leitsalz-Verhältnis in den später herzustellenden MEEP-Elektrolyte und damit möglicherweise deren Zersetzungsverhalten. Konventionelle chemische Trennungsmethoden wie Extraktionen oder Fällungen kommen für die Entfernung des LiCls nicht infrage. Sowohl das Salz als auch das Polymer sind wasserlöslich, wodurch eine Extraktion in wässriger Phase nicht möglich ist. Des Weiteren binden die Ether-Seitenketten des MEEPs in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol das LiCl, sodass letzteres auch nicht ausgefällt werden kann. Aus diesem Grund wird MEEP üblicherweise durch eine Dialyse in Wasser bzw. Alkoholen vom Lithiumsalz getrennt. Dieser Prozess ist zeitaufwändig und benötigt mehrere Tage.[203] Daher erfolgte die Aufarbeitung in dieser Arbeit mit einer anderen Methode, die sich das Prinzip der kritischen Lösungstemperatur *(lower crititcal solubility temperature, LCST*) zunutze macht.[204] Beim Erwärmen der wässrigen Lösung einiger Polymere wie MEEP kommt es ab einer bestimmten Temperatur zur Entmischung, wodurch das Polymer ausfällt. Wird die MEEP/LiCl-Lösung langsam und ohne mechanisches Rühren bis knapp oberhalb der LCST erwärmt, fällt das Polymer aus und bildet einen Film am Boden des Gefäßes. Das Salz hingegen verbleibt in der darüberstehenden wässrigen Phase und kann mit dieser abdekantiert werden. Da ein Teil des LiCls mit dem Polymer ausfällt, muss das Verfahren für eine vollständige Trennung von Salz und Polymer mehrfach durchgeführt werden, benötigt im Vergleich zur Dialyse aber nur wenige Stunden.

Das Phänomen lässt sich thermodynamisch mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung [3] erklären. Die beim Lösen gebildeten Wechselwirkungen zwischen Polymer und Wasser führen einerseits zu einer negativen Mischungsenthalpie ΔH^m, andererseits aber auch zu einer stärkeren Ordnung des Systems und damit zu einer negativen Mischungsentropie ΔS^m. Während bei Raumtemperatur die Enthalpie überwiegt, steigt mit zunehmender Temperatur der Einfluss der Entropie, bis die freie Energie ΔG^m positiv wird und es zur Phasentrennung kommt.[24,205] Die genaue Lage der LCST hängt sowohl vom jeweiligen Polymer ab als auch von möglichen weiteren Verbindungen und deren Wechselwirkungen in der Lösung. Beispielsweise ist die LCST von MEEP umso geringer, je mehr LiCl in der Lösung enthalten ist. **[204]**

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T \cdot \Delta S^m \qquad [3]$$

In der praktischen Umsetzung dieser Isolierungsmethode zeigte sich, dass das MEEP/LiCl-Rohprodukt frei von etwaigen Nebenprodukten sein musste, da andernfalls das Polymer nicht ausfiel oder verunreinigt blieb.[204] Hierzu war eine Optimierung der in der Literatur beschriebenen Synthesebedingungen notwendig. Beispielsweise konnte die Bildung organischer Nebenprodukte durch den Einsatz von *n*-Butyllithium in einem equimolaren Verhältnis zum Alkohol unterbunden werden. Mit diesem hochreaktiven Reagenz war die vollständige Deprotonierung abgeschlossen, bevor unerwünschte Aldolreaktionen zwischen deprotonierten und verbleibenden protonierten Verbindungen stattfinden konnten.[206] Durch die vorherige Trocknung der Edukte und den Einsatz wasserfreier Lösungsmittel kam es zudem nicht mehr zur Hydrolyse des Polymers.[204] Anstelle von THF wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet, da THF durch die reaktiven Kettenenden aus der kationischen lebenden Polymerisation von $(NPCl_2)_n$ ringöffnend polymerisierte.[196,207] Außerdem wurde der bei der Synthese entstandene Feststoff abfiltriert, da er nicht in Wasser löslich war und die Isolierung des Polymers störte. Infolge dieser Modifikationen konnte die Bildung aller unerwünschten Nebenprodukte unterbunden werden. Die ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren des Rohprodukts zeigen nur die

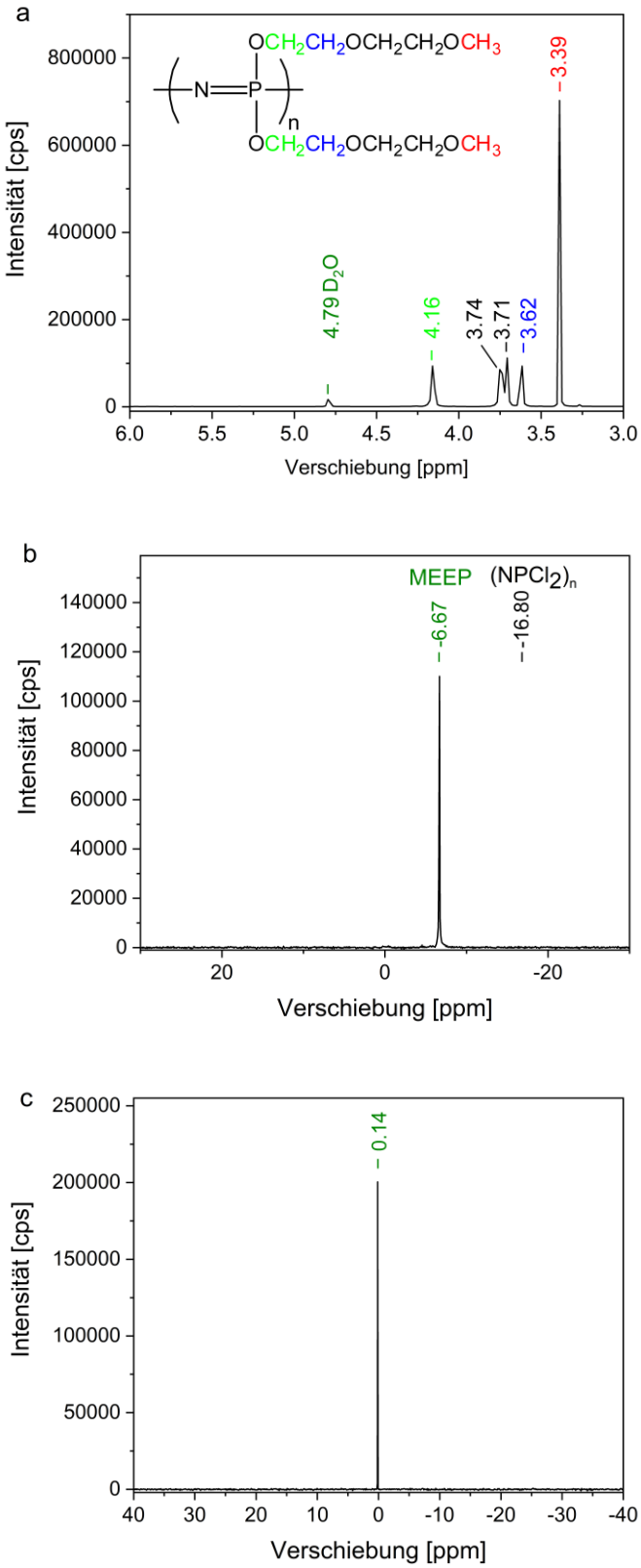


Abbildung 8: *^{1}H- (a), ^{31}P- (b) und ^{7}Li-NMR-Spektrum (c) des Rohprodukts der MEEP-Synthese in D_2O. Im ^{1}H-NMR wurden die einzelnen Signale und die zugehörigen Strukturelemente im Polymer farbig markiert.*

Signale von MEEP (Abbildung 8a,b).[21,208] Das fehlende Eduktsignal bei -16,8 ppm im ^{31}P-NMR deutet zudem auf eine vollständige Umsetzung hin. Die einzige Verunreinigung war das erwartete LiCl, das über ein Signal bei 0,14 ppm im ^{7}Li-NMR-Spektrum nachgewiesen wurden (Abbildung 8c).[209] Somit lag das Rohprodukt in ausreichender Reinheit für die LCST-Aufarbeitung vor.

Der Erfolg der Aufarbeitung wurde anhand der kritischen Lösungstemperatur überprüft, bei der das Polymer ausfiel. Die wässrige Lösung des Rohprodukts zeigte beim ersten Erwärmen eine LCST von etwa 59 °C, beim zweiten und dritten Mal lag sie bei etwa 65 °C. Dieselben Temperaturen wurden auch in der Literatur beschrieben.[204] Eine dort ebenfalls erwähnte, erste LCST von 52 °C trat im vorliegenden Fall nicht auf. Dies ist auf die veränderten Syntheseschritte in der vorliegenden Arbeit zurückzuführen. Da die LCST mit abnehmendem LiCl-Anteil steigt, wurde beim Abfiltrieren des festen Nebenprodukts ein Teil des Salzes entfernt, sodass der LiCl-Anteil im Rohprodukt bereits vor der ersten LCST-Aufarbeitung geringer war als in der Literatur. Durch die Filtration wurde aber nicht das gesamte Lithiumsalz entfernt, wie der Anstieg der gemessenen LCSTs von 59 °C auf 65 °C zeigte.

Die ab dem zweiten Erwärmen konstante LCST deutete unter Berücksichtigung der theoretischen LCST des MEEPs von 65 °C darauf hin, dass das verbleibende Lithiumsalz bereits nach dem ersten Erwärmen vollständig entfernt worden war.[203] Es war allerdings unklar, wie empfindlich die LCST auf geringe Mengen LiCl reagierte. Um sicherzustellen, dass das Polymer für die anschließende Elektrolytherstellung vollständig frei von Lithiumsalzen war, wurde die Aufarbeitung zusätzlich mithilfe der ^{7}Li-NMR-Spektroskopie kontrolliert. Hierbei zeigte sich, dass erst nach dreimaligem Lösen und Erwärmen kein Signal im ^{7}Li-NMR Spektrum des ausgefällten MEEPs mehr auftrat und das gesamte Lithiumsalz aus dem Polymer entfernt worden war. Das Produkt konnte daher trotz einer LCST von 65 °C bei der zweiten Erwärmung noch geringe Mengen LiCl enthalten.

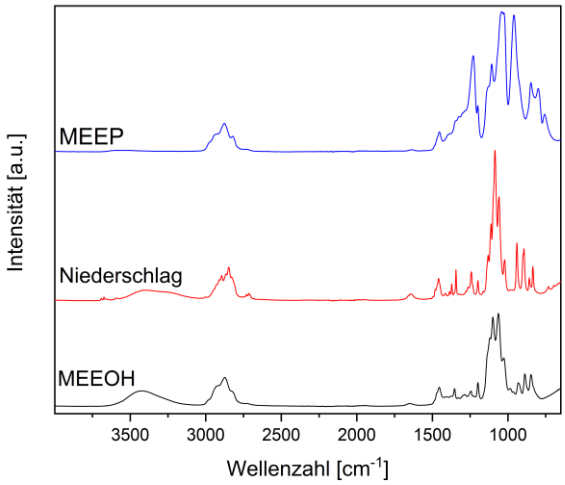


Abbildung 9: *Vergleich der FTIR-Spektren von MEEP, MEEOH und des abfiltrierten, festen Nebenprodukts der MEEP-Synthese.*

Die verwendete Synthese und Isolierungsmethode lieferten somit das gewünschte, saubere Polymer innerhalb weniger Stunden und damit deutlich schneller als eine konventionelle Dialyse. Allerdings war die Ausbeute mit rund 10% sehr viel geringer als in der Literatur.[203,204] Dies ist darauf zurückzuführen, dass nur rund ein Drittel der erwarteten Menge an Rohprodukt ausgefällt werden konnte. Da die Reaktionslösung hiernach keine Phosphorspezies mehr enthielt, musste das restliche Polymer ein Teil

des nach der Synthese abfiltrierten Feststoffs sein. Im Gegensatz zu MEEP war dieser aber weder in Toluol noch in Wasser löslich, daher konnte es sich nicht um das Polymer handeln. FTIR-Messungen des Feststoffes zeigen, dass wesentliche Banden des Polymers fehlen, beispielsweise die P=N-Bindung bei 1229 cm^{-1} (Abbildung 9). [21,210] Daher enthielt der Feststoff keine Polyphosphazene wie MEEP oder das Edukt $(NPCl_2)_n$. Stattdessen stimmt das Spektrum in weiten Teilen mit dem von MEEOH überein. Aufgrund der verschobenen OH-Bande bei 3250 cm^{-1} sowie neuen Banden ungeklärter Zuordnung zwischen 465 cm^{-1} und 600 cm^{-1} handelt es sich um eine unbekannte Verbindung ähnlicher Struktur.[194] Vermutlich kam es während der Synthese durch eine Nebenreaktion zur Zersetzung des Polymers, was in den geringen Ausbeuten resultierte. Eine weitere Charakterisierung des Nebenprodukts, beispielsweise anhand von NMR-Spektroskopie, oder eine Identifikation des Mechanismus waren aufgrund der fehlenden Löslichkeit nicht möglich.

4.1.3. Polymeres LiPON

Die Synthese von polymerem LiPON erfolgte ausgehend von $(NPCl_2)_n$ in einer zweistufigen Eintopf-Synthese. Im ersten Syntheseschritt (4) wurde das Präkursorpolymer vorsichtig in DMSO gelöst. Durch den von Walsh et al. beschriebenen Chlor-Sauerstoff-Transfer fand dabei eine Hydroxylierung statt und Sauerstoff-Gruppen wurden an den Phosphoratomen eingeführt.[211] Die gleichzeitige Verwendung von DMSO als Reagenz und Lösungsmittel ist von entscheidender Bedeutung für die Synthese, da hierdurch alle P-Cl-Gruppen umgesetzt werden, sobald die Polymerketten in Lösung übergehen. Andernfalls können gebildete P-OH Gruppen mit noch vorhandenen P-Cl Gruppen in der Lösung reagieren, sodass die Polymerketten über P-O-P-Brücken quervernetzen. Beispielsweise lieferten Ansätze von $(NPCl_2)_n$ mit stöchiometrischen Mengen DMSO in THF eine gummiartige Masse, die weder gelöst noch aufgeschmolzen und damit auch nicht weiterverarbeitet werden konnte. Bei der Verwendung von DMSO als Lösungsmittel blieb das Produkt hingegen in Lösung. Diese Doppelnutzung von DMSO hatte allerdings den Nachteil, dass die Umsetzung sehr schnell verlaufen und große Mengen Wärme freisetzen konnte. Daher war eine sorgfältige und langsame Reaktionsführung mit niedrigen Rührgeschwindigkeiten sowie einem Wasserbad zur Ableitung der Reaktionswärme erforderlich.

Das isolierte Produkt dieses Syntheseschritts weist im Vergleich zu $(NPCl_2)_n$ keine P-Cl- und N=P-Banden mehr im FTIR-Spektrum auf, was auf eine vollständige Hydroxylierung und eine Umlagerung des Doppelbindungssystems hindeutet (Abbildung 10a). Stattdessen treten mehrere neue Banden bei 931 cm^{-1}, 1090 cm^{-1}, 1237 cm^{-1} und 1678 cm^{-1} auf, die P-OH-, P-O-, P=O- und O-H-Schwingungen zugeordnet werden können.[212] Die Banden der N-H-Gruppe, die zwischen 3200 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} sowie zwischen 1440 cm^{-1} und 1220 cm^{-1} liegen, werden von C-H-Schwingungen verbleibender Verunreinigungen überlagert.[213] Dabei kann es sich sowohl um DMSO als auch um das Synthesenebenprodukt Chloromethylmethylsulfid handeln. Eine Zuordnung ist nicht möglich, da sich die Banden beider Verbindungen aufgrund von Adduktbildungen mit $(H_2PO_2N)_n$ verschieben.[211,214] Aufgrund der geringen Intensität der C-H-Streckschwingung bei 2950 cm^{-1} ist das Produkt jedoch nur geringfügig verunreinigt. Die Bildung eventueller Quervernetzungen konnte nicht überprüft werden, da die P-OH-Bande die P-O-P-Bande bei ca. 900 cm^{-1} überlagert.[212] Da das Produkt aber löslich war und nicht ausfiel, wurden vermutlich nur wenige oder keine Quervernetzung gebildet.

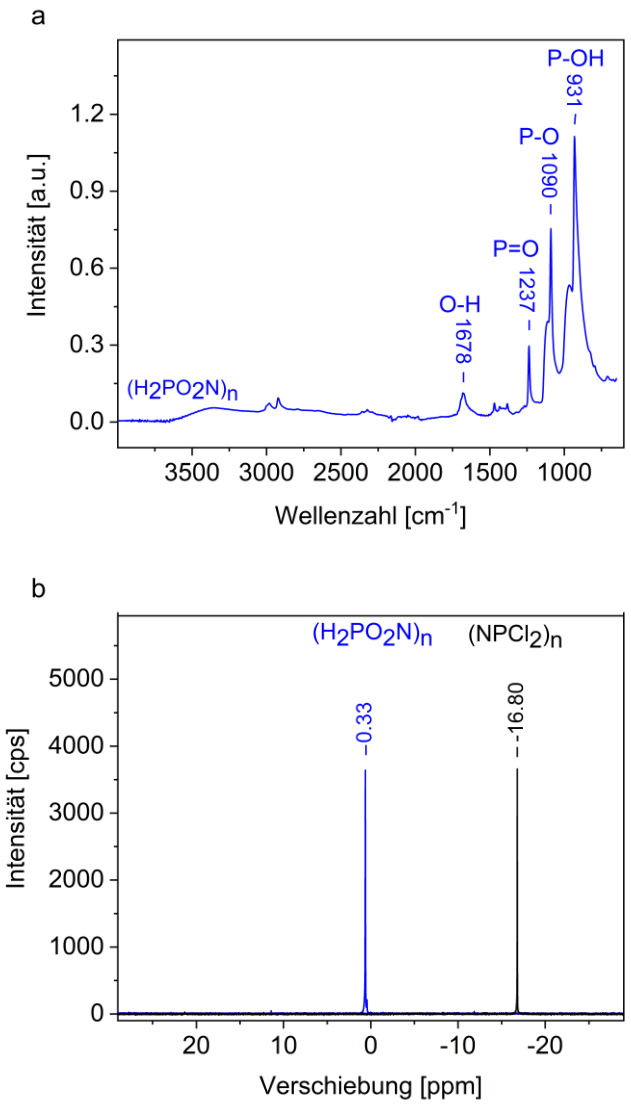


Abbildung 10: *FTIR-Spektrum von $(H_2PO_2N)_n$ (a) sowie das zugehörige ^{31}P-NMR-Spektrum im Vergleich zum Präkursor (b).*

Ähnlich wie im FTIR-Spektrum zeigt auch das ^{31}P-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 kein Eduktsignal bei -16,8 ppm, was auf eine vollständige Umsetzung hindeutet. Stattdessen tritt ein neues Signal bei 0,3 ppm auf. Diese Verschiebung ähnelt der von H_3PO_4 in DMSO-d_6 und Imidodiphosphat in D_2O (Abbildung 10b).[215] Die Phosphoratome im gebildeten Produkt haben demnach eine vergleichbare chemische Umgebung wie in diesen beiden Verbindungen. Da sowohl die Strukturen von $(H_2PO_2N)_n$, H_3PO_4 und Imidodiphosphat sehr ähnlich sind als auch die Elektronegativitätswerte von Sauerstoff und Stickstoff, weisen die Phosphoratome im synthetisierten Produkt dieselben Bindungsverhältnisse und -partner auf. Dies deutet zusammen mit den Daten aus dem FTIR-Spektrum darauf hin, dass das Signal bei 0,3 ppm dem Zielprodukt $(H_2PO_2N)_n$ zugeordnet werden kann. Somit war die Synthese erfolgreich.

Die aufgereinigte $(H_2PO_2N)_n$-DMSO Lösung wurde im zweiten Reaktionsschritt (5) der Eintopf-Synthese mit *n*-Butyllithium versetzt, um das Polymer zu lithiieren. Das Reagenz konnte sowohl direkt mit dem Polymer reagieren als auch indirekt, indem es zunächst das DMSO lithiierte. Die dabei gebildete organische Superbase reagierte dann mit den Protonen des Polymers.[216] Nach der Lithiierung zeigt das isolierte Produkt im ^{31}P-NMR Spektrum in DMSO-d_6 ein Signal bei 0,6 ppm, ähnlich dem des Edukts

(Abbildung 11b). Der geringfügige Unterschied in der Verschiebung deutet darauf hin, dass sich die Bindungen direkt an den Phosphoratomen nicht verändert haben und nur die Protonen substituiert wurden.

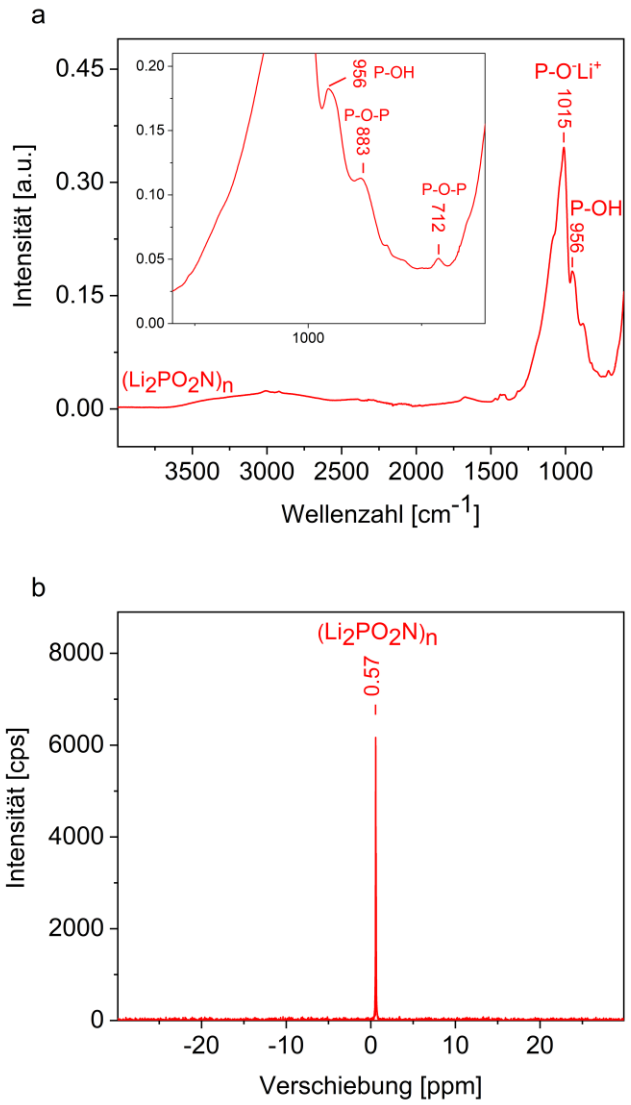


Abbildung 11: *FTIR-Spektrum (a) und ^{31}P-NMR-Spektrum (b) von $(Li_2PO_2N)_n$.*

Dies kann anhand des FTIR-Spektrum des Produkts in Abbildung 11a bestätigt werden. Es zeigt eine intensive Bande bei 1015 cm^{-1}, die einer PO^--Schwingung und damit PO^-Li^+-Gruppen zugeordnet werden kann.[212,217] Die Breite der Bande deutet darauf hin, dass die negative Ladung über beide Sauerstoffatome delokalisiert ist. Anstelle einer P-O-Einfach- und einer P=O-Doppelbindung liegen vermutlich zwei Phosphor-Sauerstoffbindungen mit 1,5-facher Bindungsordnung vor. Demzufolge fand die Lithiierung statt und das polymere LiPON $(Li_2PO_2N)_n$ wurde erfolgreich synthetisiert. Der Grad der Lithiierung wurde anhand des Verhältnisses zwischen den Integralen der verbleibenden P-OH-Bande bei 956 cm^{-1} sowie der PO^--Bande bestimmt und beträgt etwa 95%. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass die O-H- und N-H-Banden im FTIR-Spektrum nicht zu sehen sind und somit auch am Stickstoff die Lithiierung größtenteils erfolgt ist.

Infolge der Lithiierung und der damit verbundenen Abnahme der P-OH-Bandenintensität kann der Grad der Quervernetzung im Polymer bestimmt werden. Im FTIR-Spektrum von $(Li_2PO_2N)_n$ werden P-O-P-Banden bei 883 cm^{-1} und 712 cm^{-1} beobachtet (Inset Abbildung 11a), diese zeigen im Verhältnis zur PO^--Bande jedoch nur äußerst geringe Intensitäten.[212]. Daher findet nur eine geringfügige Quervernetzung statt, die aufgrund der erfolgreich in Lösung durchgeführten Synthese als vernachlässigbar eingestuft werden kann.

4.1.4. Delithiierung von NMC

Zur Präparation von NMC622 in verschiedenen Ladezuständen wurde das Kathodenmaterial mit dem Oxidationsmittel NO_2BF_4 in Acetonitril chemisch delithiiert. Dabei werden hauptsächlich Nickel-Ionen, zu geringen Teilen aber auch Kobalt-Ionen, unter NO_2-Freisetzung oxidiert und Lithium-Ionen im Rahmen des Ladungsausgleiches abgegeben. Diese Vorgehensweise bietet gegenüber einer elektrochemischen Entladung den Vorteil, dass große Mengen an Kathodenmaterial umgesetzt werden können, die zudem frei von Binder, Leitruß und anderen Verbindungen sind. Das auf diese Weise erhaltene Material zeigt eine ähnliche Lithium-Ionen-Verteilung wie nach der elektrochemischen Entladung, weist allerdings mehr Risse in den NMC-Partikeln auf sowie eine geringere unerwünschte Oberflächenreduktion.[218] Durch die chemische Delithiierung können maximal 60% der Lithium-Ionen im NMC entfernt werden. Größere Entnahmen von Lithium-Ionen führen zu einer Einlagerung von Protonen aus der Oxidation von Acetonitril und damit zu einem Li^+/H^+-Austausch, während die Oxidationsstufen der Übergangsmetalloxide konstant bleiben.[218,219] Um einen möglichst großen Ladungsbereich betrachten zu können und gleichzeitig die Einlagerungen von Protonen zu vermeiden, wurden NMC622-Proben mit Lithiierungsgraden von 75% und 50% hergestellt.

Um die tatsächlich entnommene Menge an Lithium-Ionen zu bestimmen, wurden chemisch delithiierte NMC622-Proben mittels XRD untersucht und mit dem Ausgangsmaterial verglichen. Literatur-Diffraktogramme der Verbindungen zeigen, dass sich die Reflexe in Abhängigkeit vom Lithiierungsgrad kontinuierlich verschieben und jedem Lithiierungsgrad eine definierte Reflexposition zugeordnet werden kann (Abbildung 12). Anhand der Lage der Reflexe in den gemessenen Diffraktogrammen kann somit der jeweils verbleibende Lithiumgehalt der synthetisierten Materialien bestimmt werden.[220] Die Reflexpositionen in den Literatur-Diffraktogrammen wurden gegen den Lithiierungsgrad aufgetragen und eine Gerade durch die Punkte gelegt. Deren Steigung entspricht der Änderung der Reflexposition mit dem Lithiumgehalt des Kathodenmaterials. Der (110)-Reflex zeigt die größte Verschiebung und damit auch die größte Steigung, er reagiert daher am empfindlichsten auf Änderungen des Lithiierungsgrades und wurde als Sensor-Reflex ausgewählt (Tabelle 2).[220] Die gemessenen Diffraktogramme stimmen mit denen in der Literatur sehr gut überein, einzig beim $Li_{0.50}$NMC trat ein zusätzlicher Reflex bei 9,5° 2θ auf, der auf eine nicht identifizierte Verunreinigung zurückzuführen ist. Anhand der für den (110)-Reflex bestimmten Verschiebung von 0,02° 2θ pro Prozent entnommenem Lithium ergeben sich aus den gemessenen Reflexpositionen Lithiierungsgrade von 75% und 50% (Tabelle 3). Diese stimmen mit den erwarteten Werten exakt überein.

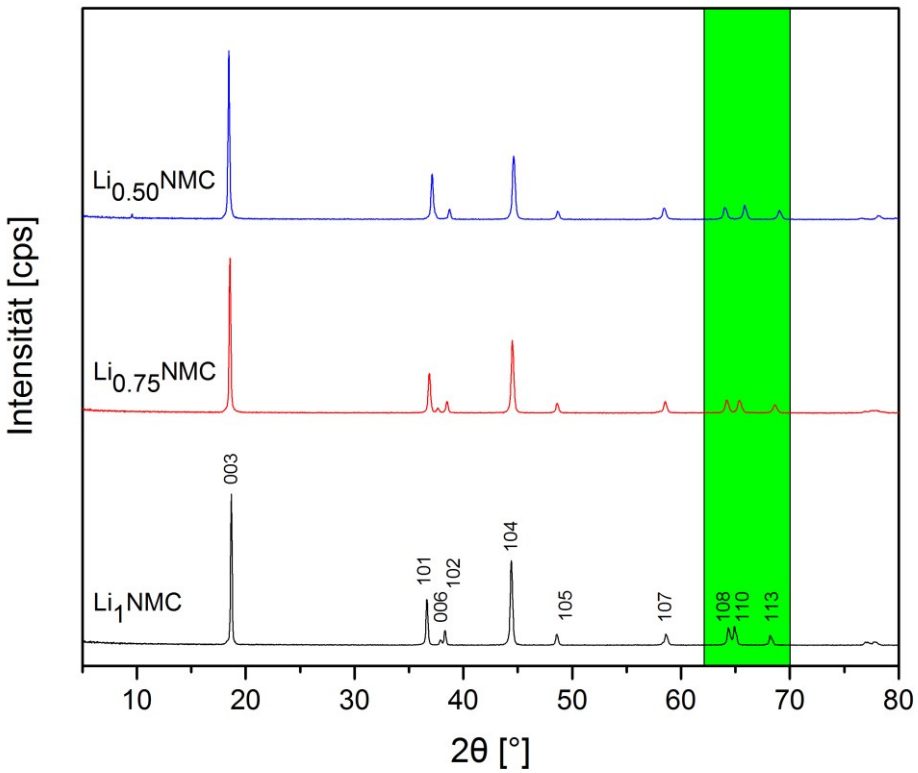


Abbildung 12: *Gemessene Diffraktogramme von NMC622 und den chemisch delithiierten Materialien.*

Tabelle 2: *Reflexpositionen in Literatur- sowie experimentell gemessenen Diffraktogrammen von NMC622 bei verschiedenen Lithiierungsgraden.*[220]

Reflex	2θ in $Li_{1,00}$NMC / °		2θ in $Li_{0,75}$NMC / °		2θ in $Li_{0,50}$NMC / °	
	Literatur	Experiment	Literatur	Experiment	Literatur	Experiment
(003)	18,7	18,7	18,5	18,6	18,3	18,5
(107)	58,8	59,7	58,6	59,6	58,4	59,5
(108)	64,5	64,4	64,3	64,3	64,0	64,1
(110)	65,1	64,9	65,6	65,4	66,1	65,9
(113)	68,4	68,2	68,8	68,7	69,2	69,1

Tabelle 3: *Aus den Messdaten berechnete Lithiierungsgrade des chemisch delithiierten NMC622.*

Probe	(110)	(113)
$Li_{0,75}NMC$	0,75	0,69
$Li_{0,50}NMC$	0,50	0,44

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde die Berechnung auch mit den Positionen des zweitempfindlichsten Reflexes durchgeführt. Die zweitgrößte Verschiebung von 0,016° 2θ pro Prozent entnommenem Lithium weist der (113)-Reflex auf. Die für diesen Reflex gemessenen Positionen ergeben Lithiierungsgrade von 69% und 44%. Diese sind ähnlich groß wie die für den (110)-Reflex berechneten Werte. Die Abweichungen resultieren aus der geringeren Verschiebung des (113)-Reflexes, wodurch die berechneten Lithiumgehalte stärker fehlerbehaftet sind. Insgesamt konnten durch die chemische Delithiierung mit NO_2BF_4 die gewünschten Lithiierungsgrade von 75% und 50% erzielt und $Li_{0,75}NMC$ sowie $Li_{0,50}NMC$ hergestellt werden.

4.2. Elektrochemische Eigenschaften und chemische Stabilität der Polymerelektrolyte

Aus den synthetisierten Materialien wurden verschiedene Polymerelektrolyte hergestellt. Mithilfe der Impedanzspektroskopie wurde zunächst deren Leitfähigkeit und das jeweilige Grenzschichtverhalten gegenüber Lithiummetall untersucht. Anschließend wurde die chemische Zusammensetzung möglicher Grenzschichten anhand von Raman-Mikroskopie, REM-EDX sowie XPS analysiert. In diesem Kapitel werden zu Beginn die Beobachtungen für die PEO- und MEEP-Elektrolyte sowie das polymere LiPON beschrieben und diese am Ende miteinander verglichen und diskutiert.

Der Ersatzschaltkreis der MEEP-Elektrolyte wurde von Professor Fabio La Mantia (Universität Bremen) bereitgestellt.

4.2.1. PEO-Elektrolyte

PEO-Elektrolyte zählen zu den bekanntesten und am intensivsten untersuchten Festkörperelektrolyten überhaupt. Die Leitfähigkeiten der verschiedenen PEO-Elektrolyte und die dahinterstehenden Mechanismen sind in der Literatur nach über vierzig Jahren Forschung umfangreich dokumentiert. [20,29,116]

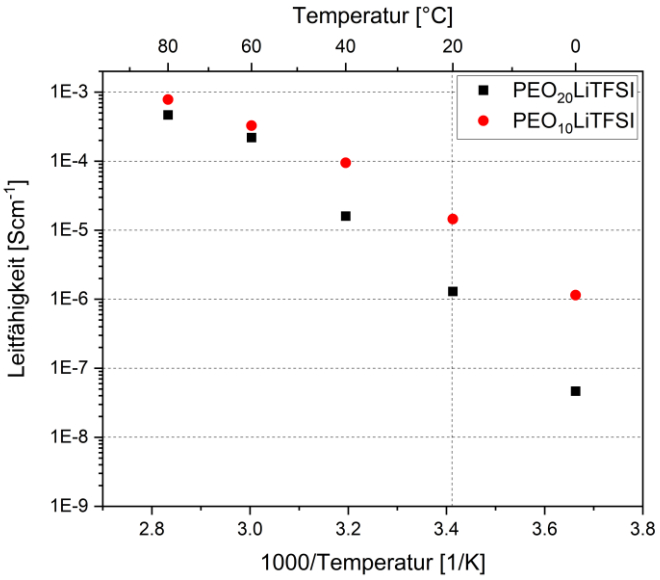


Abbildung 13: *Temperaturabhängige Leitfähigkeit zweier PEO-Elektrolyte.*

Festkörperelektrolyte auf PEO-Basis erreichen Li^+-Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-3} Scm^{-1} bis 10^{-4} Scm^{-1}.[82,221] Diese hohen Werte werden jedoch nur oberhalb der Schmelztemperatur des Polymers bei 60 °C gemessen, bei Raumtemperatur sind die Li^+-Leitfähigkeiten zwei bis drei Größenordnungen geringer (Abbildung 13). Für das hier untersuchte P2T beträgt sie $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Scm^{-1} und für P1T $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ Scm^{--1}. Die um etwa eine Größenordnung höhere Li^+-Leitfähigkeit des 10:1-Elektrolyten resultiert aus dem doppelt so hohen Leitsalzanteil. Abbildung 13 zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, die ist auf Unterschiede in der für den Transport der Lithium-Ionen entscheidenden Polymerkettenbeweglichkeit zurückzuführen ist. Diese nimmt mit höherer Temperatur zu und ist insbesondere in der Schmelze deutlich größer als im festen Zustand. Gleichzeitig zeigt PEO als teilkristallines Polymer unterhalb des Schmelzpunktes neben amorphen auch kristalline Phasen, in denen die Kettenbeweglichkeit durch eine höhere Ordnung stark reduziert ist. Um die Leitfähigkeit von PEO-Elektrolyten zu verbessern, können verschiedene Leitsalze oder Additive zugesetzt werden, die den Schmelzpunkt senken oder den Anteil der kristallinen Phase verringern. Dazu gehören beispielsweise Weichmacher wie das Leitsalz LiTFSI oder der Zusatz von keramischen Partikeln.[20]

Für LIBs mit Lithiummetall-Anoden ist neben der Leitfähigkeit der Elektrolyte auch deren Stabilität gegenüber dem Elektrodenmaterial von großer Bedeutung. Das Nyquist-Diagramm in Abbildung 14 zeigt die gemessenen Impedanzspektren von P1T während einer dreitägigen Lagerung bei 80 °C gegen Lithiummetall-Elektroden. In den Impedanzspektren tritt ein großer Halbkreis bei 10^4 Hz sowie ein kleiner Halbkreis bei 10^2 Hz auf (Abbildung 14a). Da keiner der Halbkreise im Ursprung des Nyquist-Diagramms beginnt, handelt es sich bei beiden nicht um den Elektrolytwiderstand R_E, sondern um andere Impedanzelemente. Anhand von Literaturdaten kann der Halbkreis bei 10^4 Hz dem Grenzschichtwiderstand R_{SEI} zugeordnet werden und der Halbkreis bei 10^2 Hz einem Durchtrittswiderstand R_{CT}.[222]

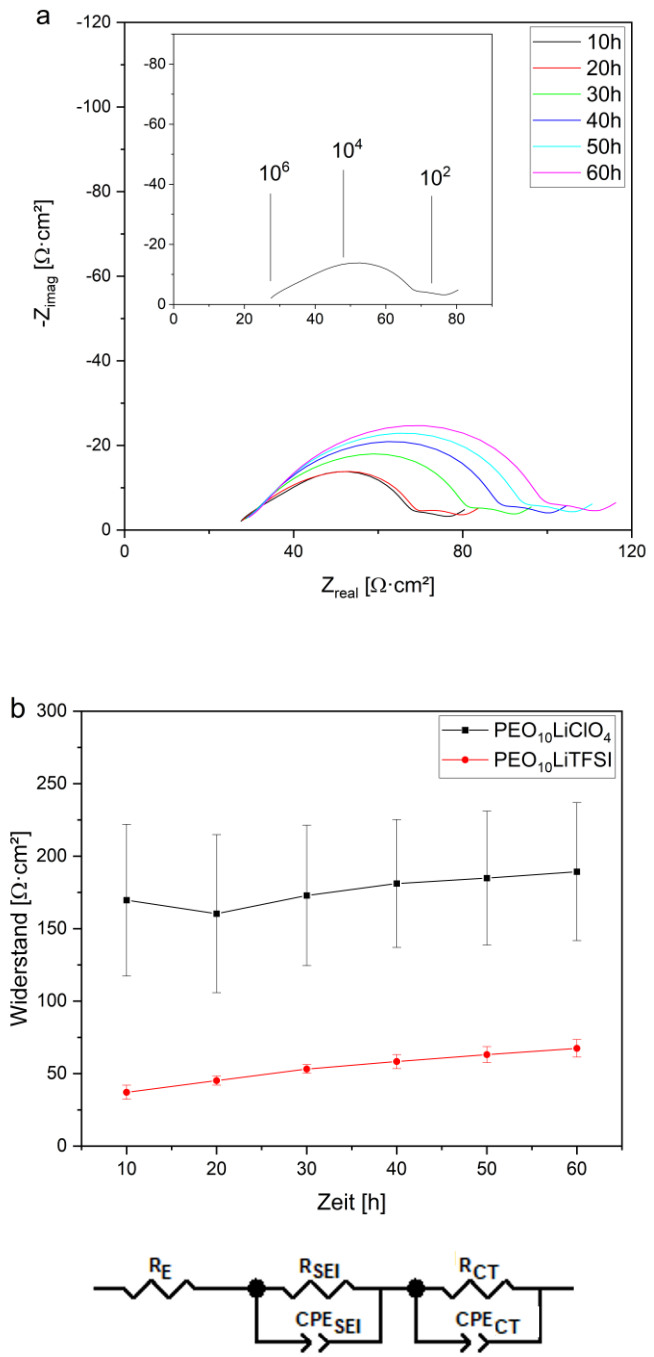


Abbildung 14: *Zeitabhängige Impedanzspektren von P1T mit einer Frequenzübersicht im Inset (a) sowie die Entwicklung des flächennormierten Grenzschichtwiderstands R_{SEI} zweier PEO-Elektrolyte (b) in symmetrischen Zellen mit Lithiummetall-Elektroden bei 80 °C. Der zum Fitten verwendete Ersatzschaltkreis ist darunter dargestellt.*[222]

Der Halbkreis bei 10^4 Hz wird mit fortlaufender Messdauer zunehmend breiter, was auf Veränderungen der Impedanz im System hindeutet. Um diese Änderungen zu quantifizieren, wurden die Halbkreise anhand des in Abbildung 14 gezeigten Ersatzschaltbildes gefittet. Dabei sind R_E, R_{SEI} und R_{CT} die bereits definierten Widerstände, während CPE_{SEI} und CPE_{dl} die kapazitiven Eigenschaften der Grenzschicht und der elektrochemischen Doppelschicht darstellen. Der Halbkreis des Durchtrittswiderstands bei 10^2 Hz war bei allen Proben nur schwach ausgeprägt und konnte nicht

gefittet werden. Daher wird im Folgenden nur auf die Grenzschichtwiderstände eingegangen. Die ermittelten Werte für R_{SEI} in Abbildung 14b zeigen, dass der Grenzschichtwiderstand von P1T innerhalb von 50 h von 37 Ω·cm² auf 68 Ω·cm² steigt und damit um rund 50% zunimmt.

Um den Einfluss des Lithiumsalzes auf diese Entwicklung zu bestimmen, wurde ein weiterer PEO-Elektrolyt mit $LiClO_4$ statt LiTFSI auf dieselbe Weise untersucht. P1C zeigt ebenfalls eine Zunahme des Grenzschichtwiderstands, wobei die absoluten Widerstände mit 160 Ω·cm² bis 198 Ω·cm² höher sind als die von P1T. Die unterschiedlichen Absolutwiderstände sind auf die verschiedenen Zersetzungsprodukte des jeweiligen Leitsalzes zurückzuführen. Insgesamt steigt der Grenzschichtwiderstand aber unabhängig vom Lithiumsalz mit fortschreitender Messdauer. Am Ende der Messung wird zudem kein Grenzwert erreicht. Der Verlauf der Messpunkte deutet auf einen weiteren Anstieg des Grenzschichtwiderstands bei fortlaufender Messdauer hin. Dieses Verhalten stimmt mit der Literatur überein und wird auf die Zersetzung der PEO-Elektrolyte zurückgeführt.[223,224] Dabei bildet sich auf der Lithiummetall-Elektrode ein Film aus Lithiumalkoholaten, Kohlenwasserstoffen sowie leitsalzabhängigen Lithiumsalzen wie LiF.[185,186] Diese Grenzschicht ist nicht stabil, da sie eine weitere Zersetzung des Polymerelektrolyten nicht verhindert. Infolge dessen nimmt die Schichtdicke der Zersetzungsprodukte mit der Zeit zu und der Grenzschichtwiderstand steigt. Somit zersetzen sich die untersuchten PEO-Elektrolyte bei 80 °C kontinuierlich gegenüber Lithiummetall.

Insgesamt weisen PEO-Elektrolyte erst ab Temperaturen oberhalb von 60 °C hohe Li^+-Leitfähigkeiten auf, zersetzen sich bei diesen Temperaturen aber an Lithiummetall-Elektroden. Die dabei gebildete SEI ist nicht stabil genug, um eine kontinuierliche Zersetzung der Polymerelektrolyte zu verhindern. Daher ist der Einsatz von PEO-basierten Festkörperelektrolyten in LIB mit Lithiummetall-Anoden ohne geeignet Grenzschicht-Modifikationen zur Unterbindung dieser Zersetzung schwierig.

4.2.2. MEEP-Elektrolyte

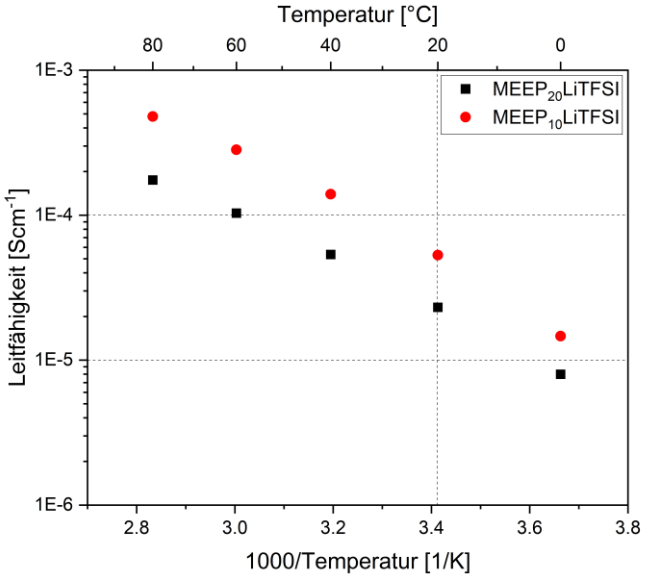


Abbildung 15: *Temperaturabhängige Leitfähigkeit zweier MEEP-Elektrolyte.*

Abbildung 15 zeigt exemplarisch die temperaturabhängige Leitfähigkeit zweier MEEP-Elektrolyte mit LiTFSI in Stoffmengenverhältnissen von 20:1 und 10:1. Die gemessene Leitfähigkeit ist umso größer, je höher die Temperatur und damit die Polymerkettenmobilität ist und erreicht bei 80 °C Werte von $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ Scm^{-1} für M2T sowie $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ Scm^{-1} für M1T. Die Leitfähigkeiten des M1T-Elektrolyten sind aufgrund des doppelt so hohen Lithiumsalzgehalts höher als bei M2T. Diese Beobachtungen stimmen mit in der Literatur beschrieben Daten überein.[225] Bei Raumtemperatur ist die Leitfähigkeit der MEEP-Elektrolyte mit $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ Scm^{-1} und $5{,}3 \cdot 10^{-5}$ Scm^{-1} nur um eine Größenordnung niedriger. Dies ist darauf zurückzuführen, dass reines MEEP keinen Schmelzpunkt aufweist, sondern nur eine Glasübergangstemperatur bei -84 °C. Dadurch sind sowohl die $(N{=}P)_n$-Hauptketten als auch die Ether-Seitenketten mobil genug, um den Transport von Lithium-Ionen bei Raumtemperatur zu ermöglichen.[21]

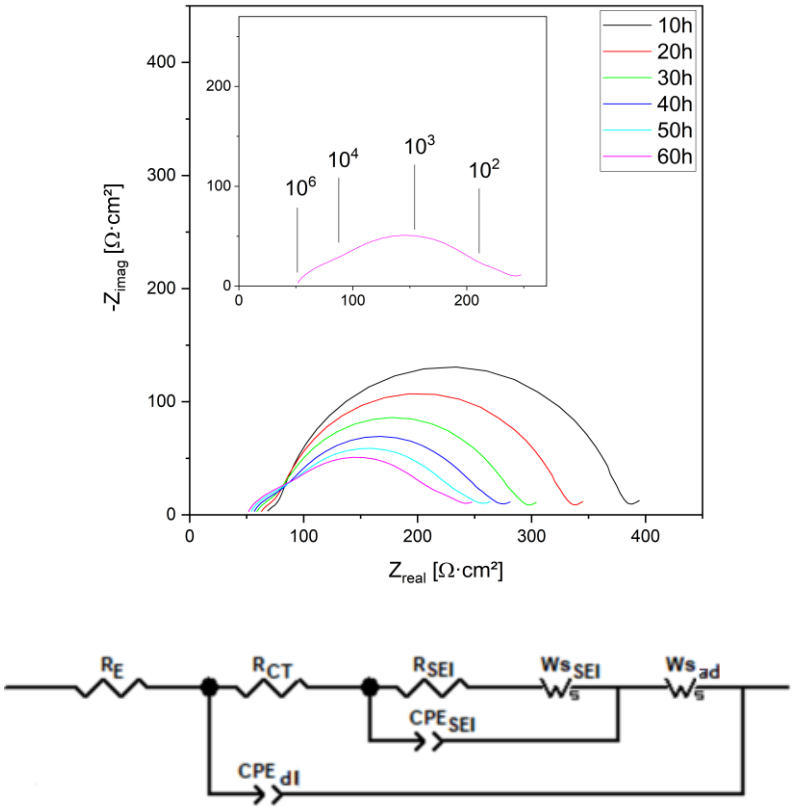


Abbildung 16: *Zeitabhängige Impedanzspektren von M1T in symmetrischen Zellen mit Lithiummetall-Elektroden bei 80°C mit einer Frequenzübersicht im Inset. Der zum Fitten verwendete Ersatzschaltkreis ist darunter dargestellt.*

Nach der Leitfähigkeit wurde im Folgenden die Stabilität der MEEP-Elektrolyte gegenüber Lithiummetall untersucht. Das Nyquist-Diagramm in Abbildung 16 zeigt die gemessenen Impedanzspektren beider MEEP-Elektrolyte während einer dreitägigen Lagerung bei 80 °C gegen Lithiummetall-Elektroden. Alle Spektren weisen einen Halbkreis bei 10^3 Hz auf. Mit fortschreitender Messdauer werden zwei weitere, deutlich kleinere Halbkreise bei 10^5 Hz und 10^2 Hz beobachtet, die mit dem Halbkreis bei 10^3 Hz überlagern (Abbildung 16). Um die einzelnen Widerstandselemente zu identifizieren und ihren zeitlichen Verlauf zu quantifizieren, wurde ein geeigneter Ersatzschaltkreis benötigt. In der Literatur wurden für MEEP-Elektrolyte allerdings keine passenden Fits für die hier

gemessenen Impedanzspektren beschrieben. Daher wurden die Daten mit dem in Abbildung 16 gezeigten Ersatzschaltkreis gefittet. In diesem ist R_E der Elektrolytwiderstand im Bereich zwischen dem Ursprung des Nyquist-Diagramms und dem Beginn des Halbkreises bei 10^6 Hz und R_{CT} ist der Durchtrittswiderstand um 10^5 Hz. Der SEI-Widerstand R_{SEI} und der Diffusionswiderstand der Lithium-Ionen durch die Grenzschicht Ws_{SEI} bilden gemeinsam den Halbkreis um 10^3 Hz. Ws_{ad} stellt den Diffusionswiderstand der Lithium-Ionen durch den Elektrolyten bei 10^2 Hz dar. CPE_{SEI} und CPE_{dl} beschreiben die kapazitiven Eigenschaften der Grenzschicht und der elektrochemischen Doppelschicht. Aufgrund der seriellen Schaltung von R_{SEI} und Ws_{SEI} ergibt sich der Grenzschichtwiderstand der MEEP-Elektrolyte aus der Summe beider Parameter.

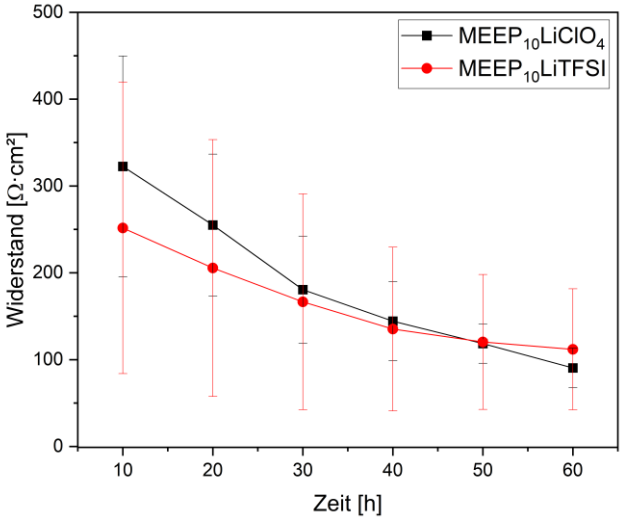


Abbildung 17: *Entwicklung des flächennormierten Grenzschichtwiderstands R_{SEI} zweier MEEP-Elektrolyte in symmetrischen Zellen mit Lithiummetall-Elektroden bei 80°C.*

Die in Abbildung 17 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass der Grenzschichtwiderstand über die gesamte Messdauer abnimmt. Innerhalb von 50 h reduziert sich der gemessene Widerstand bei M1C um etwa 75% und bei M1T um etwa 55% und strebt einem Grenzwert entgegen. Dies deutet auf die Bildung einer stabilen Grenzschicht hin. Dieselbe Entwicklung wird unabhängig vom Leitsalz für beide Elektrolyte beobachtet und ist somit auf die MEEP-Zersetzung zurückzuführen. Die Grenzschicht sollte daher hauptsächlich aus Stickstoff- und Phosphorverbindungen bestehen. Mögliche Vertreter dieser Klassen sind Li_3N und Li_3P, die aus der SEI von glasartigem LiPON auf Lithiummetall bekannt sind.[18] Daher könnten die MEEP-Elektrolyte eine ähnlich stabile SEI auf Lithiummetall-Elektroden bilden wie LiPON. Diese Annahme stützen Untersuchungen in der Literatur, in denen eine Langzeitstabilität MEEP-basierter Gelelektrolyten gegenüber Lithiummetall aufgezeigt wurde.[226,227] Die Zusammensetzungen der hier gebildeten MEEP-SEI ist aber wahrscheinlich nicht vollständig identisch mit der des LiPONs, da sich in den MEEP-Elektrolyten neben dem Polymer auch das jeweilige Leitsalz zersetzt. Dadurch enthält die MEEP-SEI auch Zersetzungs- oder Reaktionsprodukte von LiTFSI und $LiClO_4$, beispielsweise LiF oder LiCl, die nicht Teil der LiPON-SEI sind. Aufgrund der bei beiden MEEP-Elektrolyten im Mittel vergleichbaren Grenzschichtwiderstände ab einer Messdauer von etwa 30 h ist der Anteil dieser Spezies in der SEI aber gering (Abbildung 17).

Um festzustellen, ob die Grenzschicht aus stickstoff- und phosphorhaltigen Salzen besteht, insbesondere aus Li_3N und Li_3P, wurden die gealterten Zellen auseinandergebaut und die Oberflächen der Lithiummetall-Elektroden ramanspektroskopisch untersucht. Sowohl Li_3N als auch Li_3P sind Raman-aktiv und können anhand ihrer charakteristische Banden im Raman-Spektrum nachgewiesen werden. Bei Li_3N liegen die Banden um 3000 cm^{-1}, 1400 cm^{-1}, 600 cm^{-1}, 470 cm^{-1} und 350 cm^{-1}, während Li_3P eine Bande bei 945cm^{-1} zeigt.[228–230] Durch die Verwendung eines Raman-Mikroskops konnten die Lithiumsalze dabei nicht nur an einzelnen Messpunkten lokal nachgewiesen, sondern auch ihre Verteilung auf der Elektrodenoberfläche über eine chemische Kartierung bestimmt werden.

Abbildung 18a zeigt das Raman-Spektrum der ausgelagerten Lithiummetall-Elektroden. Der Anstieg der Basislinie unterhalb von 1700 cm^{-1} ist auf eine starke Fluoreszenz zurückzuführen. Alle Banden im Spektrum können dem reinen M1T zugeordnet werden. Somit sind auf der Elektrodenoberfläche nur Elektrolytrückstände nachweisbar und keine Zersetzungsprodukte. Die Banden weiterer Verbindungen können durch die Fluoreszenz und die Elektrolytreste überlagert werden. Insbesondere die starke Fluoreszenz stellt ein Problem dar, da die meisten charakteristischen Banden von Li_3N und Li_3P im Bereich unterhalb von 1700cm^{-1} auftreten. Im Gegensatz zu chemischen Verunreinigungen wie den Elektrolytrückständen ist die Fluoreszenz ein intrinsisches Phänomen der Raman-Spektroskopie und kann nicht durch präparative Maßnahmen unterbunden werden.[231] Ein Nachweis der Bildung von Li_3N und Li_3P sowie eine chemische Kartierung ihrer Verteilung auf der Elektrodenoberfläche waren mit der Raman-Mikroskopie somit nicht möglich.

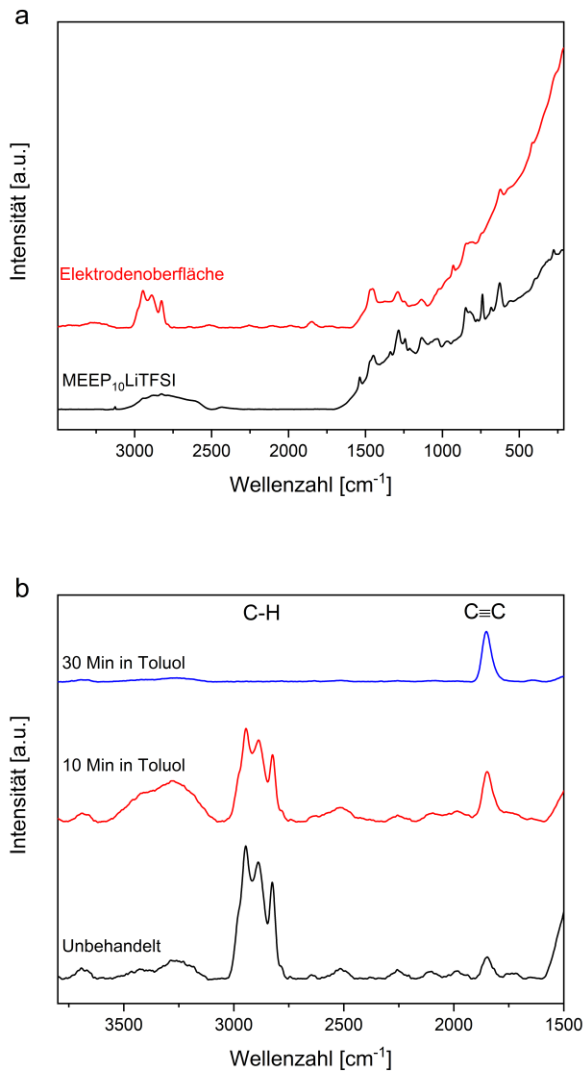


Abbildung 18: *Raman-Spektren von reinem M1T sowie der Oberfläche der gealterten Lithiummetall-Elektroden direkt nach der Dekonstruktion der elektrochemischen Zellen (a) und nach verschiedenen Reinigungsschritten mit Toluol (b).*

Stattdessen wurden die ausgelagerten Lithiummetall-Elektroden gereinigt und die elementare Zusammensetzung der Oberfläche mittels REM-EDX bestimmt, um die Bildung von Zersetzungsprodukten nachzuweisen. Da leichte Elementen wie Stickstoff mit dieser Methode schwierig zu detektieren sind, wurden für den Nachweis möglicher MEEP-Zersetzungsprodukte auf der Elektrodenoberfläche nur Phosphorverbindungen betrachtet. Um auszuschließen, dass es sich bei diesen um verbleibenden MEEP-Elektrolyten handelt, wurden die Elektroden zuvor mit Toluol gereinigt und Elektrolytreste entfernt. Lithiumsalze wie Li_3P sind in diesem Lösungsmittel nicht löslich und verbleiben auf der Elektrodenoberfläche. Die Aufreinigung wurde mithilfe der Raman-Mikroskopie kontrolliert. Als Indikator diente die C-H-Bande der MEEP-Elektrolyten, da Lithiumsalze wie Li_3P keine derartige Bande aufweisen. Die Raman-Spektren in Abbildung 18b zeigen, dass die C-H-Bande nach der Reinigung nicht mehr auftritt. Gleichzeitig nimmt die Intensität einer Bande bei 1848 cm^{-1} durch den Reinigungsprozess zu. Dabei handelt es sich um die C≡C-Schwingung von Dilithiumacetylen (Li_2C_2). Diese Verbindung entsteht durch eine laser-induzierte, lokale thermische Zersetzung von Li_2CO_3, einem

typischen Bestandteil der nativen Oxidschicht von Lithiummetall.[231,232] Somit war der Elektrolyt nach der Reinigung entfernt und die potentielle Grenzschicht lag frei.

Nach der Reinigung erfolgten REM-Messungen der Elektrodenoberflächen im BSE-Modus zur Aufnahme von Materialkontrast-Bildern. In diesen erscheinen schwere Elemente als helle Flächen, da sie mehr Elektronen zurückstreuen und eine höhere Signalintensität aufweisen. Leichte Elemente wie Lithium, Kohlenstoff oder Stickstoff, die nur schwache Signale liefern und daher schwer zu detektieren sind, zeigen sich als dunkle Bereiche auf der Probe.[199]

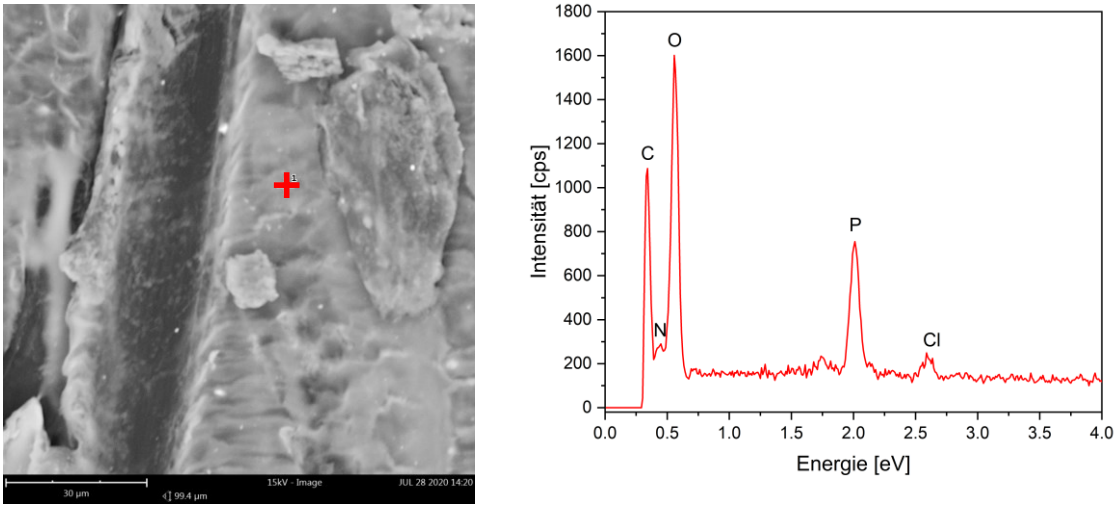


Abbildung 19: *Materialkontrastbild einer gegen M1C bei 80 °C gelagerten Lithiummetall-Elektrode mit einer Auflösung von 128x128 Pixeln (a) sowie das EDX-Spektrum des Oberflächenfilms an der mit einem roten Kreuz markierten Position (b).*

Tabelle 4: *Mittels EDX bestimmte elementare Zusammensetzung des Oberflächenfilms einer gegen M1C bei 80 °C gelagerten und mit Toluol gereinigten Lithiummetall-Elektrode.*

Element-nummer	Element-symbol	Element-name	Konzentration / At%
8	O	Sauerstoff	78,2
6	C	Kohlenstoff	8,9
7	N	Stickstoff	6,7
15	P	Phosphor	5,2
17	Cl	Chlor	1,0

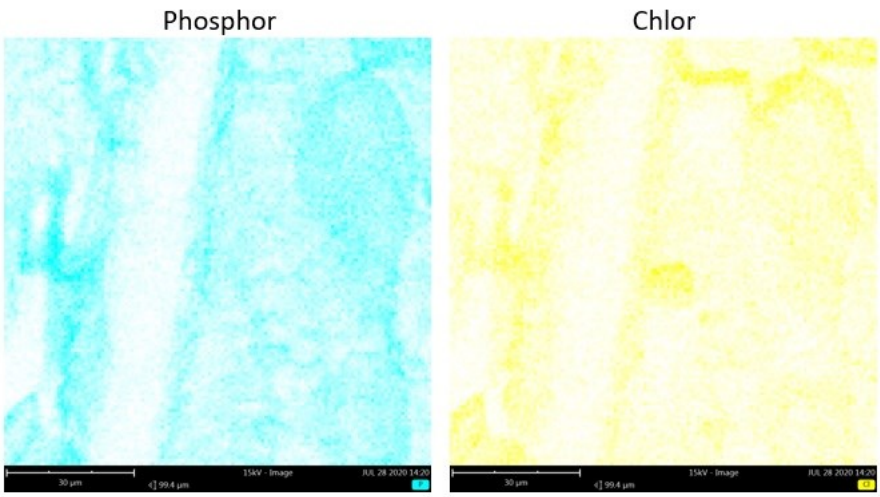


Abbildung 20: *Elementverteilung auf einer Lithiummetall-Elektrodenoberfläche nach 60 h in Zellen mit M1C bei 80 °C sowie einer Reinigung mit Toluol.*

Das Materialkontrast-Bild einer gegen M1C gealterten Lithiummetall-Elektrode zeigt, dass die Elektrodenoberfläche größtenteils als helle Flächen erscheint (Abbildung 19a). Außerdem können tieferliegende, dunkle Bereiche beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass sich auf dem Lithium ein Film aus schwereren Elementen gebildet hat. Eine EDX-Analyse an dem in Abbildung 19a markierten Punkt zeigt, dass der Film neben den typischen REM-Verunreinigungen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff auch aus Phosphor und Chlor besteht (Tabelle 4).[198] Diese stammen aus dem MEEP und $LiClO_4$ und führen aufgrund ihrer hohen Atommassen von 31 u und 35 u zu dem hellen Erscheinungsbild des Films. Beide Elemente sind trotz lokaler Unterschiede gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt, was auf eine einheitliche Zusammensetzung des Films hindeutet (Abbildung 20).

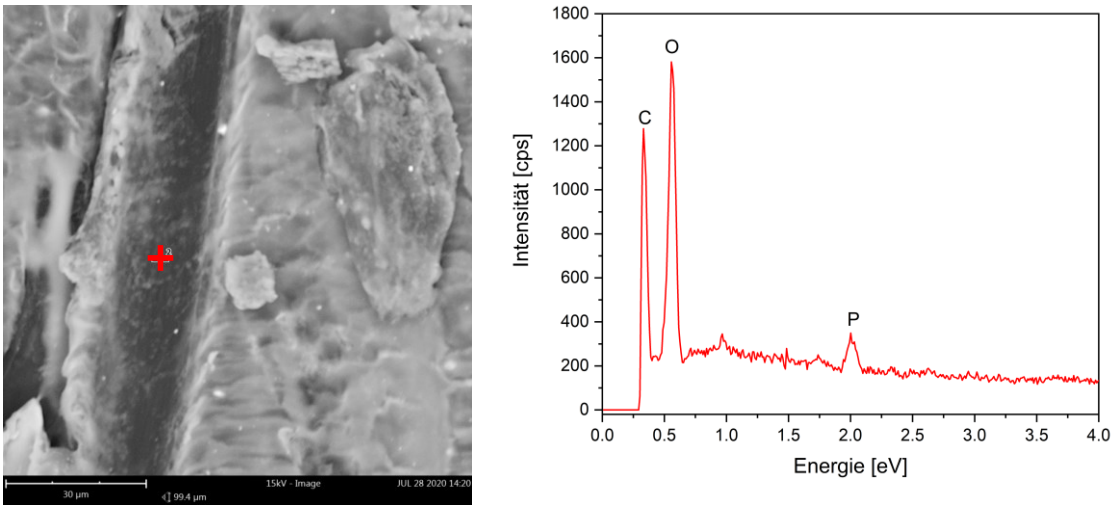


Abbildung 21: *Materialkontrastbild einer gegen M1C bei 80 °C gelagerten Lithiummetall-Elektrode mit einer Auflösung von 128x128 Pixeln (a) sowie das EDX-Spektrum einer Stelle ohne Oberflächenfilm, markiert mit einem roten Kreuz (b).*

Tabelle 5: *Mittels EDX bestimmte elementare Zusammensetzung einer Stelle ohne Oberflächenfilm auf einer gegen M1C bei 80 °C gelagerten und mit Toluol gereinigten Lithiummetall-Elektrode.*

Element-nummer	Element-symbol	Element-name	Konzentration / At%
8	O	Sauerstoff	84,7
6	C	Kohlenstoff	12,9
15	P	Phosphor	2,4

Im Vergleich mit dem hellen Film weist der dunkle Bereich in der Mitte des Materialkontrast-Bildes eine andere Zusammensetzung auf. Die EDX-Messung an dem in Abbildung 21 markierten Punkt zeigt, dass die Oberfläche an dieser Stelle beinahe ausschließlich aus Sauerstoff und Kohlenstoff besteht (Tabelle 5). Wahrscheinlich kam es an dieser Stelle im Vorfeld der Messung zu einer mechanischen Beschädigung, sodass die während der Auslagerung gebildete Schicht entfernt und das Lithiummetall darunter freigelegt wurde. Die Spuren von Phosphor könnten auf Verbindungen der umliegenden Bereiche zurückzuführen sein, die von den Seiten in den Spalt gelangt sind.

Die gegenüber M1T gealterte Lithiummetall-Elektrode wies im Gegensatz zu M1C eine einheitliche Oberflächenstruktur auf. Daher konnte der gesamte in Abbildung 21a dargestellte Ausschnitt charakterisiert werden und nicht nur einzelne Messpunkte. Die Ergebnisse der EDX-Messung zeigen, dass auf der gesamten Oberfläche phosphorhaltige Verbindungen vorhanden sind (Abbildung 22, Abbildung 23, Tabelle 6). Weitere Bestandteile der Oberflächenschicht sind Schwefel und Fluor, die auf verbleibendes LiTFSI oder Zersetzungsprodukte des Leitsalzes zurückzuführen sind.

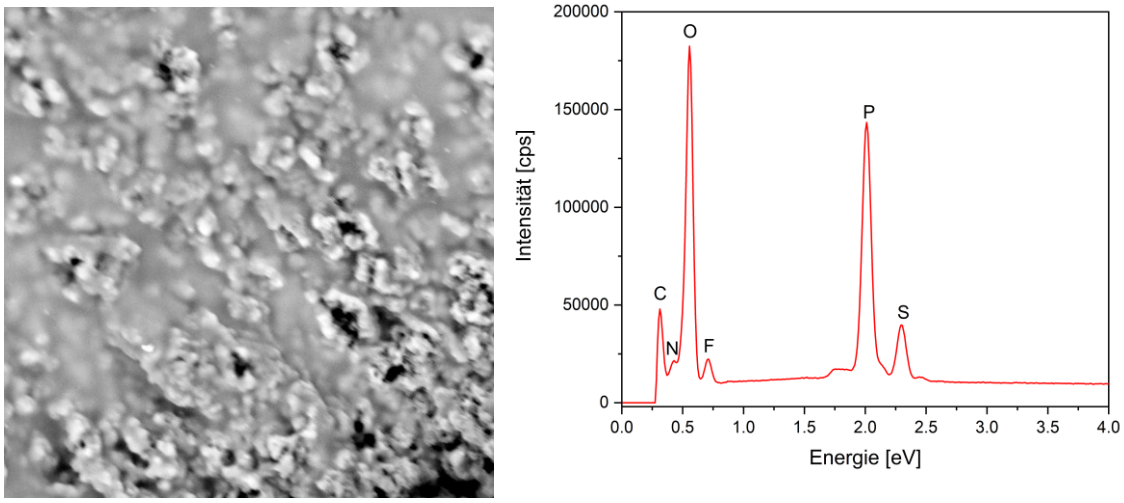


Abbildung 22: *Materialkontrastbild einer gegen M1T bei 80 °C gelagerten Lithiummetall-Elektrode mit einer Auflösung von 128x128 Pixeln (a) sowie das EDX-Spektrum des gesamten Bildes (b).*

Tabelle 6: *Mittels EDX bestimmte elementare Zusammensetzung des Oberflächenfilms einer gegen M1T bei 80 °C gelagerten und mit Toluol gereinigten Lithiummetall-Elektrode.*

Element-nummer	Element-symbol	Element-name	Konzentration / At%
8	O	Sauerstoff	70,5
9	F	Fluor	9,5
15	P	Phosphor	8,9
6	C	Kohlenstoff	4,5
7	N	Stickstoff	4,3
16	S	Schwefel	2,3

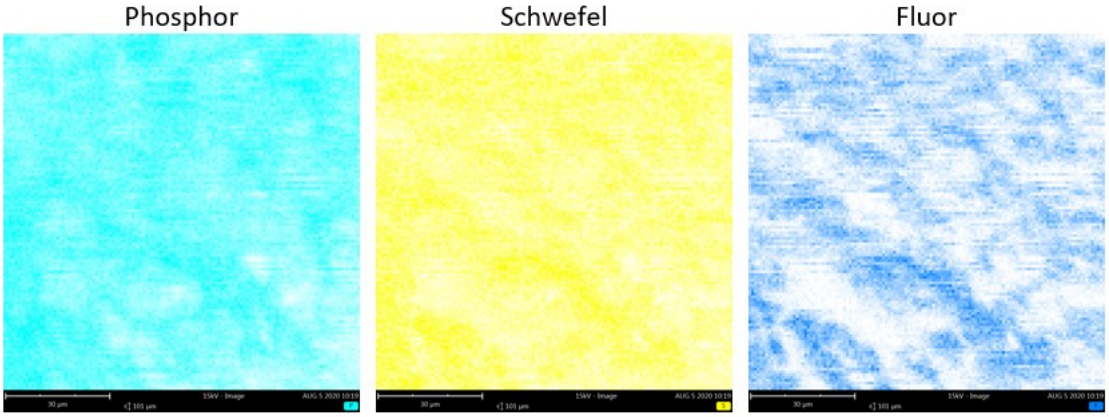


Abbildung 23: *Elementverteilung auf einer Lithiummetall-Elektrodenoberfläche nach 60 h in Zellen mit M1T bei 80 °C sowie einer Reinigung mit Toluol.*

Insgesamt zeigen die REM-EDX-Untersuchungen, dass sich während der Alterung ein Film aus Phosphorverbindungen und Leitsalz-Spezies auf den Oberflächen der Lithiummetall-Elektroden bildet. Die Phosphor-Bestandteile des Oberflächenfilms deuten auf eine Zersetzung der MEEP-Ketten hin. Die Strukturen der dabei gebildeten Produkte können in REM-EDX-Messungen allerding nicht ermittelt werden. Um herauszufinden, ob es sich bei den Phosphorverbindungen um Li_3P handelt, wurden die gealterten Elektrodenoberflächen zusätzlich mit XPS untersucht. Bei dieser Methode wird die genaue Bindungsenergie kernnaher Elektronen an einzelnen Punkten der Probe gemessen. Diese ist für jedes Element charakteristisch und unterscheidet sich je nach Art der Bindungspartner geringfügig. Die Unterschiede in den Bindungsenergien können mittels XPS aufgrund der im Vergleich zu REM-EDX deutlich höheren Auflösung detektiert werden. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Art sowie die chemische Umgebung der Atome und damit auf die chemische Identität der Verbindungen.[200] Darüber hinaus werden bei XPS-Messungen aufgrund der geringen Eindringtiefe von etwa 10 nm nur die obersten Atomlagen der Oberfläche analysiert, weswegen diese Methode für SEI-Charakterisierungen besonders geeignet ist.[18,186]

Die erhaltenen XPS-Messdaten wurde zunächst dahingehend überprüft, ob der Film auf den Lithiummetall-Elektroden vollständig charakterisiert werden konnte. Aufgrund der maximalen Analysetiefe von etwa 10 nm ist es prinzipiell möglich, dass der Oberflächenfilm dicker ist und Verbindungen in tieferen Schichten außerhalb des Analysebereichs liegen.[200] Beispielsweise könnte die während der Alterung gebildete Grenzschicht einen mosaikartigen Aufbau haben, wie er typischerweise für SEIs beschrieben wird.[16] In diesem Fall wären an der Oberfläche mittels XPS nur teilzersetzte Polymerspezies zu finden und nicht die Lithiumsalze in Elektrodennähe wie Li_3P (Abbildung 24). In den gefitteten Spektren der gegenüber MEEP-Elektrolyten gealterten Elektroden tritt im O1s-Bereich ein Peak bei 531,7 eV auf, der Li_2CO_3 zugeordnet wurde (Abbildung 25).[186] Dieses Lithiumsalz ist ein typischer Bestandteile der nativen Oxidschicht von Lithiummetall-Elektroden. Da diese Schicht bei den verwendeten Elektroden nicht entfernt wurde, umfasste die XPS-Analyse den gesamten Oberflächenfilm hindurch bis zur Elektrodenoberfläche. Der Film war somit vollständig charakterisierbar.

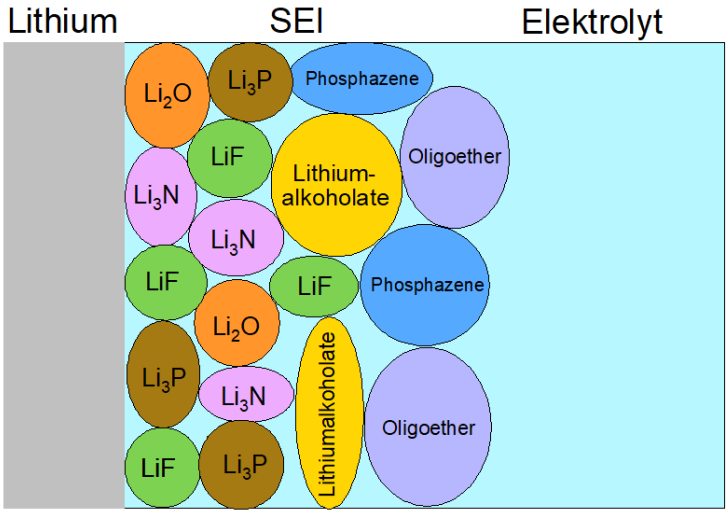


Abbildung 24: *Theoretisch möglicher Aufbau der SEI MEEP-basierter Polymerelektrolyte. (adaptiert von [16,186])*

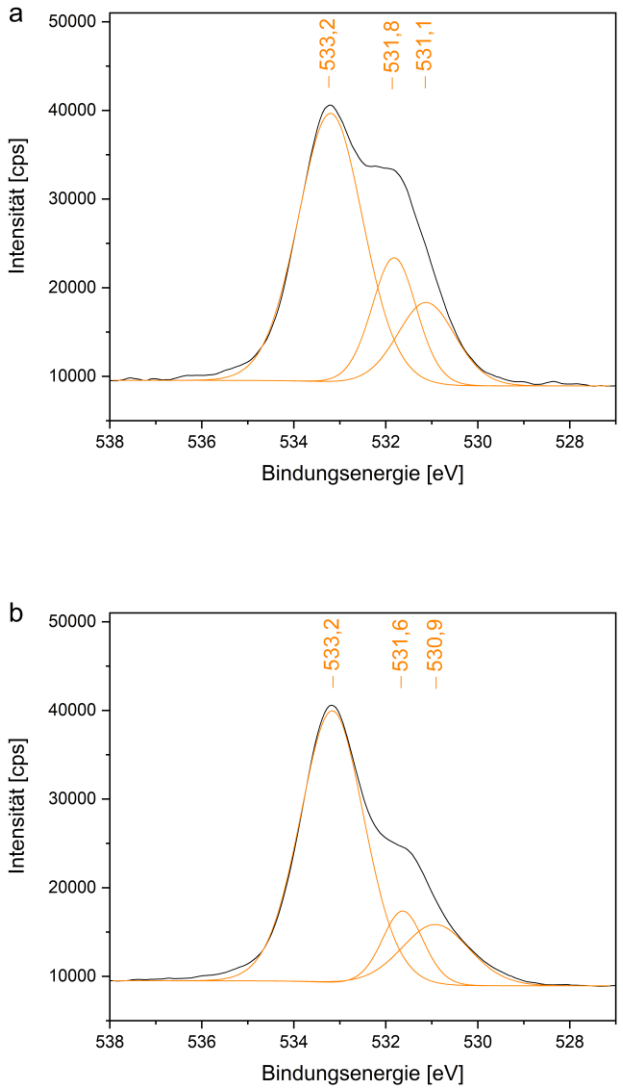


Abbildung 25: *O1s-Signale der gegen M1C (a) und M1T (b) gealterten Lithiummetall-Elektrodenoberflächen mit den jeweiligen orange eingezeichneten Fits.*

Im Folgenden wurden die XPS-Daten hinsichtlich der Zusammensetzung des Oberflächenfilms ausgewertet. Im O1s-Bereich wurden Peaks bei 531,0 eV und 533,2 eV detektiert, die Lithiumalkoholaten und Ethern aus der Zersetzung der MEEP-Seitenketten zugeordnet wurden (Abbildung 25).[186] Im P2p-Bereich tritt in den gemessenen XPS-Spektren sowohl für M1C als auch für M1T ein Signal bei 134,0 eV auf, das gemäß des Fits aus zwei einander überlagernde Peaks bei 134,6 eV und 133,7 eV besteht (Abbildung 26). Da Peaks von Phosphorverbindungen im XPS aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungen in $P2p_{1/2}$- und $P2p_{3/2}$-Peaks aufspalten, sind die beiden gefitteten Peaks derselben Verbindung zuzuordnen.[200] Somit befindet nur eine Phosphorspezies auf der Elektrodenoberfläche. Deren Bindungsenergie ähnelt stark der des MEEPs, die 134,3 eV beträgt.[233] Li_3P hingegen weist eine Bindungsenergie von 127,0 eV auf.[18] In diesem Bereich zeigen die gemessenen Spektren keinen Peak, daher liegt das Salz nicht auf den Lithiummetall-Elektroden vor. Der leichte Intensitätsanstieg mit abnehmender Bindungsenergie in Abbildung 26b ist Teil eines intensiven Peaks bei 122,6 eV einer nicht identifizierten Spezies und nicht auf Phosphide zurückzuführen.

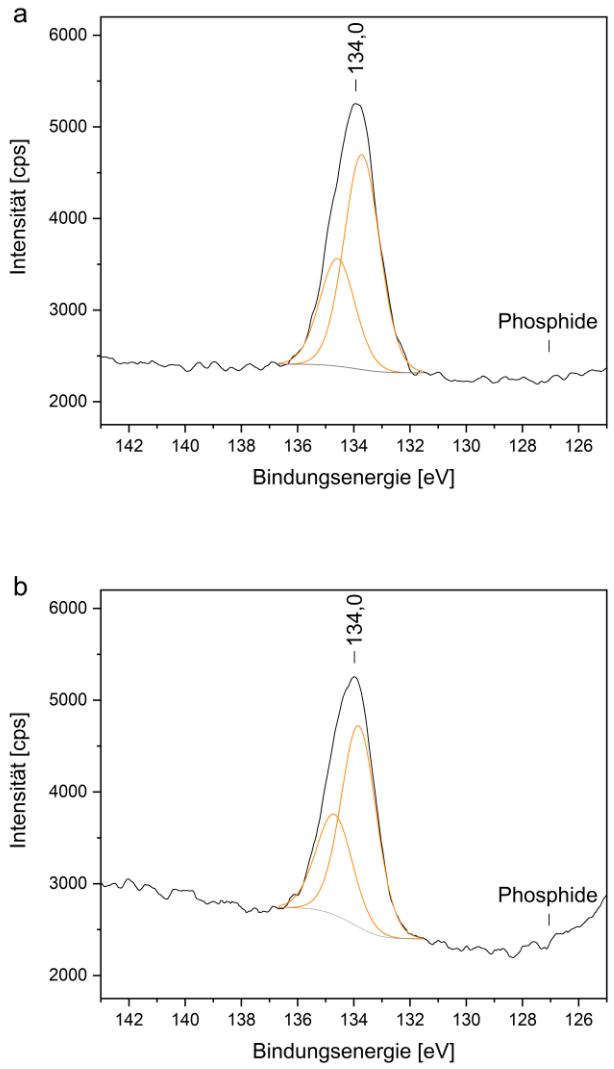


Abbildung 26: *P2p-Signale der gegen M1C (a) und M1T (b) gealterten Lithiummetall-Elektrodenoberflächen mit den jeweiligen orange eingezeichneten Fits.*

In der N1s-Region zeigen die gefitteten Spektren beider MEEP-Elektrolyte drei einander überlagernde Peaks bei 399,7 eV, 398,0 eV und 396,6 eV (Abbildung 27). Die ersten beiden Werte entsprechen der Bindungsenergie des MEEPs von 398,0 eV und der des LiTFSI von 399,7 eV. Der dritte Peak wurde Li_3N zugeordnet, dessen Bindungsenergie 396,0 eV beträgt.[18,186,233] Ein Vergleich von Abbildung 27a und Abbildung 27b zeigt leitsalzabhängige Intensitätsunterschiede des Li_3N-Peaks auf. Mit LiTFSI als Leitsalz ist die Intensität des Peaks deutlich höher als mit $LiClO_4$. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Li_3N eines der Zersetzungsprodukte von LiTFSI auf Lithiummetall ist.[186] Um zu überprüfen, ob sich Li_3N auch bei der MEEP-Zersetzung bildet, wurde daher die N1s-Region der gegen M1C gealterten Elektrodenoberfläche betrachtet. Auf dieser ist die Intensität des gefitteten Li_3N-Peaks extrem gering. Da die Elektrolyte größtenteils aus MEEP bestanden, müsste die Intensität des Lithiumsalz-Peaks bei 396,6 eV im Fall einer Li_3N-Bildung aus der Polymerzersetzung nicht nur stärker, sondern auch für beide Elektrolyte vergleichbar sein. Vermutlich handelt es sich bei dem Li_3N-Peak in Abbildung 27b daher um eine Verunreinigung der Elektrodenoberfläche.

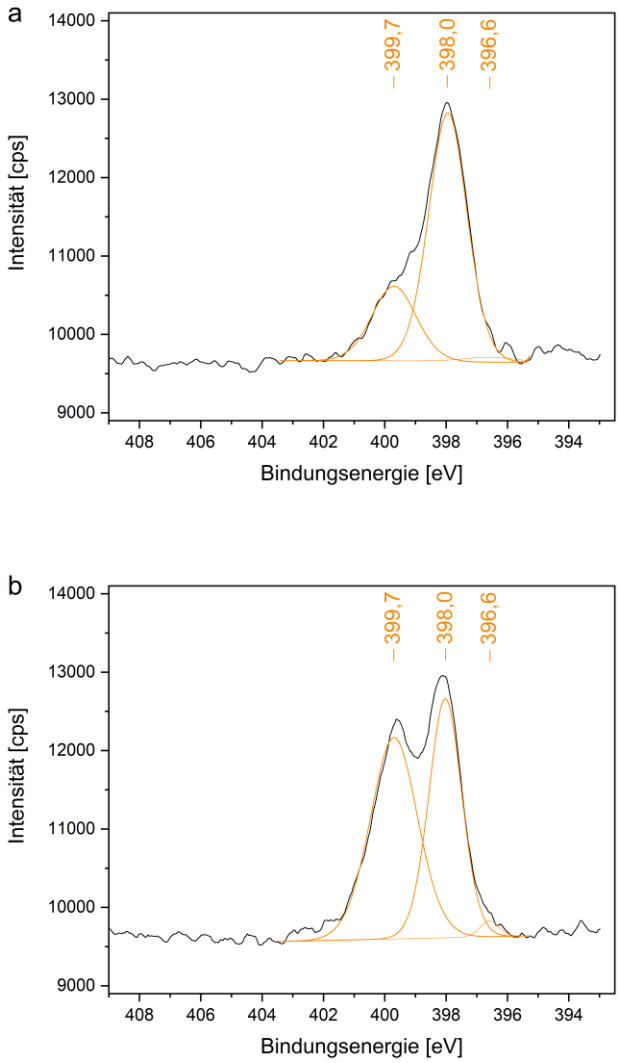


Abbildung 27: *N1s- Signale der gegen M1C (a) und M1T (b) gealterten Lithiummetall-Elektrodenoberflächen mit den jeweiligen orange eingezeichneten Fits.*

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die untersuchten MEEP-Elektrolyte bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 10^{-5} Scm^{-1} aufweisen. Gegenüber Lithiummetall zersetzen sich die Elektrolyte bei 80 °C und bilden eine stabile, Li^{+}-leitfähige SEI. Diese besteht unter anderem aus Stickstoff- und Phosphorverbindungen. Die zugehörigen P2p- und N1s-Peaks deuten darauf hin, dass es sich dabei um MEEP oder strukturell ähnliche Verbindungen handelt. Da das Polymer vor der Oberflächenanalyse durch eine Reinigung mit Toluol entfernt wurde, liegen auf den Elektroden wahrscheinlich teilzersetzte Phosphazen-Spezies vor. Diese könnten beispielsweise schwerer löslich sein als MEEP oder aufgrund eines mosaikartigen Aufbaus der SEI einen deutlich längeren Reinigungsprozess erfordern, sodass sie durch die Toluol-Behandlung nicht entfernt wurden. Die Bildung von Lithiumsalzen wie Li_3N oder Li_3P konnte hingegen nicht nachgewiesen werden.

4.2.3. Polymeres LiPON

Das synthetisierte polymere LiPON ist sowohl in DMSO, Toluol als auch THF löslich, sodass es mit Leitsalzen gemischt und Filme des polymeren LiPONs durch Foliengießen herstellt werden können (Abbildung 28a). Diese waren jedoch brüchig, mechanisch leicht zu beschädigen und wiesen eine raue Oberfläche auf. Daher waren sie ungeeignet für den Einbau in elektrochemische Zellen. Das Polymer zeigt in der DSC zwischen -90 °C und +250 °C keine Glasübergangstemperatur und war in Schmelzpunktmessungen bis 300 °C fest, sodass es nicht mit thermischen Methoden verarbeitet werden kann (Abbildung 28b). Vermutlich ist dies auf die hohe Zahl ionischer Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten zurückzuführen (Abbildung 29). Diese könnten auch zur Ausbildung kristalliner Phasen führen, sodass sich beim Foliengießen während des Abdampfens des Lösungsmittels Kristallite bildeten und die Filme brüchig wurden. Das pulverförmige Polymer wurde daher in Pressverfahren verarbeitet. Dies galt sowohl für das reine Polymer als auch für Elektrolyte aus polymeren LiPON und LiTFSI, die in THF gemischt und dann getrocknet worden waren. Die Presslinge waren ab Schichtdicken von etwa 400 µm mechanisch stabil und konnten in elektrochemische Zellen eingebaut werden.

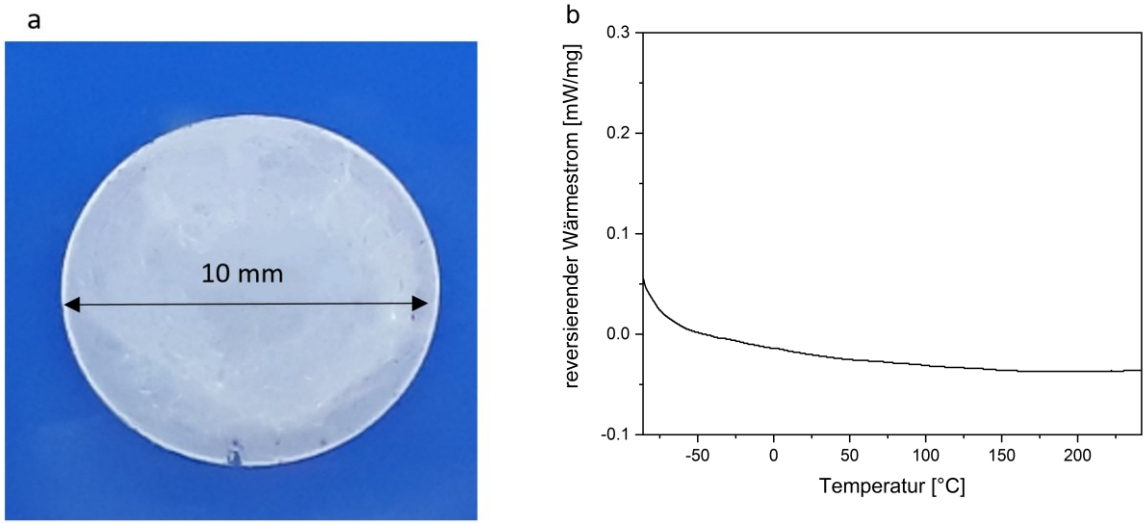


Abbildung 28: *Aus einer THF-Lösung auf ein Glassubstrat gegossener Film von polymerem LiPON (a) sowie der reversierende Wärmestrom des Polymers in einer TMDSC-Messung (b).*

Mit den Presslingen wurden im Folgenden zunächst die Leitfähigkeit und dann die SEI-Bildung von polymerem LiPON untersucht. Bei Raumtemperatur weist das Polymer keine Leitfähigkeit auf, während bei 80 °C ein Wert von $1{,}7 \cdot 10^{-10}$ Scm^{-1} gemessen wurde (Abbildung A2). Polymeres LiPON ist damit trotz der in der Struktur vorhandenen Lithium-Ionen ein Isolator. Die fehlende Mobilität der Lithium-Ionen resultiert wahrscheinlich aus den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Lithium-Ionen und der Polymerkette, wodurch die Ionen für eine Diffusion zu stark gebunden sind (Abbildung 29). Da polymeres LiPON keine Glasübergangstemperatur aufweist, sind die Polymerketten zudem sehr starr. Dies verringert ebenfalls die Beweglichkeit der Lithium-Ionen. Somit ist polymeres Lithium kein intrinsischer Li^+-Leiter.

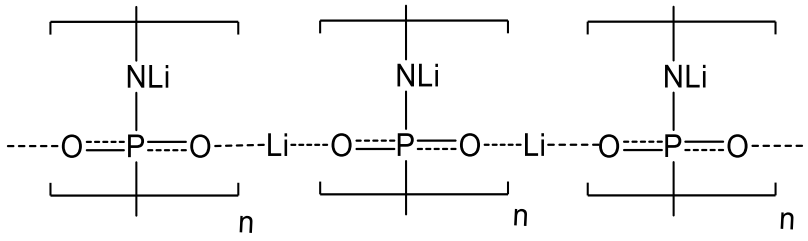
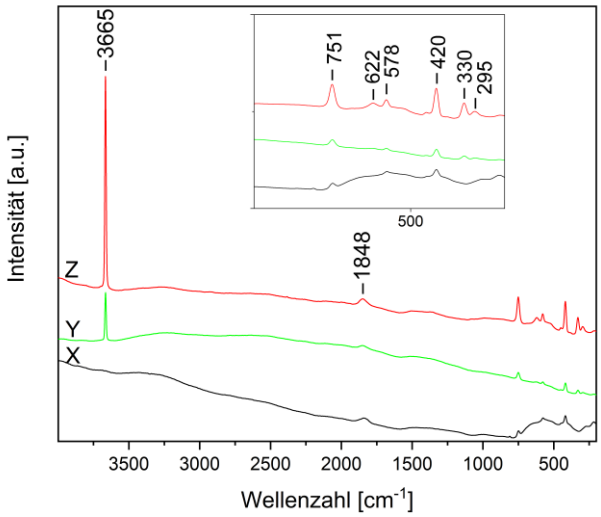


Abbildung 29: *Ausschnitt eines möglichen ionischen Netzwerks, das sich zwischen den Ketten des polymeren LiPONs ausbildet.*

Dennoch könnte das Polymer ähnlich wie PEO und MEEP ein festes Lösungsmittel für Lithiumsalze sein. Daher wurde polymeres LiPON mit LiTFSI im Stoffmengenverhältnis 10:1 versetzt, um eine Li^+-Leitfähigkeit zu induzieren. Eine erneute Messung der Leitfähigkeit ergab, dass auch der Elektrolyt bei Raumtemperatur ein Isolator ist. Vermutlich bildet sich trotz des zugegebenen Lithiumsalzes ein ionisches Netzwerk zwischen den Polymerketten aus, das den Transport der Lithium-Ionen des LiTFSI durch das Material blockiert. Aus diesem Grund wurde auf eine Wiederholung der Messungen bei 80 °C verzichtet. Damit ist polymeres LiPON weder ein intrinsischer Li^+-Leiter noch ein geeignetes Festkörperlösungsmittel für Lithium-Ionen und demzufolge ungeeignet für den Einsatz als Elektrolyt in LIB.

Polymeres LIPON könnte allerdings als Additiv oder in Form eines Copolymers für Polymerelektrolyten interessant sein, falls es auf Lithiummetall eine vergleichbare SEI wie das ähnlich zusammengesetzte, glasartige LiPON bildet. Daher wurde im Folgenden überprüft, ob sich polymeres LiPON ebenfalls in die drei Lithiumsalze Li_3N, Li_3P und Li_2O zersetzt. Hierzu wurden Presslinge des Polymers zwischen zwei Lithiummetall-Elektroden drei Tage bei 80 °C gelagert und anschließend die Zusammensetzung der Elektrodenoberflächen bestimmt. Nach der Dekonstruktion der Zellen waren keine Rückstände des Polymerelektrolyten auf den Elektroden sichtbar, daher konnten sie ohne weitere Reinigung untersucht werden. Die Charakterisierung der Elektrodenoberfläche sowie die Bestimmung der Verteilung der nachgewiesenen Zersetzungsprodukte erfolgte mittels Raman-Mikroskopie, da die drei Lithiumsalze Raman-aktiv sind.[228–231]



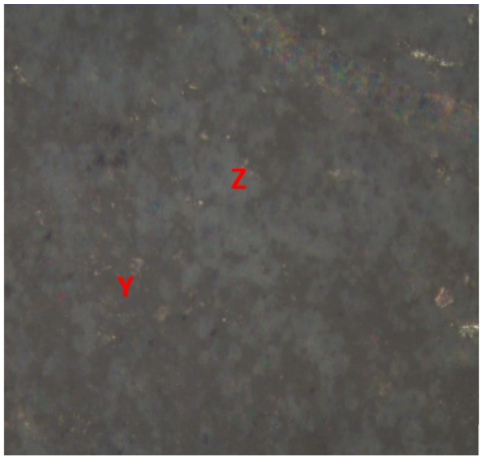


Abbildung 30: *Raman-Spektren einer Lithiummetall-Elektrode vor (X) und nach einer Alterung gegenüber polymerem LiPON (Y,Z). Das Lichtbild darunter zeigt die gealterte Elektrode mit den Messpunkten Y und Z.*

Vor der Alterung hatte das Lithiummetall eine helle, metallisch-graue Oberfläche. Das Raman-Spektrum zeigt neben den Banden des Saphirglases bei 751 cm^{-1}, 578 cm^{-1} und 420 cm^{-1} noch eine C≡C-Bande bei 1848 cm^{-1}, die auf Dilithiumacetylen (Li_2C_2) aus der thermischen Zersetzung von Li_2CO_3 zurückzuführen ist (Abbildung 30a).[231] Nach der Alterung erschien die Oberfläche der Elektroden schwarz, während im Raman-Mikroskop zahlreiche helle Bereiche beobachtet wurden (Abbildung 30b). Aufgrund von neuen Banden bei 3665 cm^{-1}, 622 cm^{-1}, 330 cm^{-1} und 295 cm^{-1} im zugehörigen Raman-Spektrum handelt es sich bei den hellen Bereichen um Lithiumhydroxid (LiOH) (Abbildung 30, Messung Z).[229,234] Die dunkleren Bereiche auf der Elektrodenoberfläche zeigen das gleiche Raman-Spektrum mit geringeren Bandenintensitäten (Abbildung 30, Messung Y). Somit bilden sich während der Alterung unterschiedlich hohe Mengen des Salzes auf der gesamten Elektrodenoberfläche. Außer diesen vier Banden treten keine weiteren neuen Banden in den Raman-Spektren auf. Demzufolge können Li_3N, Li_3P oder Li_2O nicht auf der Elektrodenoberfläche nachgewiesen werden. Die Lithiumsalze könnten allerdings bei der Dekonstruktion der Zellen am Pressling haften geblieben sein. Um dies zu überprüfen, wurde im Folgenden die Oberfläche des Polymerpresslings untersucht.

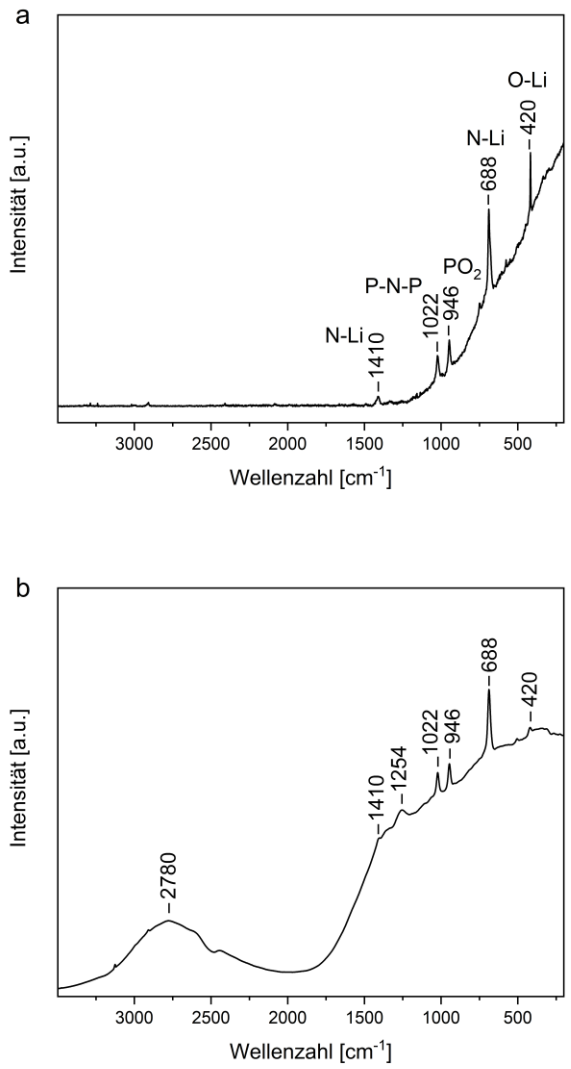


Abbildung 31: *Raman-Spektren von polymerem LiPON-Pulver (a) und eines Pressling des Polymers nach einer dreitägigen Alterung gegen Lithiummetall bei 80 °C (b).*

Abbildung 31 zeigt die Raman-Spektren des synthetisierten, pulverförmigen Polymers und des gealterten Presslings. Der starke Anstieg der Basislinie bei niedrigen Wellenzahlen in beiden Raman-Spektren in Abbildung 31 ist auf eine Fluoreszenz der Proben zurückzuführen. Die Banden des Polymers bei 1410 cm^{-1}, 1022 cm^{-1}, 946 cm^{-1}, 688 cm^{-1} und 420 cm^{-1} können P-N-P-, PO_2-, N-Li- und O-Li-Schwingungen zugeordnet werden.[235–237] Nach dem Pressen des Pulvers treten zusätzliche Banden um 2780 cm^{-1} und 1254 cm^{-1} auf, bei denen es sich um C-H Schwingungen organischer Verbindungen handelt.[202] Diese können sowohl vom Presswerkzeug auf den Pressling übertragen worden als auch organische Restverunreinigungen des Polymers sein, die sich infolge des Pressvorgangs an der Presslingoberfläche gesammelt haben. Nach der Alterung zeigt das Raman-Spektrum ebenfalls die Banden des Polymers und der C-H-Verbindungen, aber keine neuen Banden (Abbildung 31b). Somit konnten auf der Oberfläche des Presslings keine Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Insgesamt zeigt die Oberflächencharakterisierung der Lithiummetall-Elektroden und des polymeren LiPON-Presslings, dass es während der Alterung an der Lithium-Polymer-Grenzschicht einzig zur Bildung von LiOH kommt. Aufgrund der starken C-H-Bande in Abbildung 31b wurde das LiOH

vermutlich in Reaktionen zwischen organischen Verbindungen auf dem Pressling und Lithiummetall gebildet. Die Lithiumsalze Li_3N, Li_3P und Li_2O konnten weder auf der Oberfläche des Polymer-Presslings noch auf der Elektrodenoberfläche nachgewiesen werden. Darüber hinaus zeigt die Bande bei 1848 cm^{-1} der nativen Oxidschicht, dass der gesamte Oberflächenfilm auf der Elektrode am Raman-Mikroskop analysiert werden konnte. Polymeres LiPON bildet somit nicht die gewünschte SEI definierter Zusammensetzung auf Lithiummetall. Da es auch keine Li^+-Leitfähigkeiten zeigt, ist das Material für den Einsatz in Lithium-Ionen-Sekundärbatterien nicht geeignet, weder als Elektrolyt noch als Additiv. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Struktur des Polymers. Einerseits sind die Lithium-Ionen durch die Ausbildung von Li^+-Brücken zwischen den Polymerketten immobilisiert, andererseits sind die Bindungen und funktionellen Gruppen zu stabil für Zersetzungsreaktionen mit Lithiummetall.

4.2.4. Vergleich der chemischen Stabilität der Polymerelektrolyte

Im direkten Vergleich zeigen die untersuchten MEEP-Elektrolyte höhere Raumtemperatur-Leitfähigkeiten als entsprechende Elektrolyte mit PEO (Abbildung 32a). Dies ist darauf zurückzuführen, dass MEEP mit -84 °C eine um etwa 35 °C niedrigere Glasübergangstemperatur und im Gegensatz zu PEO auch keinen Schmelzpunkt aufweist.[115] Dadurch sind die Beweglichkeit der Polymerketten und die daraus resultierende Mobilität der Lithium-Ionen bei Raumtemperatur in den MEEP-Elektrolyten deutlich höher. Des Weiteren zeigen beide Elektrolytsysteme eine gegensätzliche Entwicklung des Grenzschichtwiderstands gegenüber Lithiummetall-Elektroden bei 80 °C (Abbildung 32b). Während mit PEO eine kontinuierliche Zunahme beobachtet wird, nimmt der Grenzschichtwiderstand bei den MEEP-Elektrolyten stark ab und strebt einem Grenzwert entgegen. Somit ist die Zersetzung der MEEP-Elektrolyte begrenzt, was auf die Bildung einer stabilen SEI hindeutet. Im Gegensatz zu ihren PEO-Äquivalenten, die sich kontinuierlich zersetzen, haben die untersuchten MEEP-Elektrolyte daher eine bessere Kompatibilität mit Lithiummetall.

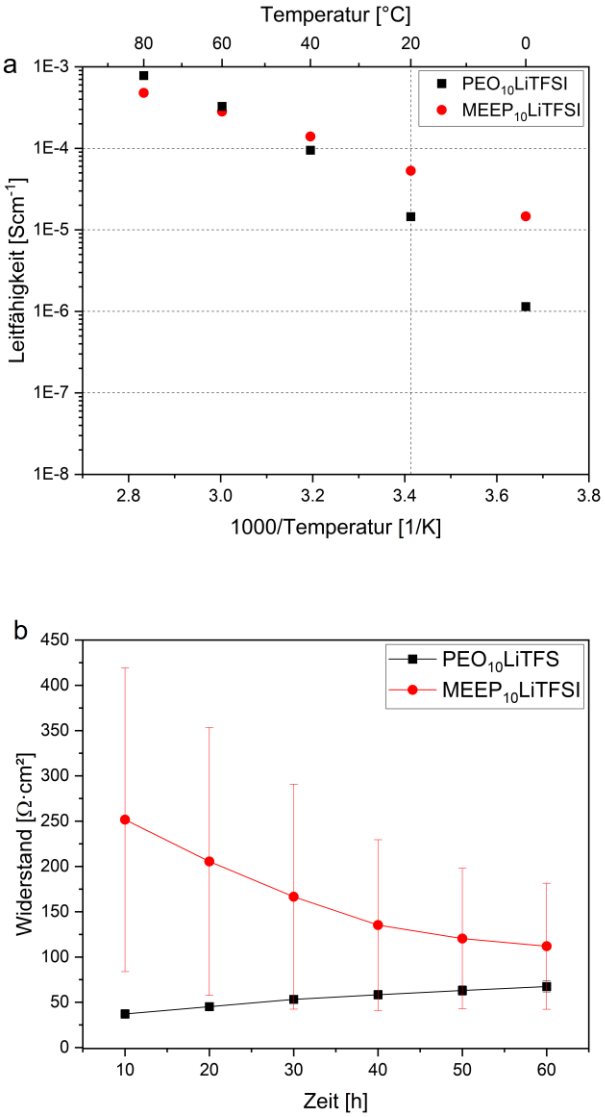


Abbildung 32: *Vergleich der temperaturabhängigen Leitfähigkeit (a) sowie der zeitlichen Entwicklung des flächennormierten Grenzschichtwiderstands von M1T und P1T gegenüber Lithiummetall-Elektroden bei 80 °C (b).*

Die unterschiedlichen zeitlichen Entwicklungen des Grenzschichtwiderstands gegenüber Lithiummetall zeigen, dass der Wechsel von einer PEO-Hauptkette zu einer Polyphosphazen-Hauptkette mit Ether-Seitenketten zu einer deutlichen Änderung der SEI-Zusammensetzung führt. In REM-EDX- und XPS-Untersuchungen wurden Ether, Lithiumalkoholate aus der Zersetzung der Seitenketten sowie Phosphazen-Spezies aus der Hauptkettenzersetzung des MEEPs nachgewiesen. Bei den PEO-Elektrolyten hingegen besteht die SEI vor allem aus Lithiumalkoholaten aus der Polymerzersetzung sowie aus Polyethern.[186] Demzufolge sind die Grenzschichten der beiden Polymerelektrolyte unterschiedlich aufgebaut. Auf Basis der im Rahmen dieser Arbeit auf den Elektrodenoberflächen nachgewiesenen Spezies ist die deutlich stabilere SEI der MEEP-Elektrolyte auf die Bildung von Phosphazenen zurückzuführen. Dies zeigt, dass bereits der Wechsel zu einem sehr ähnlich aufgebauten Polymer einen signifikanten Einfluss auf das Grenzschichtverhalten des Polymerelektrolyten haben kann.

Die Phosphazene in der Grenzschicht der MEEP-Elektrolyte könnten sich weiter zersetzen und die Lithiumsalze Li_3N und Li_3P bilden, die von der auf Lithiummetall stabilen SEI glasartigen LiPONs bekannt sind. Die Bildung dieser Salze konnte aber nicht nachgewiesen werden. Auch polymeres LiPON, dessen chemische Zusammensetzung speziell auf die zu bildenden Lithiumsalze ausgerichtet worden war, konnte nicht gezielt in die drei Lithiumsalze Li_3N, Li_3P und Li_2O zersetzt werden. Grund dafür war die unerwartete Stabilität des Materials gegenüber Lithiummetall. Dies zeigt, dass für kontrollierte SEI-Bildungsreaktionen neben der chemischen Zusammensetzung auch die Struktur des Elektrolyten berücksichtigt werden muss. Polymeres LiPON ist im Vergleich zu PEO- und MEEP-Elektrolyten nicht nur ein rein anorganisches Material, sondern auch ein Polyanion. Daher könnte die chemische Stabilität von polymerem LiPON gegenüber Lithiummetall sowohl aus den ionischen Gruppen und Bindungen als auch dem Fehlen jeglicher organischer Kettensegmente resultieren. Für gezielte Zersetzungen von Polymerelektrolyten an Elektrode-Elektrolyt-Grenzschichten sollten entsprechende Strukturen daher vermieden werden. Gleichzeitig bietet die für Elektrolytmaterialien ungewöhnliche Stabilität von polymerem LiPON gegenüber Lithiummetall aber auch interessante Möglichkeiten für die Entwicklung stabiler Polymerelektrolyte.

4.3. Thermische Analysen der Polymerelektrolyte

Nach den Untersuchungen zur chemischen Stabilität der Polymerelektrolyte wurde im Folgenden ihre thermische Stabilität und Sicherheit gegenüber dem Kathodenmaterial NMC622 betrachtet. Dazu wurde das thermische Zersetzungsverhalten der verschiedenen Polymerelektrolyte und ihrer Komposite mit dem Kathodenmaterial in STA-Messungen analysiert. Die Experimente wurden mit PEO- und MEEP-Elektrolyten durchgeführt, da das polymere LiPON nicht Li^+-leitfähig und damit nicht als Elektrolyt für LIBs einsetzbar ist. In diesem Kapitel werden zunächst die Beobachtungen für die PEO-Elektrolyte und -Komposite beschrieben und danach die der Proben mit MEEP. Die Ergebnisse der beiden Elektrolytsysteme werden abschließend miteinander verglichen und diskutiert.

Um die genaue Lage der maximalen Massenverluste besser zu veranschaulichen, wurden die TG-Daten abgeleitet und als DTA in den Graphen mit dargestellt. Die thermische Stabilität entsprach der Temperatur des ersten detektierten Massenverlusts einer Probe. Für die Ermittlung der Verbrennungsenthalpie wurden für jede Probe die DSC-Signale aller Massenverluste integriert und die erhaltenen Werte summiert. Aufgrund des zeitlichen Umfangs der Messungen konnten diese nur in Einfachbestimmung durchgeführt werden. Eventuelle Abweichungen der Probenzusammensetzung hatten somit einen starken Einfluss auf die Intensitäten der einzelnen Reaktionen und damit auf die gemessene Enthalpie. Dies traf insbesondere auf die Komposit-Proben zu, da NMC622 in Acetonitril unlöslich ist und in der Probe dispergiert wurde, während die Polymere und Leitsalze homogen im Lösungsmittel gemischt werden konnten. Aus diesem Grund sind die ermittelten Absolutwerte der Komposit-Enthalpien potentiell fehlerbehaftet und nur als Richtwerte zu betrachten. In den folgenden Kapiteln werden daher die Trends und Verhältnisse dieser Werte diskutiert und keine Einzelwerte.

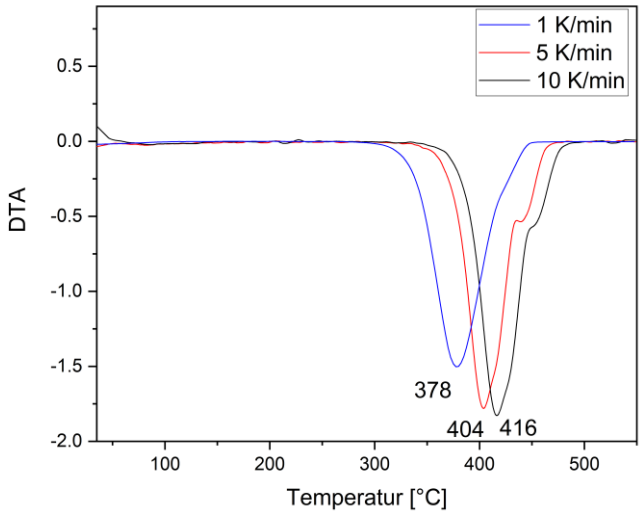


Abbildung 33: *DTA-Kurven von P2T bei verschiedenen Heizraten.*

In STA-Messungen ist die Heizrate von kritischer Bedeutung für die genaue Bestimmung von Zersetzungstemperaturen. Abbildung 33 verdeutlicht dies am Beispiel der DTA-Kurven von P2T. Der Hauptmassenverlust des Elektrolyten liegt mit 1 K/min bei 378 °C, mit 5 K/min bei 404 °C und mit 10 K/min bei 416 °C. Das Minimum des DTA-Signals verschiebt sich in Abhängigkeit der Heizrate um 26 °C bzw. 38 °C zu höheren Temperaturen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Wärmetransport innerhalb der Probe begrenzt ist und sich diese bei hohen Heizraten langsamer erwärmt als die Messkammer. Infolge dieser Temperaturdifferenz werden die physikalisch-chemischen Prozesse in der Probe bei höheren Gerätetemperaturen detektiert.[238] Eine möglichst genaue Bestimmung der Zersetzungstemperaturen erfordert daher eine geringe Heizrate. Gleichzeitig sind die DTA-Signale bei hohen Heizraten schmaler und intensiver, da die Reaktionen in der Probe durch den größeren Wärmeeintrag schneller ablaufen. Damit die Minima-Verschiebung in der vorliegenden Arbeit möglichst gering war und auch schwache Massenverluste in der DTA gut erkennbar waren, wurde eine mittlere Heizrate von 5 K/min verwendet. Dies musste für den Vergleich mit Literaturdaten berücksichtigt werden.

Ein Teil der im Folgenden beschriebenen Ergebnisse für die PEO-Elektrolyte und -Komposite wurde bereits im *Journal of The Electrochemical Science* veröffentlicht (G. Abels, I. Bardenhagen, J. Schwenzel, F. Langer, *Journal of The Electrochemical Society,* 2022, 169, 020560)

4.3.1. PEO-Elektrolyte

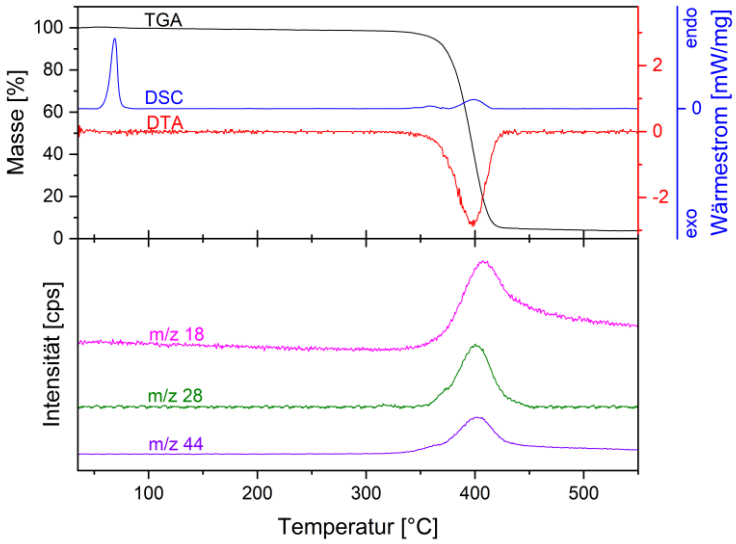


Abbildung 34: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von reinem PEO.*

Zunächst wurde die thermische Zersetzung von reinem PEO untersucht. Gemäß der TGA- und DTA-Daten kommt es ab ca. 330 °C zu einem Massenverlust, der um 400 °C maximal ist (Abbildung 34). Die DSC-Kurve zeigt, dass dieser Prozess endotherm ist und damit Energie benötigt, ähnlich wie das Schmelzen des Polymers bei 68 °C.[115] Gemäß der massenspektroskopischen Analyse werden bei dem Massenverlust gasförmige Verbindungen mit m/z von 18, 28 und 44 frei. Diese können H_2O, CO und CO_2 zugeordnet werden, die Zersetzungsprodukte organischer Verbindungen wie PEO sind. Da das Polymer aufgrund des fehlenden Sauerstoffs in der Messatmosphäre nicht verbrennen kann, kommt es zu thermisch induzierten Bindungsbrüchen entlang der Polymerkette, wodurch sich das Polymer zersetzt. Die hierfür benötigte Wärmeenergie resultiert in dem endothermen Signal in der DSC. Die verbleibenden 3,7 Gew% am Ende der Messung deuten darauf hin, dass dieser Prozess unvollständig ist und verkohlte Kohlenstoffspezies zurückbleiben.

Insgesamt zeigt reines PEO eine thermische Zersetzung zwischen 330 °C und 430 °C, was mit Ergebnissen in der Literatur übereinstimmt.[115,239–241]

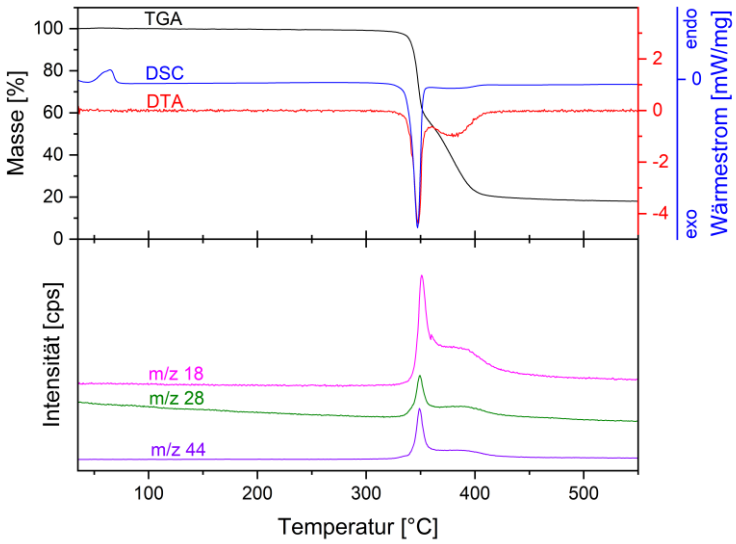


Abbildung 35: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von P2C.*

Abbildung 35 zeigt die thermische Analyse von PEO mit $LiClO_4$ als Standardsalz für Laboruntersuchungen. Im Gegensatz zu reinem PEO findet hier eine zweistufige Zersetzung statt. Zunächst wird in der TGA bei 347 °C ein steiler Abfall der Masse um 45% beobachtet, nach der ein zweiter, langsamerer Massenverlust von etwa 35% stattfindet. Die Hauptzersetzung bei 347 °C korreliert mit einem stark exothermen Signal in der DSC, was auf eine Verbrennung des PEOs hindeutet. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für einen PEO/PMMA/$LiClO_4$-Mischelektrolyten beobachtet.[242] In den Massenspektren liegen die stärksten Freisetzungen von H_2O, CO und CO_2 ebenfalls um 350 °C, was auf eine intensive Zersetzung schließen lässt. Diese ist deutlich stärker als bei reinem PEO, da die Signale in DTA, DSC und MS deutlich schärfer und die Signal-zu-Rauschen-Verhältnisse besser sind. Der zweite Massenverlust zeigt dieselben Charakteristika wie der bei 347 °C, jedoch sehr viel weniger ausgeprägt. Daher verbrennt bei diesen Temperaturen entweder der verbleibende Elektrolyt oder Teile der um 347 °C gebildeten Spezies zersetzen sich exotherm.

Der für die Verbrennung notwendige Sauerstoff kann durch das $LiClO_4$ bereitgestellt werden. Das Salz zerfällt beim Erhitzen in Sauerstoff und Lithiumchlorid. Beim reinen Salz findet dieser Prozess bei etwa 470 °C statt.[243] Die TG- und DTA-Kurven in Abbildung 35 zeigen allerdings keinen Massenverlust zwischen 400 °C und 550 °C, daher zersetzt sich das Lithiumsalz in Gegenwart von PEO nicht thermisch. Stattdessen kommt es zu einer chemischen Zersetzung des Lithiumsalzes, indem reaktive Spezies aus der bei 330 °C beginnenden thermischen PEO-Zersetzung mit dem $LiClO_4$ reagieren. Insbesondere Radikale könnten $LiClO_4$ reduzieren, sodass sich Sauerstoff und Lithiumchlorid bilden. Ausgehend von den Intensitäten der beobachteten Massenverluste sowie der MS-Signale von P2C finden diese Reaktionen und die daraus folgende PEO-Verbrennung größtenteils um 347 °C statt und nicht bei 380 °C. Vermutlich ist die Zersetzung des Polymers bei dieser Temperatur bereits so weit fortgeschritten, dass die reaktiven PEO-Spezies sowohl zahlreich als auch mobil genug sind, um mit dem größten Teil des $LiClO_4$ zu reagieren. Daher ist um 380 °C nur sehr wenig oder kein Lithiumsalz mehr übrig. Da die Reduktion von $LiClO_4$ in mehreren Schritten erfolgen kann, ist es möglich, dass einige von ihnen eine höhere Aktivierungsenergie von rund 380 °C benötigen. Dadurch könnte eine

geringe Menge des Sauerstoffs erst bei diesen Temperaturen frei werden und zu einer schwachen Verbrennung bei 380°C führen.

Am Ende der STA-Messung bleiben etwa 18 Gew% des Elektrolyten zurück. Bei einer vollständigen Zersetzung von $LiClO_4$ verbleiben etwa 4,2 Gew% Lithiumchlorid in der Probe, weswegen der Rückstand von P2C zu etwa 14 Gew% aus verkohlten Kohlenstoffspezies besteht. Dies ist deutlich mehr als die für den PEO-Anteil in dieser Elektrolytzusammensetzung erwarteten 3,3 Gew%. Der aus $LiClO_4$ freigesetzte Sauerstoff führt damit zwar zu einer intensiven Verbrennung des PEOs, die dabei gebildeten Produkte können sich im weiteren Messverlauf ohne Sauerstoff aber nicht weiter zersetzen. Somit verläuft die Verbrennung weniger vollständig als die thermische Zersetzung des reinen Polymers.

Insgesamt führt die Zugabe von $LiClO_4$ zu einer zweistufigen Verbrennung des PEOs bei 347°C und um 380°C infolge von Sauerstofffreisetzungen aus dem Leitsalz.

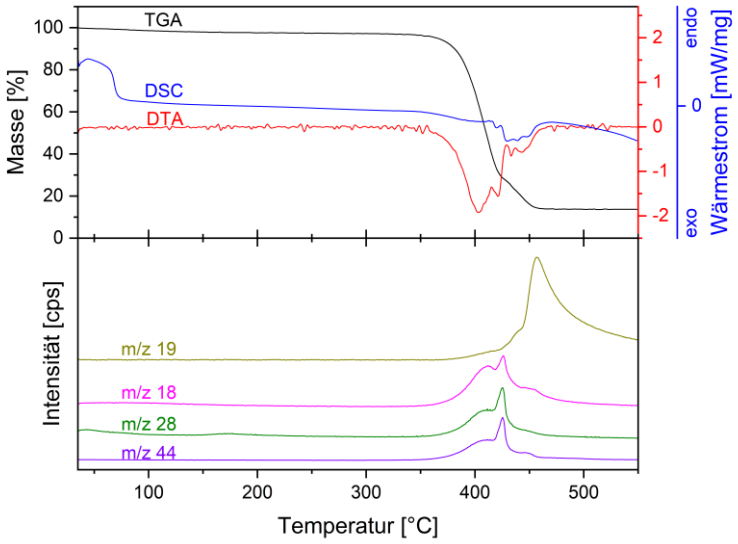


***Abbildung 36**: TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von P2T.*

Neben dem nur in Laboratorien verwendeten $LiClO_4$ wurden außerdem der Einfluss der Leitsalze LiTFSI und LiBETI auf die thermische PEO-Zersetzung untersucht, da sie als vielversprechend für praktische Anwendungen gelten.[244]

P2T zeigt beim Erwärmen drei Massenverluste bei 404 °C, 422 °C und 440 °C (Abbildung 36). Alle Massenverluste sind exotherm, daher handelt es sich um Verbrennungsreaktionen. Während die ersten beiden mit Freisetzungen von H_2O, CO und CO_2 korrelieren, zeigt der letzte Massenverlust bei 440 °C ein intensives Fluor-Signal bei m/z 19. Reines LiTFSI setzt in einer Argon-Atmosphäre bei 402 °C Sauerstoff frei, daher kann PEO in diesem Temperaturbereich verbrennen.[245] Da LiTFSI in einer Argon-Sauerstoff-Messatmosphäre ab 330 °C ein anderes Zersetzungsverhalten zeigt als in einer reinen Argon-Atmosphäre, kann das Salz oberhalb dieser Temperatur allerdings ebenfalls mit Sauerstoff reagieren und verbrennen (Abbildung B1, Abbildung B2, Anhang). Unter Berücksichtigung der Maxima von H_2O, CO und CO_2 in den Massenspektren zersetzen sich PEO und LiTFSI somit zunächst und verbrennen dann in zwei Schritten bei 404 °C und 422 °C. Ab 440 °C kommt es zur exothermen

Zersetzung oder Verbrennung der LiTFSI-Rückstände, wodurch die im MS detektierten Fluorradikale gebildet werden. Da in diesem Temperaturbereich auch geringe Mengen H_2O und CO_2 auftreten, führt dies außerdem zu einer weiteren Verbrennung der PEO-Rückstände.

LiTFSI beeinflusst somit den thermischen Zersetzungsmechanismus von PEO. Statt sich um 400 °C endotherm zu zersetzen, verbrennt das Polymer in zwei Schritten um 404 °C und um 422 °C. Gleichzeitig verändert sich auch die Zersetzung des Leitsalzes in der PEO-Matrix. Sowohl das Maximum des Fluor-Signals im MS als auch der zugehörige Massenverlust liegen mit 440 °C etwa 40 °C höher als im reinen Salz (Abbildung 36, Abbildung B1). Dies deutet darauf hin, dass Reaktionen zwischen den zersetzten Spezies der beiden Elektrolytkomponenten stattfinden, wodurch diese desaktiviert werden. Dabei kann es sich beispielsweise um Rekombinationen von Radikalen handeln. Da sich LiTFSI gemäß der MS-Daten erst zersetzt, nachdem sich der größte Teil des PEOs zersetzt hat oder verbrannt ist, hindern diese Reaktionen die Zersetzung des Lithiumsalzes stärker als die des Polymers.

Nach Ende der Messung bleiben rund 16 Gew% der Probe übrig. Weder reines PEO noch reines LiTFSI zersetzen sich thermisch vollständig, daher besteht der Elektrolytrest aus zersetzten Spezies beider Verbindungen. Die auf Basis der Reinstoffe erwarteten Rückstände für die im Elektrolyten enthaltenen Mengen an Polymer und Leitsalz sind mit 2,8 Gew% und 3,3 Gew% in Summe aber deutlich geringer als die gemessenen 16 Gew%. Ähnlich wie bei dem $LiClO_4$-Elektrolyten führt die Zugabe von LiTFSI zu einer Verbrennung des PEOs, die aber weniger vollständig ist als die thermische Zersetzung des Polymers.

Insgesamt kommt es bei P2T zunächst zur Zersetzung und Verbrennung von PEO und LiTFSI bei 404 °C und 422 °C, gefolgt von einer weiteren, intensiven Zersetzung das verbleibenden Leitsalzes um 440°C.

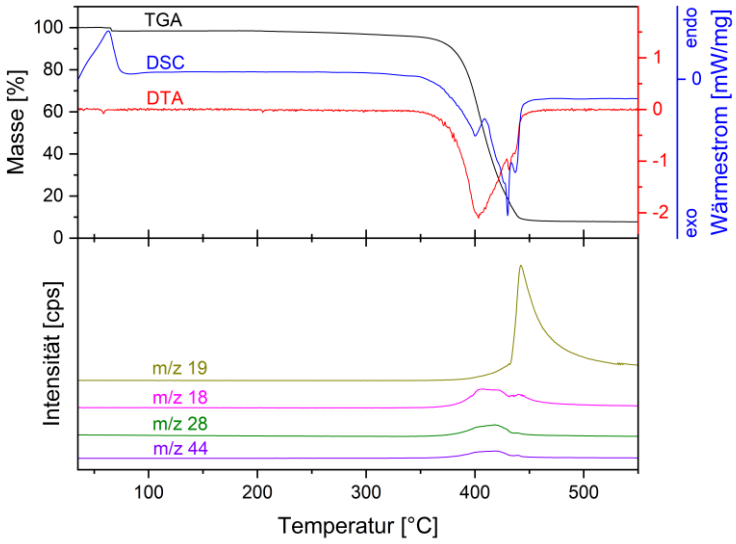


Abbildung 37: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von P2B.*

Bei der Verwendung von LiBETI anstelle von LiTFSI als Leitsalz zeigt die DTA von P2B zwei exotherme Massenverluste bei 403 °C und 430 °C. Zudem treten in den Massenspektren dieselben Zersetzungsprodukte auf wie bei dem LiTFSI-Elektrolyten (Abbildung 37). Die Struktur von LiBETI ähnelt stark der von LiTFSI und auch das thermische Zersetzungsverhalten der reinen Salze in Argon- und

Argon-Sauerstoff-Messatmosphären ist vergleichbar. (Abbildung B1, Abbildung B2, Abbildung B3, Abbildung B4) Daher setzt LiBETI während seiner Zersetzung um 411 °C sehr wahrscheinlich genau wie LiTFSI Sauerstoff frei und verbrennt teilweise. Aus diesem Grund erfolgt die Zersetzung von P2B in ähnlicher Weise wie die von P2T. PEO und LiBETI zersetzen sich zunächst und verbrennen dann um 403 °C, während es bei etwa 430 °C zur Zersetzung der Lithiumsalz-Reste kommt.

P2B weist im Gegensatz zu P2T nur zwei DTA-Signale auf, daher sind die Zersetzungsmechanismen der Polymerelektrolyte unterschiedlich. Der Wechsel von $-CF_3-$ zu $-CF_3CF_2-$Gruppen im Salz beeinflusst die Zersetzung des Lithiumsalzes sowie die Sauerstofffreisetzung und damit die Verbrennungsprozesse im Polymerelektrolyten. Diese Seitengruppeneffekte führen vermutlich auch zu den leichten Unterschieden in der thermischen Zersetzung der reinen Salze (Abbildung B1, Abbildung B3). Abgesehen von den Temperaturunterschieden und der Zahl der Reaktionsschritte verläuft die Zersetzung von P2B in gleicher Weise wie die von P2T. Da die Fluorfreisetzung im P2B bei einer etwa 20 °C höheren Temperatur erfolgt als bei reinem LiBETI, findet wie mit LiTFSI eine gegenseitige Störung der Zersetzungsreaktionen von Polymer und Leitsalz statt. Daher besteht der Elektrolytrest von 14 Gew% am Ende der Messung nicht nur aus zersetzten PEO- und LiBETI-Spezies, sondern auch aus Produkten dieser Reaktionen. Dies erklärt auch, dass der Rückstand um 11 Gew% größer ist als für die Anteile der Elektrolytkomponenten erwartet.

Insgesamt kommt es bei P2B zunächst zur Zersetzung und Verbrennung von PEO und LiBETI bei 403 °C, gefolgt von einer weiteren, sehr intensiven Zersetzung das verbleibenden Leitsalzes um 430°C.

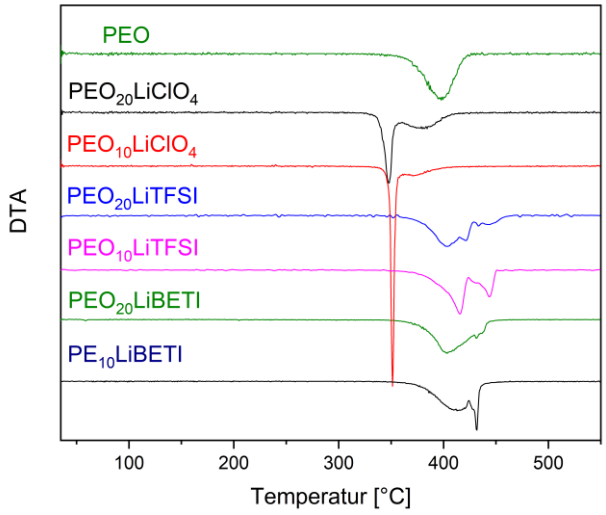


***Abbildung 38**: DTA-Kurven von PEO-Elektrolyten mit Leitsalzkonzentrationen von 20:1 und 10:1.*

Neben verschiedenen Leitsalzen wurde auch der Einfluss der Leitsalzkonzentration auf die thermische PEO-Zersetzung untersucht. Dazu wurde das Stoffmengenverhältnis der Leitsalze in den Elektrolyten von 20:1 auf 10:1 erhöht. Die DTA-Kurven der 20:1- und 10:1-Elektrolyte zeigen nur geringfügige Unterschiede (Abbildung 38, Anhang C). Beispielsweise liegt der Hauptmassenverlust aller 10:1-Elektrolyte um bis zu 12 °C höher. Vermutlich verringert die stärkere Komplexierung der Polymerketten bei höheren Salzkonzentrationen die Mobilität der reaktiven Kettenenden und verzögert so die thermische Zersetzung. Des Weiteren sind die DTA-Signale der LiTFSI- und LiBETI-Zersetzungen nach der Verdopplung der Leitsalzkonzentration intensiver. Bei den $LiClO_4$-Elektrolyten

ist der Hauptmassenverlust von P1C schärfer und intensiver als bei P2C, außerdem ist der folgende Massenverlust des nicht verbrannten Elektrolyten kleiner und tritt bereits bei 370 °C auf. Dies ist auf die größere Menge an freigesetztem Sauerstoff bei höheren $LiClO_4$-Konzentrationen zurückzuführen. Insgesamt wird auch nach der Verdopplung der Leitsalzkonzentration für alle drei Elektrolyte ein ähnliches thermisches Zersetzungsverhalten beobachtet.

Tabelle 7: *Freigesetzte Enthalpien der untersuchten PEO-Elektrolyte bei Leitsalzkonzentrationen von 20:1 und 10:1.*

Lithiumsalz	Enthalpie / $mJ \cdot mg^{-1}$ Probe	
	20:1	10:1
$LiClO_4$	905	1127
LiTFSI	364	350
LiBETI	326	462

Die Ergebnisse der sechs PEO-Elektrolyte zeigen, dass sich PEO auch in Gegenwart der Lithiumsalze ab 330 °C thermisch zu zersetzen beginnt. Die thermische Stabilität des Polymers bleibt somit konstant. Allerdings sinkt die Hauptzersetzungstemperatur von PEO bei der Verwendung von $LiClO_4$ als Leitsalz um 50 °C auf etwa 350 °C, während mit LiTFSI oder LiBETI keine Änderungen auftreten. Demzufolge sind LiTFSI und LiBETI bis zu ihrer eigenen thermischen Zersetzung um 400 °C stabil gegen die bei der thermischen PEO-Zersetzung gebildeten reaktiven Spezies. $LiClO_4$ hingegen reagiert bereits um 350 °C mit zersetzten PEO-Spezies, statt sich um 470 °C thermisch zu zersetzen. Neben den Zersetzungstemperaturen beeinflusst die Zugabe der Leitsalze auch die Art der ablaufenden Reaktionen. Bei allen untersuchten Lithiumsalzen kommt es nicht länger zu einer thermischen Zersetzung des PEOs mit einem Wärmeverbrauch von 61,2 $mJ \cdot mg^{-1}$ Probe, sondern zu einer teilweisen, stark exothermen Verbrennung des Polymers und damit zu einer Wärmefreisetzung. Mit $LiClO_4$ findet die PEO-Verbrennung nicht nur bei niedrigeren Temperaturen statt, sondern ist auch intensiver als bei den anderen beiden Leitsalzen. Gemäß der DSC-Daten dissipieren die PEO-$LiClO_4$-Elektrolyte mit etwa 1000 $mJ \cdot mg^{-1}$ die höchsten Enthalpien der untersuchten Elektrolyte (Tabelle 7). Da in allen drei Lithiumsalzen dieselbe Zahl an Sauerstoffatomen enthalten ist, setzt $LiClO_4$ somit mehr Sauerstoff frei als LiTFSI und LiBETI. Bei letzteren könnte ein Teil des Sauerstoffs in Zersetzungsfragmenten gebunden sein, beispielsweise in Form von SO- oder SO_2-Spezies, und dadurch nicht für die PEO-Verbrennung zur Verfügung stehen. Neben der Energiemenge ist für die thermische Sicherheit der Elektrolyte auch von Bedeutung, wie schnell diese freigesetzt wird. Ein Vergleich der Enthalpien in Tabelle 7 und der DSC-Daten der reinen Elektrolyte zeigt, dass mit $LiClO_4$ als Leitsalz große Energiemengen in einem kleinen Temperaturbereich freigesetzt werden (Abbildung 35). Mit LiTFSI und LiBETI wird hingegen eine geringere Wärmemenge über einen größeren Temperaturbereich dissipiert (Abbildung 36, Abbildung 37). Unter der Annahme, dass ein kleinerer Temperaturbereich einem kürzeren Freisetzungszeitraum entspricht, sind kurze und intensive Energiefreisetzungen deutlich gefährlicher für eine LIB als geringe Wärmemengen über einen längeren Zeitraum. Außerdem kann die interne Temperatur bei starken Energiefreisetzungen schnell ansteigen, wodurch weitere exotherme Nebenreaktionen stattfinden können. Daher ist in dieser Arbeit P2C hinsichtlich der

Zersetzungstemperaturen und der Verbrennungsenthalpien der PEO-Elektrolyt mit der geringsten thermischen Sicherheit.

4.3.2. PEO-Elektrolyte gegenüber voll-lithiiertem NMC

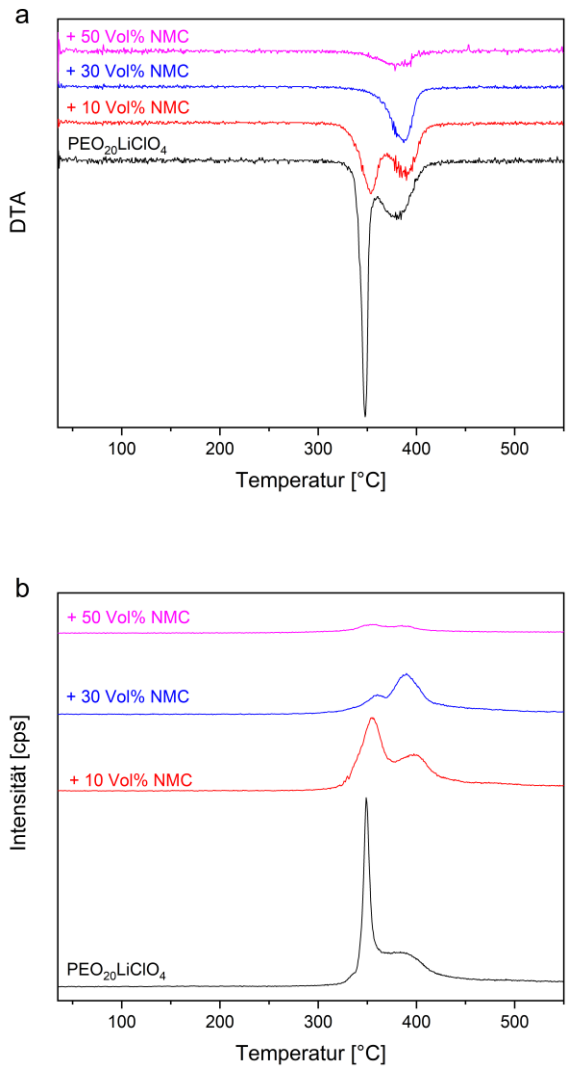


Abbildung 39: *DTA von P2C mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC (a) sowie der jeweilige temperaturabhängige Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b).*

In einem Energiespeicher sind Lithiumsalze aber nicht die einzige mögliche Quelle des für die Verbrennung von Polymerelektrolyten notwendigen Sauerstoffs. Auch NMC622-Kathoden können Sauerstoff freisetzen.[22] Daher wird im Folgenden das thermische Zersetzungsverhalten der PEO-Elektrolyte in Kompositen mit diesem Kathodenmaterial untersucht. Dabei werden nur die Polymerelektrolyte mit einem Stoffmengenverhältnis von 20:1 betrachtet, da der Einfluss des Leitsalzes auf das Zersetzungsverhalten bereits im vorigen Kapitel diskutiert wurde.

Erste makroskopische Unterschiede zeigten sich bereits während der Probenpräparation. Die aufgrund des weichmachenden Effekts der Leitsalze bis dahin viskosen P2T- und P2B-Proben wurden mit

größeren Mengen NMC622 fester.[246] Die Zugabe von NMC622 verbesserte somit die Formstabilität der Elektrolyte. Im Gegensatz dazu waren die P2C-Proben immer fest, sowohl mit als auch ohne NMC622.

Bei den STA-Messungen der Komposite von P2C mit NMC622 zeigen die DTA-Kurven in Abbildung 39a, dass die Zersetzung unabhängig vom NMC-Anteil ab etwa 330 °C beginnt, genau wie im reinen Elektrolyten. Durch die Zugabe des NMCs wird die Intensität des ersten Massenverlusts um 350 °C deutlich verringert. Bei 30 Vol% NMC und 50 Vol% NMC ist dieser in der DTA nicht mehr nachweisbar. Der zweite Massenverlust nimmt weniger stark ab als der erste und wird auch mit 50 Vol% NMC beobachtet. Gleichzeitig erhöht sich die Hauptzersetzungstemperatur des Elektrolyten in den Kompositen. Mit 10 Vol% NMC erfolgt eine geringfügige Zunahme von 347 °C beim reinen Elektrolyten auf 353 °C. Mit noch größeren NMC-Anteilen von 30 Vol% und 50 Vol% ist die Zersetzung um 350 °C so gering, dass die Hauptzersetzungstemperatur bei etwa 385 °C liegt. Da beim reinen P2C-Elektrolyten festgestellt wurde, dass beide Massenverluste auf eine PEO-Verbrennung zurückzuführen sind, wird die zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge bei 350 °C durch die NMC-Zugabe verringert.

Dies kann anhand der MS-Daten überprüft werden. Falls bei höheren NMC-Anteilen weniger Sauerstoff verfügbar ist, sollten die Signale der PEO-Verbrennungsprodukte H_2O, CO und CO_2 schwächer werden. Zur Vereinfachung wird hierzu im Folgenden nur das Signal von CO_2 als Sensormolekül betrachtet. Die Ergebnisse in Abbildung 39b zeigen, dass bei 30 Vol% und 50 Vol% um 350 °C ein CO_2-Signal geringer Intensität auftritt. Somit findet bei dieser Temperatur auch mit hohen NMC-Gehalten eine schwache Verbrennung statt. Der zugehörige Massenverlust ist allerdings zu gering, um in der DTA beobachtet werden zu können. Die genaue Ursache für die Störung der PEO-Verbrennung konnte anhand der DTA- und MS-Daten nicht ermittelt werden, jedoch gibt es verschiedene Möglichkeiten. Am wahrscheinlichsten ist eine sterische Hinderung der sauerstofffreisetzenden Reaktion zwischen $LiClO_4$ und thermisch zersetztem PEO durch das Kathodenmaterial. Dadurch zersetzt sich P2C in Kompositen mit mindestens 30 Vol% NMC bei deutlich höheren Temperaturen als in Reinform.

Insgesamt führt die Zugabe von $Li_{1,00}$NMC zu P2C zu sterischen Hinderungen der Polymer-Leitsalz-Reaktionen, wodurch sich der Hauptmassenverlust zu höheren Temperaturen von 385°C verschiebt.

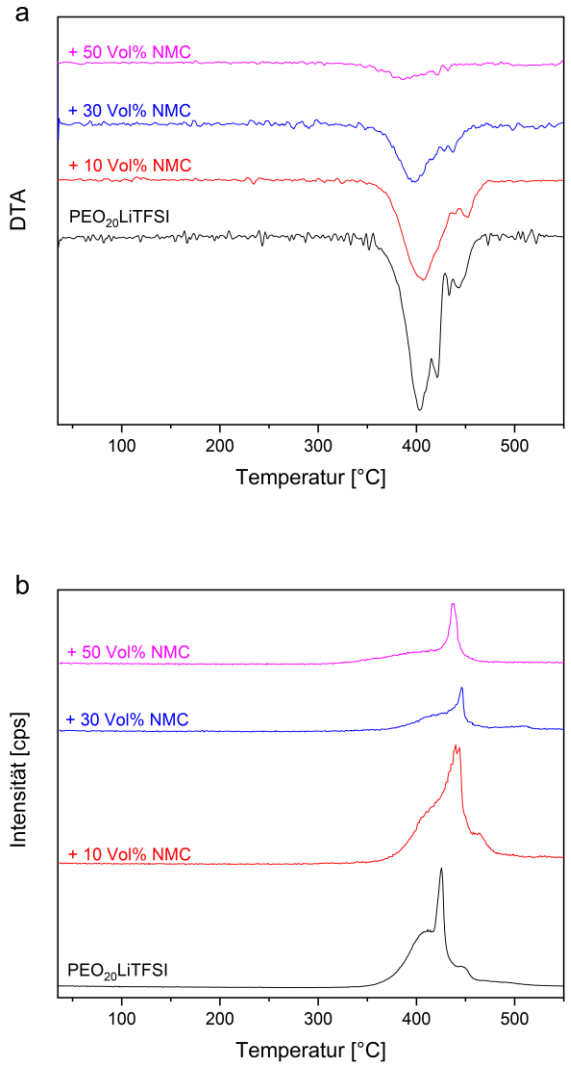


Abbildung 40: *DTA von P2T mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}NMC$ (a) sowie der jeweilige temperaturabhängige Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b).*

In den Kompositen von P2T liegt der erste Massenverlust genau wie beim reinen Elektrolyten bei 404 °C, während der zweite Massenverlust um 422 °C nach der NMC-Zugabe nicht mehr beobachtet werden kann. Für die Leitsalzzersetzung um 440 °C treten geringe Temperaturunterschiede auf, die in Bezug auf den NMC-Gehalt aber keinem Muster folgen (Abbildung 40a). Beim reinen Elektrolyten wurde bereits festgestellt, dass die Massenverluste um 404 °C und 422 °C durch die gemeinsame Zersetzung und Verbrennung von PEO und LiTFSI verursacht werden. Demzufolge stört bereits die Zugabe von 10 Vol% NMC diese Reaktionen, sodass der zweite Reaktionsschritt bei 422 °C nicht stattfindet. Dies kann beispielsweise eine Folge sterischer Hinderungen der Reaktionspartner sein.

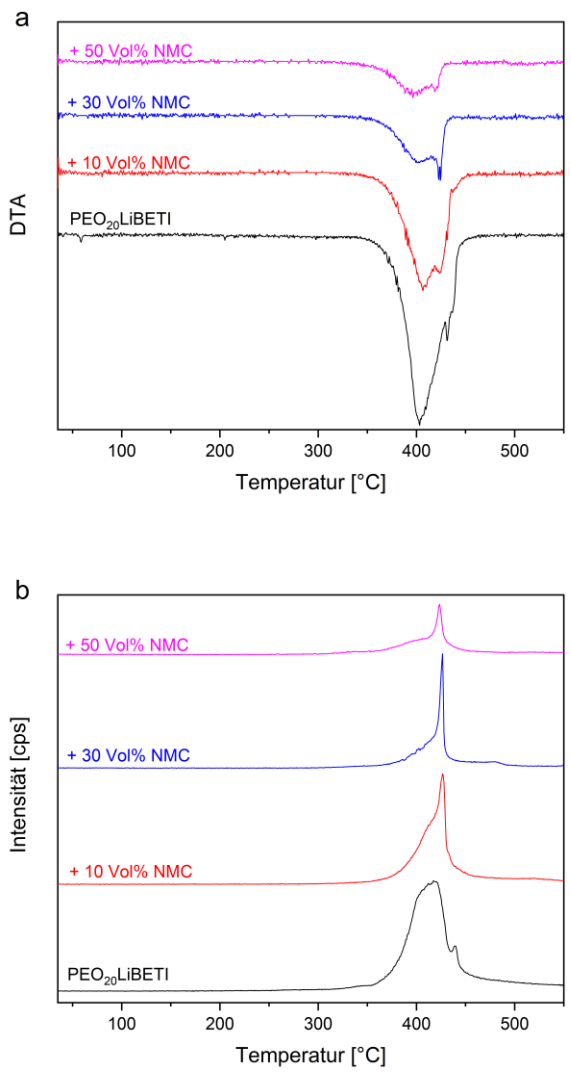


Abbildung 41: *DTA von P2B mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC (a) sowie der jeweilige temperaturabhängige Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b).*

Ähnlich wie mit LiTFSI zeigen auch die DTA-Kurven der P2B-Komposite in Abbildung 41a, dass die Zersetzung ab 330 °C beginnt und sich die Hauptzersetzungstemperatur des Elektrolyten durch die Zugabe von NMC nicht ändert. Die Temperatur der Lithiumsalzzersetzung um 430 °C hingegen sinkt mit zunehmendem NMC-Gehalt leicht auf 420 °C. Außerdem wird sie im Vergleich zur Hauptzersetzung mit höheren NMC-Gehalten deutlich intensiver. Die Massenspektren zeigen bei hohen NMC-Gehalten ein intensives CO_2-Signal um 430 °C, während das CO_2-Signal der Hauptzersetzung mit zunehmendem NMC-Anteil schwächer wird (Abbildung 41b). Dies deutet auf eine Verbrennungsreaktion bei 430 °C hin, die umso stärker ist, je mehr NMC622 der Komposit enthält. Da der Anteil des sauerstofffreisetzenden LiBETI in der Probe durch die NMC-Zugabe sinkt, muss zusätzlicher Sauerstoff durch das Kathodenmaterial bereitgestellt werden. NMC622 ist allerdings thermisch stabil und zeigt keine Sauerstofffreisetzung bis 550 °C. Infolgedessen kommt es bei 430 °C vermutlich zu chemischen Reaktionen zwischen NMC622 und dem Polymerelektrolyten bzw. dessen Zersetzungsprodukten, bei denen Sauerstoff aus dem Kathodenmaterial frei wird. Dabei könnte es sich beispielsweise um Redoxreaktionen der Übergangsmetalloxide handeln. Unter den im Massenspektrum detektierten Spezies sind die bei der LiBETI-Zersetzung gebildeten Fluor-Radikale der wahrscheinlichste

Reaktionspartner (Abbildung 37, Abbildung D2). Diese werden um 430 °C in großer Zahl gebildet, sodass eine intensive Reaktion und starke Sauerstofffreisetzung mit NMC622 stattfinden kann. Mit höheren NMC-Gehalten steigt die Wahrscheinlichkeit für solch eine Reaktion und damit auch die Intensität der Verbrennung, was mit den Daten in Abbildung 41b übereinstimmt.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von LiBETI und LiTFSI sollte in den Kompositen von P2T ebenfalls eine entsprechende Verbrennung während der Leitsalzzersetzung auftreten. Tatsächlich korreliert der Massenverlust um 440 °C bei hohen NMC-Anteilen mit scharfen und intensiven CO_2- und Fluor-Signalen im MS (Abbildung 40b, Abbildung D1). Dies deutet darauf hin, dass auch in diesen Kompositen um 440 °C eine Verbrennung stattfindet und es zu chemischen Sauerstofffreisetzungen aus dem NMC kommt. Der zugehörige Massenverlust wird in den Kompositen jedoch geringer und kann bei einem NMC-Anteil von 50 Vol% in den DTA-Daten nicht mehr beobachtet werden. Diese von den P2B-Kompositen abweichende Beobachtung ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass LiTFSI weniger Fluor enthält als LiBETI und somit weniger Fluorradikale gebildet werden. Ebenfalls denkbar ist, dass die Bildung dieser Radikale aus $-CF_3CF_2$- Gruppen besser erfolgen kann als aus $-CF_3$-Gruppen. Dadurch bildet LiTFSI mit NMC622 weniger Sauerstoff, sodass die Verbrennung schwächer und der Massenverlust geringer ist. Die bei den P2B-Kompositen beschriebenen Reaktionen finden somit auch in den Kompositen mit LiTFSI statt, die zugehörigen Massenverluste sind aber zu gering, um in der DTA beobachtet werden zu können.

Insgesamt führt die Zugabe von $Li_{1,00}NMC$ zu P2T und P2B zu keiner Änderung der Hauptersetzungstemperatur, dafür aber zu einer neuen Verbrennung um 430 °C.

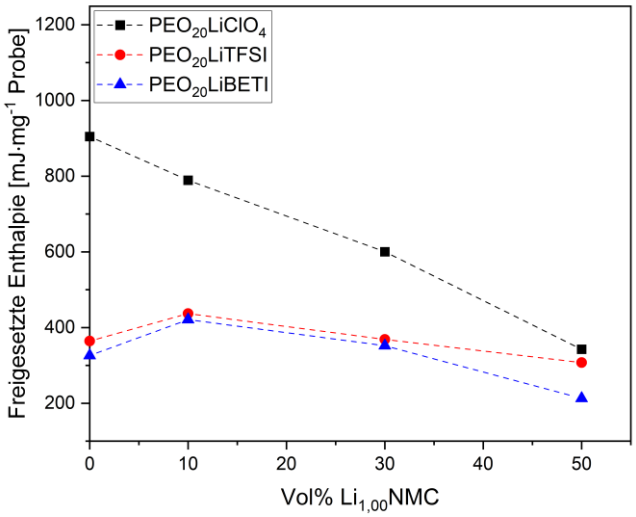


***Abbildung 42**: Während der Zersetzung freigesetzte Enthalpie der reinen Polymerelektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{1,00}NMC$ für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 20:1.*

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass NMC622 die Zersetzungs- und Verbrennungstemperaturen von PEO-Elektrolyten beeinflusst. Daher könnte es auch zu Änderungen in den Verbrennungsenthalpien kommen. Dies ist von besonderer Bedeutung für die Batteriesicherheit, da neben den Zersetzungstemperaturen der Elektrolyte auch die dabei freigesetzte Energiemenge relevant ist. Je geringer diese ist, desto besser ist die thermische Sicherheit.

Die gemessenen Enthalpien der PEO-Komposite sind in Abbildung 42 als Funktion des NMC-Gehalts dargestellt. Die gestrichelten Linien dienen dabei nur der besseren Sichtbarkeit und stellen keine zusätzlichen Messpunkte dar. Die Enthalpie des $LiClO_4$-Elektrolyts nimmt mit zunehmendem NMC-Anteil ab, während sie mit LiTFSI und LiBETI mit 10 Vol% NMC zunächst auf ein Maximum ansteigt und dann bei höheren NMC-Anteilen abnimmt. Diese Trends wurden auch für eine doppelt so hohe Leitsalzkonzentration von 10:1 beobachtet (Abbildung D6). Die Zunahme der Enthalpie bei den LiTFSI- und LiBETI-Kompositen mit 10 Vol% NMC deutet darauf hin, dass durch die Zugabe des Kathodenmaterials mehr Sauerstoff für die Verbrennung zur Verfügung steht. Um dies zu überprüfen, wurden die Verbrennungsenthalpien quantitativ miteinander verglichen. Da der NMC-Gehalt die Menge an brennbarem Polymerelektrolyt in den Kompositen beeinflusste, war hierzu eine Normierung der gemessenen Verbrennungsenthalpie H_{exp} auf den Elektrolytgehalt $m_{Elektrolyt}$ der jeweiligen Probenmasse m_{Probe} erforderlich. Ergeben sich durch die Normierung konstante Enthalpien, so ist NMC622 inert, andernfalls beeinflusst das Kathodenmaterial die freigesetzte Enthalpie der Elektrolyten.

$$H_{normiert} = \frac{H_{exp} \cdot m_{Probe}}{m_{Elektrolyt}} \qquad [4]$$

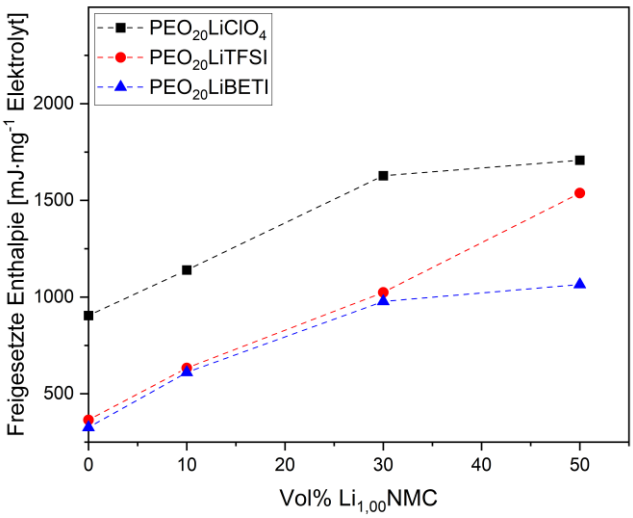


Abbildung 43: *Während der Zersetzung freigesetzte Enthalpie der reinen Polymerelektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{1,00}$NMC für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 20:1, normiert auf den jeweiligen Elektrolytanteil.*

Die normierten Werte in Abbildung 43 zeigen, dass die Enthalpien mit steigendem NMC-Gehalt zunehmen. Demzufolge finden in den Kompositen exotherme Reaktionen unter Beteiligung von NMC622 statt. Die Zugabe des Kathodenmaterials führt somit zur Freisetzung von Sauerstoff und zu Verbrennungsreaktionen. Dies wurde bereits für die LiBETI- und LiTFSI-Elektrolyte diskutiert, bei denen eine Reaktion zwischen NMC622 und Fluorradikalen aus der Leitsalzzersetzung angenommen wurde. Allerdings nehmen auch die Enthalpien des $LiClO_4$-Elektrolyten zu, bei denen es nicht zur Fluorbildung kommen kann. Daher muss unabhängig vom gewählten Leitsalz noch eine andere sauerstoffbildende Reaktion stattfinden. Da die einzige gemeinsame Komponente in allen drei Elektrolyten PEO ist, handelt es sich dabei vermutlich um eine Reaktion zwischen NMC622 und reaktiven Polymerspezies, ähnlich der zwischen $LiClO_4$ und PEO. Die Möglichkeit derartiger Reaktionen wird in der Literatur

beschrieben.[247] Bedingt durch die höhere Reaktionswahrscheinlichkeit bei größeren NMC-Anteilen und der Beobachtung, dass nur der Massenverlust bei 385 °C in den P2C-Kompositen intensiver wird, findet diese Reaktion vermutlich um 385°C statt (Abbildung 39).

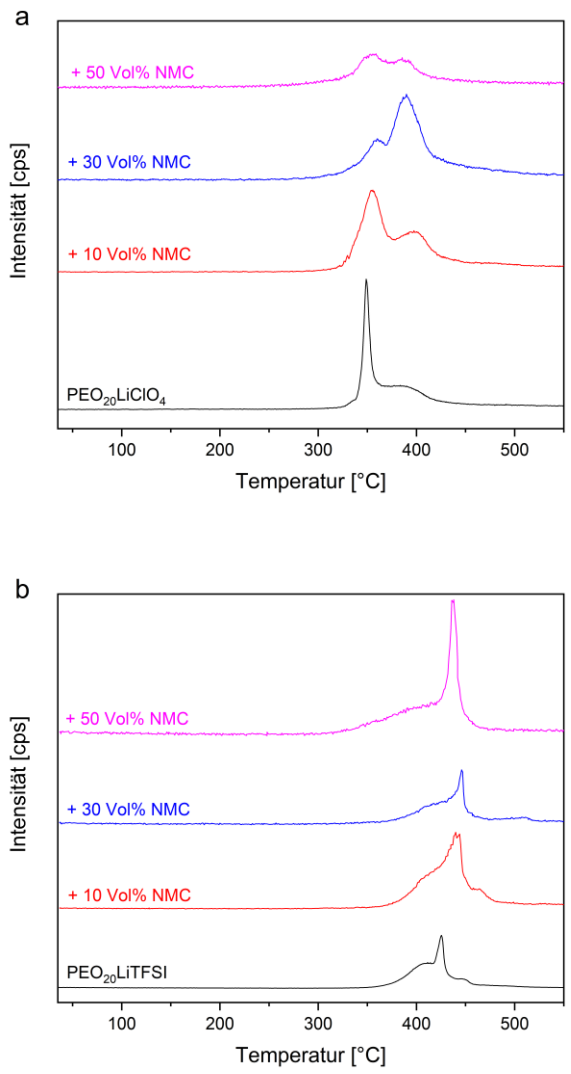


Abbildung 44: *Temperaturabhängige Verlauf der CO_2-Signalintensität von P2C (a) und P2T (b) mit unterschiedlichen Anteilen $Li_{1,00}$NMC im MS, normiert auf den jeweiligen Elektrolytanteil.*

Neben der Enthalpie beeinflusst der Elektrolytgehalt in den Kompositen auch die Signalintensitäten im MS. Daher wurden die temperaturabhängigen Verläufe der Signalintensitäten ebenfalls mit Formel [4] auf den Elektrolytgehalt normiert. Die erhaltenen Daten zeigen, dass bei P2C das mit dem Massenverlust um 385 °C korrelierende CO_2-Signal mit zunehmendem NMC-Anteil intensiver wird (Abbildung 44a). Dies deutet auf eine immer stärkere Verbrennung bei dieser Temperatur hin und bestätigt die Annahme, dass zersetzte PEO-Spezies und NMC622 bei 385 °C unter Sauerstofffreisetzung reagieren. Da NMC-induzierte Verbrennungen somit durch eine Zunahme der normierten CO_2-Signalintensität identifiziert werden können, werden in folgenden Untersuchungen die normierten MS-Daten direkt in Kombination mit den DTA-Daten betrachtet. Für die LiTFSI- und LiBETI-Komposite kann eine Reaktion bei 385 °C weder in den DTA-Daten noch anhand der normierten CO_2-Signale identifiziert werden (Abbildung 44b). Dies liegt möglicherweise daran, dass der

Massenverlust und das normierte CO_2-Signal der Elektrolytzersetzung oberhalb von 400 °C zu intensiv sind, um die Reaktion bei 385 °C beobachten zu können. Ebenso denkbar ist, dass die Reaktion zwischen zersetzten PEO- und LiTFSI-Spezies auch die Reaktion zwischen PEO und NMC622 beeinflusst, beispielsweise indem diese zu höheren Temperaturen verschoben oder unterdrückt wird.

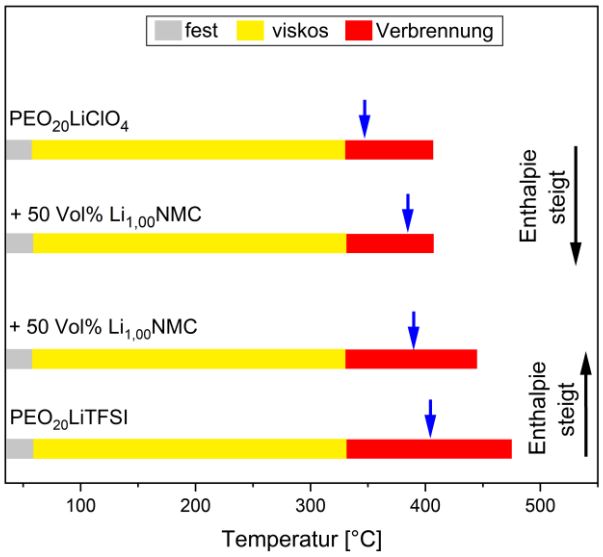


Abbildung 45: *Thermisches Zersetzungsverhalten ausgewählter PEO-Elektrolyte und deren Komposite mit $Li_{1,00}$NMC sowie die Änderung der normierten Enthalpie durch die Zugabe des Aktivmaterials. Die Pfeile geben die jeweilige Hauptzersetzungstemperatur an.*

Abbildung 45 fasst die bisherigen Ergebnisse zusammen. Hierbei werden alle exothermen Massenverluste als Verbrennung betrachtet. Die untersuchten PEO-Elektrolyte sind in einer Schutzgasatmosphäre auch nach der Zugabe von NMC622 bis etwa 330 °C stabil. Daher bleibt die thermische Stabilität der Elektrolyte in den Kompositen konstant. Durch die NMC-Zugabe findet bei P2C die Hauptzersetzung erst bei höheren Temperaturen statt und liegt nur noch geringfügig unterhalb der der LiTFSI- und LiBETI-Elektrolyte (Abbildung 45). Der zugehörige Hauptmassenverlust von P2C ist in den Kompositen zudem weniger intensiv als im reinen Elektrolyten. Dadurch wird die thermische Energie über einen größeren Temperaturbereich freigesetzt, was die thermische Sicherheit des Elektrolyten verbessert. Allerdings verbrennen in den Kompositen alle PEO-Elektrolyte stärker, wodurch die Enthalpie zunimmt. Grund dafür sind Reaktionen des Kathodenmaterials mit zersetzten Spezies von PEO, LiTFSI und LiBETI, bei denen Sauerstoff frei wird. Die Verbrennungsenthalpie ist in den Kompositen mit 50 Vol% NMC beinahe identisch, während sie für reines P2C beinahe dreimal so hoch ist wie die bei den anderen beiden reinen Elektrolyten. Dies ist auf die geringe Menge an Polymerelektrolyt in diesen Kompositen zurückzuführen, die die maximal freisetzbare thermische Energie begrenzt. Insgesamt zeigen P2T und P2B in Kompositen mit $Li_{1,00}$NMC eine leicht höhere Hauptzersetzungstemperatur und eine etwas niedrigere Verbrennungsenthalpie und sind daher thermisch sicherer als P2C. Der Unterschied ist aber geringer als bei den reinen Elektrolyten.

4.3.3. PEO-Elektrolyte gegenüber chemisch delithiiertem NMC

Anhand der bisherigen Untersuchungen konnten erste Erkenntnisse hinsichtlich der thermischen Zersetzungsreaktionen von PEO-Elektrolyten an einer NMC622-Grenzschicht gewonnen werden. In der Praxis ist die Kathode von LIB jedoch die meiste Zeit mehr oder weniger stark entladen und weist unterschiedliche Lithiierungsgrade auf. Um den Einfluss des Lithiierungsgrades auf das thermische Zersetzungsverhalten der Elektrolyte zu untersuchen, wurde NMC622 chemisch delithiiert und die im vorigen Kapitel durchgeführten Messungen wiederholt.

Dazu wurde zunächst die thermische Stabilität von $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC in TGA- und DSC-Messungen analysiert und mit dem voll-lithiierten Ausgangsmaterial verglichen. Im Gegensatz zu bisherigen TGA- und DSC-Messungen wurde dabei eine Anfangstemperatur von 100 °C gewählt und diese für 1 h gehalten, damit mögliche flüchtige Verunreinigungen am Kathodenmaterial und an den Probenbehältern verdampfen können. Durch dieses Vorgehen konnten auch geringe Massen- und Enthalpieänderungen eindeutig auf Prozesse im delithiierten NMC zurückgeführt werden. Die verbleibende Probenmasse nach der Haltezeit wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Daten auf 100 Gew% normiert.

Während für $Li_{1,00}$NMC keine Änderungen in den TGA-Daten auftreten und das Material somit thermisch stabil ist, zeigen die delithiierten Proben zwei Massenverluste um 255 °C und um 450 °C (Abbildung 46). Diese betragen für $Li_{0,75}$NMC etwa 0,4 Gew% bzw. 3,3 Gew% und für $Li_{0,50}$NMC rund 0,7 Gew% bzw. 5,9 Gew%. Die Massenverluste sind damit umso größer, je geringer der Lithiumgehalt des Kathodenmaterials ist. Im MS korreliert der Masseverlust um 255 °C mit schwachen Signalen bei m/z 16 und m/z 32, während beim Massenverlust um 450 °C ein intensives Signal bei m/z 32 und ein schwaches m/z 16-Signal auftreten. Dabei handelt es sich um atomaren und molekularen Sauerstoff. Die niedrige Intensität des m/z 16 Signals könnte auf Rekombinationsreaktionen zu molekularem Sauerstoff oder auf Reaktionen der Sauerstoffradikale mit Verunreinigungen in der Messkammer zurückzuführen sein. Insgesamt werden beim Erhitzen von $Li_{0,75}$NMC auf 550 °C 3,7 Gew% Sauerstoff frei und bei $Li_{0,50}$NMC 6,6 Gew%.

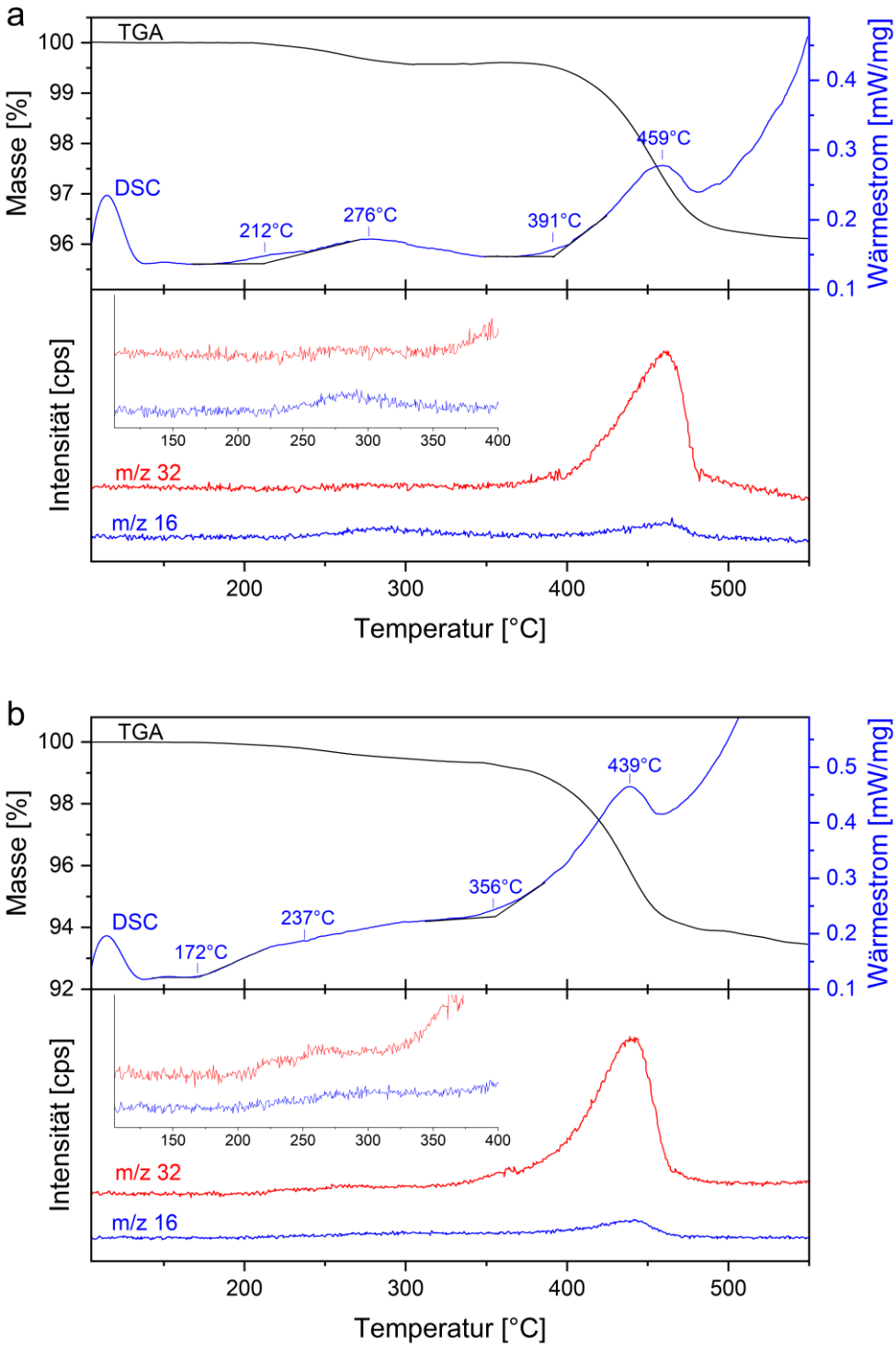


Abbildung 46: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale von $Li_{0,75}$NMC (a) und $Li_{0,50}$NMC (b).*

Die DSC Daten von $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC zeigen mehrere endotherme Signale (Abbildung 46). Das erste Signal direkt nach Messbeginn ist ein Messartefakt und auf eine ungleichmäßige Aufheizung der Tiegel zu Messbeginn zurückzuführen. Die weiteren endothermen Signale im Verlauf der Messung korrelieren mit den beobachteten Massenverlusten und Sauerstofffreisetzungen und deuten auf Phasenübergänge des NMCs hin.[22,248] Durch die Delithiierung wird das rhomboedrischen Kristallgitter

von NMC622 instabil und wandelt sich mit steigender Temperatur in thermodynamisch stabilere Formen um. Um 250 °C bildet sich zunächst ein $LiMn_2O_4$-artiges Spinell und aus diesem dann ein M_3O_4-artiges Spinell. Letzteres wandelt sich schließlich ab etwa 300 °C in eine NaCl-Struktur um.[248] Die DSC-Signale in Abbildung 46 sind bei $Li_{0,50}$NMC breiter als bei $Li_{0,75}$NMC und überlagern sich. Somit sind bei niedrigeren Lithiierungsgraden größere Bereiche des Kristallgitters thermodynamisch instabil und die Phasenübergänge stärker ausgeprägt. Dies zeigt sich auch anhand der Onset-Temperaturen. Für $Li_{0,75}$NMC betragen sie etwa 212 °C bzw. 391 °C und für $Li_{0,50}$NMC etwa 172 °C bzw. 356 °C. Demzufolge sind die Phasenübergänge bei stärker delithiiertem NMC622 nicht nur umfangreicher, sondern beginnen auch bei niedrigeren Temperaturen. Jung et al. beschreiben, dass es bei diesen Phasenübergängen zur Bildung von Sauerstoff kommt.[22] Die Menge an Sauerstoff sowie der Temperaturbereich der Freisetzung hängen demnach vom Ausmaß des Phasenübergangs und damit vom Lithiierungsgrad ab. Bei dem stärker delithiierten $Li_{0,50}$NMC wird mehr Sauerstoff bei niedrigeren Temperaturen frei als bei $Li_{0,75}$NMC. Dies stimmt mit den TGA- und MS-Ergebnissen in Abbildung 46 überein.

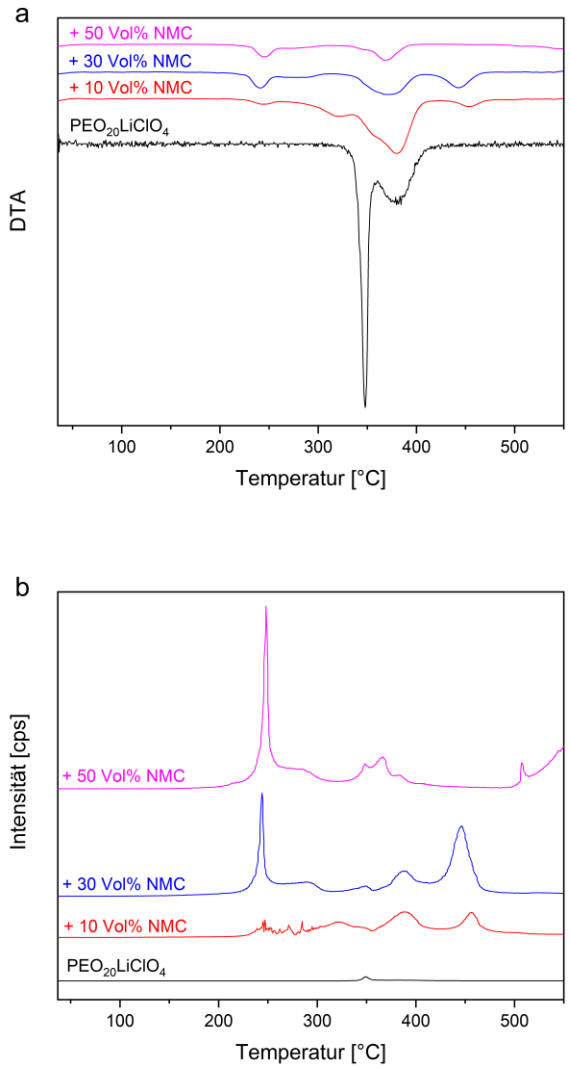


Abbildung 47: *DTA von P2C mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b).*

Der Einfluss der Delithiierung auf das thermische Zersetzungsverhalten der PEO-Elektrolyte wurde im Folgenden anhand von Kompositen mit $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC analysiert. Die erhaltenen Daten beider Lithiierungsgrade zeigen große Ähnlichkeiten, neue Signale sowie die beobachteten Trends sind mit $Li_{0,50}$NMC allerdings deutlich stärker ausgeprägt als mit $Li_{0,75}$NMC. Zur besseren Übersichtlichkeit werden für die Diskussion der Zersetzungs- und Verbrennungstemperaturen daher nur die Ergebnisse der $Li_{0,50}$NMC-Komposite gezeigt. Die Graphen der $Li_{0,75}$NMC-Komposite sind in Anhang E dargestellt.

Für P2C zeigen die DTA-Kurven der Komposite, dass im Vergleich zum reinen Elektrolyten bereits mit 10 Vol% delithiiertem NMC zusätzliche Massenverluste um 240 °C, 315 °C, 370 °C und 450 °C auftreten. Alle Massenverluste sind exotherm und korrelieren mit CO_2-Freisetzungen, daher finden bei diesen Temperaturen Verbrennungsreaktionen statt (Abbildung 47). Damit verbrennt P2C in Anwesenheit von delithiiertem NMC622 bereits um 240 °C, statt sich ab 330 °C thermisch zu zersetzen. Dies ist auf die thermisch induzierte Sauerstofffreisetzung des Kathodenmaterials in diesem Temperaturbereich zurückzuführen. Durch diese ist die Messatmosphäre nicht mehr inert, sondern sauerstoffhaltig. PEO verbrennt in solch einer Umgebung ab etwa 180 °C,[249] daher kommt es oberhalb dieser Temperatur bei Sauerstofffreisetzungen aus dem Kathodenmaterial sofort zu einer Polymerverbrennung. Mit $Li_{0,50}$NMC beginnt die Verbrennung ab etwa 180 °C und mit $Li_{0,75}$NMC ab etwa 212 °C. Dies ist auf die niedrigere Onset-Temperatur des ersten sauerstofffreisetzenden Phasenübergangs von $Li_{0,50}$NMC zurückzuführen (Abbildung 46). In ähnlicher Weise ist die neue Verbrennung um 450 °C eine Folge der zweiten Sauerstofffreisetzung des delithiierten NMCs, da sie nicht in den Kompositen des Elektrolyten mit dem $Li_{1,00}$NMC beobachtet wurde. Da $Li_{0,75}$NMC ab 380 °C und $Li_{0,50}$NMC bereits ab etwa 350 °C Sauerstoff freisetzt, die Verbrennung aber erst um 450 °C stattfindet, weist sie eine hohe Aktivierungstemperatur auf (Abbildung 46). Vermutlich reagieren in diesem Temperaturbereich verkohlte organische Reste mit dem Sauerstoff.

Die neu auftretenden Massenverluste bei 315 °C und 370 °C können nicht auf Sauerstofffreisetzungen aus dem delithiierten NMC zurückgeführt werden, da $Li_{0,75}$NMC in diesem Temperaturbereich keinen Phasenübergang zeigt und $Li_{0,50}$NMC erst ab 356 °C. Der Massenverlust bei 315 °C ist in P1C-Kompositen deutlicher intensiver und tritt nicht mit LiTFSI oder LiBETI auf, daher findet eine sauerstofffreisetzende Reaktion des $LiClO_4$ statt (Abbildung E5, Abbildung E6). Anhand des reinen P2C konnte bereits gezeigt werden, dass Reaktionen zwischen dem Leitsalz und thermisch zersetzten PEO-Spezies stattfinden (Kapitel 4.3.1.). In den Kompositen mit delithiiertem NMC werden vermutlich während der ersten Verbrennung um 240 °C ähnliche Spezies gebildet wie bei der thermischen Zersetzung des PEOs, die dann um 315 °C mit $LiClO_4$ unter Sauerstoffbildung reagieren. Die Differenz zwischen Bildungs- und Reaktionstemperatur kann beispielsweise auf eine ungenügende Mobilität der reaktiven Spezies zurückzuführen sein. Die im reinen P2C beobachtete Reaktion zwischen Polymer und Leitsalz bei 347 °C wird in den DTA-Daten in Abbildung 47 ebenfalls beobachtet, daher reagiert um 315 °C aber nur ein Teil des $LiClO_4$. Möglicherweise sind die bei der ersten Verbrennung gebildeten reaktiven Spezies nicht zahlreich oder mobil genug, um das Lithiumsalz vollständig umzusetzen, oder das NMC hindert die Reaktion sterisch. Die Verbrennung um 370 °C hingegen ist wahrscheinlich auf Reaktionen verbrannter oder thermisch zersetzter PEO-Spezies mit NMC622 zurückzuführen. Bei den P2C-Kompositen in Kapitel 4.3.2. wurde bereits gezeigt, dass derartige Reaktionen unter Sauerstofffreisetzung um 385 °C stattfinden. Die bei delithiiertem NMC etwa 15 °C niedrigere Reaktionstemperatur könnte auf eine höhere Reaktivität des instabileren Kathodenmaterials zurückzuführen sein.

Bei größeren NMC-Anteilen von 30 Vol% und 50 Vol% treten keine neuen Verbrennungsreaktionen auf. Allerdings verschieben sich die Massenverluste bei 315 °C und 450 °C mit steigendem NMC-Anteil zu niedrigeren Temperaturen. Bei ersterem sinkt die Temperatur mit 30 Vol% $Li_{0,75}$NMC von 315 °C auf 300 °C bzw. auf 280 °C für $Li_{0,50}$NMC. Mit 50 Vol% wird schließlich bei beiden Lithiierungsgraden die niedrigste beobachtete Temperatur von etwa 270 °C erreicht. Somit findet die Leitsalzreaktion in diesem Temperaturbereich trotz zunehmender sterischer Hinderungen immer früher statt. Die unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen bei 30 Vol% NMC deuten auf einen Zusammenhang mit dem Lithiierungsgrad hin. Durch die deutlich größere Sauerstofffreisetzung des Kathodenmaterials werden in den $Li_{0,50}$NMC-Kompositen bei der Verbrennung um 240 °C kleinere und damit mobilere Spezies gebildet, die früher mit dem Leitsalz reagieren können. Auch die abnehmende Verbrennungstemperatur des Massenverlusts um 450 °C ist auf die thermischen Sauerstofffreisetzungen zurückzuführen. Mit höheren NMC-Gehalten könnten die organischen Reste durch die größere zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge schneller verbrennen, sodass der maximale Massenverlust bei niedrigeren Temperaturen erreicht wird.

Neben den Temperaturen der verschiedenen Verbrennungen beeinflussen die Sauerstofffreisetzungen aus dem delithiierten NMC auch deren Intensität. Deutlich wird dies anhand der normierten CO_2-Signale im MS (Abbildung 47b). Diese sind in den Kompositen um eine Größenordnung intensiver als beim reinen Elektrolyten. Somit führt bereits die Zugabe von 10 Vol% delithiiertem NMC nicht zu einer größeren Zahl an Verbrennungsreaktionen im P2C, sondern auch zu einer insgesamt sehr viel intensiveren Verbrennung. Die Intensität wird stark von den Anteilen an $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC beeinflusst. Beispielsweise verbrennt um 240 °C mit 50 Vol% delithiiertem NMC ein deutlich größerer Teil des Elektrolyten als mit 10 Vol%. Auch das zugehörige CO_2-Signal im MS wird mit höheren NMC-Gehalten intensiver. (Abbildung 47b) Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit steigendem NMC-Gehalt mehr Sauerstoff aus dem Kathodenmaterial frei wird und gleichzeitig der Elektrolytanteil im Komposit sinkt. Mit 50 Vol% ist die Elektrolytmenge im Komposit so gering, dass der gesamte Polymerelektrolyt bereits bis 400 °C nahezu vollständig verbrennt und weitere Verbrennungen bei noch höheren Temperaturen wie die bei 450 °C kaum noch stattfinden (Abbildung 47). Zwar sind noch geringe Mengen organischen Materials übrig, wie das CO_2-Signal im MS bei 500 °C zeigt, diese scheinen aber eine deutlich höhere Aktivierungsenergie für die Reaktion mit Sauerstoff zu erfordern, die bei 450 °C noch nicht gegeben ist (Abbildung 47b). Daher handelt es sich um andere Spezies als in dem 30 Vol%-Komposit, beispielsweise um stärker verkohlte Elektrolytreste.

Im Gegensatz zu den Verbrennungen bei 240 °C und 450 °C nimmt die Intensität der übrigen Massenverluste bei 315 °C, 347 °C und 370 °C mit steigendem NMC-Gehalt ab (Abbildung 47a). Dies liegt sowohl am abnehmenden Elektrolytanteil als auch an der zunehmend stärkeren Verbrennung um 240 °C, wodurch weniger PEO für Reaktionen bei höheren Temperaturen zur Verfügung steht. Bei den Massenverlusten um 315 °C und 347° werden zudem die zugrundeliegenden Reaktionen von $LiClO_4$ mit reaktiven PEO-Spezies sterisch immer stärker gehindert.

Insgesamt zeigen die P2C-Komposite in Gegenwart von delithiiertem NMC eine mehrstufige Verbrennung mit zahlreichen Reaktionen zwischen 180 °C und 500 °C, deren Intensität stark vom NMC-Gehalt der Komposite abhängt.

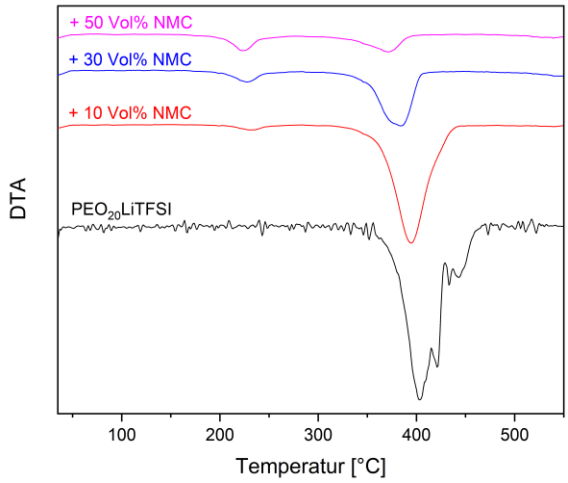


Abbildung 48: *DTA von P2T mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC.*

Bei P2T zeigt die DTA-Kurve mit 10 Vol% delithiiertem NMC einen zusätzlichen Massenverlust um 240 °C (Abbildung 48). Dieser ist exothermen und korreliert mit einem CO_2-Signal im MS (Abbildung 49a). Demzufolge verbrennt in diesem Temperaturbereich PEO durch die thermischen Sauerstofffreisetzungen aus dem Kathodenmaterial. Der Hauptmassenverlust des Elektrolyten liegt in den Kompositen mit 10 Vol% delithiiertem NMC bei etwa 393 °C und findet damit rund 10 °C früher statt als im reinen P2T (Abbildung 8). Durch den in diesem Temperaturbereich freigesetzten Sauerstoff aus dem Phasenübergangs des delithiierten Kathodenmaterials kann der Elektrolyt bereits bei leicht niedrigeren Temperaturen verbrennen. Die Schulter der Hauptmassenverluste um 400 °C deutet darauf hin, dass diese Verbrennung nicht vollständig erfolgt und sich verbleibendes P2T anschließend wie im reinen Elektrolyten zersetzt und verbrennt. In den Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC ist die Schulter schwächer ausgeprägt, da in diesen mehr Sauerstoff aus dem NMC622 frei wird und nach der Verbrennung weniger Elektrolyt für die Folgereaktionen um 400°C übrig ist. Insgesamt zeigen die DTA-Kurven, dass ein Großteil des P2T in den Kompositen bereits um 390 °C verbrennt.

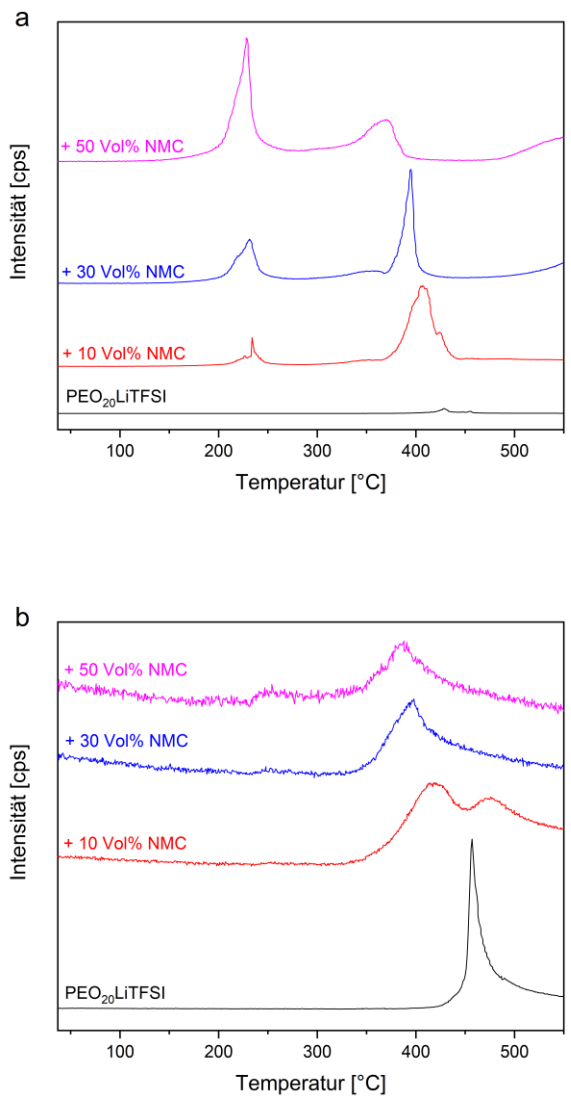


Abbildung 49: *Temperaturabhängiger Verlauf der CO_2- (a) und F-Signalintensität (b) von P2T und dessen Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC im MS, normiert auf den Elektrolytanteil der Proben.*

In den normierten Massenspektren der Komposite sind die CO_2-Signale sehr viel intensiver als bei reinem P2T (Abbildung 49a). Dies deutet auf eine insgesamt stärkere CO_2-Bildung und damit auf eine intensivere Elektrolytverbrennung hin. Bereits 10 Vol% delithiiertes NMC setzen damit mehr Sauerstoff bei Phasenübergängen oder chemischen Reaktionen frei als das LiTFSI im reinen Elektrolyten. Das normierte Fluor-MS des Komposits mit 10 Vol% delithiiertem NMC zeigt zudem, dass der Massenverlust um 390°C nicht nur mit dem für die PEO-Verbrennung typischen CO_2-Signal bei m/z 44 korreliert, sondern auch mit einem für die Leitsalzzersetzung charakteristischen Fluor-Signal bei m/z 19 (Abbildung 49a,b). Da LiTFSI in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ab 330 °C verbrennt, kommt es in infolge der thermischen Sauerstofffreisetzung aus dem delithiierten NMC bereits um 390 °C zu einer Verbrennung des Lithiumsalzes statt zu einer Zersetzung um 420 °C wie im reinen Elektrolyten. Darüber hinaus tritt ein neues Maximum des Fluor-Signals bei 480°C auf. Dieses wird weder bei den Kompositen mit $Li_{1,00}$NMC noch bei reinem LiTFSI beobachtet und findet bei höheren NMC-Anteilen nicht mehr statt (Abbildung **B1**). Da das Fluor-Signal somit nur bei geringen Anteilen an delithiiertem NMC auftritt, ist es vermutlich auf die Zersetzung von LiBETI-Spezies zurückzuführen, die

in Reaktionen teilverbrannter Elektrolytspezies um 390°C gebildet werden. Bei höheren NMC-Anteilen wird mehr Sauerstoff während der Phasenübergange des Kathodenmaterials frei und die Elektrolytverbrennung erfolgt vollständiger, wodurch diese Reaktionen nicht mehr stattfinden.

Bei höheren NMC-Anteilen von 30 Vol% und 50 Vol% NMC ändern sich aufgrund des abnehmenden Elektrolytanteils vor allem die Intensitäten der einzelnen Verbrennungen, ähnlich wie es bereits bei P2C-Kompositen beschrieben wurde (Abbildung 48, Abbildung 49). Darüber hinaus weist der Massenverlust um 390 °C mit 30 Vol% delithiiertem NMC ein viel breiteres Signal auf als mit 10 Vol%. Mit 50 Vol% NMC tritt zudem nur noch ein DTA-Signal bei etwa 370 °C auf. Dies deutet auf das Stattfinden einer weiteren neuen Verbrennung in diesem Temperaturbereich hin. Aufgrund der Reaktionstemperatur von 370 °C handelt es sich dabei um die bei P2C beschriebene, sauerstoffbildende Reaktion zwischen reaktiven PEO-Spezies und delithiiertem NMC. Die mit 50 Vol% NMC ausbleibende Verbrennung bei 390 °C ist wahrscheinlich auf den geringen Elektrolytanteil in diesem Komposit zurückzuführen, wodurch der gesamte Elektrolyt bereits um 240 °C und um 370 °C verbrennt.

Insgesamt führt die Zugabe von delithiiertem NMC zu P2T sowohl zu einer neuen Verbrennung um 240 °C als auch zu einer leichten Abnahme der Hauptzersetzungstemperatur.

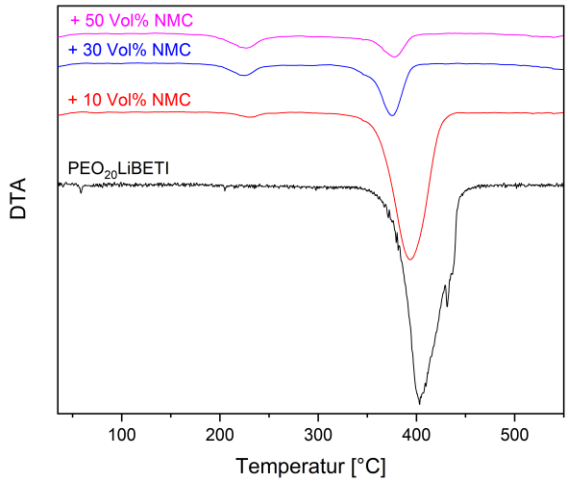


Abbildung 50: *DTA von P2B mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC.*

Die thermische Zersetzung von P2B mit delithiiertem NMC verläuft ähnlich wie mit P2T. Mit 10 Vol% delithiiertem NMC zeigt die DTA einen zusätzlichen Massenverlust um 250 °C für $Li_{0,75}$NMC und um 230 °C für $Li_{0,50}$NMC, der mit einem Maximum des CO_2-Signals bei m/z 44 im MS korreliert (Abbildung 50, Abbildung 51a). Demzufolge verbrennt PEO um 240 °C aufgrund der ersten thermischen Sauerstofffreisetzung aus dem NMC. Auch die zweite thermische Sauerstofffreisetzung des Kathodenmaterials führt zu einer Elektrolytverbrennung, die bei 390 °C stattfindet und bei der sich auch das Leitsalz unter Fluorfreisetzung zersetzt (Abbildung 51b). Infolge der Elektrolytverbrennung liegt die Temperatur des Hauptmassenverlusts in diesem Komposit etwa 10 °C niedriger als im reinen Elektrolyten.

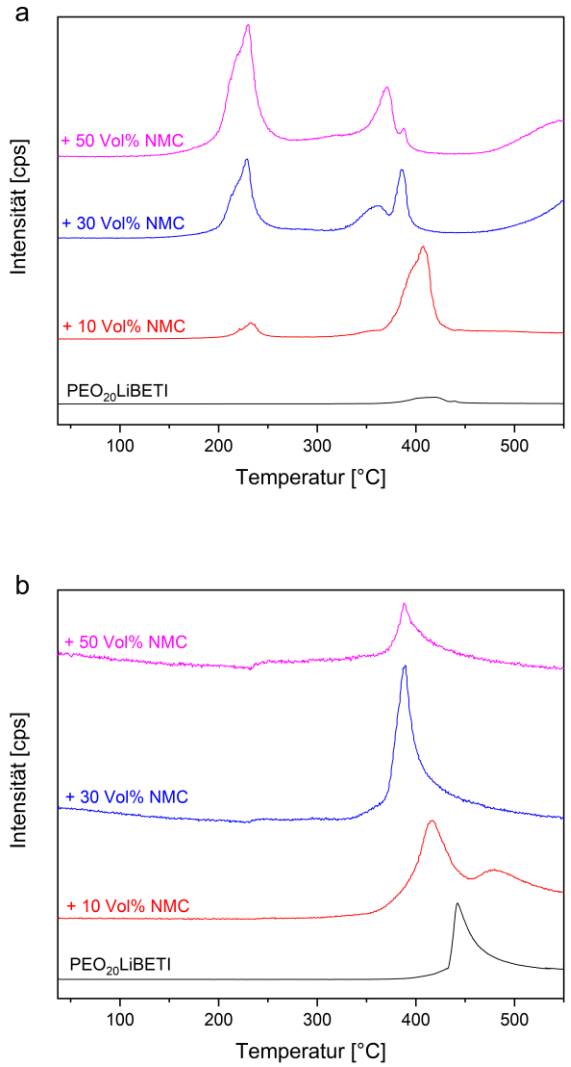


Abbildung 51: *Temperaturabhängiger Verlauf der CO2- (a) und F-Signalintensität (b) von P2B und dessen Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC im MS, normiert auf den Elektrolytanteil der Proben.*

In den normierten CO_2-Spektren der P2B-Komposite tritt ab 30 Vol% NMC ein neues Maximum bei 370 °C auf (Abbildung 51). Dieses korreliert mit einem schwachen Massenverlust um 350 °C (Abbildung 50). Somit muss in den P2B-Kompositen um 350 °C Sauerstoff für eine Verbrennungsreaktion zur Verfügung stehen. Im delithiierten NMC finden in diesem Temperaturbereich aber keine Phasenumwandlungen statt (Abbildung 46). Die einzige mögliche Sauerstoffquelle ist daher eine chemische Reaktion zwischen NMC622 und einer reaktiven Spezies. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass ein starker Massenverlust in diesem Temperaturbereich erst mit höheren Anteilen an delithiiertem NMC stattfindet. Da der Massenverlust um 350 °C mit einem Fluor-Signal geringer Intensität bei m/z 19 im MS korreliert, stammen die reaktiven Spezies aus LiBETI-Zersetzungsreaktionen. Entsprechende Verbindungen könnten sich während der Verbrennung um 240 °C bilden und dann um 350 °C zersetzen. Vermutlich reagieren um 350 °C reaktive Spezies aus der Verbrennung um 240°C mit dem Leitsalz und bilden dadurch die für die Reaktion mit NMC nötigen Spezies. Hierbei kann es sich beispielsweise um Fluor-Radikale handeln, für die bereits bei den Kompositen mit $Li_{1,00}$NMC sauerstoffbildende Reaktion mit NMC bei 440 °C angenommen wurden (Kapitel 4.3.2.). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von LiTFSI und LiBETI

sollte die Verbrennung um 350 °C auch in den P2T-Kompositen auftreten. Bei diesen können im MS um 350 °C zwar ebenfalls CO_2- und Fluor-Signale beobachtet werden, diese sind jedoch sehr schwach. Daher sind die CF_3-CF_2-Gruppen von LiBETI entscheidend für die Bildung einer größeren Zahl der an der Sauerstofffreisetzung beteiligten reaktiven Spezies.

Neben den bisher beschriebenen, neu auftretenden Verbrennungen verschiebt sich mit zunehmenden NMC-Anteilen auch der Hauptmassenverlust von P2B zu niedrigeren Temperaturen von rund 380 °C bei 50 Vol% NMC. Damit liegt er rund 10 °C höher als in den entsprechenden LiTFSI-Kompositen. Dieser Unterschied ist auf die deutlich stärkere Reaktion um 350 °C in den LiBETI-Kompositen zurückzuführen. Diese könnte die chemischen Eigenschaften des Kathodenmaterials verändern, sodass es erst um 380 °C unter Sauerstofffreisetzung mit reaktiven PEO-Spezies reagiert und nicht bereits um 370 °C wie in den LiTFSI-Kompositen. Außerdem könnte durch die Reaktion um 350 °C der anschließende Phasenübergang des delithiierten NMCs früher beginnen und so mehr Sauerstoff bei niedrigeren Temperaturen freigesetzt werden.

Insgesamt führt die Zugabe von delithiiertem NMC zu P2B zu neuen Verbrennungen um 240 °C und 350 °C sowie zu einer geringfügigen Abnahme der Hauptzersetzungstemperatur.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass in Kompositen mit delithiiertem NMC mehr Verbrennungsreaktionen auftreten als in den reinen Elektrolyten. Dadurch ergeben sich auch Unterschiede hinsichtlich der dissipierten Verbrennungsenthalpien. Diese sind in Abbildung 52 in Abhängigkeit des NMC-Gehalts dargestellt. Um den Einfluss des Lithiierungsgrades auf die freigesetzten Wärmemengen zu verdeutlichen, sind sowohl die Enthalpien der $Li_{0,50}$NMC-Komposite als auch die der $Li_{0,75}$NMC-Komposite gezeigt.

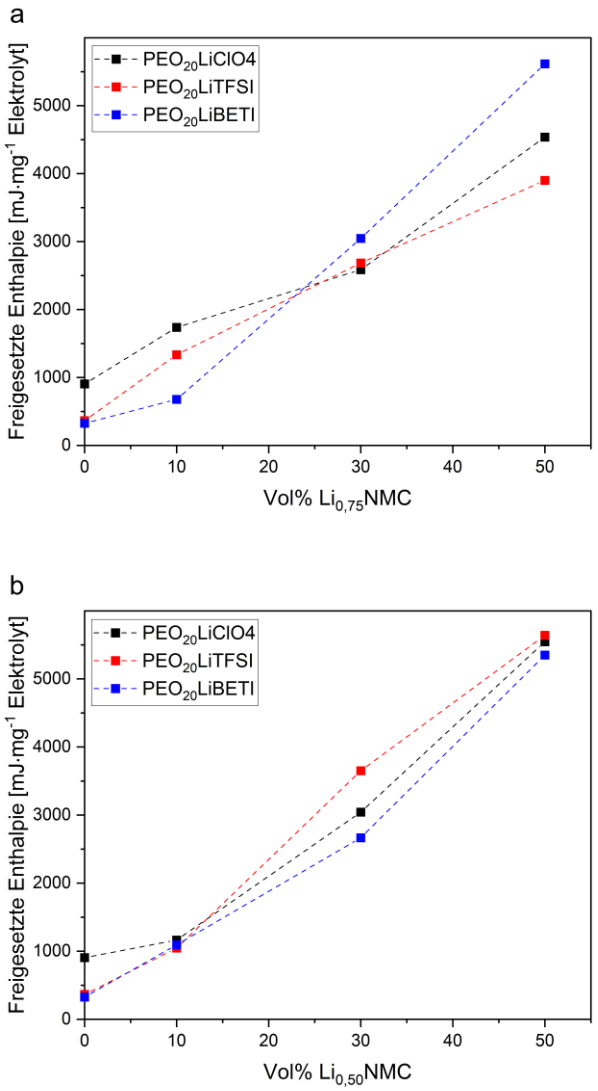


Abbildung 52: *Während der Zersetzung der reinen Elektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{0,75}$NMC (a) und $Li_{0,50}$NMC (b) freigesetzte Enthalpie für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 20:1, normiert auf den Elektrolytanteil jeder Probe.*

In allen Kompositen steigt die normierte Enthalpie mit zunehmenden Anteilen an delithiiertem NMC nahezu konstant an. Die größten Wärmemengen werden mit 50 Vol% NMC frei. Bei den $Li_{0,75}$NMC-Kompositen liegen sie im Mittel bei etwa 4600 mJ·mg^{-1} und bei den Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC bei rund 5500 mJ·mg^{-1}. Somit ist die Verbrennungsenthalpie umso größer, je stärker delithiiert das Kathodenmaterial ist. Dies ist auf die höhere thermische Sauerstofffreisetzung bei niedrigeren Lithiierungsgraden zurückzuführen. Die Enthalpien in Abbildung 52 streben zudem keinem Grenzwert entgegen, daher sollten bei NMC-Anteilen von mehr als 50 Vol% noch größere Wärmemengen frei werden. Die maximale Enthalpie in Bezug auf die Elektrolytmenge wird erreicht, sobald im Kompositen genügend Sauerstoff für eine vollständige Verbrennung des gesamten Polymerelektrolyten frei wird. Dazu sind bei PEO rund 2,5 Äquivalente Sauerstoff notwendig. Unter der Annahme, dass diese Menge bereits beim ersten sauerstoffbildenden Phasenübergang im delithiierten NMC frei wird, ist sowohl für $Li_{0,75}$NMC als auch $Li_{0,50}$NMC ein sehr hoher NMC-Anteil von etwa 99 Gew% notwendig.

Nichtsdestotrotz können PEO-Elektrolyte auch bei geringeren NMC-Gehalten um 240 °C bereits zu großen Teilen verbrennen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass in den Kompositen mit delithiiertem NMC eine Vielzahl von Verbrennungsreaktionen zwischen 180 °C und 500 °C auftreten. Grund dafür sind Sauerstofffreisetzungen während der Phasenübergänge von $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC. Dies führt sowohl direkt zur Verbrennung der Polymerelektrolyte als auch zur Bildung reaktiver Spezies, die Folgeverbrennungen bei höheren Temperaturen induzieren. Die Art und Intensität dieser Folgeverbrennungen hängen sowohl vom verwendeten Leitsalzes als auch von der Menge an delithiiertem NMC im Kompositen ab.

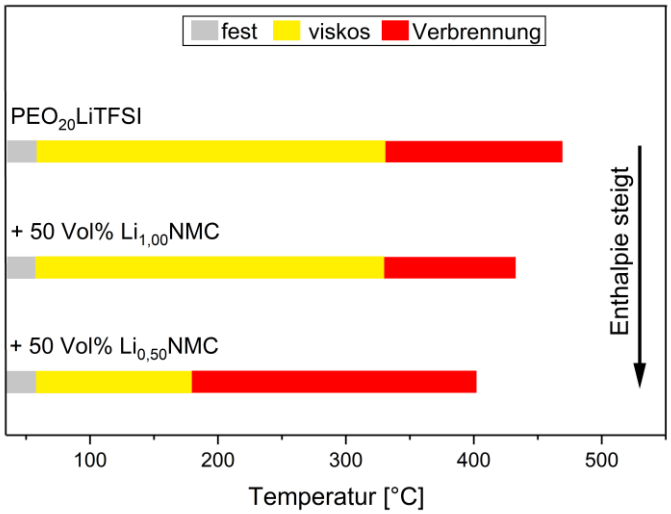


Abbildung 53: *Einfluss von NMC622 in verschiedenen Lithiierungsgraden auf das thermische Zersetzungsverhalten und die freigesetzte, normierte Enthalpie von PEO-Elektrolyten am Beispiel von P2T.*

Damit unterscheidet sich die thermische Zersetzung der PEO-Elektrolyte in Gegenwart von $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC wesentlich von der in Kompositen mit $Li_{1,00}$NMC. Während sich die Elektrolyte in letzteren erst ab 330 °C thermisch zersetzen, kommt es mit $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC bereits ab etwa 212 °C bzw. 180 °C zu Verbrennungen und Massenverlusten (Abbildung 53). Infolge der chemischen Delithiierung verringert sich die thermische Stabilität der PEO-Elektrolyte damit um bis zu 150 °C. Gleichzeitig steigt durch die zusätzliche Sauerstofffreisetzung während der Phasenübergänge des delithiierten NMCs die normierte Verbrennungsenthalpie der PEO-Elektrolyte stark an. Je größer der NMC-Anteil und je niedriger der Lithiierungsgrad ist, desto mehr Sauerstoff wird frei und desto mehr Wärme wird dissipiert. Mit 30 Vol% $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC sind die Enthalpien im Mittel doppelt so groß wie in den $Li_{1,00}$NMC-Kompositen und mit 50 Vol% dreimal so groß. Damit sind die thermischen Sauerstofffreisetzungen deutlich größer als die chemischen. In den Kompositen mit delithiiertem NMC wird die Wärme durch die unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen prinzipiell zwar über einen größeren Temperaturbereich freigesetzt als mit $Li_{1,00}$NMC, mit zunehmendem Anteil an delithiiertem NMC geschieht dies jedoch in immer größerem Umfang um 240 °C. In diesen Kompositen erfolgt die Verbrennung der PEO Elektrolyte daher nicht nur exothermer, sondern auch früher als mit $Li_{1,00}$NMC.

Somit verringert die Delithiierung sowohl die thermische Stabilität als auch die thermische Sicherheit der PEO-Elektrolyten in Gegenwart von NMC622.

4.3.4. MEEP-Elektrolyte

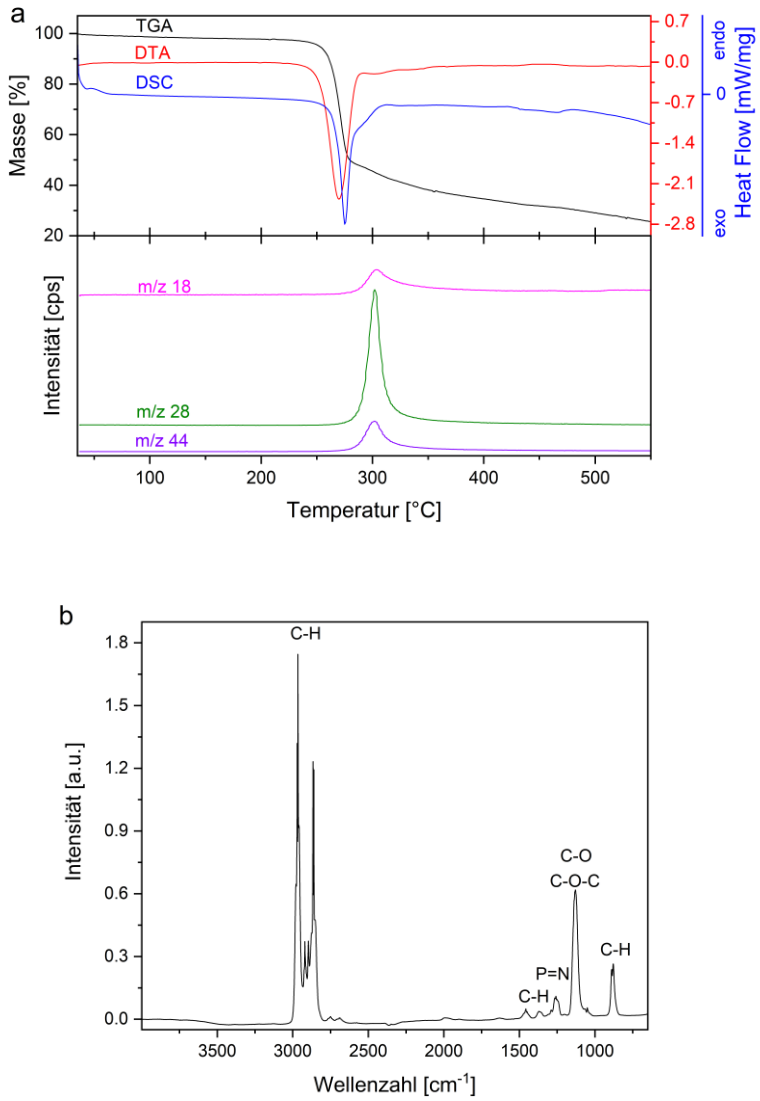


Abbildung 54: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven und die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (a) sowie das FTIR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte (b) von reinem MEEP.*

Bei den Untersuchungen zum thermischen Zersetzungsverhalten der MEEP-Elektrolyte wurde ebenfalls zunächst das reine Polymer analysiert. Die TGA-und DTA-Kurven des MEEPs zeigen ab etwa 230 °C einen Massenverlust von 50 Gew%, der bei 270 °C maximal ist (Abbildung 54a). Danach erfolgt eine kontinuierliche Massenabnahme bis zum Ende der Messung. In der Literatur wird ein ähnlicher Verlauf mit einem maximalen Massenverlust bei rund 300 °C beschrieben, dabei war die Heizrate mit 10 K/min jedoch doppelt so hoch wie im vorliegenden Fall.[21] Unter Berücksichtigung der in Abbildung 33 gezeigten Verschiebung der DTA-Minima bei unterschiedlichen Heizraten stimmt der hier gemessene Wert gut mit der Literatur überein. Der Hauptmassenverlust ist exotherm und korreliert im MS mit Signalen bei m/z 18, 28 und 44. Diese entsprechen H_2O, CO und CO_2 und sind

typische Verbrennungsprodukte organischer Verbindungen.[240] Die FTIR-Spektren der gasförmigen Zersetzungsprodukte zeigen um 270 °C intensive Banden bei 2900 cm^{-1}, 1455 cm^{-1}, 1367 cm^{-1}, 1250 cm^{-1}, 1130 cm^{-1} und 885 cm^{-1}, die Kohlenwasserstoffen, Ethern und Phosphazenen zugeordnet werden können (Abbildung 54b). [21,194,202] Die P=N-Bande im FTIR-Spektrum deutet auf eine Zersetzung oder Depolymerisation der Polyphosphazen-Hauptkette um 270 °C hin. Die übrigen Signale und Banden im MS und FTIR sind auf die Zersetzungen der Ether-Seitenketten zurückzuführen.[250] Das exotherme Signal in der DSC-Kurve zeigt prinzipiell eine Verbrennung an. Die Messung erfolgte jedoch in einer Schutzgasatmosphäre, sodass der hierfür notwendige Sauerstoff nicht vorhanden war. Mit Stickstoff und Phosphor enthält MEEP allerdings andere Heteroatome, die exotherme Reaktionen eingehen könnten. Außerdem zersetzen sich die Ether-Seitenketten vermutlich genau wie langkettiges PEO erst ab 330 °C und wären damit in dem hier relevanten Temperaturbereich thermisch stabil. Demzufolge kommt es um 270 °C zu einer exothermen Zersetzung des MEEPs, die wahrscheinlich an den Stickstoff- und Phosphoratomen der Hauptkette beginnt.

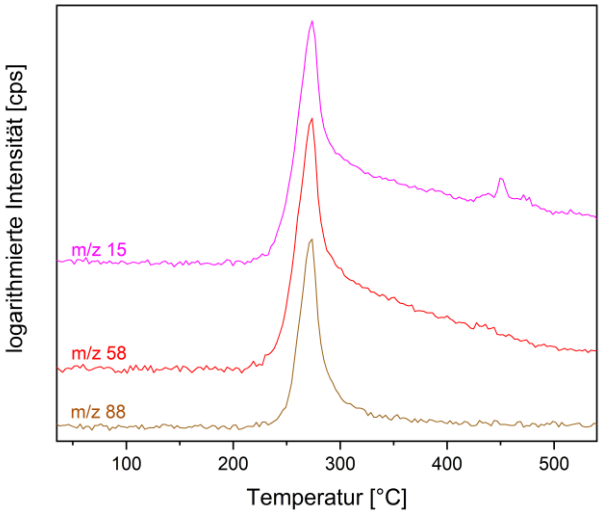


Abbildung 55: *Temperaturabhängiger Verlauf der Signalintensität weiterer Zersetzungsprodukte von reinem MEEP im MS.*

Der kontinuierliche Massenverlust im Anschluss an die Hauptzersetzung weist auf fortlaufende, aber deutlich schwächere Zersetzungsreaktionen hin. Während der Hauptzersetzung kommt es innerhalb von 60 °C zu einem Massenverlust von 50 Gew%, über die folgenden 250 °C jedoch nur zu weiteren 25 Gew%. Vermutlich führen die Hauptzersetzungsreaktionen zu Umlagerungen in den verbleibenden Molekülen und zur Bildung thermodynamisch stabilerer Verbindungen, die sich mit steigenden Temperaturen nur langsam zersetzen. Rückschlüsse auf die dabei ablaufenden Prozesse sind anhand der Messdaten in Abbildung 54 nicht möglich. Aufgrund der geringen Massenverluste sind potentielle Signale in der DSC-Kurve zu schwach, als dass ihnen exo- oder endotherme Reaktionen zugeordnet werden können. Außerdem zeigen die FTIR-Spektren durch die geringe Zahl gasförmiger Zersetzungsprodukte oberhalb von 300 °C keine Banden mehr. Aus diesem Grund wurde eine weitere MS-Messung durchgeführt, bei der anstelle von ausgewählten m/z-Signalen der gesamte verfügbare Messbereich zwischen m/z 2 und m/z 155 betrachtet wurden. In den im Folgenden als Weitbereichs-MS bezeichneten Massenspektren traten zahlreiche neue Fragment-Signale auf, deren Intensität ein bis drei Größenordnungen kleiner waren als die der Signale bei m/z 18, 28 und 44. Somit wurden bei

der Zersetzung von MEEP neben H_2O, CO und CO_2 auch geringe Mengen anderer Verbindungen gebildet.

Abbildung 55 zeigt einige der neuen m/z-Signale von Zersetzungsprodukten des MEEPs. Aufgrund der zum Teil sehr unterschiedlichen Signalintensitäten werden die Messdaten in einer logarithmischen Skala dargestellt, die die Intensitätsveränderungen besser verdeutlicht. Die Signale bei m/z 15, 58 und 88 zeigen zunächst ein Maximum um 270 °C während der Hauptzersetzung. Anschließend nehmen die Intensitäten mit zunehmender Temperatur unterschiedlich schnell ab. Bei m/z 88 liegt die Intensität bereits kurz nach der Hauptzersetzung wieder auf dem Niveau zu Messbeginn, während sie bei m/z 15 und m/z 58 bis zum Ende der Messung nur sehr langsam abnimmt. Letzteres deutet auf eine stetige Bildung dieser beiden Spezies hin und damit auf eine kontinuierliche Zersetzung. Je langsamer die Intensität der m/z-Signale nach der Hauptzersetzung abnimmt, desto größere Mengen dieser Spezies werden auch in Folgereaktionen gebildet. Obwohl MEEP bereits 1984 erstmals synthetisiert wurde, konnte keine Beschreibung möglicher Zersetzungsprodukte in der Literatur gefunden werden.[251] Basierend auf der Struktur von MEEP sowie den Fragmentierungen anderer Polyphosphazene entspricht das Signal bei m/z 15 $[CH_3\text{-}]^+$ und die Signale bei m/z 58 und m/z 88 vermutlich $[CH_2{=}CHOCH\text{-}]^+$ und $[(OCH_2CH_2)_2]^+$-Fragmenten.[194,250,252] Demzufolge kommt es bei Temperaturen oberhalb der Hauptzersetzung zu kontinuierlichen Zersetzungsreaktionen der Ether-Seitenketten. Für mögliche $(N{=}P)_n$-Hauptkettenfragmente konnten keine Signale identifiziert werden. Möglicherweise waren diese nicht geladen und wurden nicht im MS detektiert. Die Signale bei m/z 15 und m/z 58 im Weitbereichs-MS wurden daher in allen folgenden Analysen als Sensorsignale für die thermische Zersetzung des MEEP-Polymers verwendet.

Insgesamt kommt es bei reinem MEEP zunächst zu einer exothermen Hauptzersetzung bei 270°C und dann zu Folgezersetzungen der Ether-Seitenketten bis zum Ende der Messung.

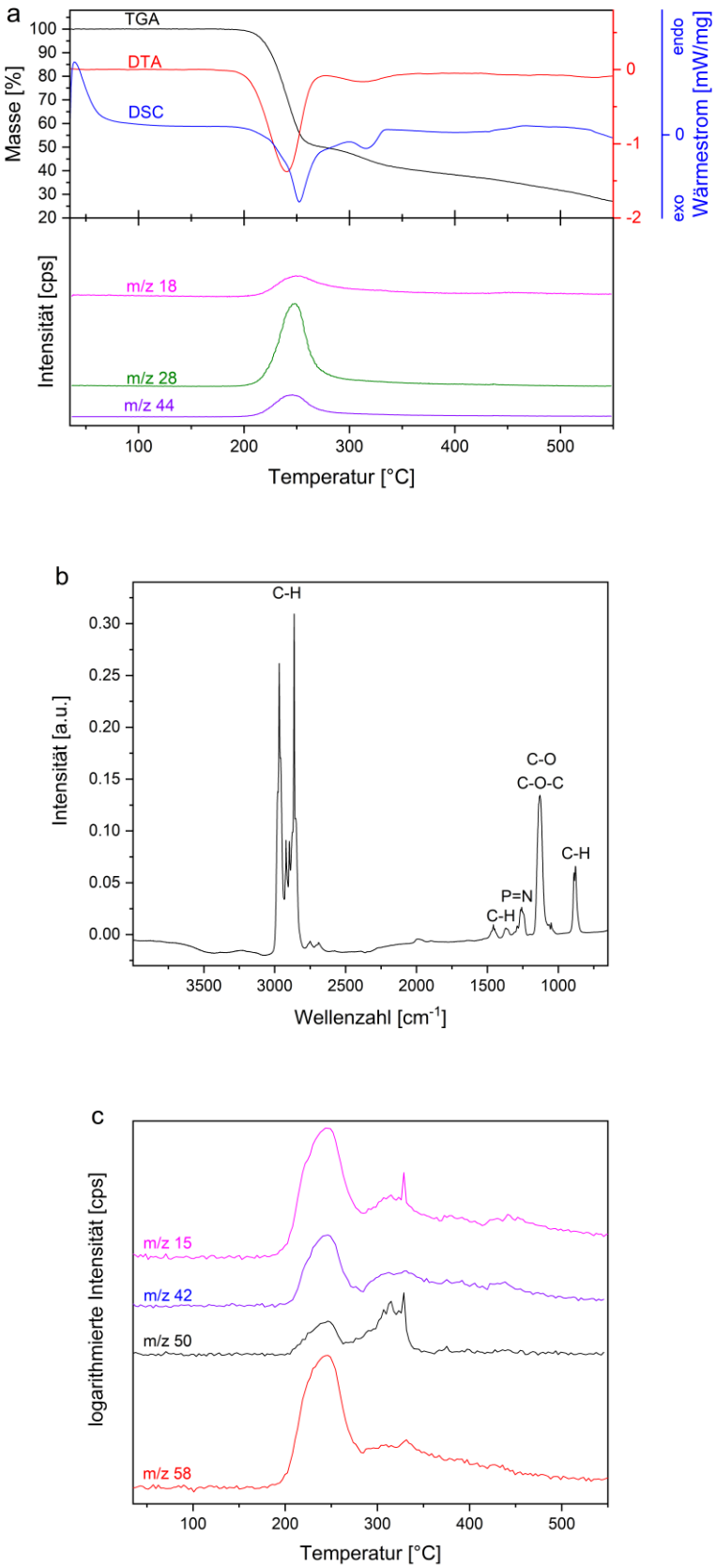


Abbildung 56: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven und die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (a), das FTIR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte (b) sowie der temperaturabhängige Verlauf der Signalintensitäten weiterer Zersetzungsprodukte von M2C (c).*

Im weiteren Verlauf wurde der Einfluss der Leitsalze $LiClO_4$, LiTFSI und LiBETI auf die thermische Zersetzung von MEEP analysiert.

Die TGA-Daten von M2C zeigen einen starken Massenverlust von etwa 50 Gew% um 240 °C sowie einen zweiten, deutlich schwächeren Massenverlust bei 314 °C (Abbildung 56a). Beide Massenverluste sind exotherm. In den FTIR-Spektren treten um 240 °C Banden von Ethern, Kohlenwasserstoffen und Phosphazenen auf und im MS werden Maxima von H_2O, CO und CO_2 bei m/z 18, 28 und 44 beobachtet (Abbildung 56b). Die Hauptzersetzung erfolgt daher in ähnlicher Weise wie beim reinen Polymer. Allerdings sind die MS-Signale breiter und die Hauptzersetzungstemperatur des Elektrolyten niedriger. Demzufolge beeinflusst $LiClO_4$ die thermische Zersetzung des MEEPs. Da das Lithiumsalz thermisch bis 470 °C stabil ist, reagiert es vermutlich unter Sauerstofffreisetzung mit reaktiven Spezies aus der thermischen Zersetzung des Polymers. Reines MEEP verbrennt in sauerstoffhaltigen Umgebungen ab etwa 190 °C, daher kommt es durch die Sauerstofffreisetzung um 240 °C zu einer teilweisen Verbrennung des Polymers.[210] Darauf deutet auch die Intensität des CO_2-Signals im MS hin. Dieses ist im Verhältnis zum CO-Signal bei M2C intensiver als beim reinen Polymer (Abbildung 54a, Abbildung 56a). Somit wird in Gegenwart von $LiClO_4$ mehr CO_2 gebildet, was zusätzlichen Sauerstoff erfordert, der nur durch das $LiClO_4$ bereitgestellt werden kann. Somit kommt es während der Hauptzersetzung des M2C-Elektrolyten um 240 °C nicht nur zu einer thermischen Zersetzung des Polymers, sondern auch zu dessen Verbrennung.

Der zweite Massenverlust bei 314 °C wird nicht beim reinen Polymer beobachtet und ist daher auf das $LiClO_4$ zurückzuführen. Das zugehörige exotherme Signal in der DSC deutet auf eine stattfindende Verbrennungsreaktion hin und damit auf Sauerstofffreisetzungen aus dem Lithiumsalz. Das Weitbereichs-MS zeigt in diesem Temperaturbereich Maxima bei m/z 15 und 58 sowie neue Signale bei m/z 42 und 50 (Abbildung 56a,c). Da der Massenverlust nicht mit einem CO_2-Signalmaximum korreliert, werden nur geringe Sauerstoffmengen frei und es findet eine unvollständige Verbrennung statt. Die Signale bei m/z 42 und m/z 50 entsprechen daher teilverbrannten Fragmenten des Polymers. Daraus folgt, dass sich $LiClO_4$ während der Hauptzersetzung um 270 °C nur teilweise zersetzt. Möglicherweise wird es nicht vollständig zu Lithiumchlorid reduziert oder durch Zersetzungsprodukte sterisch von möglichen Reaktionspartnern abgeschirmt. Um 314 °C liegen dann andere reaktive Spezies vor oder die sterisch hindernden Verbindungen zersetzen sich thermisch, sodass das $LiClO_4$ erneut reagieren kann. Der an diese zweite Verbrennung anschließende, kontinuierliche Massenverlust im weiteren Verlauf der Messung korreliert mit denselben Signalen im MS wie die Hauptzersetzung. Daher zersetzen sich die Reste des M2C-Elektrolyten bei höheren Temperaturen auf ähnliche Weise wie bei reinem MEEP (Abbildung 55, Abbildung 56c).

Insgesamt kommt es bei M2C zu einer exothermen Hauptzersetzung bei 240°C sowie zu lithiumsalzinduzierten Verbrennungen um 240°C und 314°C. Danach werden Folgezersetzungen der Ether-Seitenketten bis zum Ende der Messung beobachtet.

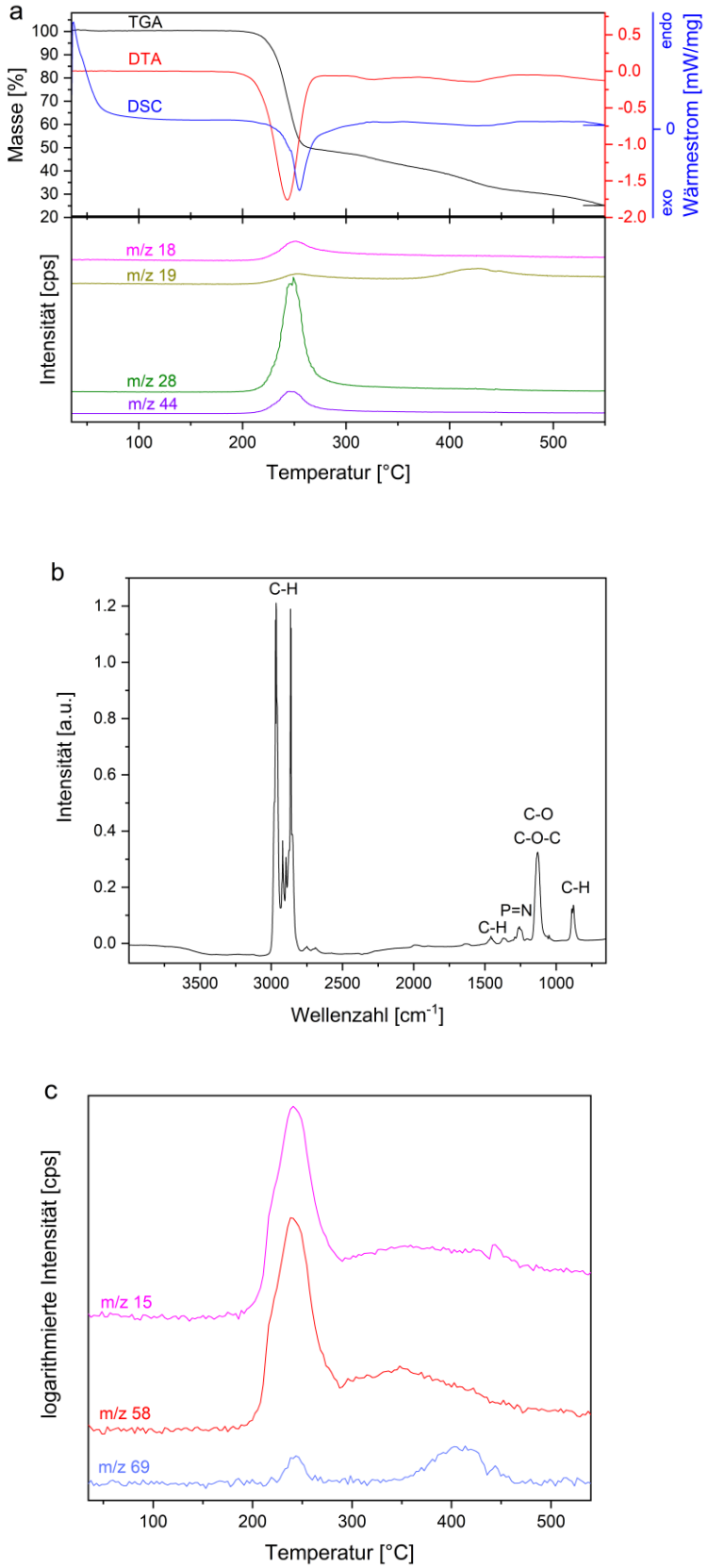


Abbildung 57: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven und die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (a), das FTIR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte (b) sowie der temperaturabhängige Verlauf der Signalintensitäten weiterer Zersetzungsprodukte von M2T (c).*

Mit LiTFSI als Leitsalz liegt die exotherme Hauptzersetzung des MEEP-Elektrolyten um 243 °C. Weitere, aber geringere Massenverluste treten um 325 °C und um 420 °C auf (Abbildung 57a). Während der Hauptzersetzung zeigen die FTIR-und Massenspektren von M2T dieselben Banden und Signale wie in reinem MEEP (Abbildung 54, Abbildung 55, Abbildung 57). Somit kommt es auch bei diesem Elektrolyten um 243 °C zu einer thermischen Zersetzung des Polymers. Gleichzeitig deutet das Signal bei m/z 19 in diesem Temperaturbereich auf die Bildung von Fluorradikalen und damit auf eine Zersetzung des Lithiumsalzes hin. LiTFSI zersetzt sich thermisch erst ab etwa 330 °C, daher finden vermutlich Reaktionen zwischen dem Leitsalz und zersetzten Polymerspezies statt. Das Intensitätsverhältnis der CO- und CO_2-Signale im MS zeigt um 243 °C zudem, dass mehr CO_2 als bei reinem MEEP gebildet wird (Abbildung 54, Abbildung 57). Demzufolge wird bei der LiTFSI-Zersetzung Sauerstoff frei und ein Teil des Polymers verbrennt während der Hauptzersetzung.

Der zweite Massenverlust um 325 °C korreliert im Weitbereichs-MS mit einem breiten Maximum des m/z 58 Signals. (Abbildung 57c). Dies deutet auf Folgezersetzungen der MEEP-Seitenketten hin. Da das Maximum nicht für reines MEEP beobachtet wird, bilden die Seitenketten infolge der Leitsalzreaktionen während der Hauptzersetzung vermutlich andere Verbindungen, die sich ab 300 °C zersetzen. Zu Folgezersetzungen von Leitsalz-Spezies aus der Hauptzersetzung kommt es allerdings nicht, in den Massenspektren treten um 325 °C keine Maxima der Fluor- oder CF_3-Radikale bei m/z 19 und m/z 69 auf. Erst mit Erreichen der Zersetzungs- und Verbrennungstemperatur von LiTFSI ab 400 °C werden entsprechende MS-Signale beobachtet (Abbildung 57a,c). Da der Massenverlust der Leitsalzzersetzung im M2T mit 420 °C rund 16 °C höher liegt als im reinen Salz, können sich in diesem Temperaturbereich sowohl verbleibendes LiTFSI als auch LiTFSI-ähnliche Verbindungen unbekannter Struktur zersetzen, die bei Reaktionen zwischen MEEP und dem Leitsalz bei niedrigeren Temperaturen gebildet wurden. Denkbar ist auch, dass reaktive MEEP-Seitenkettenspezies die thermische LiTFSI-Zersetzung stören, ähnlich wie es in dieser Arbeit für P2T beschrieben wurde (Kapitel 4.3.1.)

Insgesamt zeigt M2T zunächst eine exotherme Hauptzersetzung sowie lithiumsalzinduzierte Verbrennungen bei 243°C. Danach werden bis zum Ende der Messung und insbesondere bei 325°C Folgezersetzungen von Seitenketten-Spezies beobachtet. Um 420°C zersetzen sich dann die verbleibenden Leitsalz-Spezies.

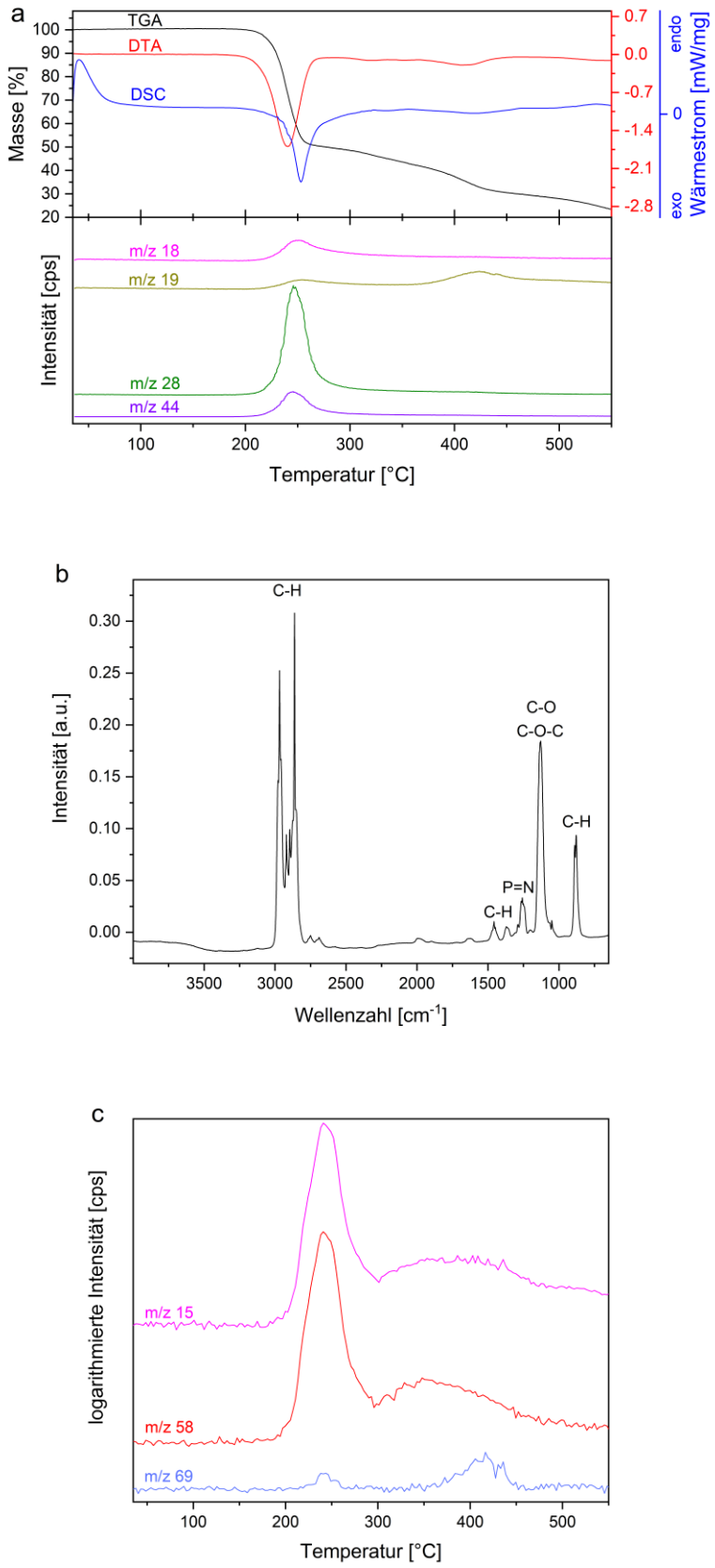


Abbildung 58: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven und die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (a), das FTIR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte (b) sowie der temperaturabhängige Verlauf der Signalintensitäten weiterer Zersetzungsprodukte von M2B (c).*

Die thermische Analyse von M2B zeigt, dass insgesamt drei Massenverluste bei 240 °C, 320 °C und 411 °C auftreten (Abbildung 58a). Der Hauptmassenverlust um 240 °C ist stark exotherm und die anderen beiden Massenverluste schwach exotherm. Während der Hauptzersetzung kommt es gemäß der FTIR- und MS-Daten zur Bildung von Phosphazenen, Ethern, H_2O, CO, CO_2 und Fragmenten der MEEP-Seitenketten. Außerdem werden um 240 °C und um 411 °C Fluor- und CF_3-Radikale frei. (Abbildung 58b,c). Demzufolge zersetzen sich um 240 °C zunächst das MEEP und ein Teil des LiBETI. Bei 320 °C kommt es dann aufgrund der breiten Maxima der m/z 15- und m/z 58-Signale im MS zu Folgezersetzungen der MEEP-Seitenketten. Das restliche LiBETI zersetzt sich schließlich um 411 °C und verbrennt teilweise. Die Leitsalzzersetzung findet daher wie bei reinem LiBETI um 411 °C statt und ist nicht wie bei M2T zu höheren Temperaturen verschoben. Dies ist vermutlich auf die strukturell leicht unterschiedlichen Seitengruppen der beiden Lithiumsalze zurückzuführen.

Insgesamt zeigt M2B zunächst eine exotherme Hauptzersetzung sowie lithiumsalzinduzierte Verbrennungen bei 240°C. Danach werden bis zum Ende der Messung und insbesondere bei 320°C Folgezersetzungen von Seitenketten-Spezies beobachtet. Um 411°C zersetzen sich dann die verbleibenden Leitsalz-Spezies.

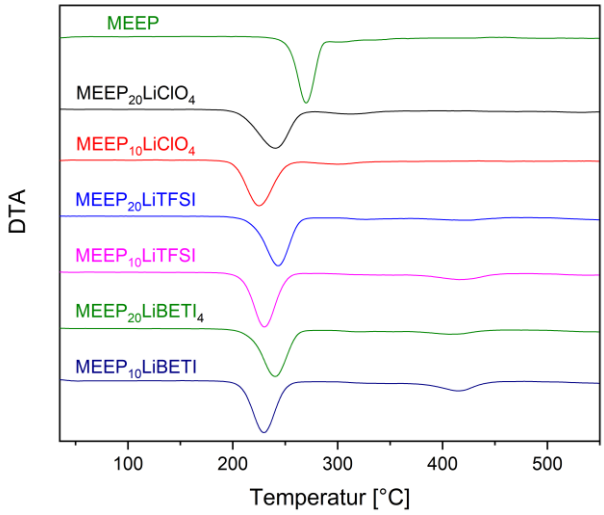


Abbildung 59: *DTA von MEEP-Elektrolyten mit Leitsalzkonzentrationen von 20:1 und 10:1.*

Neben verschiedenen Leitsalzen wurde auch der Einfluss der Leitsalzkonzentration auf die thermische Zersetzung des MEEPs untersucht. Dazu wurden die Leitsalzmengen in den Elektrolyten verdoppelt. Die DTA-Kurven der 10:1-Elektrolyte zeigen vergleichbare Massenverluste wie die 20:1-Elektrolyte (Abbildung 59, Anhang F). Das thermische Zersetzungsverhalten der Elektrolyte ist daher auch mit unterschiedlichen Leitsalzmengen ähnlich. In allen Elektrolyten treten erste Massenverluste bereits um 190 °C auf und damit rund 40 °C früher als in reinem MEEP. Das Polymer zersetzt sich somit ab 190 °C oder möglicherweise auch noch niedrigeren Temperaturen, bildet zunächst aber keine oder nur sehr wenige flüchtige Spezies. Erst ab Temperaturen von 230 °C kommt es im reinen Polymer durch die fortschreitende Zersetzung zu messbaren Massenverlusten. In den Elektrolyten hingegen sind die um 190 °C gebildeten Spezies ausreichend reaktiv, um mit den Lithiumsalzen unter Sauerstofffreisetzung zu reagieren. Dies führt in allen Elektrolyten sofort zur Polymerverbrennung und damit zu Massenverlusten bei geringfügig niedrigeren Temperaturen (Abbildung 59). Die

Hauptzersetzung erfolgt mit einem Leitsalzverhältnis von 10:1 etwa 12 °C früher als in den 20:1-Elektrolyten. M1C weist dabei mit 225 °C eine leicht niedrigere Temperatur auf als die LiTFSI- und LiBETI-Elektrolyte mit jeweils 230 °C. Da mit höheren Lithiumsalzmengen mehr Sauerstoff während der MEEP-Zersetzung frei wird, deuten die Beobachtungen auf einen Zusammenhang zwischen der Hauptzersetzungstemperatur und der verfügbaren Sauerstoffmenge hin. Je mehr Sauerstoff vorhanden ist, desto früher ist der Massenverlust durch Verbrennungen und eventuelle Folgezersetzungen maximal. Zudem wurde bereits festgestellt, dass $LiClO_4$ mehr Sauerstoff in Elektrolytzersetzungen freisetzt als LiTFSI und LiBETI, was die leicht niedrigere Hauptzersetzungstemperatur von M1C erklärt (Kapitel 4.3.1.). Die Hauptzersetzung beginnt in den 10:1-Elektroylten allerdings nicht nur bei niedrigeren Temperaturen, sondern ist auch bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen. Die für Folgereaktionen notwendigen Reaktionspartner sind somit früher vorhanden. Dadurch verschiebt sich beispielsweise in den $LiClO_4$-Elektrolyten die Temperatur der zweiten Leitsalzreaktion von 314°C in M2C auf 300°C in M1C.

Tabelle 8: *Freigesetzte Enthalpien der untersuchten MEEP-Elektrolyte bei Leitsalzkonzentrationen von 20:1 und 10:1.*

Lithiumsalz	Enthalpie / $mJ \cdot mg^{-1}$ Probe	
	20:1	10:1
$LiClO_4$	882	917
LiTFSI	587	525
LiBETI	631	402

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass in den MEEP-Elektrolyten erste Massenverluste bereits ab 190 °C auftreten und die Hauptzersetzungstemperatur abhängig von der Menge und der Art des zugegebenen Leitsalzes zwischen 243 °C und 225 °C liegt. Der niedrigste, für M1C gemessene Wert von 225 °C liegt 45 °C unterhalb der Hauptzersetzungstemperatur von reinem MEEP. Die Zugabe der Leitsalze beeinflusst somit das thermische Zersetzungsverhalten des Polymers und verringert dessen thermische Stabilität. Durch Reaktionen der Salze mit zersetzten MEEP-Spezies kommt es ab 190 °C zu Sauerstofffreisetzungen, durch die das Polymer verbrennt. Da die Leitsalze in den beiden untersuchten Verhältnissen nicht die für eine vollständige MEEP-Verbrennung notwendige stöchiometrische Sauerstoffmenge enthalten, findet nur eine teilweise Verbrennung des Polymers statt. Daher kommt es auch während der Hauptzersetzung zu rein thermischen Zersetzungen des Polymers. Durch die zusätzliche Verbrennung erfolgt die Wärmefreisetzung in allen Elektrolyten mit 80 °C über einen rund 20 °C größeren Temperaturbereich als im reinem Polymer und die DTA- und DSC-Signale der Hauptzersetzung sind in den Elektrolyten weniger intensiv. Je mehr Sauerstoff durch das Leitsalz freigesetzt wird, desto stärker verbrennt das Polymer und desto früher erreicht die erste Zersetzung ihr Maximum. Mit $LiClO_4$ findet die MEEP-Verbrennung bei den niedrigsten Temperaturen statt, daher setzt es höhere Sauerstoffmengen frei als LiTFSI und LiBETI. Dies zeigt sich anhand der aus den DSC-Daten ermittelten Enthalpien. Die $LiClO_4$-Elektrolyten dissipieren mit etwa 900 $mJ \cdot mg^{-1}$ deutlich mehr Wärme als die LiTFSI und LiBETI-Elektrolyte (Tabelle 8). Da für reines MEEP eine Enthalpie von 664,4 $mJ \cdot mg^{-1}$ gemessen wurde, verbrennt das Polymer in Gegenwart von $LiClO_4$ nicht nur früher,

sondern auch heißer. Mit LiTFSI und LiBETI wird hingegen weniger Wärme frei. Dies deutet auf endotherme Reaktionen zwischen MEEP und den beiden Leitsalzen hin. Dadurch stellen LiTFSI und LiBETI in diesen Untersuchungen die thermisch sichereren Leitsalze für MEEP-Elektrolyte dar.

4.3.5. MEEP-Elektrolyte gegenüber voll-lithiiertem NMC622

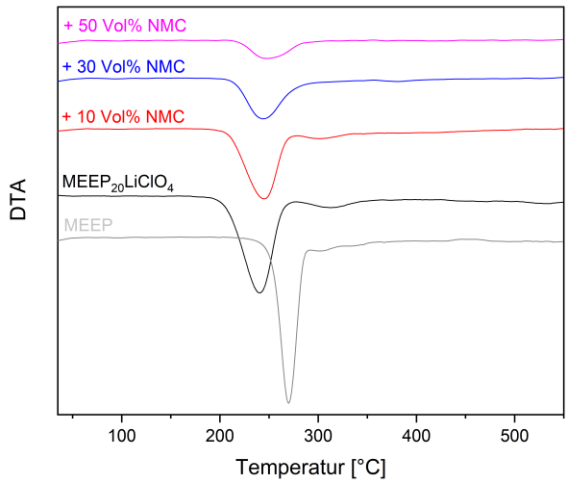


Abbildung 60: *DTA von M2C mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC.*

Nach der Analyse der reinen Elektrolyte wird im Folgenden das thermische Zersetzungsverhalten der MEEP-Elektrolyte in Kompositen mit NMC622 untersucht. Dabei werden nur die Polymerelektrolyte mit einem Stoffmengenverhältnis von 20:1 betrachtet, da der Einfluss des Leitsalzes auf das Zersetzungsverhalten bereits im vorigen Kapitel diskutiert wurde.

Bei den M2C-Kompositen beginnt die Hauptzersetzung mit höheren NMC-Anteilen bei zunehmend höheren Temperaturen von bis zu 210 °C bei 50 Vol% Gleichzeitig nimmt auch die Hauptzersetzungstemperatur leicht zu (Abbildung 60). Im Vergleich zum reinen Elektrolyten steigt sie mit 10 Vol% und 30 Vol% $Li_{1,00}$NMC von 240 °C auf 245 °C und mit 50 Vol% $Li_{1,00}$NMC auf 250 °C. Dies ist vermutlich eine Folge der zunehmenden sterischen Hinderungen der Zersetzungsreaktionen und der sauerstoffbildenden Polymer-Leitsalz-Reaktion durch das Kathodenmaterial. Des Weiteren nimmt durch den mit steigendem NMC-Gehalt sinkenden Elektrolytanteil die Intensität der DTA-Signale in den Kompositen ab. Dadurch tritt der geringe Massenverlust um 314 °C ab 30 Vol% NMC in der DTA nicht mehr auf.

Die normierten Massenspektren der M2C-Komposite in Abbildung 61a zeigen, dass das CO_2-Signal um 240 °C sowohl im Elektrolyten als auch in allen Kompositen gleich intensiv ist. Somit finden auch in Gegenwart von NMC622 dieselben Verbrennungsreaktionen während der Hauptzersetzung statt. Abbildung 60 zeigt allerdings, dass das DTA-Signal um 240 °C mit 30 Vol% und 50 Vol% $Li_{1,00}$NMC breiter ist. Die Hauptzersetzung erfolgt in den Kompositen somit über einen größeren Temperaturbereich als im reinen Elektrolyten. Im Weitbereichs-MS zeigen die Signale bei m/z 15 und m/z 58 240 °C zwei Maxima, was auf eine zweistufige Zersetzung des Elektrolyten hindeutet. Da der neue Massenverlust um 270 °C im Temperaturbereich der thermischen Zersetzung des MEEPs liegt, wird vermutlich ein Teil

des Polymers durch NMC622 vom $LiClO_4$ isoliert und zersetzt sich unabhängig von diesem. Somit kommt es in M2C-Kompositen um 240 °C zunächst zur Zersetzung des Elektrolyten und um 270 °C zur thermischen Zersetzung von sterisch isoliertem MEEP (Abbildung 61b).

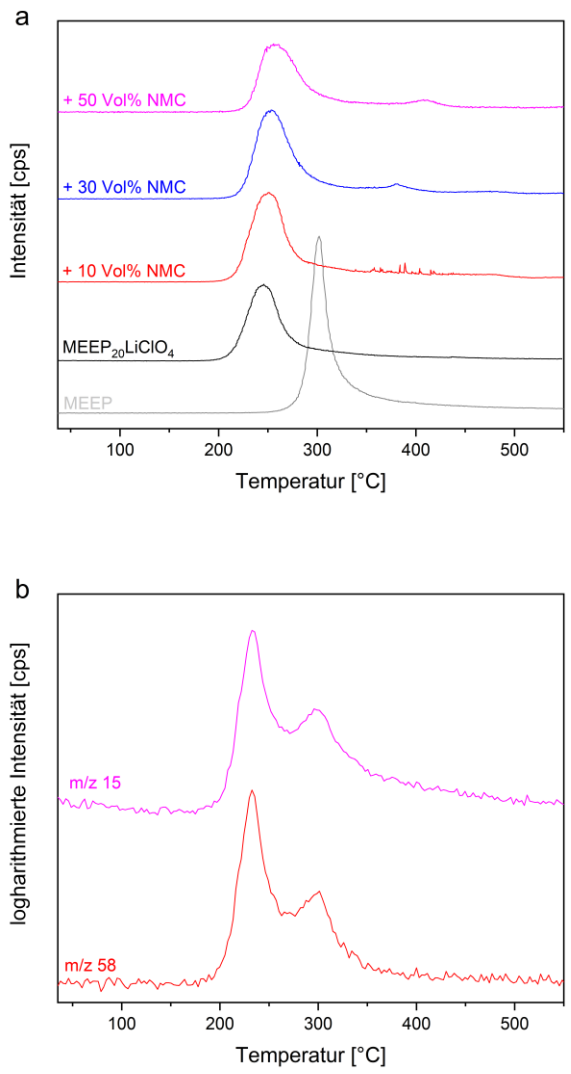


Abbildung 61: *Temperaturabhängiger, auf den Elektrolytanteil normierter Verlauf der CO_2-Signalintensität der M2C-Komposite (a) sowie weitere, nicht normierte MS-Signalverläufe des Komposits mit 30 Vol% $Li_{1,00}$NMC (b).*

In den Kompositen mit 30 Vol% und 50 Vol% NMC tritt außerdem um 390 °C eine weitere CO_2-Freisetzung in Abbildung 61a auf. Demzufolge steht durch die NMC-Zugabe in diesem Temperaturbereich Sauerstoff für eine Verbrennungsreaktion zur Verfügung. Da $Li_{1,00}$NMC thermisch stabil ist, wird dieser in einer chemischen Reaktion gebildet. Vermutlich reagieren zersetzte Spezies der Ether-Seitenketten des MEEPs mit dem Kathodenmaterial, ähnlich wie bei der Reaktion von NMC622 und zersetztem PEO um 385 °C (Kapitel 4.3.2.). Im Komposit mit 10 Vol% NMC622 deuten die zahlreichen kleinen CO_2-Signale um 390 °C darauf hin, dass diese Reaktion auch hier auftritt (Abbildung 61a). Aufgrund des niedrigen NMC-Anteils sind die Reaktionswahrscheinlichkeit und damit auch die freigesetzte Sauerstoffmenge jedoch so gering, dass das entstehende CO_2 kaum messbar ist. Die Verbrennung um 390 °C führt bei keinem der hier untersuchten Komposite zu einem sichtbaren

Massenverlust in der DTA-Kurve, daher handelt es sich unabhängig vom NMC-Gehalt um eine schwache Verbrennung. Möglicherweise sind bei diesen Temperaturen durch die bereits stark fortgeschrittene Elektrolytzersetzung nur noch wenige reaktive PEO-Spezies für die Reaktion mit NMC622 vorhanden.

Insgesamt führt die Zugabe von $Li_{1,00}$NMC zu M2C zu einer Verbreiterung des Hauptmassenverlusts infolge der thermischen Zersetzung sterisch isolierten MEEPs sowie zu einer neuen, schwachen Verbrennung um 390 °C.

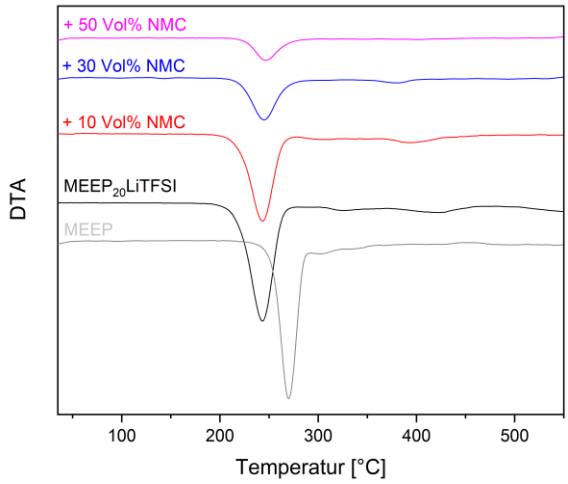


Abbildung 62: *DTA von M2T mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC.*

M2T und M2B zeigen in Kompositen mit $Li_{1,00}$NMC das gleiche thermische Zersetzungsverhalten, daher wird im Folgenden nur die Zersetzung der Komposite mit LiTFSI beschrieben. Die Daten der M2B-Komposite sind in Anhang G dargestellt.

Die DTA-Kurven der M2T-Komposite mit $Li_{1,00}$NMC zeigen, dass die Zersetzung des Polymerelektrolyten in Gegenwart des Kathodenmaterials erst bei höheren Temperaturen von bis zu 210 °C bei 50 Vol% NMC beginnt. Dies ist vermutlich auf sterische Hinderungen der Zersetzungsreaktionen durch das Kathodenmaterial zurückzuführen. Im Vergleich zum reinen Elektrolyten tritt in den Kompositen zudem ein zusätzlicher Massenverlust um 385 °C auf (Abbildung 62). Bei 30 Vol% und 50 Vol% NMC korreliert dieser mit einem deutlichen CO_2-Signal im MS und ist daher auf eine Verbrennung zurückzuführen (Abbildung 63a). Der benötige Sauerstoff wird in der für die M2C-Komposite beschriebenen Reaktionen zwischen reaktiven Seitenketten-Spezies und NMC622 in diesem Temperaturbereich gebildet. Der mit 10 Vol% NMC geringe Massenverlust in der DTA ist auf die niedrige Reaktionswahrscheinlichkeit zurückzuführen. Weiterhin erfolgt mit zunehmendem NMC-Gehalt die Fluorbildung bereits um 385 °C und nicht wie im reinen Elektrolyten bei etwa 420 °C (Abbildung 63b). Dies deutet auf eine frühere Zersetzung des Leitsalzes hin. Da LiTFSI in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ab 330 °C verbrennt, kommt es infolge der zuvor beschriebenen Sauerstofffreisetzung um 390 °C nicht nur zur Verbrennung des verbleibenden MEEPs, sondern auch zu einer Verbrennung des Lithiumsalzes bei etwas niedrigeren Temperaturen (Abbildung B2).

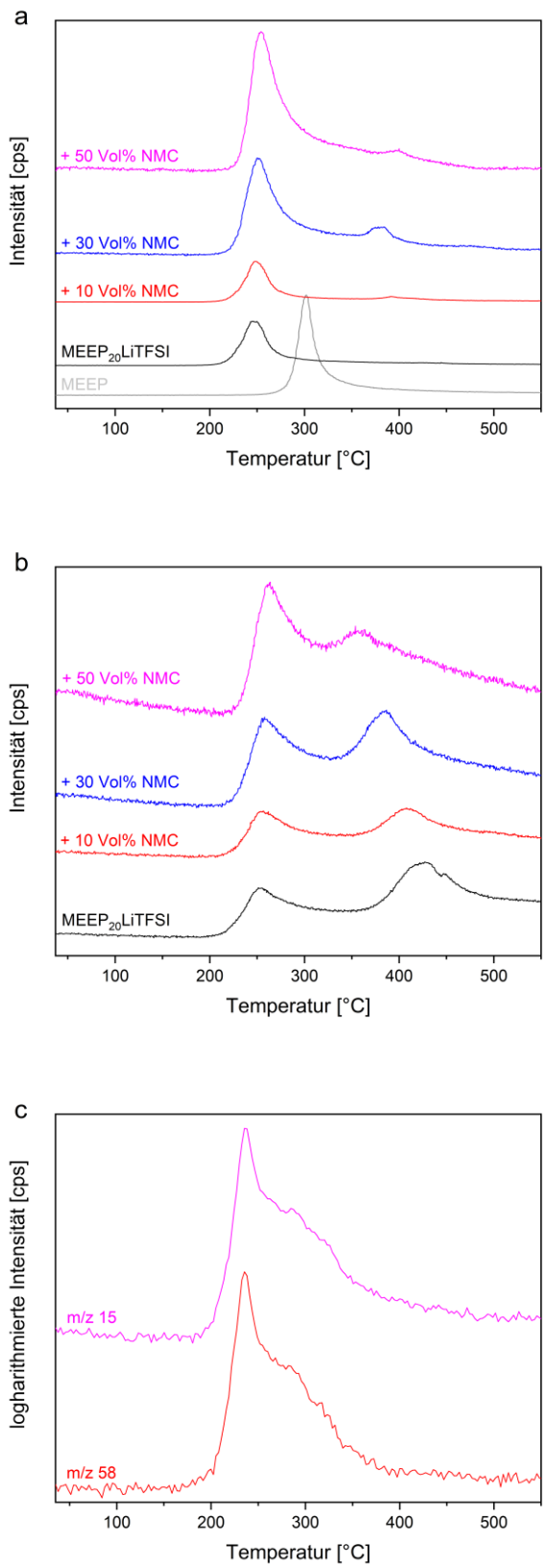


Abbildung 63: *Temperaturabhängiger, auf den Elektrolytanteil normierter Verlauf der CO_2- (a) und Fluor-Signalintensität (b) der M2T-Komposite sowie weitere, nicht normierte MS-Signalverläufe des Komposits mit 30 Vol% $Li_{1,00}$NMC (c).*

In den normierten Massenspektren der M2T-Komposite wird das CO_2-Signal der Hauptverbrennung um 240 °C mit zunehmenden NMC-Anteilen intensiver (Abbildung 63a). Demzufolge kommt es in diesem Temperaturbereich zu einer Sauerstofffreisetzung aus dem NMC. Diese tritt nicht in den M2C-Kompositen auf und steht daher im Zusammenhang mit dem LiTFSI. Vermutlich wird der Sauerstoff in chemischen Reaktionen zwischen dem Kathodenmaterial und reaktiven LiTFSI-Spezies aus der Elektrolytzersetzung gebildet, ähnlich wie bei der Reaktion zwischen NMC und Seitenketten-Spezies um 385 °C. Bei den LiTFSI-Spezies könnte es sich beispielsweise um Produkte der Reaktionen zwischen MEEP und LiTFSI handeln oder um Zersetzungsprodukte von Leitsalz-Spezies, wie die im MS beobachteten Fluorradikale (Abbildung 63b). Mit höheren NMC-Gehalten steigt die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion des Kathodenmaterials mit diesen Spezies, sodass auch die Menge an gebildetem Sauerstoff zunimmt. Dadurch findet in den Kompositen während der Hauptzersetzung eine immer stärkere Verbrennung statt. Darüber hinaus wird mit zunehmendem NMC-Gehalt der Hauptmassenverlust in der DTA breiter und verschiebt sich zu leicht höheren Temperaturen von bis zu 247 °C bei 50 Vol% NMC. Da die Signale bei m/z 15 und m/z 58 im Weitbereichs-MS sowohl ein Maximum um 240 °C als auch eine Schulter um 270 °C zeigen, kommt es zunächst zur Elektrolytzersetzung und dann zur thermischen Zersetzung sterisch isolierten MEEPs (Abbildung 63c).

Insgesamt führt die Zugabe von $Li_{1,00}$NMC zu M2T zu einer Verbreiterung des Hauptmassenverlusts infolge der thermischen Zersetzung sterisch isolierten MEEPs. Außerdem werden sowohl neue Verbrennungen um 240 °C und 390 °C beobachtet als auch eine frühere LiTFSI-Zersetzung bei 390 °C

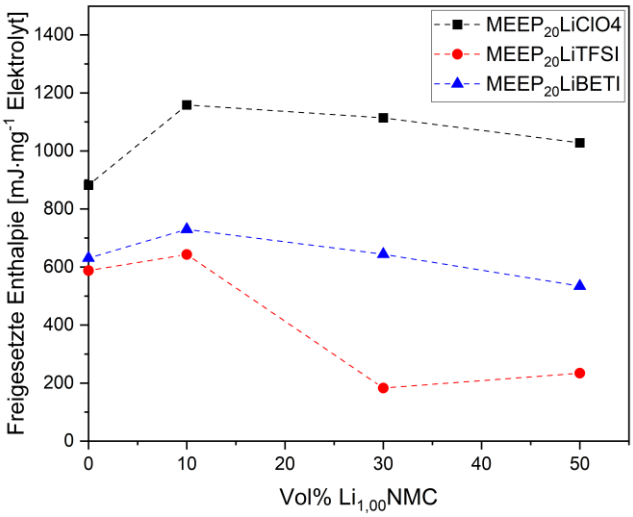


Abbildung 64: *Während der Zersetzung der reinen Elektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{1,00}$NMC freigesetzte Enthalpie für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 20:1, normiert auf den Elektrolytanteil jeder Probe.*

Die in den Kompositen der MEEP-Elektrolyte neu auftretenden Verbrennungsreaktionen beeinflussen nicht nur das thermische Zersetzungsverhalten, sondern haben auch Auswirkungen auf die freigesetzte Enthalpie.

Abbildung 64 zeig die auf den Elektrolytgehalt normierte Enthalpie der MEEP-Elektrolyte in Abhängigkeit des NMC-Gehalts. Die Verbrennungsenthalpien aller Elektrolyte steigen mit 10 Vol% NMC622 an und nehmen bei höheren NMC-Gehalten ab. Das Maximum bei 10 Vol% $Li_{1,00}$NMC ist

sowohl auf den zusätzlichen Sauerstoff aus chemischen Reaktionen des NMCs zurückzuführen als auch auf die geringen sterischen Hinderungen. Letztere stören bei höheren NMC-Gehalten die stattfindenden Verbrennungsreaktionen, sodass die freigesetzte Enthalpie trotz zusätzlicher Sauerstofffreisetzungen aus chemischen Reaktionen des Kathodenmaterials insgesamt immer geringer wird. Beispielsweise können die sterischen Hinderungen eine stärkere Depolymerisation verursachen, wodurch flüchtige Monomere unverbrannt verdampfen.[250] Außerdem könnten sich reaktive Spezies durch eine größere sterische Abschirmung eher in intramolekularen, endothermen Prozessen thermisch zersetzen statt exotherm miteinander zu reagieren. Die stetige Abnahme der Enthalpie mit zunehmendem NMC-Gehalt deutet außerdem darauf hin, dass mit höheren NMC-Gehalten als 50 Vol% noch niedrigere Werte erreicht werden.

In allen Kompositen sind die normierten Verbrennungsenthalpien des MEEP-Elektrolyten mit $LiClO_4$ am höchsten, trotz zusätzlicher Sauerstofffreisetzungen durch Reaktionen der LiTFSI- und LiBETI-Spezies mit dem Kathodenmaterial in den anderen beiden Elektrolyten. Dies liegt zum einen daran, dass bei der Zersetzung von $LiClO_4$ mehr Sauerstoff frei wird als aus den anderen beiden Lithiumsalzen, und zum anderen an den im vorigen Kapitel beschriebenen endothermen Reaktionen der LiTFSI- und LiBETI-Elektrolyte. Letztere stellen somit für MEEP-Komposite die thermischen sichereren Lithiumsalze in dieser Untersuchung dar.

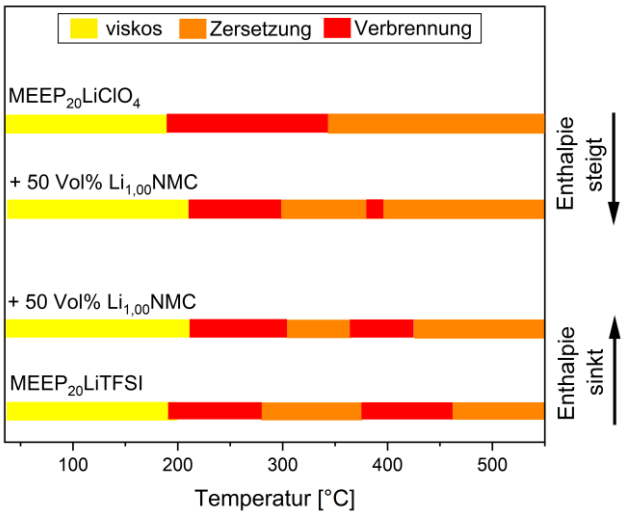


Abbildung 65 *Thermisches Zersetzungsverhalten ausgewählter MEEP-Elektrolyte und deren Komposite mit $Li_{1,00}$NMC sowie die Änderung der normierten Enthalpie durch die Zugabe des Aktivmaterials.*

Die Untersuchungen zur thermischen Zersetzung der MEEP-Elektrolyte in Gegenwart von $Li_{1,00}$NMC zeigen, dass die Zersetzung der MEEP-Elektrolyte in Kompositen mit NMC622 erst bei höheren Temperaturen von bis zu 210 °C bei 50 Vol% NMC beginnt (Abbildung 65). Da sich die reinen Elektrolyte ab 190 °C zersetzen, kommt es vermutlich zu sterischen Hinderungen der Polymerzersetzung sowie der sauerstoffbildenden Polymer-Leitsalz-Reaktion. Die Zugabe des Kathodenmaterials verbessert somit die thermische Stabilität der Polymerelektrolyte. Auch das thermische Zersetzungsverhalten der MEEP-Elektrolyte verändert sich in den Kompositen. Die Hauptzersetzung findet mit höheren Anteilen $Li_{1,00}$NMC bei leicht höheren Temperaturen statt und erfolgt nicht mehr in einem, sondern in zwei Reaktionsschritten. Dadurch vergrößert sich der

Temperaturbereich der Zersetzung von etwa 80 °C in den reinen Elektrolyten auf rund 100 °C in den Kompositen, die Hauptzersetzung ist in diesen weniger intensiv. Weiterhin kommt es in den Kompositen durch chemische Reaktionen des Kathodenmaterials mit reaktiven Elektrolytspezies zu neuen Sauerstofffreisetzungen und Verbrennungsreaktionen. LiTFSI- und LiBETI-Spezies reagieren um 240 °C mit dem Kathodenmaterial und MEEP-Spezies bei 390 °C. Für $LiClO_4$ konnte hingegen keine Reaktion mit NMC622 beobachtet werden. Durch die zusätzlichen Sauerstofffreisetzungen aus dem Kathodenmaterial wird die Verbrennung der MEEP-Elektrolyte in den Kompositen intensiver. Die normierten Enthalpien sind im Mittel in Kompositen mit geringen NMC-Anteilen von 10 Vol% NMC am höchsten, während die reinen Elektrolyte sowie Komposite mit hohen NMC-Anteilen von 50 Vol% NMC die niedrigsten Enthalpien dissipieren. Dies ist wahrscheinlich auf sterische Hinderungen der Zersetzungs- und Verbrennungsreaktionen zurückzuführen. Somit verbessern große Mengen NMC622 aufgrund des größeren Temperaturbereichs der Hauptzersetzung und der vergleichsweise geringen Wärmefreisetzung die thermische Sicherheit der Elektrolyte.

4.3.6. MEEP-Elektrolyte gegenüber chemisch delithiiertem NMC622

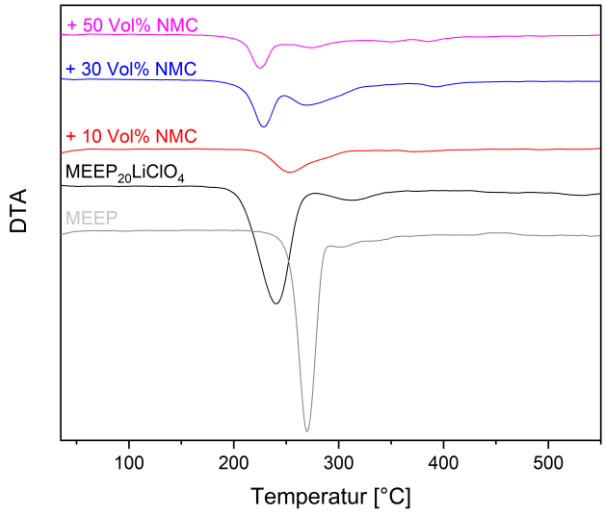


Abbildung 66: *DTA von M2C mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC.*

Nach den Experimenten mit voll-lithiiertem NMC622 wurde im Folgenden der Einfluss des Lithiierungsgrades auf das thermische Zersetzungsverhalten der MEEP-Elektrolyte untersucht. Dazu wurden die im vorigen Kapitel durchgeführten Messungen in Gegenwart von $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC wiederholt. Wie bei den PEO-Elektrolyten sind die erhaltenen Daten für beide Lithiierungsgrade sehr ähnlich, daher werden hier nur die Ergebnisse der $Li_{0,50}$NMC-Komposite gezeigt. Die Graphen der $Li_{0,75}$NMC-Komposite sind in Anhang H dargestellt.

Bei den M2C-Kompositen tritt in den DTA-Kurven ab 10 Vol% NMC ein neuer Massenverlust um 270 °C auf, der im Weitbereichs-MS mit denselben Signalen wie die Hauptzersetzung um 240 °C korreliert (Abbildung 66, Abbildung H1). Daher handelt es sich um eine thermische Zersetzung sterisch isolierten MEEPs, die bei den Kompositen mit $Li_{1,00}$NMC beschrieben wurde (Kapitel 4.3.5.). Im Gegensatz zu reinem MEEP ist der zugehörige Massenverlust in den Kompositen allerdings erst oberhalb von 300 °C

abgeschlossen. Die normierten CO_2-Signale im MS zeigen bis 300°C ein etwas intensiveres Signal als im reinen Elektrolyten und damit eine weitere Verbrennung (Abbildung 67). Wie im reinen M2C kommt es auch in den Kompositen in diesem Temperaturbereich zu einer sauerstoffbildenden Reaktion zwischen $LiClO_4$ und reaktiven Spezies der Elektrolytzersetzung, wodurch ein Teil des verbleibenden Polymers verbrennt. Aufgrund der ähnlichen Reaktionstemperaturen überlagern die drei Massenverluste zwischen 240 °C und 310 °C, was zu dem breiten DTA-Signal in Abbildung 66 führt.

Bei höheren $Li_{0,50}$NMC-Gehalten von 30 Vol% und 50 Vol% zeigen die normierten CO_2-Kurven ein neues Maximum und damit eine weitere Verbrennung bei 400 °C (Abbildung 67). Diese wird nicht in den Kompositen mit $Li_{0,75}$NMC beobachtet, die notwendige Sauerstofffreisetzung steht damit im Zusammenhang mit dem Lithiierungsgrad des Kathodenmaterials (Abbildung **H1**). Die Verbrennung ist vermutlich auf die größere Menge an radikalem Sauerstoff zurückzuführen, der während des zweiten sauerstofffreisetzenden Phasenübergangs im stärker delithiierten $Li_{0,50}$NMC frei wird. Dieser kann die Verbrennung von Spezies initiieren, die unter diesen Bedingungen andernfalls thermisch stabil sind. Das mit 50 Vol% $Li_{0,50}$NMC ebenfalls beobachtete CO_2-Signal bei 360 °C hingegen wird in keinem anderen MEEP-$LiClO_4$-Kompositen beobachtet und ist daher auf eine Verunreinigung zurückzuführen.

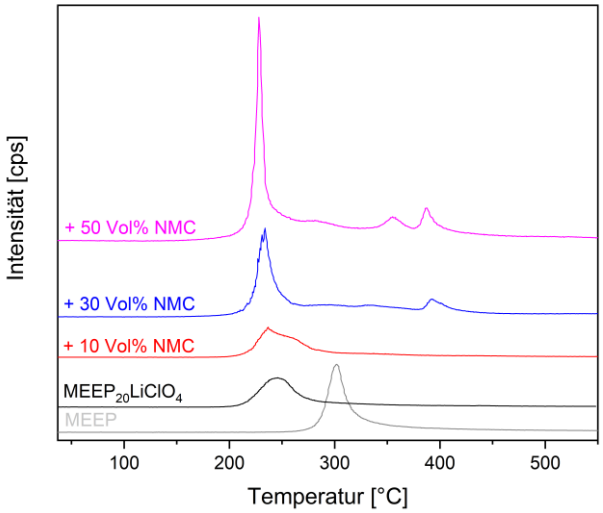


Abbildung 67: *Temperaturabhängiger Verlauf der CO_2-Signalintensität von M2C und dessen Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC im MS, normiert auf den Elektrolytanteil der Proben.*

Der Hauptmassenverlust von M2C verschiebt sich in den Kompositen mit steigendem NMC-Anteil zu niedrigeren Temperaturen von bis zu 230 °C und zeigt ein intensiveres CO_2-Signal (Abbildung 66, Abbildung 67). Demnach kommt es um 230 °C zu einer stärkeren und früheren Elektrolytverbrennung. Dies ist auf die zunehmend größere Sauerstoffmenge aus der Phasenumwandlung des NMCs in diesem Temperaturbereich zurückzuführen. Insbesondere bei hohen NMC-Anteilen ist die Sauerstoffmenge im Verhältnis zum geringen Elektrolytanteil so groß, dass M2C um 230 °C nahezu vollständig verbrennt. Infolge dessen ist nur wenig Polymerelektrolyt für Folgereaktionen vorhanden, sodass bei höheren Temperaturen so gut wie keine weiteren Massenverluste mehr auftreten.

Insgesamt führt die Zugabe von delithiiertem NMC zu M2C zu einer Verbreiterung des Hauptmassenverlusts sowie zu neuen Verbrennungen um 240 °C und 400 °C

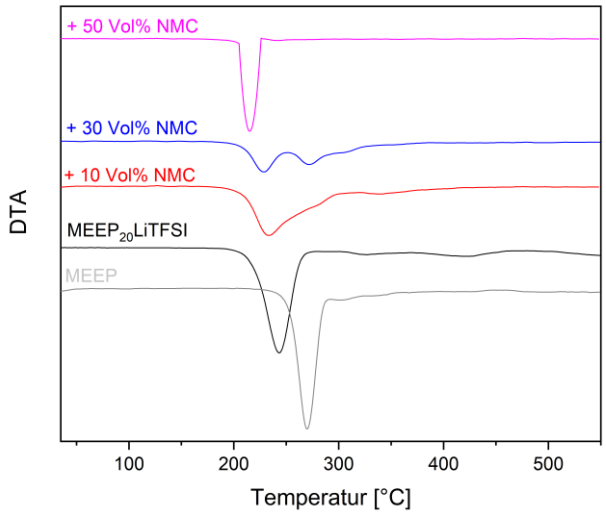


***Abbildung 68**: DTA von M2T mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC.*

M2T und M2B zeigen in Gegenwart des delithiierten NMCs das gleiche thermische Zersetzungsverhalten, daher wird im Folgenden nur die Zersetzung der Komposite mit LiTFSI diskutiert. Die Daten der M2B-Komposite sind in Anhang H dargestellt.

In den DTA-Kurven der M2T-Komposite tritt ein zusätzlicher Massenverlust bei 270 °C auf (Abbildung 68). Aufgrund der Maxima im Weitbereichs-MS ist dieser der thermischen Zersetzung sterisch isolierten MEEPs zuzuordnen (Abbildung H4). Die normierten CO_2-Signale im MS zeigen, dass mit zunehmendem $Li_{0,50}$NMC-Gehalt neue Verbrennungsreaktionen stattfinden (Abbildung 69a). Das CO_2-Signal der Hauptzersetzung wird schärfer und deutlich intensiver als im reinen Elektrolyten, was auf eine sehr viel stärkere Verbrennung hindeutet. Dies ist die Folge der thermischen Sauerstofffreisetzung des Kathodenmaterials in diesem Temperaturbereich, durch die bei hohen NMC-Anteilen mehr Sauerstoff für die Elektrolytverbrennung zur Verfügung steht. Zusätzlich finden um 240 °C vermutlich dieselben sauerstoffbildenden chemischen Reaktionen von LiTFSI-Spezies mit dem NMC statt, die für die Komposite mit $Li_{1,00}$NMC beschrieben wurden (Kapitel 4.3.5.). Mit zunehmendem NMC-Gehalt steigt nicht nur die Wahrscheinlichkeit für diese Reaktion, sondern auch die Zahl der reaktiven LiTFSI-Spezies infolge der durch thermische Sauerstofffreisetzungen stärkeren Elektrolytverbrennung. Dadurch werden bei hohen Anteilen an delithiiertem NMC durch diese Reaktionen um 240 °C größere Mengen Sauerstoff frei und die Verbrennung wird intensiver.

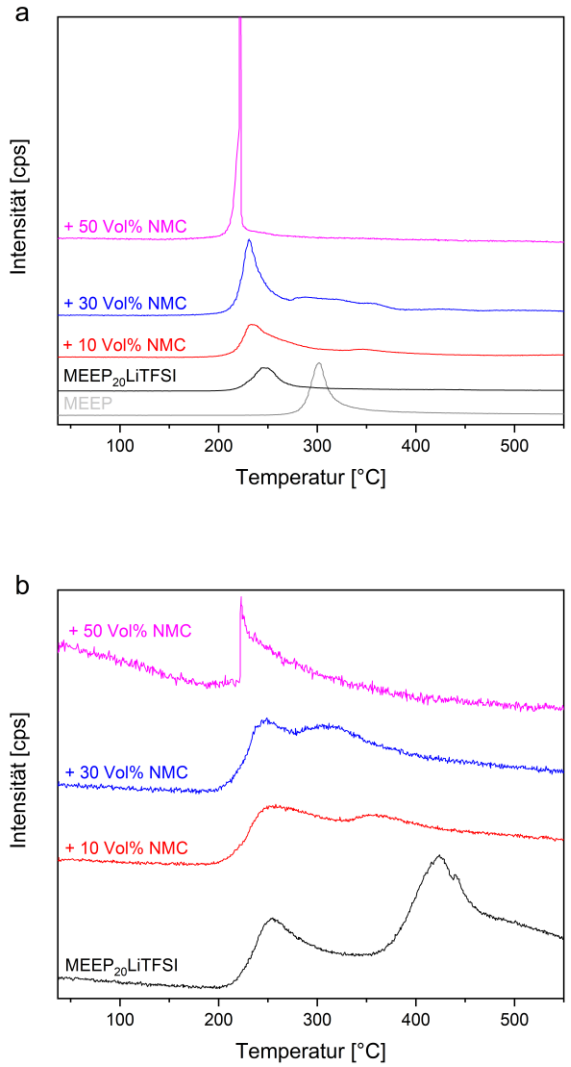


Abbildung 69: *Temperaturabhängiger Verlauf der CO_2- (a) und F-Signalintensität (b) von M2T und dessen Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC im MS, normiert auf den Elektrolytanteil der Proben.*

Ein weiteres neues Maximum des normierten CO_2-Signals tritt um 350 °C auf. Dieses korreliert mit einem geringen Massenverlust um etwa 300 °C in der DTA. Daher handelt es sich um eine schwache Verbrennung (Abbildung 68, Abbildung 69a). In diesem Temperaturbereich wird auch ein Maximum des normierten Fluor-Signals beobachtet, was auf eine Zersetzung von LiTFSI-Spezies hindeutet (Abbildung 69b). Vermutlich reagieren Leitsalz-Zersetzungsprodukte mit dem NMC622 und setzen so den für die Verbrennung notwendigen Sauerstoff frei. Bei den LiTFSI-Spezies könnte es sich beispielsweise um Verbindungen aus der Elektrolytzersetzung und -verbrennung um 240 °C handeln. Ebenfalls denkbar ist, dass um 300 °C Zersetzungsprodukte der Hauptzersetzung mit LiTFSI reagieren, das Salz zersetzen und so die reaktiven Spezies für die Reaktion mit NMC bilden. Neben neuen Verbrennungsreaktionen kommt es in den Kompositen außerdem zu einer Verschiebung der Hauptzersetzungstemperatur von 243 °C beim reinen Elektrolyten auf bis zu 215 °C mit 50 Vol% NMC. Dies ist auf die thermische Sauerstofffreisetzung aus dem Kathodenmaterial und die daraus resultierende, frühere Verbrennung des Elektrolyten zurückzuführen.

Insgesamt zeigt M2T in Gegenwart von delithiiertem NMC nicht nur eine intensivere Verbrennung bei etwas niedrigeren Temperaturen während der Hauptzersetzung, sondern auch eine weitere Verbrennung oberhalb von 300 °C.

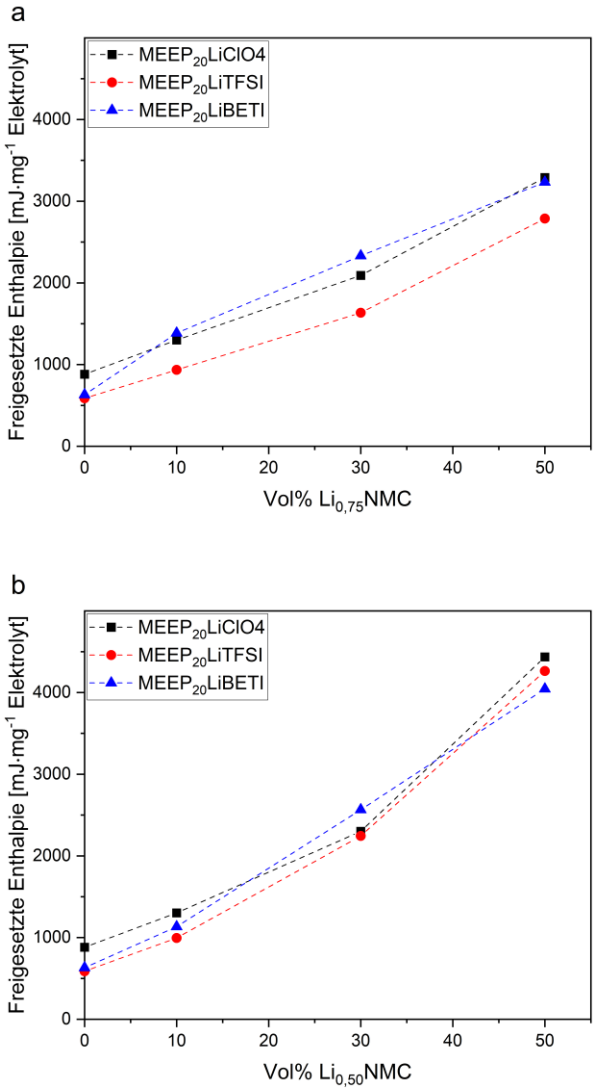


***Abbildung 70**: Während der Zersetzung der reinen Elektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{0,75}$NMC (a) und $Li_{0,50}$NMC (b) freigesetzte Enthalpie für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 20:1, normiert auf den Elektrolytanteil jeder Probe.*

Die für die MEEP-Elektrolyte in Gegenwart von delithiiertem NMC beobachteten neuen Verbrennungsreaktionen beeinflussen auch die dabei freiwerdenden Verbrennungsenthalpien. Abbildung 70 zeigt, dass die normierten Enthalpien der Komposite mit zunehmenden NMC-Anteilen stetig ansteigen. Mit $Li_{0,50}$NMC nehmen sie stärker zu und erreichen mit 4200 mJ·mg^{-1} bei 50 Vol% NMC höhere Werte als mit $Li_{0,75}$NMC. Letztere dissipieren bei demselben NMC-Anteil nur rund 3100 mJ·mg^{-1}. Dies ist auf die unterschiedlich starken thermischen Sauerstofffreisetzungen der beiden Kathodenmaterialien zurückzuführen. Der Lithiierungsgrad von NMC ist somit entscheidend für die Stärke der MEEP-Elektrolytverbrennung. Je höher der NMC-Gehalt ist und je stärker delithiiert das Kathodenmaterial, desto exothermer verbrennen die MEEP-Elektrolyte in den Kompositen.

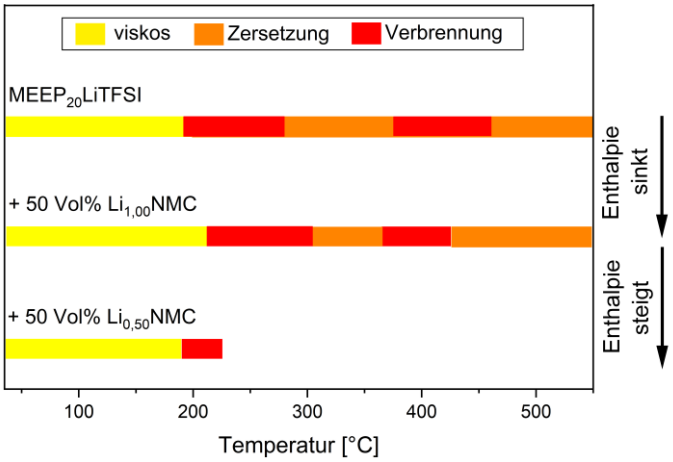


Abbildung 71: *Einfluss von NMC622 in verschiedenen Lithiierungsgraden auf das thermische Zersetzungsverhalten und die freigesetzte, normierte Enthalpie von MEEP-Elektrolyten am Beispiel von M2T.*

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass in den Kompositen mit delithiiertem NMC mehrere neue Verbrennungsreaktionen zwischen 190 °C und 400 °C auftreten. Sauerstofffreisetzungen während der Phasenübergänge von $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC führen zur Verbrennung der MEEP-Elektrolyte und zur Bildung reaktiver Spezies, die Folgeverbrennungen bei höheren Temperaturen induzieren. Die Art und Intensität dieser Folgeverbrennungen hängen sowohl vom verwendeten Leitsalzes als auch von der Menge an delithiiertem NMC im Kompositen ab.

Damit hat der Lithiierungsgrad von NMC622 einen wesentlichen Einfluss auf das thermische Zersetzungsverhalten der MEEP-Elektrolyte. In Kompositen mit $Li_{1,00}$NMC werden erste Massenverluste mit zunehmendem NMC-Gehalt bei höheren Temperaturen beobachtet, mit $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC treten sie hingegen in allen Kompositen ab etwa 190 °C auf. Die thermische Stabilität der MEEP-Elektrolyte bleibt in Kompositen mit delithiiertem NMC daher konstant und ist insbesondere bei hohen NMC-Anteilen niedriger als in Kompositen mit $Li_{1,00}$NMC. Außerdem nimmt die normierte Verbrennungsenthalpie der MEEP-Elektrolyte durch die zusätzlichen thermischen Sauerstofffreisetzungen des delithiierten NMCs stark zu. Je größer der NMC-Anteil und je niedriger der Lithiierungsgrad ist, desto mehr Sauerstoff wird frei und desto mehr Wärme wird dissipiert. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu den in Kompositen mit $Li_{1,00}$NMC beobachteten Enthalpieabnahmen. Die Verbrennungsenthalpien in Gegenwart von delithiiertem NMC sind im Mittel vier- bis siebenmal größer als mit $Li_{1,00}$NMC, die Polymerelektrolyte verbrennen in den Kompositen mit $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC deutlich exothermer. Infolge der Delithiierung nehmen damit sowohl die thermische Stabilität als auch die thermische Sicherheit der MEEP-Elektrolyte in NMC622-Kompositen ab (Abbildung 71).

4.3.7. Vergleich der thermischen Zersetzung der Polymerelektrolyte

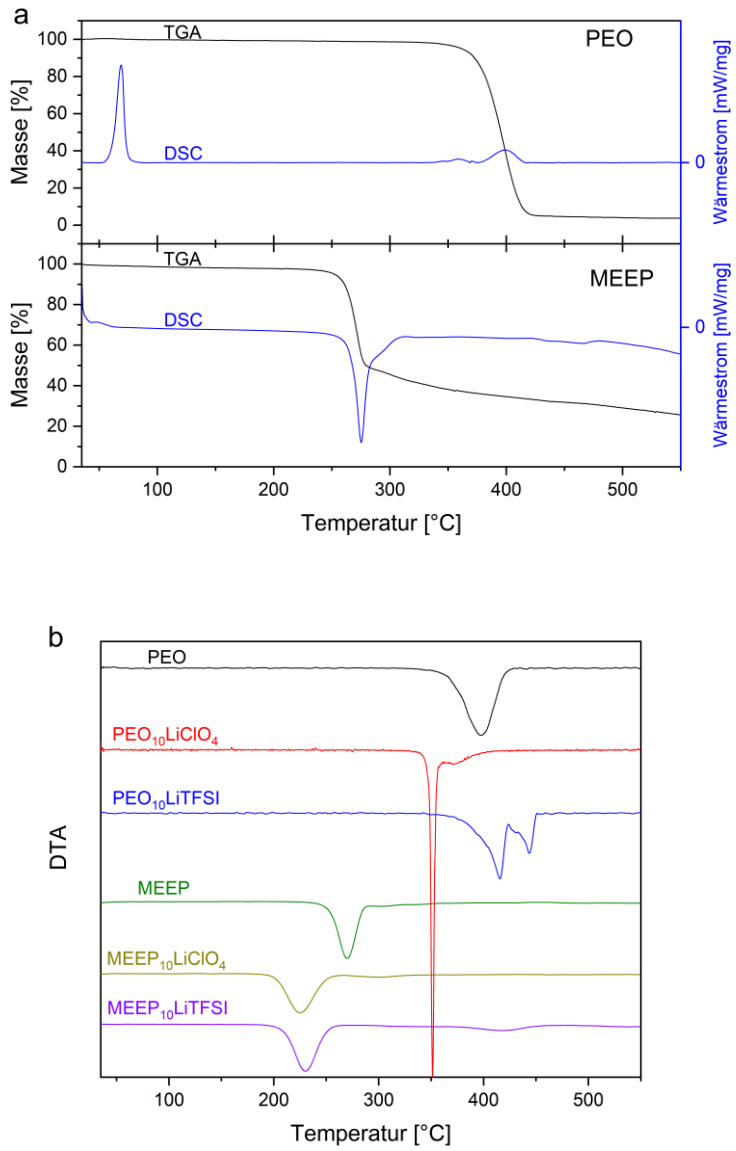


Abbildung 72: *TGA- / DSC-Kurven von reinem MEEP und reinem PEO in einer Argon-Atmosphäre (a) sowie die DTA-Kurven verschiedener PEO- und MEEP-Elektrolyte und der reinen Polymere (b).*

Die Ergebnisse zur thermischen Stabilität zeigen, dass die untersuchten Polymere in der geschützten, sauerstofffreien Atmosphäre einer intakten Batterie ein sehr unterschiedliches Zersetzungsverhalten aufweisen. Während sich reines PEO ab 330 °C thermisch zersetzt, beginnt die Zersetzung von MEEP bereits um 190 °C, wenngleich erste Massenverluste erst ab 230 °C auftreten (Abbildung 72). MEEP weist daher aufgrund der $(N{=}P)_n$-Hauptkette eine um 130 °C geringere thermische Stabilität auf. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Zersetzung der Elektrolyte. Die bei der thermischen Polymerzersetzung gebildeten Spezies können mit den zugegebenen Leitsalzen reagieren, sodass der in diesen enthaltene Sauerstoff frei wird und der Elektrolyt verbrennt. Bei dem thermisch deutlich weniger stabilen MEEP können diese Verbrennungsreaktionen bei sehr viel niedrigeren Temperaturen stattfinden als mit PEO. Die thermische Stabilität der Polymerelektrolyte ist somit direkt abhängig von der thermischen Stabilität der Matrixpolymere. Dies deutet prinzipiell darauf hin, dass eine hohe

thermische Stabilität des Polymerelektrolyten durch den Einsatz hochtemperaturzersetzender Polymere erreicht werden kann. Dies ist aber nicht generell der Fall. Denn auch die im Elektrolyten enthaltenen Leitsalze und andere Additive müssen entsprechend hohe Zersetzungstemperaturen aufweisen. Alle in dieser Arbeit verwendeten Lithiumsalze weisen in einer Schutzgasatmosphäre ähnliche oder höhere Zersetzungstemperaturen als die jeweiligen Polymere auf. $LiClO_4$ zersetzt sich ab 470 °C, LiTFSI ab 330 °C und LiBETI ab 360 °C (Abbildung B1, Abbildung B3).[243] In Elektrolyten hingegen, in denen das Lithiumsalz eine geringere thermische Stabilität als die Polymermatrix aufweist, könnte sich das jeweilige Polymer infolge der Lithiumsalzzersetzung bei niedrigeren Temperaturen zersetzen und verbrennen. Eine hohe thermische Stabilität des Elektrolyten kann daher nur erreicht werden, wenn alle Elektrolytkomponenten entsprechend hohe Zersetzungstemperaturen aufweisen.

Tabelle 9: *Gemessene Enthalpien der verschiedenen Polymerelektrolyte mit einer Leitsalzkonzentration von 20:1.*

Lithiumsalz	Enthalpie PEO-Elektrolyt / $mJ \cdot mg^{-1}$	Enthalpie MEEP-Elektrolyt / $mJ \cdot mg^{-1}$
Ohne	+61	-664
$LiClO_4$	-905	-882
LiTFSI	-364	-587
LiBETI	-326	-631

Bei der thermischen Sicherheit sind die Unterschiede zwischen PEO- und MEEP-Elektrolyten weniger stark ausgeprägt. Bei allen Polymerelektrolyten finden lithiumsalzinduzierte Verbrennungen statt. Die Intensität der Verbrennungen hängt vor allem von der Art des Lithiumsalzes ab. Insbesondere $LiClO_4$ setzt große Sauerstoffmengen frei und führt zu intensiven, stark exothermen Verbrennungen (Tabelle 9). Bei den MEEP-Elektrolyten sind die Wärmefreisetzungen jedoch nur mit $LiClO_4$ höher als beim reinen Polymer, mit LiTFSI und LiBETI ist die Enthalpie geringer. In Gegenwart dieser beiden Salze kommt es somit nicht nur zu exothermen Verbrennungen, sondern auch zu endotherme Reaktionen zwischen MEEP und Lithiumsalz. Ob es sich bei diesen nur um Reaktionen der $(N{=}P)_n$-Hauptkette des MEEPs handelt oder auch PEO-Spezies entsprechende Reaktionen eingehen, konnte nicht geklärt werden. Da sich reines PEO endotherm zersetzt, fehlt für die PEO-Elektrolyte ein geeigneter Referenzwert.

Insgesamt zeigt der Vergleich des thermischen Zersetzungsverhaltens der untersuchten Polymerelektrolyte, dass die MEEP-Elektrolyte bei deutlich niedrigeren Temperaturen verbrennen und teilweise auch sehr viel mehr Wärme freisetzen. Die reinen PEO-Elektrolyte sind somit thermisch sicherer als die MEEP-Elektrolyte. Da die PEO-LiTFSI bzw. -LiBETI-Elektrolyte nicht nur die niedrigsten Verbrennungsenthalpien aufweisen, sondern auch die höchsten Hauptzersetzungstemperaturen, stellten sie die thermisch sichersten Polymerelektrolyte in dieser Arbeit dar. Um prinzipiell eine möglichst hohe thermische Stabilität und Sicherheit der Polymerelektrolyte zu erreichen, sollten Polymere und Lithiumsalze mit hohen Zersetzungstemperaturen verwendet und lithiumsalzinduzierte Verbrennungen möglichst vollständig verhindert werden. Unter der Annahme, dass der in den Salzen gebundene Sauerstoff während der Zersetzung immer frei wird, müssen Leitsalze daher idealerweise sauerstofffrei sein, damit keine Verbrennungs- und Gasbildungsreaktionen stattfinden können. Auf

diese Weise könnte die Zersetzung der Polymerelektrolyten schlussendlich auch endotherm erfolgen und in einem Kühlungseffekt resultieren. Dies würde die Sicherheit des Elektrolyten maximieren.

Auch bei den im Anschluss untersuchten Kompositen wurde beobachtet, dass in Gegenwart von NMC622 bei PEO- und MEEP-Elektrolyten trotz Schutzgasatmosphäre mehrere neue Verbrennungsreaktionen auftreten. Der dafür benötigte Sauerstoff wird unter anderem in chemischen Reaktionen zersetzter PEO- und Leitsalz-Spezies mit dem Kathodenmaterial freigesetzt. Diese treten bei verschiedenen Temperaturen auf. Reaktionen der PEO-Spezies mit NMC622 findet bei PEO- und MEEP-Elektrolyte gleichermaßen um 380 °C statt. Da sich MEEP bereits um 190 °C thermisch zu zersetzen beginnt, PEO aber erst ab 330 °C, findet die Reaktion mit NMC unabhängig von der Zersetzungstemperatur der Polymere immer bei derselben Temperatur statt. Dies deutet auf eine entsprechend hohe Aktivierungstemperatur von 380 °C hin. Die Sauerstoffbildungsreaktionen der zersetzten LiTFSI- und LiBETI-Spezies hingegen finden in den PEO-Elektrolyten ab etwa 350 °C statt und bei den MEEP-Elektrolyten ab 190 °C. Da sich die Leitsalze in den Elektrolyten auch bei diesen Temperaturen zersetzen, reagieren die Zersetzungsprodukte vermutlich direkt nach ihrer Bildung mit dem NMC. Demzufolge sind die zersetzten LiTFSI- und LiBETI-Spezies deutlich reaktiver als ihre PEO-Analoga und die Aktivierungstemperatur ihrer Reaktion mit NMC sehr viel niedriger. Die exakten Temperaturen konnten mit den in dieser Arbeit erhobenen Daten jedoch nicht bestimmt werden. Da reaktive Leitsalz-Spezies prinzipiell auch durch elektrochemische Zersetzungsreaktionen gebildet werden, können somit bereits bei Raumtemperatur chemische Reaktionen des NMCs und unerwünschte Sauerstofffreisetzungen stattfinden.

In Kompositen mit delithiiertem NMC kommt es außerdem zu thermisch induzierten Sauerstofffreisetzungen aufgrund von Phasenübergängen des Kathodenmaterials. Diese sind je nach Lithiierungsgrad bei etwa 250 °C und 440 °C maximal, erfolgen aber über große Temperaturbereiche (Kapitel 4.3.3.) Ein Vergleich mit den Temperaturen der chemischen Sauerstoffbildungsreaktionen zeigt, dass die thermische Sauerstofffreisetzung von größerer Relevanz für die Elektrolytsicherheit ist. Insbesondere bei niedrigen Lithiierungsgraden liegt durch die thermische Sauerstofffreisetzung bereits bei Temperaturen unterhalb von 200 °C keine geschützte Atmosphäre mehr vor. Bei $Li_{0,50}NMC$ ist dies beispielsweise ab 172 °C der Fall. PEO und MEEP verbrennen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ab 180 °C bzw. ab 190 °C,[210,249] daher sind ihre Elektrolyte in Gegenwart von stark delithiiertem NMC nur bis zu diesen Temperaturen thermisch stabil (Abbildung 73). Da NMC-Kathoden in der Praxis nahezu immer mehr oder weniger stark entladen und damit delithiiert sind, ist die thermische Stabilität der PEO-Elektrolyte in einem realen Energiespeicher etwas geringer als die der MEEP-Elektrolyte, und nicht um 130 °C höher wie bei den reinen Elektrolyten. Somit hängt die maximale thermische Stabilität von Polymerelektrolyten in Gegenwart von NMC622-Kathoden nicht von den Zersetzungstemperaturen der Polymerelektrolyt-Komponenten ab, sondern von deren Verbrennungstemperaturen.

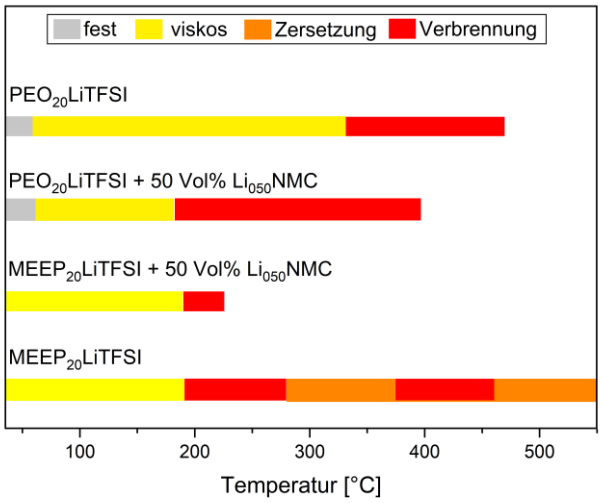


Abbildung 73: *Thermisches Zersetzungsverhalten von P2B und M2B sowie deren Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC. .*

Infolge der thermischen Sauerstofffreisetzungen nehmen auch die Verbrennungsenthalpien der beiden untersuchten Polymerelektrolyte deutlich stärker zu als durch die chemischen Sauerstofffreisetzungen. Dies wurde bereits anhand der normierten Enthalpien der Komposite mit $Li_{1,00}$NMC und delithiiertem NMC beschrieben (Kapitel 4.3.3., Kapitel 4.3.6.). Ein Vergleich der Verbrennungsenthalpien der beiden Polymersysteme verdeutlicht allerdings, dass die Werte der MEEP-Elektrolyte bei hohen NMC-Gehalten deutlich unterhalb derer von PEO-Elektrolyten liegen (Abbildung 74). Demzufolge ist die Verbrennung der MEEP-Elektrolyte in Gegenwart von NMC622 weniger intensiv. Die Einführung einer $(N=P)_n$-Hauptkette in ein PEO-basiertes Polymer hat einen positiven Einfluss auf die Verbrennungsenthalpie. Dies wurde unabhängig vom Lithiierungsgrad für alle NMC-Komposite beobachtet. Die höheren Verbrennungsenthalpien der PEO-Elektrolyte sind wahrscheinlich auf Störungen der Verbrennungsreaktionen durch die Stickstoff- und Phosphoranteile des MEEPs zurückzuführen. Untersuchungen in der Literatur haben gezeigt, dass Polyphosphazene wie MEEP als Flammschutzadditiv geeignet sind. [253] Zersetzte Phosphorspezies können einerseits Radikale binden und so Verbrennungsreaktionen unterbrechen, andererseits bilden sie Phosphorsäure, die der Umgebung Wasser entzieht und eine Schutzschicht auf dem brennenden Material formt. Außerdem werden bei der Polyphosphazen-Verbrennung inerte Gase wie Stickstoff oder Ammoniak abgespalten, die die Sauerstoffzufuhr stören und das umgebende brennbare Gas verdünnen. [254] Dadurch verbrennen MEEP-Elektrolyte mit großen Sauerstoffmengen aus stark delithiiertem NMC622 weniger exotherm als solche mit PEO und haben unter diesen Bedingungen eine höhere thermische Sicherheit.

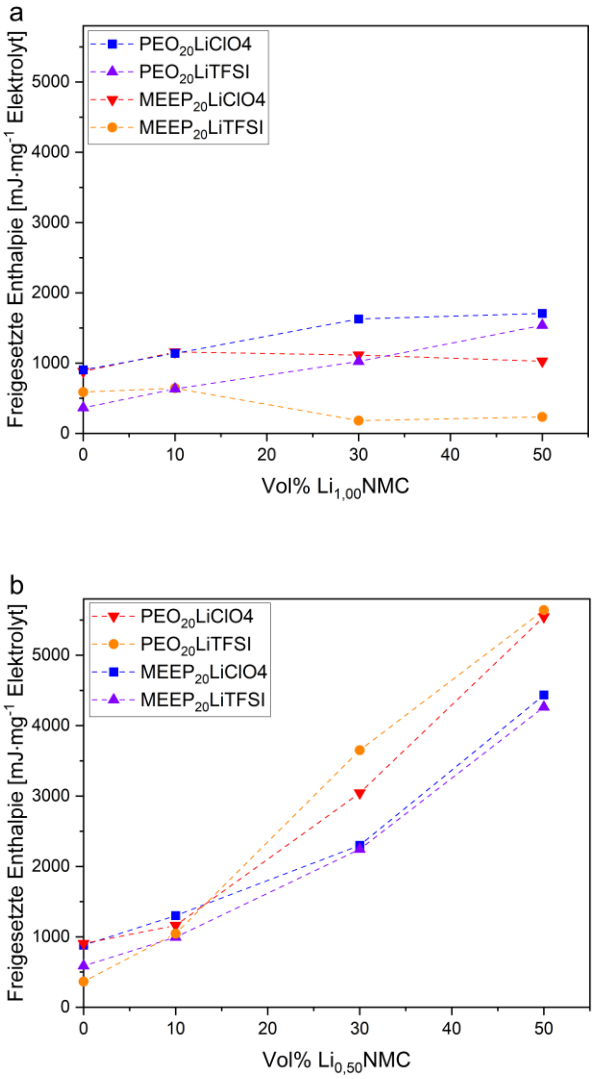


Abbildung 74: *Verbrennungsenthalpie verschiedener Polymerelektrolyte sowie ihrer Komposite mit $Li_{1,00}$NMC (a) und $Li_{0,50}$NMC (b), normiert auf den Elektrolytanteil der jeweiligen Probe*

Ein Vergleich der thermischen Zersetzung von PEO- und MEEP-Elektrolyten mit dem konventioneller Flüssigelektrolyte in Abbildung 75 zeigt, dass alle Elektrolytsysteme eine ähnliche thermische Stabilität aufweisen. Flüssigelektrolyte verbrennen infolge der Sauerstofffreisetzungen aus entladenen Kathodenmaterialien in LIB typischerweise ab etwa 200 °C, genau wie die hier untersuchten PEO- und MEEP-basierten Elektrolyte.[255] Dadurch könnte es auch bei Polymerelektrolyten zu dem bei Flüssigelektrolyten beobachteten thermischen Durchgehen ab 200°C kommen. Mögliche Unterschiede im thermischen Zersetzungsverhaltens von Flüssig- und Polymerelektrolyten, beispielsweise durch kinetische Hinderungen der Reaktionen bei den festen Elektrolyten,[86] konnten anhand der vorliegenden Daten nicht bestimmt werden. Der verwendete Messaufbau in der STA mit punktierten Tiegeldeckeln war für Flüssigelektrolyte nicht geeignet. Aufgrund ihrer Flüchtigkeit stand zu erwarten, dass ein großer Teil der Probe unverbrannt verdampft, was die gemessenen Enthalpien verfälschen würde. Daher konnten experimentell keine Referenzdaten ermittelt werden. Auch in der Literatur waren keine mit den hier durchgeführten Untersuchungen vergleichbaren Daten für Flüssigelektrolyte beschrieben.

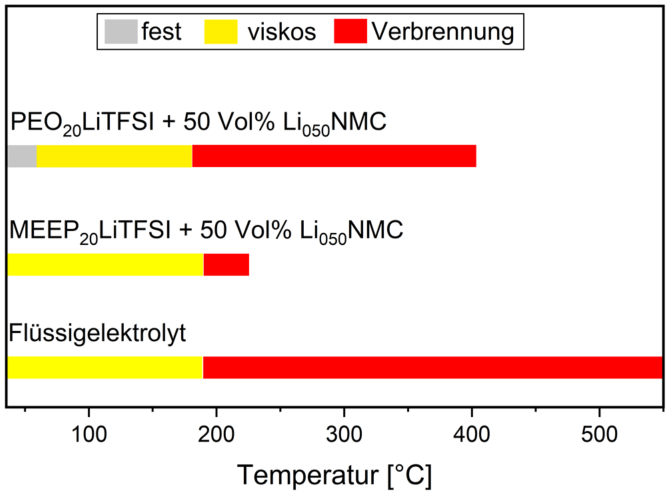


Abbildung 75: *Thermisches Zersetzungsverhalten ausgewählter Komposite von PEO- und MEEP Elektrolyten sowie von Flüssigelektrolyten in einer typischen, entladenen LIB.*[255]

Die Ergebnisse zur thermischen Stabilität und Sicherheit zeigen eindeutig, dass Sauerstofffreisetzungen aus dem NMC622 ein kritischer Faktor für die Sicherheit der Polymerelektrolyte sind. Geringe Sauerstoffmengen im Energiespeicher können durch die Verwendung von Flammenschutz-Additiven kompensiert werden, deren Anteile sind jedoch begrenzt und für größere Sauerstoffmengen ungeeignet. Um die Sicherheit von Polymerelektrolyten zu verbessern, sollte daher idealerweise kein Sauerstoff aus dem Kathodenmaterial frei werden, weder chemisch noch thermisch. Dies ist jedoch nur begrenzt realisierbar. Die chemischen Sauerstofffreisetzungen erfolgen durch Reaktionen an der NMC-Polymerelektrolyt-Grenzschicht, entsprechende Kontaktflächen sind jedoch notwendig, um die Funktionsfähigkeit einer Sekundärbatterie zu gewährleisten, beispielsweise zwischen Kathode und Elektrolytschicht. Zwar ist es prinzipiell denkbar, die Kontaktfläche durch möglichst ebene Oberflächen zu minimieren, vollständig unterbunden werden können die Grenzschichtreaktionen auf diese Weise jedoch nicht. Und in Kompositkathoden, in denen NMC und Polymerelektrolyt ebenfalls in direktem Kontakt stehen, ist diese Vorgehensweise grundsätzlich nicht möglich. Denn in diesen ist der Elektrolyt in der NMC-Matrix aufgrund der typischen hohen Kathodenmaterial-Gehalte von 90 Gew% - 95 Gew% immer stark verteilt und die Zahl der Grenzschichtreaktionen dementsprechend maximal. Bei den thermischen Sauerstofffreisetzungen wiederum sind die zugrundeliegenden Phasenübergänge des delithiierten NMCs eine intrinsische Eigenschaft des Kathodenmaterials, sodass die Bildung des Sauerstoffs bei erhöhten Temperaturen in jedem Fall stattfindet. Einzig die Freisetzung des Sauerstoffs im Energiespeicher könnte möglicherweise durch eine Beschichtung oder Oberflächenmodifikation der NMC-Partikel verhindert werden. Die Anforderungen an die chemische, thermische und mechanische Stabilität dieser Oberfläche wären jedoch umfangreich, da andernfalls bei hohen Temperaturen spontan große Mengen Sauerstoff aus dem NMC freigesetzt würden. Dieser könnte dann durch den gesamten Energiespeicher diffundieren und mit den vorhandenen Materialien reagieren, was in einer plötzlichen, sehr intensiven Verbrennung resultieren würde. Eine solche Kathodenbeschichtung hätte aber zugleich den Vorteil, nicht nur thermische, sondern auch chemische Sauerstofffreisetzungen zu unterbinden, da keine Reaktionen des NMCs mit reaktiven Elektrolytspezies mehr stattfinden könnten. Auf diese Weise würde der Polymerelektrolyt in der Sekundärbatterie kaum noch verbrennen und die thermische Sicherheit würde deutlich verbessert.

Falls Sauerstofffreisetzungen aus dem NMC nicht verhindert werden können, besteht eine andere Vorgehensweise zur Verbesserung der Sicherheit darin, die Menge an brennbarem Polymerelektrolyt in der Sekundärbatterie möglichst gering zu halten. Dadurch verbrennt der Elektrolyt bei gleicher Sauerstoffmenge zwar noch intensiver, die absoluten Wärme- und Gasmengen sind aber geringer. Dies ist vor allem für Kompositkathoden relativ leicht realisierbar, indem der Anteil des Kathodenmaterials weiter erhöht wird. Theoretisch ebenfalls denkbar ist diese Herangehensweise auch für Dünnschichtbatterien. Eine weitere Möglichkeit stellt die Entwicklung anorganischer, nicht brennbarer Polymerelektrolyte dar. Falls keine der hier beschriebenen Verfahren anwendbar ist und keine ausreichende thermische Sicherheit gewährleisten kann, müssen anstelle des jeweiligen Polymers keramische bzw. glasartige Festkörperelektrolyten verwendet werden.

4.3.8. Weitere Grenzschichtprozesse

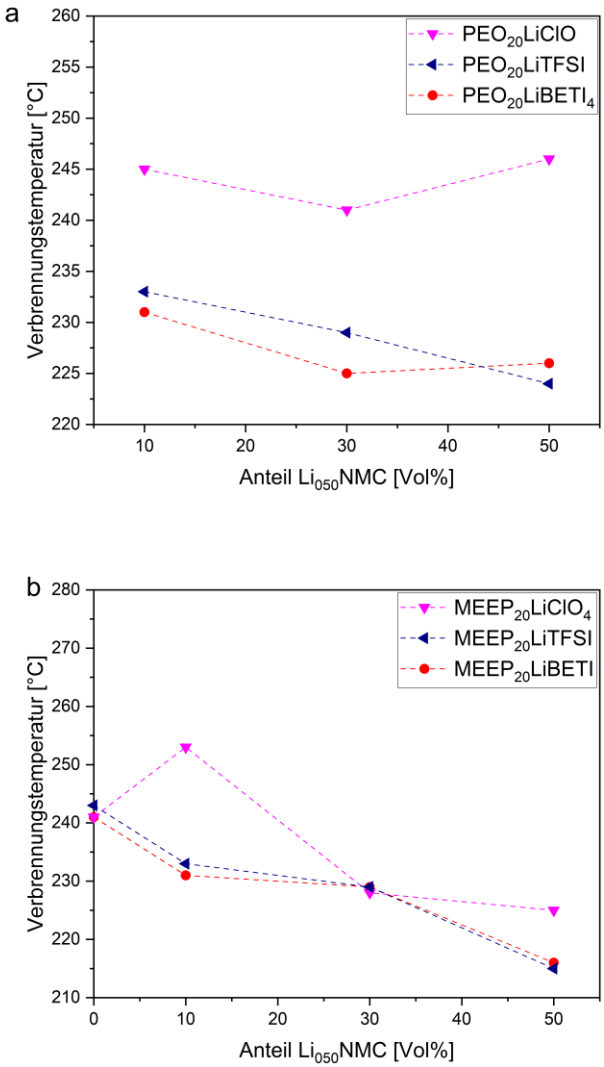


Abbildung 76: *Änderungen der Hauptzersetzungstemperatur verschiedener PEO- und MEEP-Elektrolyte in Kompositen mit $Li_{0,50}$NMC.*

Neben neuen Sauerstofffreisetzungen und Verbrennungsreaktionen wurde in den Kompositen auch beobachtet, dass einige der Zersetzungs- und Verbrennungsreaktionen der Polymerelektrolyte je nach NMC-Gehalt bei unterschiedlichen Temperaturen stattfinden. Mit zunehmendem NMC-Gehalt werden zum einen Zersetzungsreaktionen sterisch stärker gehindert und unterdrückt, sodass der Hauptmassenverlust sowohl bei PEO- als auch MEEP-Elektrolyten bei höheren Temperaturen stattfindet. Zum anderen verschieben sich die Temperaturen der Zersetzungen und Verbrennungen um 240 °C zu niedrigeren Werten (Abbildung 76). Theoretisch könnten solche Verschiebungen auch für die übrigen Reaktionen bei höheren Temperaturen auftreten. Diese finden jedoch in den untersuchten Kompositen bei hohen NMC-Gehalten nicht mehr statt, da die geringen Elektrolytmengen bereits vorher verbrannt sind. Dadurch liegen nicht genügend Datenpunkte für eine Auswertung wie in Abbildung 76 vor. Bei den Reaktionen um 240 °C könnte die beobachtete Verschiebung im Zusammenhang mit den in diesem Temperaturbereich neu gebildeten NMC-Phasen stehen. Da von zahlreichen Nickel-, Mangan- und Kobaltverbindungen katalytische Eigenschaften bekannt sind,[256–258] könnte der in diesem Temperaturbereich gebildete, $LiMN_2O_4$-artige Spinell die Zersetzung oder Verbrennung der Polymerelektrolyte katalysieren. Eine Bestätigung dieser Annahme allein auf Basis der Daten dieser Arbeit ist jedoch schwierig. Einerseits beeinflussen die aus den Phasenübergängen um 240 °C resultierenden Sauerstofffreisetzungen je nach Elektrolyt : Sauerstoff-Verhältnis die gemessenen Reaktionstemperaturen. Zum anderen finden um 240 °C zahlreiche Zersetzungs- und Verbrennungsreaktionen der Polymere und Leitsalze sowie Reaktionen zwischen Polymer- und Lithiumsalzspezies statt. Mögliche katalytische Einflüsse auf einzelne Reaktionen werden daher potentiell durch andere Prozesse überlagert. Eine eindeutige Aussage hinsichtlich katalytischer Effekte der NMC-Phasen auf die Polymerelektrolyt-Zersetzung und -verbrennung ist daher nicht möglich.

6. Fazit

In dieser Arbeit wurde das Grenzschichtverhalten verschiedener Polymerelektrolyte gegenüber potentiellen Elektrodenmaterialien für zukünftige Hochenergie-LIBs untersucht. Dazu wurde zum einen die chemische Stabilität der Elektrolyte gegenüber Lithiummetall-Anoden betrachtet und zum anderen deren thermische Stabilität gegenüber NMC622-Kathoden in verschiedenen Lithiierungsgraden.

Chemische Stabilität

Der Einsatz von Lithiummetallanoden in LIB erfordert die Bildung einer stabilen SEI, daher wurde in dieser Arbeit das Ziel verfolgt, einen Polymerelektrolyten gezielt zu zersetzen und eine SEI mit definierter Zusammensetzung aufzubauen. Als Vorbild diente die stabile SEI des glasartigen Elektrolyten LiPON, der sich gegenüber Lithiummetall in die drei Lithiumsalze Li_3N, Li_3P und Li_2O zersetzt. Hierzu wurde mit polymerem LiPON $(Li_2PO_2N)_n$ ein neuartiges Polymer mit einer LiPON-ähnlichen Summenformel entwickelt und erstmals hergestellt. Aufgrund der vergleichbaren Zusammensetzung sollte sich das Polymer gegenüber Lithiummetall in dieselben drei Lithiumsalze zersetzen. Die Synthese des Polymers erfolgte nasschemisch in einer zweistufigen Eintopf-Synthese aus Poly(dichlorphosphazen). Im Gegensatz zur glasartigem LiPON ist die Herstellung des Polymers skalierbar, liefert ein freistehendes Pulver und benötigt kein Hochvakuum. Polymeres LiPON ist in

DMSO, THF und Toluol löslich und kann daher sowohl durch Pressverfahren als auch in lösungsmittelbasierten Verfahren verarbeitet werden. Für thermische Verarbeitungsprozesse ist es nicht geeignet, da das Polymer keinen Schmelzpunkt aufweist. Polymeres LiPON zeigt keine intrinsische Li^+-Leitfähigkeit, obwohl Lithium-Ionen in der Polymerstruktur vorhanden sind. Auch durch die Zugabe von Lithiumsalzen konnte das Polymer nicht zu einem leitfähigen Material verarbeitet werden. Dies ist auf ein starkes ionisches Netzwerk von Li^+-Brücken zwischen den Polymerketten zurückzuführen, durch die die Lithium-Ionen immobilisiert werden.

Für die Untersuchung des chemischen Zersetzungsverhaltens von polymerem LiPON auf Lithiummetall-Elektroden wurden symmetrische Zellen konstruiert und drei Tage bei 80 °C gelagert, um die Reaktionen an den Elektrode-Elektrolyt-Grenzflächen zu beschleunigen. Die Alterung der symmetrischen Zellen wurde impedanzspektroskopisch verfolgt und die Oberflächen der Elektroden anschließend mithilfe von Raman-Mikroskopie, REM-EDX und XPS analysiert. Als Referenzmaterial dienten PEO-Elektrolyte. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden zudem Elektrolyte auf Basis von MEEP untersucht, welches genau wie polymeres LiPON ein Poly(phosphazen) ist, aber auch PEO-ähnliche Ether-Seitenketten aufweist. MEEP wurde in dieser Arbeit anhand einer modifizierten Literatursynthese hergestellt.

Die Impedanzspektren der PEO- und MEEP-Elektrolyte zeigten, dass der Grenzschichtwiderstand bei PEO stetig zunimmt und bei MEEP einem Grenzwert entgegenstrebt. Somit bildet sich bei letzterem während der Alterung eine stabile SEI. Da MEEP neben den Ether-Seitenketten eine $(N=P)_n$-Hauptkette aufweist, ist diese von entscheidender Bedeutung für die gebildete Grenzschicht. Untersuchungen der Elektrodenoberfläche mit REM-EDX und XPS zeigten, dass nach der Alterung Stickstoff- und Phosphorspezies auf der Elektrodenoberfläche vorlagen. Dabei handelte es sich um Phosphazen-Spezies wie MEEP oder strukturell ähnliche Zersetzungsprodukte. Die Bildung der aus der LiPON-SEI bekannten Lithiumsalze Li_3N und Li_3P konnte nicht nachgewiesen werden. Unter Berücksichtigung der Impedanzdaten und der im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesenen Spezies auf den Elektrodenoberflächen ist die deutlich stabilere SEI der MEEP-Elektrolyte auf die Bildung teilzersetzter Polyphosphazene zurückzuführen. Somit zeigen die Ergebnisse, dass bereits der Wechsel zu einem sehr ähnlich aufgebauten Polymer einen signifikanten Einfluss auf das Grenzschichtverhalten des Polymerelektrolyten haben kann.

Bei polymerem LiPON wurde nach der Alterung mithilfe eines Raman-Mikroskopie die Bildung von Lithiumhydroxid auf den Lithiummetall-Elektroden nachgewiesen, nicht aber die der erwarteten Salze Li_3N, Li_3P und Li_2O. Demzufolge ist polymeres LiPON stabil gegenüber Lithiummetall und zersetzt sich nicht in gewünschter Weise. Der gezielte Aufbau einer SEI mit definierter Zusammensetzung war mit diesem Polymer somit nicht möglich. Da sich von den beiden untersuchten Polyphosphazenen nur MEEP zersetzt hat und polymeres LiPON nicht, sind die Seitenketten entscheidend für die Zersetzung. Wahrscheinlich waren diese bei polymerem LiPON zu stabil oder inert. Aufgrund dieser für Elektrolytmaterialien ungewöhnlichen Stabilität gegenüber Lithiummetall ist polymeres LiPON aber ein vielversprechendes Ausgangsmaterial für die Entwicklung sicherer Festkörperelektrolyte.

Thermische Stabilität

Von hochkapazitiven Kathodenmaterialien wie NMC622 ist bekannt, dass sie bei höheren Temperaturen Sauerstoff freisetzen können. Da viele Polymerelektrolyte brennbar sind, wurde der

Einfluss des NMCs auf deren thermische Stabilität und Sicherheit untersucht. Hierfür wurden PEO- und MEEP-Elektrolyte mit NMC622 gemischt, um eine größtmögliche Kontaktfläche und damit intensive, gut detektierbare Grenzflächenreaktionen zu ermöglichen. Die Komposite wurden in einer Argon-Atmosphäre erhitzt, um eine intakte Sekundärbatterie zu simulieren, und das thermische Zersetzungsverhalten mithilfe von STA-Analysen sowie FTIR- und MS-Untersuchungen der gasförmigen Zersetzungsprodukte untersucht. Um unterschiedliche Ladungszustände des Kathodenmaterials zu berücksichtigen, wurde NMC622 mit NO_2BF_4 chemisch delithiiert. Hierdurch konnten größere Mengen an $Li_{0,75}$NMC und $Li_{0,50}$NMC hergestellt werden, die frei von Bindern und andern Verunreinigungen waren.

Die Experimente zeigten, dass in den Kompositen trotz Schutzgasatmosphäre zahlreiche neue Verbrennungsreaktionen auftraten. Bereits in den reinen Elektrolyten fanden lithiumsalzinduzierte Verbrennungen statt. Thermisch zersetzte Polymerspezies reagieren mit den Lithiumsalzen, sodass der in diesen enthaltene Sauerstoff frei wird und der Elektrolyt verbrennt. In den Kompositen wurden darüber hinaus Sauerstofffreisetzungen aus dem Kathodenmaterial beobachtet. Diese sind sowohl chemischen als auch thermischen Ursprungs. Das Kathodenmaterial ist chemisch nicht stabil gegenüber reaktiven Polymer- und Leitsalz-Spezies und reagiert mit diesen unter Sauerstoffbildung. Im direkten Vergleich waren die Leitsalz-Spezies dabei deutlich reaktiver und führen bereits bei sehr viel niedrigeren Temperaturen zur Sauerstofffreisetzung. Außerdem kam es bei delithiiertem NMC622 über einen großen Temperaturbereich zu thermischen Sauerstofffreisetzungen, die um 250 °C und 440 °C maximal waren. Durch die Entfernung der Lithium-Ionen aus dem Kristallgitter wird das Material instabil und erfährt mehrere Phasenübergänge, bei denen Sauerstoff abgegeben wird. Durch die thermischen Sauerstofffreisetzungen steht nicht nur bei niedrigeren Temperaturen Sauerstoff für die Elektrolytverbrennung zur Verfügung, sondern je nach NMC-Gehalt der Probe auch insgesamt sehr viel größere Mengen als durch chemische Sauerstoffbildungsreaktionen.

Dies hatte starke Auswirkungen auf das thermische Zersetzungsverhalten der Elektrolyte. Insbesondere durch die thermischen Sauerstofffreisetzungen kam es in Gegenwart von NMC622 anstelle thermischer Zersetzungen vermehrt zu Verbrennungsreaktionen bei niedrigeren Temperaturen. Dadurch wurden beispielsweise bei PEO-Kompositen erste Massenverluste um bis zu 150 °C früher detektiert als bei den reinen Elektrolyten. Die thermische Stabilität der Polymerelektrolyte hängt damit in Gegenwart von delithiiertem NMC622 von der niedrigsten Verbrennungstemperatur der Elektrolytkomponenten ab. Darüber hinaus verbrannten die untersuchten Polymerelektrolyte durch die Sauerstofffreisetzungen aus dem Kathodenmaterial stärker und setzten größere Wärmemengen frei, bezogen auf die jeweilige Elektrolytmenge. Die Verbrennungen waren umso intensiver, je mehr NMC622 in den Kompositen enthalten und je geringer der Lithiierungsgrad war. Durch die höheren Verbrennungsenthalpien nimmt die thermische Sicherheit der Polymerelektrolyte ab. Die MEEP-Elektrolyte zeigen bei hohen Sauerstoffmengen geringere Wärmefreisetzungen als PEO-Elektrolyte und sind unter diesen Bedingungen thermisch sicherer. Die Einführung einer $(N{=}P)_n$-Hauptkette in ein PEO-basiertes Polymer hat somit einen positiven Einfluss auf die Verbrennungsenthalpie. Dies ist vermutlich auf flammschützende Eigenschaften der Hauptkette zurückzuführen.

Da das Kathodenmaterial in einer realen LIB immer mehr oder weniger stark entladen ist und Grenzflächenkontakte mit dem Elektrolyten nicht vermieden werden können, müssen die Sauerstofffreisetzungen aus dem NMC622 durch Beschichtungen oder Oberflächenmodifikationen unterbunden werden, um eine hohe thermische Stabilität und Sicherheit des Polymerelektrolyten zu gewährleisten. Außerdem sollten die Leitsalze möglichst sauerstofffrei sein, damit keine

lithiumsalzinduzierten Verbrennungen stattfinden, sowie Polymere, Leitsalze und Additive mit möglichst hohen Verbrennungstemperaturen eingesetzt werden.

7. Ausblick

Das in dieser Arbeit hergestellte polymere LiPON zersetzte sich zwar nicht in gewünschter Weise und bildete keine SEI definierter Zusammensetzung auf Lithiummetall, mit anderen funktionellen Gruppen sollte dies aber möglich sein. Dazu könnten reaktive Seitenketten in das Polymer eingeführt werden, die die Zersetzbarkeit des Materials fördern. Interessant wäre außerdem der Einsatz sterisch anspruchsvoller Gruppen, um die Bildung eines ionischen Netzwerks zu stören und den Transport von Li^+-Ionen durch das Polymer zu ermöglichen. Auf diese Weise könnte ein für Lithiummetall-Anoden geeigneter Festkörperelektrolyt realisiert werden.

Aufgrund der Stabilität des polymeren LiPONs gegenüber Lithiummetall sind zudem weitere Untersuchungen zu anorganischen Polymerelektrolyten und den bei polymerem LiPON verwendeten Strukturelementen interessant. Neben Polyphosphazenen könnten dazu beispielsweise auch Polysiloxane, Polysilazane, Polyborazine, Polythiazyle oder deren Copolymere eingesetzt werden. Derartige Materialien könnten im Sinne einer polymeren Keramik die Vorteile von Polymer- und glaskeramischen Elektrolyten vereinen. Dazu gehören beispielsweise eine gute Verarbeitbarkeit, mechanische Flexibilität, hohe Li^+-Leitfähigkeiten sowie eine hohe thermische, chemische und mechanische Stabilität.

Die Analysen der thermischen Stabilität der Polymerelektrolyte haben gezeigt, dass Grenzflächenreaktionen für die Bewertung der Kompatibilität von Polymerelektrolyten mit potentiellen Elektrodenmaterialien wichtig sind. Das thermische Zersetzungsverhalten der reinen Polymerelektrolyte entspricht nicht zwangsläufig dem in einer LIB. Deshalb sind entsprechende Untersuchungen mit weiteren Polymerelektrolyten und Elektrodenmaterialien von großer Bedeutung, um die bisher kleine Datenbasis auszubauen.

Des Weiteren können die STA-Experimente nicht nur in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt werden, sondern auch an Raumluft, um die Zersetzungen und Verbrennungen in einer beschädigten LIB zu simulieren. Darüber hinaus sind Untersuchungen von LIBs mit einem ARC („accelerating rate calorimeter“) im Hinblick auf ein mögliches thermisches Durchgehen interessant. Diese Experimente ermöglichen einen Vergleich der thermischen Sicherheit von Polymer- und Flüssigelektrolyten und bieten eine gute Ergänzung zu den Ergebnissen dieser Arbeit.

8. Literaturverzeichnis

[1] M. A. J.-M. Tarascon in *Materials for sustainable energy: A collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (Hrsg.: J.-M. Tarascon, M. Grätzel, V. Dusastre), Nature Pub. Group, Hackensack, N.J, London, **2011**, S. 171–179.

[2] C. Zu, H. Li, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2614.

[3] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Materials Today* **2015**, *18*, 252.

[4] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 2972.

[5] Y. Ding, Z. P. Cano, A. Yu, J. Lu, Z. Chen, *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, *2*, 1.

[6] T. M. Gür, *Energy & Environmental Science* **2018**, *11*, 2696.

[7] Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma, X. Chen, *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 5926.

[8] W. Li, X. Sun, Y. Yu, *Small Methods* **2017**, *1*, 1600037.

[9] D. Lin, Y. Liu, Y. Cui, *Nature nanotechnology* **2017**, *12*, 194.

[10] J. Kim, H. Lee, H. Cha, M. Yoon, M. Park, J. Cho, *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1702028.

[11] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, *Journal of Power Sources* **2006**, *155*, 401.

[12] D. H. Doughty, E. P. Roth, *The Electrochemical Society Interface* **2012**, *21*, 37.

[13] J. Wen, Y. Yu, C. Chen, *Materials express* **2012**, *2*, 197.

[14] K. Xu, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4303.

[15] J. W. Fergus, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 4554.

[16] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, L208-.

[17] F. Hao, A. Verma, P. P. Mukherjee, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 19664.

[18] A. Schwöbel, R. Hausbrand, W. Jaegermann, *Solid State Ionics* **2015**, *273*, 51.

[19] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison Jr, F. X. Hart, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 524.

[20] Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma, P. Mei, W. Xiao, Q. You, Y. Zhang, *Polymers* **2018**, *10*, 1237.

[21] Y. W. Chen-Yang, J. J. Hwang, A. Y. Huang, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1237.

[22] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, H. A. Gasteiger, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, A1361.

[23] L. Kong, Y. Xing, M. G. Pecht, IEEE *Access* **2018**, *6*, 8387.

[24] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen,* 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2014**.

[25] P. Miller, *Johnson Matthey Technology* **2015**, *59*, 4.

[26] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1800561.

[27] B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo, R. P. Raffaelle, *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 638.

[28] G. E. Blomgren, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *164*, A5019-A5025.

[29] B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, *in Fast Ion Transport in Solids* (Hrsg.: P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Elsevier, Amsterdam New York, **1979**, S. 131-136.

[30] M. S. Whittingham, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1974**, 328.

[31] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1974**, *53*, 329.

[32] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 725.

[33] C. Pillot, "The rechargeable battery market and main trends 2016–2025: Presentation at 33rd Annual International Battery Seminar & Exhibit", **2017**.

[34] F. Wang et al., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18828.

[35] F. Wu, G. Yushin, *Energy & Environmental Science* **2017**, *10*, 435.

[36] R. Wang, W. Cui, F. Chu, F. Wu, *Journal of Energy Chemistry* **2020**, *48*, 145.

[37] A. Fotouhi, D. J. Auger, L. O'Neill, T. Cleaver, S. Walus, *Energies* **2017**, *10*, 1937.

[38] M. A. Rahman, X. Wang, C. Wen, *Journal of Applied Electrochemistry* **2014**, *44*, 5.

[39] Y. Qi, H. Guo, L. G. Hector, A. Timmons, *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, A558.

[40] Y. Liu, J. S. Xue, T. Zheng, J. R. Dahn, *Carbon* **1996**, *34*, 193.

[41] E. Buiel, J. R. Dahn, *Electrochimica Acta* **1999**, *45*, 121.
[42] G. N. Zhu, Y. G. Wang, Y. Y. Xia, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6652.
[43] Z. Chen, I. Belharouak, Y. K. Sun, K. Amine, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 959.
[44] K. Amine, I. Belharouak, Z. Chen, T. Tran, H. Yumoto, N. Ota, S. Myung, Y. Sun, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3052.
[45] A. Franco Gonzalez, N. Yang, R. Li, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 27775.
[46] J. P. Maranchi, A. F. Hepp, A. G. Evans, N. T. Nuhfer, P. N. Kumta, *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153*, A1246.
[47] S. Chae, S. H. Choi, N. Kim, J. Sung, J. Cho, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 110.
[48] S. R. Anton, A. Erturk, D. J. Inman, *Smart materials and Structures* **2010**, *19*, 115021.
[49] M. Lécuyer, J. Gaubicher, A. L. Barrès, F. Dolhem, M. Deschamps, D. Guyomard, P. Poizot, *Electrochemistry Communications* **2015**, *55*, 22.
[50] A. Bindra, *IEEE Power Electronics Magazine* **2020**, *7*, 16.
[51] M. M. Thackeray, *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 3347.
[52] P. K. Shen, C. Y. Wang, X. Sun, J. Zhang, *Electrochemical energy: advanced materials and technologies*, CRC Press, **2016**.
[53] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, A224.
[54] S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, *Materials Letters* **2004**, *58*, 1788.
[55] X. L. Xu, C. Y. Qi, Z. D. Hao, H. Wang, J. T. Jiu, J. B. Liu, H. Yan, K. Suganuma, *Nano-micro Letters* **2018**, *10*, 1.
[56] T. Satyavani, B. R. Kiran, V. R. Kumar, A. S. Kumar, S. V. Naidu, *Engineering Science and Technology, an International Journal* **2016**, *19*, 40.
[57] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci, *Journal of Power Sources* **2003**, *115*, 171.
[58] T. Ohzuka, R. J. Brodd, *Journal of Power Sources* **2007**, *174*, 449.
[59] T. Ohzuku, A. Ueda, *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, *141*, 2972.
[60] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. Von Sacken, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 265.
[61] E. Antolini, M. Ferretti, *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *117*, 1.
[62] S. Sharifi-Asl, J. Lu, K. Amine, R. Shahbazian-Yassar, *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1900551.
[63] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, *140*, 1862.
[64] P. G. Bruce, A. R. Armstrong, R. L. Gitzendanner, *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 193.
[65] J. Kwon, S. E. Lee, J. H. Lim, J. Choi, J. Kim, *Electronics* **2018**, *12*, 406.
[66] K. W. G. Vitins, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 2587.
[67] P. Kalyani, N. Kalaiselvi, N. G. Renganathan, M. Raghavan, *Materials Research Bulletin* **2004**, *39*, 41.
[68] T. Liu, L. Yu, J. Liu, J. Lu, X. Bi, A. Dai, M. Li, M. Li, Z. Hu, L. Ma, D. Luo, J. Zheng, T. Wu, Y. Ren, J. Wen, F. Pan, K. Amine, *Nature Energy* **2021**, *6*, 277.
[69] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. I. Yamaki, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 3117.
[70] J. M. Paulsen, C. L. Thomas, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 861.
[71] J. Zheng, T. Liu, Z. Hu, Y. Wei, X. Song, Y. Ren, W. Wang, M. Rao, Y. Lin, Z. Chen, J. Cu, C. Wang, K. Amine, F. Pan, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 13326.
[72] K. M. Shaju, P. G. Bruce, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2330.
[73] I. Belharouak, Y. K. Sun, J. Liu, K. Amine, *Journal of Power Sources* **2003**, *123*, 247.
[74] Y. Wang, J. Jiang, J. R. Dahn, *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 2534.
[75] Y. K. Sun, S. T. Myung, B. C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, K. Amine, *Nature Materials* **2009**, *8*, 320.
[76] A. Manthiram, *ACS Central Science* **2017**, *3*, 1063.
[77] E. A. Olivetti, G. Ceder, G. G. Gaustad, X. Fu, *Joule* **2017**, *1*, 229.
[78] D. Wang, W. Liu, X. Zhang, Y. Huang, M. Xu, W. Xiao, *International Journal of Photoenergy* **2019**.
[79] A. W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler, V. Hacker, *Rsc Advances* **2015**, *5*, 5717.
[80] T. Ohzuku, M. Nagayama, K. Tsuji, K. Ariyoshi, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 10179.

[81] J. L. Schaefer, Y. Lu, S. S. Moganty, P. Agarwal, N. Jayaprakash, L. A. Archer, *Applied Nanoscience* **2012**, *2*, 91.
[82] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien,* 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2013**.
[83] J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2154.
[84] K. Hayashi, Y. Nemoto, S. Tobishima, J. Yamaki, *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 2337.
[85] S. Wu, P. H. Lee, *Journal of Power Sources* **2017**, *329*, 27.
[86] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 23685.
[87] J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, N. J. Dudney, *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*, 1401408.
[88] C. Monroe, J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*, A396.
[89] Y. Horowitz, M. Lifshitz, A. Greenbaum, Y. Feldman, S. Greenbaum, A. P. Sokolov, D. Golodnitsky, *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167*, 160514.
[90] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 2073.
[91] D. A. Jokhakar, D. Puthusseri, P. Manikandan, Z. Li, J. Moon, H. J. Weng, V. G. Pol, *Sustainable Energy & Fuels* **2020**, *4*, 2229.
[92] L. Yue, J. Ma, J. Zhang, J. Zhao, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, *Energy Storage Materials* **2016**, *5*, 139.
[93] Z. Du, D. L. Wood III, I. Belharouak, *Electrochemistry Communications* **2019**, *103*, 109.
[94] M. Abreu-Sepúlveda, D. E. Williams, A. Huq, C. Dhital, Y. Li, M. P. Paranthaman, K. Zaghib, A. Manhivannan, *Ionics* **2016**, *22*, 317.
[95] R. Jiménez, A. Del Campo, M. L. Calzada, J. Sanz, S. D. Kobylianska, S. O. Solopan, A. G. Belous, *Journal of the Electrochemical Society* **2016**, *163*, A1653.
[96] S. S. Berbano, J. Guo, H. Guo, M. T. Lanagan, C. A. Randall, *Journal of the American Ceramic Society* **2017**, *100*, 2123.
[97] G. Yan, S. Yu, J. F. Nonemacher, H. Tempel, H. Kungl, J. Malzbender, R. Eichel, M. Krüger, *Ceramics International* **2019**, *45*, 14697.
[98] J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H. H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 140.
[99] C. Cao, Z. B. Li, X. L. Wang, X. B. Zhao, W. Q. Han, *Frontiers in Energy Research* **2014**, *2*, 25.
[100] D. J. Morales, S. Greenbaum, *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21*, 3402.
[101] V. K. Deshpande, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2009**, *2*, 012011.
[102] J. G. Smith, D. J. Siegel, *Nature Communications* **2020**, *11*, 1.
[103] P. Baranowski, S. Starzonek, A. Drozd-Rzoska, S. J. Rzoska, M. Bockowski, P. Keblinski, T. K. Pietrzak, J. E. Garbarczyk, *Scientific Reports* **2019**, *9*, 1.
[104] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nature Energy* **2016**, *1*, 1.
[105] S. S. Berbano, M. Mirsaneh, M. T. Lanagan, C. A. Randall, *International Journal of Applied Glass Science* **2013**, *4*, 414.
[106] Y. Zhao, W. Smith, C. A. Wolden, *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167*, 70520.
[107] Z. Zhang, J. H. Kennedy, *Solid State Ionics* **1990**, *38*, 217.
[108] T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, K. Kawamoto, *Journal of Material Science* **2013**, *48*, 4137.
[109] H. Xia, H. L. Wang, W. Xiao, M. O. Lai, L. Lu, *International Journal of Surface Science and Engineering* **2009**, *3*, 23.
[110] D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand, G. Wang, *Chem* **2019**, *5*, 2326.
[111] Y. Zhao, L. Wang, Y. Zhou, Z. Liang, N. Tavajohi, B. Li, T. Li, *Advanced Science* **2021**, *8*, 2003675.
[112] S. Prodduturi, R. V. Manek, W. M. Kolling, S. P. Stodghill, M. A. Repka, *Journal of pharmaceutical sciences* **2005**, *94*, 2232.
[113] O. Schwarz, F. Ebeling, B. Furth, *Kunststoffverarbeitung,* 11. Aufl., Vogel, Würzburg, **2009**.
[114] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Electrochimica Acta* **1973**, *14*, 589.
[115] S. I. A. Halim, C. H. Chan, L. H. Sim, *Macromolecular Symposia* **2016**, *365,* 95.
[116] Z. Xue, D. He, X. Xie, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 19218.
[117] X. Yu, A. Manthiram, *Energy & Environmental Science* **2018**, *11*, 527.

[118] P. B. Balbuena, Y. Wang, *Lithium-ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase,* 1. Aufl., Imperial college press, **2004**.
[119] M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H. Chang, D. P. Fenning S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, Y. Shao-Horn, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 4653.
[120] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, *Computational Materials* **2018**, *4*, 1.
[121] Q. Wu, S. Mao, Z. Wang, Y. Tong, Y. Lu, *Nano Select* **2020**, *1*, 111.
[122] S. J. An, J. Li, C. Daniel. D. Mohanty, S. Nagpure, D. L. Wood III, *Carbon* **2016**, *105*, 52.
[123] X. Chen, T. Z. Hou, B. Li, C. Yan, L. Zhu, C. Guan, X. Cheng, H. Peng, J. Huang, Q. Zhang, *Energy Storage Materials* **2017**, *8*, 194.
[124] J. Hong, H. D. Lim, M. Lee, S. W. Kim, H. Kim, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 2692.
[125] N. Dupré, M. Cuisinier, E. Legall, D. War, D. Guyomard, *Journal of Power Sources* **2015**, *299*, 231.
[126] J. Yamaki, H. Takatsuji, T. Kawamura, M. Egashira, *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 214.
[127] X. T. Wang, Z. Y. Gu, W. H. Li, X. X. Zhao, J. Z. Guo, K. D. Du, X. X. Luo, X. L. Wu, *Chemistry – An Asian Journal* **2020**, *15*, 2803.
[128] S. M. E. Peled, *Journal of the Electrochemical Society* **2017**, *164*, A1703.
[129] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, 3809.
[130] J. Cui, T. G. Zhan, K. D. Zhang, D. Chen, *Chinese Chemical Letters* **2017**, *28*, 2171.
[131] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J. G. Zhang, *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 513.
[132] S. Menkin, D. Golodnitsky, E. Peled, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 1789.
[133] S. Xia, X. Zhang, C. Liang, Y. Yu, W. Liu, *Energy Storage Materials* **2020**, *24*, 329.
[134] Q. Tang, H. Li, Y. Pan, J. Zhang, Y. Chen, *Ionics* **2019**, *25*, 2525.
[135] K. Liu, A. Pei, H. R. Lee, B. Kong, N. Liu, D. Lin, Y. Liu, C. Liu, P. Hsu, Z. Bao, Y. Cui, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 4815.
[136] R. Xu, X. Q. Zhang, X. B. Cheng, H. J. Peng, C. Z. Zhao, C. Yan, J. Q. Huang, *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1705838.
[137] G. Zheng, C. Wang, A. Pei, J. Lopez, F. Shi, Z. Chen, A. D. Sendek, H. Lee, Z. Lu, H. Schneider, M. M. Safont-Sempere, S. Chu, Z. Bao, Y. Cui, *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 1247.
[138] K. Chung, W. S. Kim, Y. K. Choi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *566*, 263.
[139] D. Tang, R. Yi, M. L. Gordin, M. Melnyk, F. Dai, S. Chen, J. Song, D. Wang, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 10375.
[140] X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, L. Hu, *Nature Materials* **2017**, *16*, 572.
[141] G. Zheng, S. W. Lee, Z. Liang, H. W. Lee, K. Yan, H. Yao, H. Wang, W. Li, S. Chu, Y. Cui, *Nature nanotechnology* **2014**, *9*, 618.
[142] K. Yan, H. Lee, T. Gao, G. Zheng, H. Yao, H. Wang, Z. Lu, Z. Liang, Z. Liu, S. Chu, Y. Cui, *Nano letters* **2014**, *14*, 6016.
[143] H. Dong, Y. Zhang, S. Zhang, P. Tang, X. Xiao, M. Ma, H. Zhang, Y. Yin, D. Wang, S. Yang, *ACS Omega* **2019**, *4*, 185.
[144] D. Liebenau, K. Jalkanen, S. Schmohl, M. C. Stan, P. Bieker, H. Wiemhöfer, M. Winter, M. Kolek, *Advanced Materials Interfaces* **2019**, *6*, 1900518.
[145] Y. J. Zhang, W. Wang, H. Tang, W. Q. Bai, X. Ge, X. L. Wang, C. D. Gu, J. P. Tu, *Journal of Power Sources* **2015**, *277*, 304.
[146] N. W. Li, Y. X. Yin, C. P. Yang, Y. G. Guo, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 1853.
[147] Y. Liu, D. Lin, P. Y. Yuen, K. Liu, J. Xie, R. H. Dauskardt, Y. Cui, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1605531.
[148] N. Delaporte, A. Guerfi, H. Demers, H. Lorrmann, A. Paolella, K. Zaghib, *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 192.
[149] F. Marchioni, K. Star, E. Menke, T. Buffeteau, L. Servant, B. Dunn, F. Wudl, *Langmuir* **2007**, *23*, 11597.
[150] S. Neuhold, D. J. Schroeder, J. T. Vaughey, *Journal of Power Sources* **2012**, *206*, 295.

[151] R. S. Thompson, D. J. Schroeder, C. M. López, S. Neuhold, J. T. Vaughey, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 1369.
[152] D. G. Belov, O. V. Yarmolenko, A. Peng, O. N. Efimov, *Synthetic metals* **2006**, *156*, 745.
[153] J. Dai, C. Yang, C. Wang, G. Pastel, L. Hu, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1802068.
[154] R. Bouchet, *Nature nanotechnology* **2014**, *9*, 572.
[155] S. S. Zhang, *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 1379.
[156] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1423.
[157] A. M. Haregewoin, A. S. Wotango, B. Hwang, *Energy & Environmental Science* **2016**, *9*, 1955.
[158] H. Wu, Y. Cao, L. Geng, C. Wang, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 3572.
[159] F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushiko, X. Chen, Y. Shao, M. H. Engelhard, Z. Nie, J. Xia, X. Liu, P. V. Sushko, J. Liu, J. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 4450.
[160] Y. E. Hyung, D. R. Vissers, K. Amine, *Journal of Power Sources* **2003**, *119*, 383.
[161] H. F. Xiang, H. Y. Xu, Z. Z. Wang, C. H. Chen, *Journal of Power Sources* **2007**, *173*, 562.
[162] X. Liu, C. Zhang, S. Gao, S. Cai, Q. Wang, J. Liu, Z. Liu, *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *239*, 122014.
[163] J. A. Gilbert, I. A. Shkrob, D. P. Abraham, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, A389.
[164] R. Jung, P. Strobl, F. Maglia, C. Stinner, H. A. Gasteiger, *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, A2869.
[165] H Wang, G Yang, F Lai, Y Chu, X Zhang, Z Ma, Q Li, *Ionics* **2020**, 1.
[166] Y. Chen, Y. Zhang, B. Chen, Z. Wang, C. Lu, *Journal of Power Sources* **2014**, *256*, 20.
[167] S. Verdier, L. El Ouatani, R. Dedryvere, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, A1088.
[168] J. L. Tebbe, A. M. Holder, C. B. Musgrave, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 24265.
[169] X. Xiong, Z. Wang, H. Guo, Q. Zhang, X. Li, *Journal of Materials Chemistry* **2013**, *1*, 1284.
[170] J. Kim, M. Noh, J. Cho, H. M., K. B. Kim, *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*, A1142.
[171] Y. Yao, H. Liu, G. Li, H. Peng, K. Chen, *Electrochimica Acta* **2013**, *113*, 340.
[172] Z. Chen, G. Kim, D. Bresser, T. Diemant, J. Asenbauer, S. Jeong, M. Copley, R. J. Behm, J. Lin, Z. Shen, S. Passerini, *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1870123.
[173] W. Zhang, L. Liang, F. Zhao, Y. Liu, L. Hou, C. Yuan, *Electrochimica Acta* **2020**, *340*, 135871.
[174] Y. Cao, X. Qi, K. Hu, Y. Wang, Z. Gan, Y. Li, G. Hu, Z. Peng, K. Du, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 18270.
[175] J. H. Park, J. S. Kim, E. G. Shim, K. W. Park, Y. T. Hong, Y. S. Lee, S. Y. Lee, *Electrochemistry Communications* **2010**, *12*, 1099.
[176] L. Song, F. Tang, Z. Xiao, Z. Cao, H .Zhu, A. Li, *Journal of Electronic Materials* **2018**, *47*, 5896.
[177] X. Xiong, D. Ding, Z. Wang, B. Huang, H. Guo, X. Li, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, *18*, 2619.
[178] X. Zuo, C. Fan, J. Liu, X. Xiao, J. Wu, J. Nan, *Journal of Power Sources* **2013**, *229*, 308.
[179] Y. M. Lee, Y.-G. Lee, Y.-M. Kang and K. Y. Cho, *Electrochemical and Solid State Letters* **2010**, *13*, A55.
[180] K. Beltrop, S. Klein, R. Nölle, A. Wilken, J-J. Lee, T. K.-J. Köster, J. Reiter, L. Tao, C. Liang, M. Winter, X. Qi, T. Placke, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 2726.
[181] L. Xia, Y. Xia, Z. Liu, *Electrochimica Acta* **2015**, *151*, 429.
[182] T. Yim, K. S. Kang, J. Mun, S. H. Lim, S.-G. Woo, K. J. Kim, M.-S. Park, W. Cho, J. H. Song, Y.-K. Han, J.-S. Yu, Y.-J. Kim, *Journal of Power Sources* **2016**, *302*, 431.
[183] K. H. Choi, X. Liu, X. Ding, Q. Li, *Ionics* **2020**, 1.
[184] H. Maleki Kheimeh Sari, X. Li, *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1901597.
[185] M. Le Granvalet-Mancini, T. Hanrath, D. Teeters, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 283.
[186] C. Xu, B. Sun, T. Gustafsson, K. Edström, D. Brandell, M. Hahlin, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 7256.
[187] S. K. Jung, H. Gwon, S. S. Lee, H. Kim, J. C. Lee, J. G. Chung, S. Y. Park, Y. Aihara, D. Im, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 22967.
[188] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann, J. Janek, *Solid State Ionics* **2015**, *278*, 98.

[189] U. Alpen, A. Rabenau, G. H. Talat, *Applied Physics Letters* **1977**, *30*, 621.
[190] G. Nazri, *Solid State Ionics* **1989**, *34*, 97.
[191] B. Put, P. M. Vereecken, A. Stesmans, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 4848.
[192] G. Nazri, *MRS Online Proceedings Library* **1988**, *135*, 117.
[193] S. Lorger, R. Usiskin, J. Maier, *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, A2215.
[194] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie,* 7. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart · New York, **2005**.
[195] C. Schick in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry - Vol. 3, Applications to Polymers and Plastics* (Hrsg.: S. Z. D. Cheng), Elsevier Science, Amsterdam, **2002**, 1589-1611.
[196] B. Wang, *Macromolecules* **2005**, *38*, 643.
[197] Y. Kim, E. J. Lee, S. Roy, A. S. Sharbirin, L.-G. Ranz, T. Dieing, J. Kim, *Current Applied Physics* **2020**, *20*, 71.
[198] R. Schneider in *Surface and Thin Film Analysis* (Hrsg.: H. B. G.Friedbacher), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, S. 293–310.
[199] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy in *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications* (Hrsg.: W. Zhou, Z. L. Wang), Springer-Verlag, New York, **2007**, 1-40.
[200] H. Bubert, J. C. Rivière, W. S. M. Werner in *Surface and Thin Film Analysis* (Hrsg.: H. B. G.Friedbacher), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, S. 9–41.
[201] E. Carolina Martínez Ceballos, R. Vera Graziano, G. Martínez Barrera, O. Olea Mejía, *International Journal of Polymer Science* **2013**, *2013*, 1.
[202] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts,* 3. Aufl., Wiley-Verlag, Chichester, **2010**.
[203] H. R. Allcock, G. K. Dudley, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1313.
[204] M. K. Harrup, F. F. Stewart, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1092.
[205] Q. Zhang, C. Weber, U. S. Schubert, R. Hoogenboom, *Materials Horizons* **2017**, *4*, 109.
[206] S. Kusumoto, S. Ito, K. Nozaki, *Asian Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2*, 977.
[207] D. Braun, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, *Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments,* 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
[208] J. Paulsdorf, M. Burjanadze, K. Hagelschur, H.-D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **2004**, *169*, 25.
[209] S. O. Obare, C. J. Murphy, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1600.
[210] S. F. Scully, R. Bissessur, K. W. MacLean, D. C. Dahn, *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 216.
[211] E. J. Walsh, S. Kaluzene, T. Jubach, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, *38*, 397.
[212] D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1954**, *493*, 4555.
[213] J. V. Pustinger, W. T. Cave, M. L. Nielsen, *Spectrochimica Acta* **1959**, *15*, 909.
[214] W. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Zheng, S. Wu, X. Lu, X. Gao, Q. Wang, G. Zhou, J. Liu et al., *Optical Materials Express* **2017**, *7*, 2150.
[215] M. Watanabe, Y. Morii, S. Sato, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1984**, *57*, 2914.
[216] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 1345.
[217] A. Xia, L. Yang, B. L. Lucht, S. H. Kang D. P. Abraham, *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, A318.
[218] C. Tian, Y. Xu, D. Nordlund, F. Lin, J. Liu, Z. Sun, Y. Liu, M. Doeff, *Joule* **2018**, *2*, 464.
[219] J. Choi, E. Alvarez, T. A. Arunkumar, A. Manthiram, *Electrochemical and Solid State Letters* **2009**, *9*, A241.
[220] S. Ciu, Y. Wei, T. Liu, W. Deng, Z. Hu, Y. Su, H. Li, M. Li, H. Guo, Y. Duanm W. Wang, M. Rao, J. Zheng, X. Wang, F. Pan, *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1501309.
[221] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature* **1988**, *394*, 456.
[222] R. Bouchet, S. Lascaud, M. Rosso, *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150*, A1385.
[223] D. Fauteux, *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, *135*, 2231.
[224] D. Fauteux, *Solid State Ionics* **1985**, *17*, 133.
[225] D. K. Lee, H. R. Allcock, *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 1721.
[226] S. Jankowsky, M. M. Hiller, R. Stolina, H.-D. Wiemhöfer, *Journal of Power Sources* **2015**, *273*, 574.
[227] X. He, S. Schmohl, H.-D. Wiemhöfer, *Polymer Testing* **2019**, *76*, 505.

[228] D. Laniel, G. Weck, G. Gaiffe, G. Garbarino, P. Loubeyre, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 1600.
[229] A. Kumar, T. M. Arruda, A. Tselev, I. N. Ivanov, J. S. Lawton, T. A. Zawodzinski, O. Butyaev, S. Zayats, S. Jesse, S. V. Kalinin, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 1621.
[230] M. Nagao, *Design and Microstructural Observation of Composite Electrodes in All-Solid-State Rechargeable Li/S Batteries with High Capacity*, Doktorarbeit, Osaka, **2013**.
[231] C. Naudin, J. L. Bruneel, M. Chami, B. Desbat, J. Grondin, J. C. Lassègues, L. Servant, *Journal of Power Sources* **2003**, *124*, 518.
[232] S. Shiraishi, K. Kanamura, Z. I. Takehara, *Journal of Applied Electrochemistry* **1999**, *29*, 867.
[233] H. R. Allcock, R. J. Fitzpatrick, K. Visscher, L. Salvati, *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, 775.
[234] Y. Hase, I. V. Pagotto Yoshida, *Chemical Physics Letters* **1979**, *65*, 46.
[235] A. John, D. Philip, N. Stock, W. Schnick, S. Devanarayanan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2001**, *57*, 959.
[236] P. J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation,* 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2018**.
[237] T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont, P. A. Rolland, *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *123*, 231.
[238] L. C. Thomas, *American Laboratory* **2001**, *33*, 26.
[239] L. A. Kanis, F. C. Viel, J. S. Crespo, J. R. Bertolino, A. T. N. Pires, V. Soldi, *Polymer* **2000**, *41*, 3303.
[240] S. L. Madorsicy, S. Straus, *Journal of Polymer Science* **1959**, *36*, 183.
[241] M. A. Rahman, M. A. Khan, S. M. Tareq, *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *117*, 2075.
[242] S. Sultana, M. S. Khan, I. Rehan, K. Rehan, N. Amin, M. Humyun, S. Tabassum, A. Minhaz, *Materials Research Express* **2017**, *4*, 115304.
[243] M. M. Markowitz, D. A. Boryta, H. Stewart Jr., *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1964**, *3*, 321.
[244] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H. K. Liu, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 14326.
[245] Z. Lu, L. Yang, Y. Guo, *Journal of Power Sources* **2006**, *156*, 555.
[246] W. A. Henderson, F. McKenna, M. A. Khan, N. R. Brooks, V. G. Young Jr., *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 2284.
[247] Y. Xia, T. Fujieda, K. Tatsumi, P. P. Prosini, T. Sakai, *Journal of Power Sources* **2001**, *92*, 234.
[248] S.-M. Bak, E. Hu, Y. Zhou, X. Yu, S. D. Senanayake, S.-J. Cho, K.-B. Kim, K. Y. Chung, X.-Q. Yang, K.-W. Nam, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 22594.
[249] Z. Xi, Z. Feng, A. Li, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, *520*, 864.
[250] H. R. Allcock, W. J. Cook, *Macromolecules* **1974**, *7*, 284.
[251] P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin, H. R. Allcock, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6854.
[252] J. P. O'Brien, W. T. Ferrar, H. R. Allcock, *ACS Publications* **1979**, *12*, 108.
[253] S.T. Fei, H. R. Allcock, *Journal of Power Sources*, **2010**, *195*, 2082.
[254] X. Zhou, S. Qiu, X. Mu, M. Zhou, W. Cai, L. Song, W. Xing, Y. Hu, *Composites Part B: Engineering*, **2020**, *202*, 108397.
[255] M. J. Loveridge, G. Remy, N. Kourra, R. Genieser, A. Barai, M. J. Lain, Y. Guo, M. Amor-Segan, M. A. Williams, T. Amietszajew, M. Ellis, R. Bhagat, D. Greenwood, *Batteries* **2018**, *4*, 3.
[256] A. J. Haider, R. Al-Anbari, H. M. Sami, M J. Haider, *Journal of Materials Research and Technology* **2019**, *8*, 2802.
[257] S. Ristig, N. Cibura, J. Strunk, *Green* **2015**, *5*, 23.
[258] Z. Ma, *Current Catalysis* **2014**, *3*, 15.

Anhang Teil A: Untersuchungen zur chemischen Stabilität

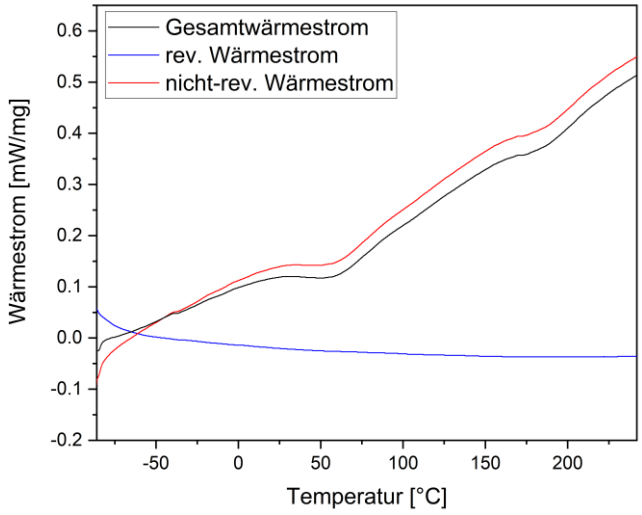


Abbildung A1: *TMDSC-Messung von polymerem LiPON mit dem jeweiligen Anteil des reversierenden und nicht-reversierenden Wärmestroms.*

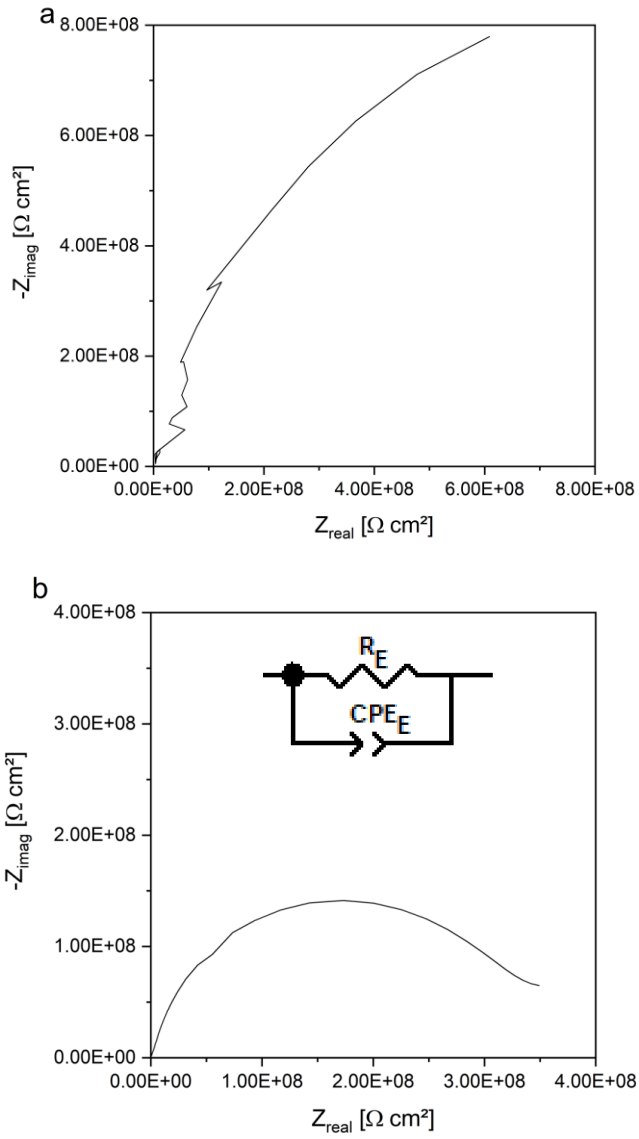


Abbildung A2: *Impedanzspektren von polymerem LiPON in symmetrischen Zellen mit Stahl-Elektroden bei 20°C (a) und 80°C (b). Der zum Fitten der 80°C-Messung verwendete Ersatzschaltkreis ist im Graphen dargestellt.*

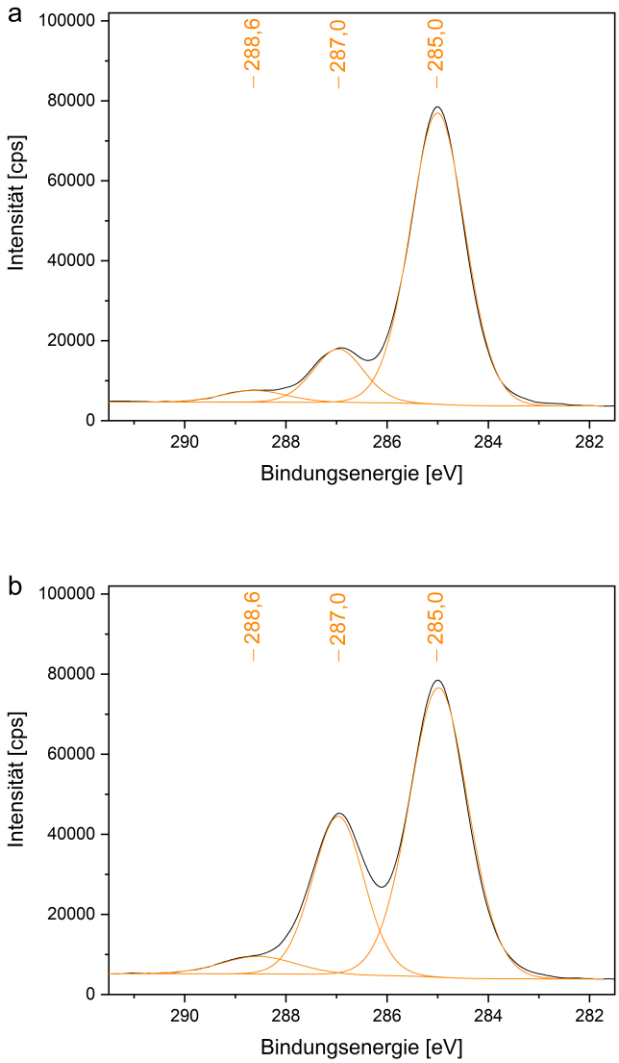


Abbildung A3: *C1s-Signale der gegen M1C (a) und M1T (b) gealterten Lithiummetall-Elektrodenoberflächen mit den jeweiligen orange eingezeichneten Fits.*

Anhang Teil B: Thermische Analysen der reine Polymere und Lithiumsalze

Tabelle B1: *Festgelegte m/z-Werte im MS der STA-Messungen sowie die erwartete elementare Zusammensetzung der zugehörigen Fragmente.*

m/z	Fragment
12	C
14	N
16	O
17	OH
18	H_2O
19	F
20	HF
28	CO
32	O_2
40	Argon
44	CO_2

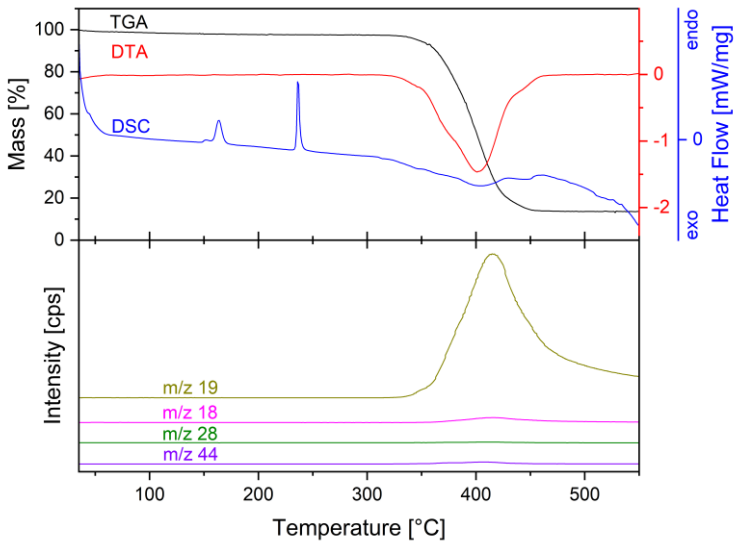


Abbildung B1: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von reinem LiTFSI in einer Argon-Atmosphäre.*

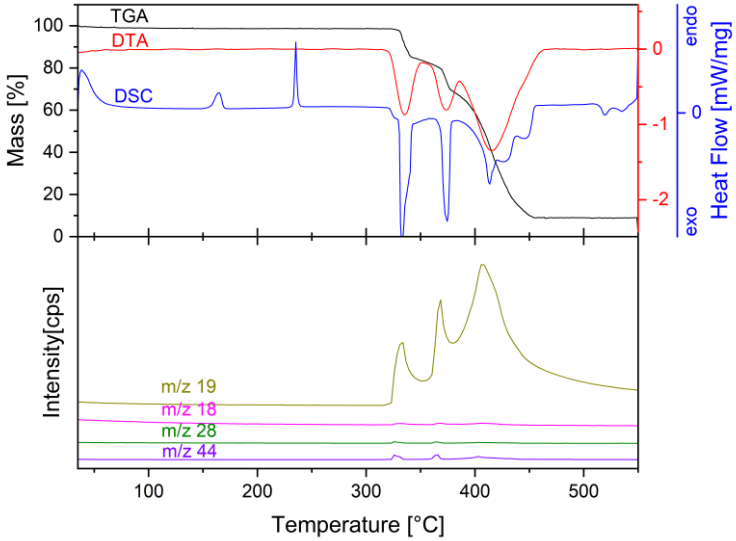


***Abbildung B2**: TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von reinem LiTFSI in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre (O_2 : Ar-Verhältnis 1:4).*

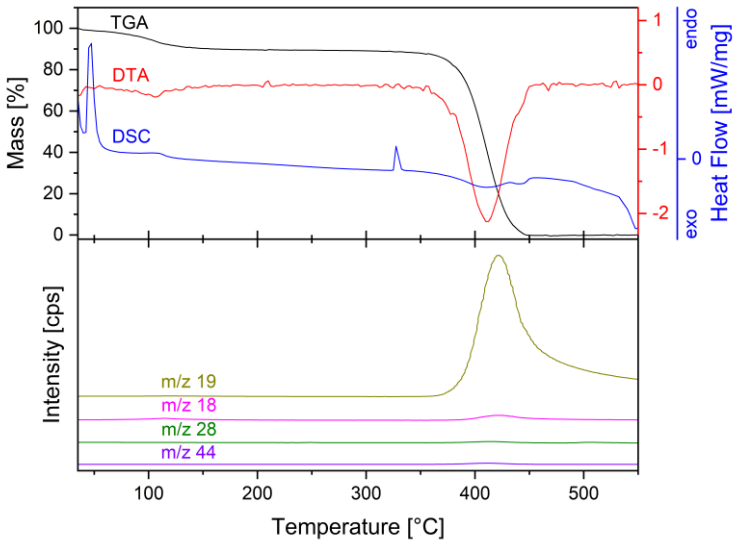


***Abbildung B3:** TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von reinem LiBETI in einer Argon-Atmosphäre.*

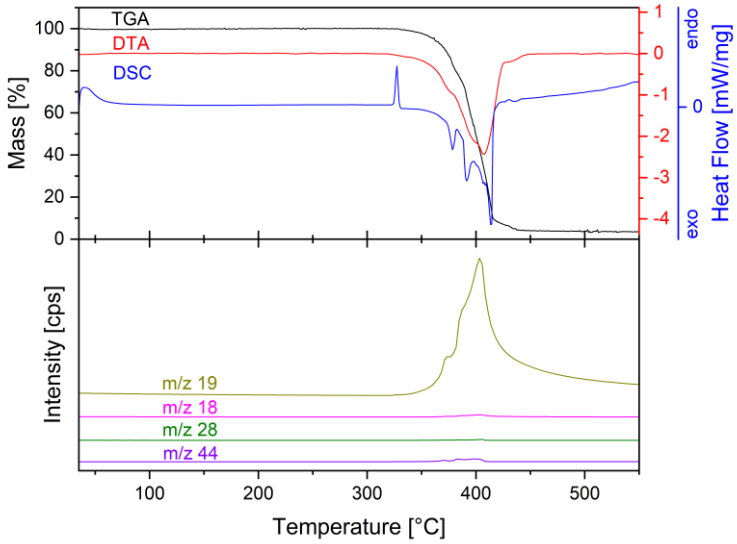


Abbildung B4: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von reinem LiBETI in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre (O_2 : Ar-Verhältnis 1:4).*

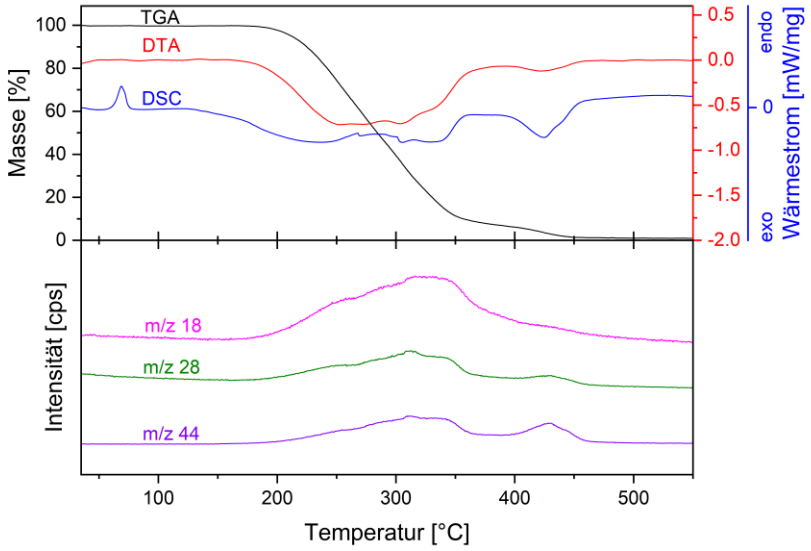


Abbildung B5: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von reinem PEO in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre (O_2 : Ar-Verhältnis 1:4).*

Anhang Teil C: Thermische Analysen der PEO-Elektrolyte

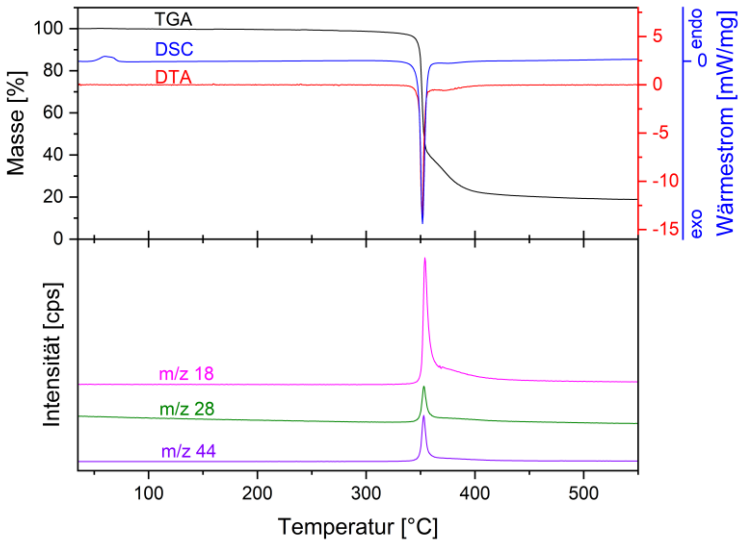


Abbildung C1: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von P1C.*

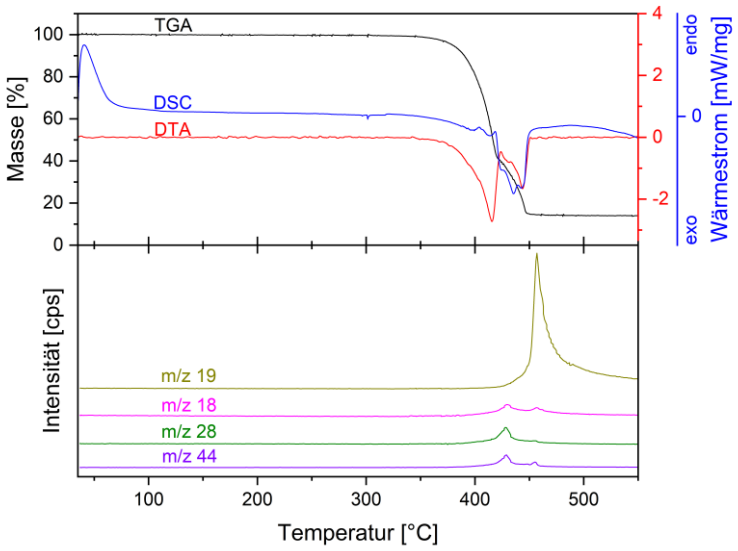


Abbildung C2: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von P1T.*

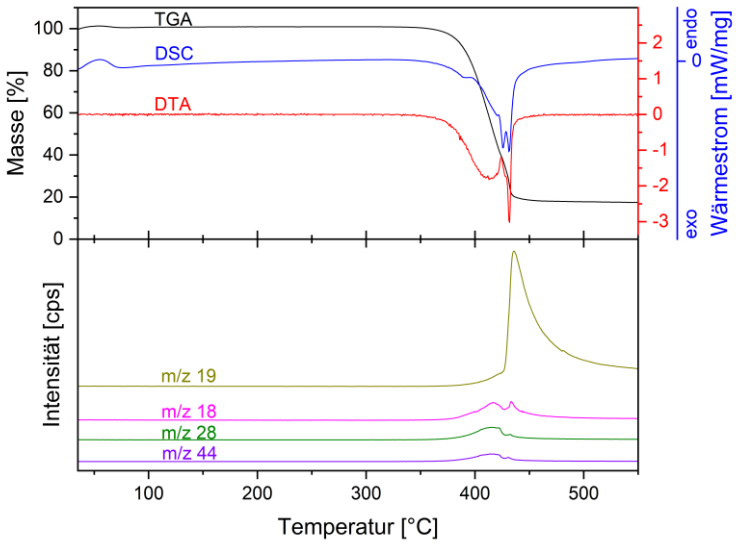


Abbildung C3: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von P1B.*

Anhang Teil D: Thermische Analysen der PEO-Komposite mit voll-lithiiertem NMC

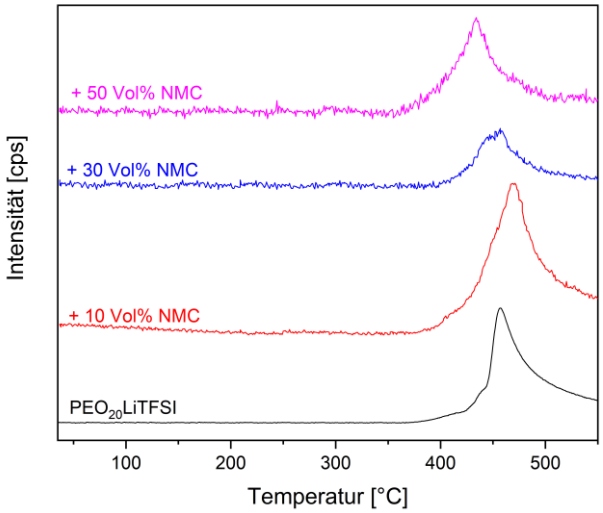


***Abbildung D1**: Temperaturabhängiger Verlauf der F-Signalintensität im MS von P2T mit unterschiedlichen Anteilen $Li_{1,00}NMC$, normiert auf den jeweiligen Elektrolytanteil.*

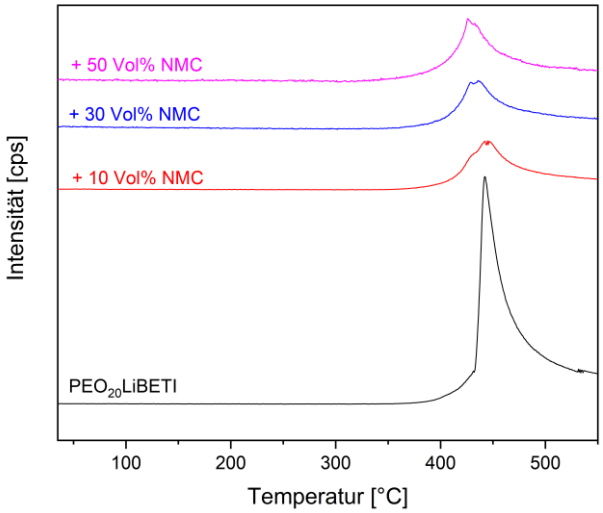


***Abbildung D2**: Temperaturabhängiger Verlauf der F-Signalintensität im MS von P2B mit unterschiedlichen Anteilen $Li_{1,00}NMC$, normiert auf den jeweiligen Elektrolytanteil.*

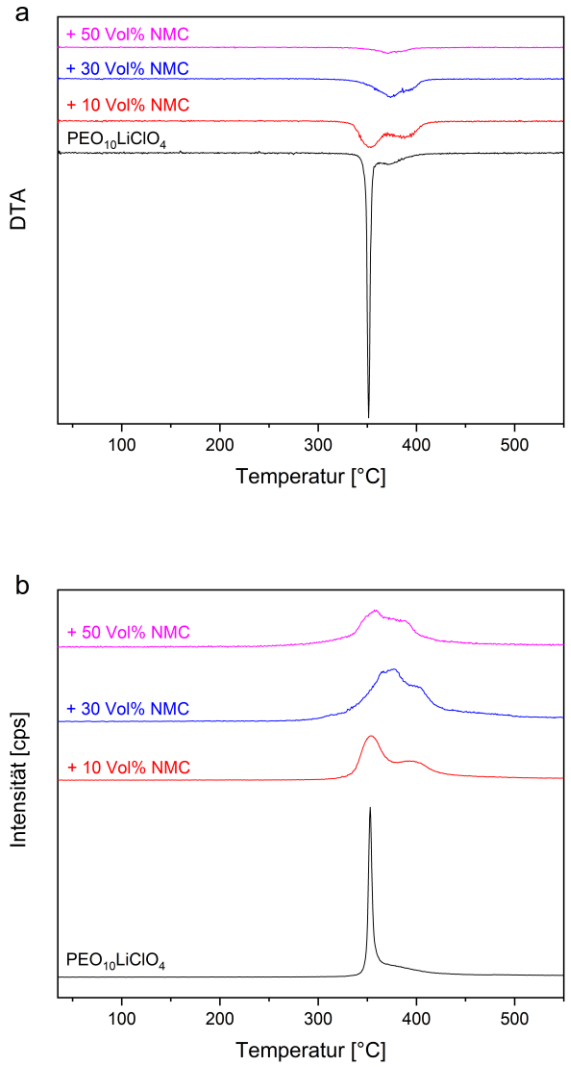


Abbildung D3: *DTA von P1C mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}NMC$ (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b).*

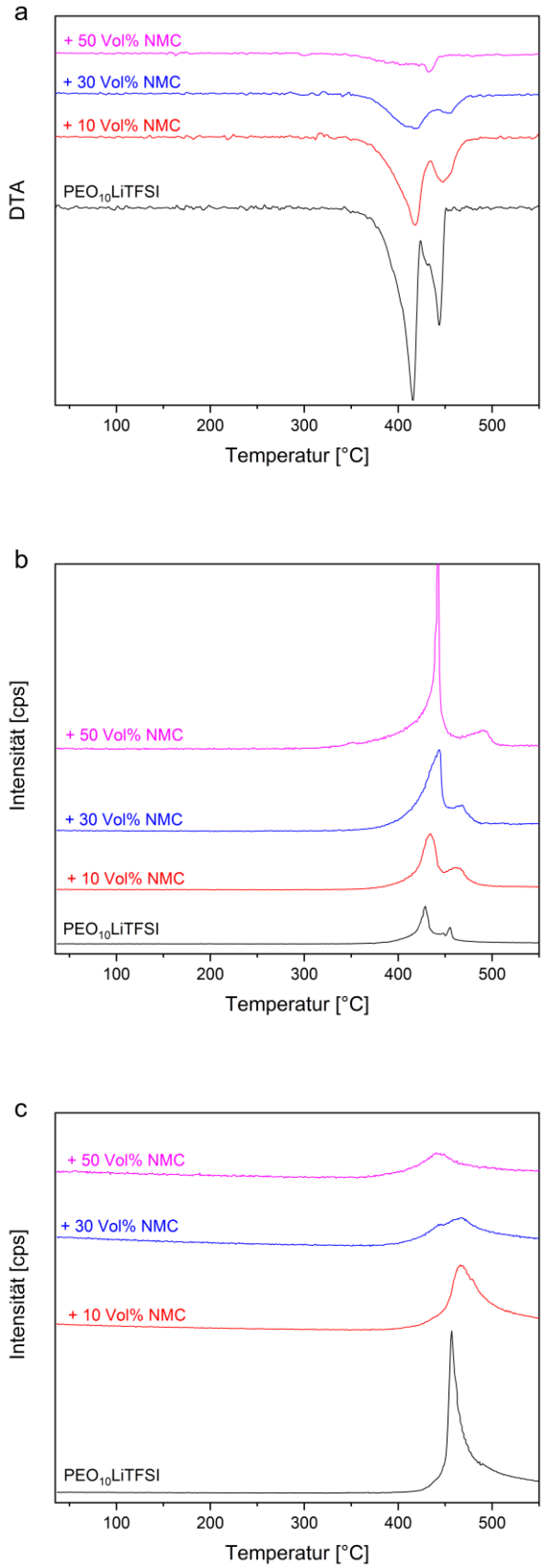


Abbildung D4: *DTA von P_1T mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}NMC$ (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

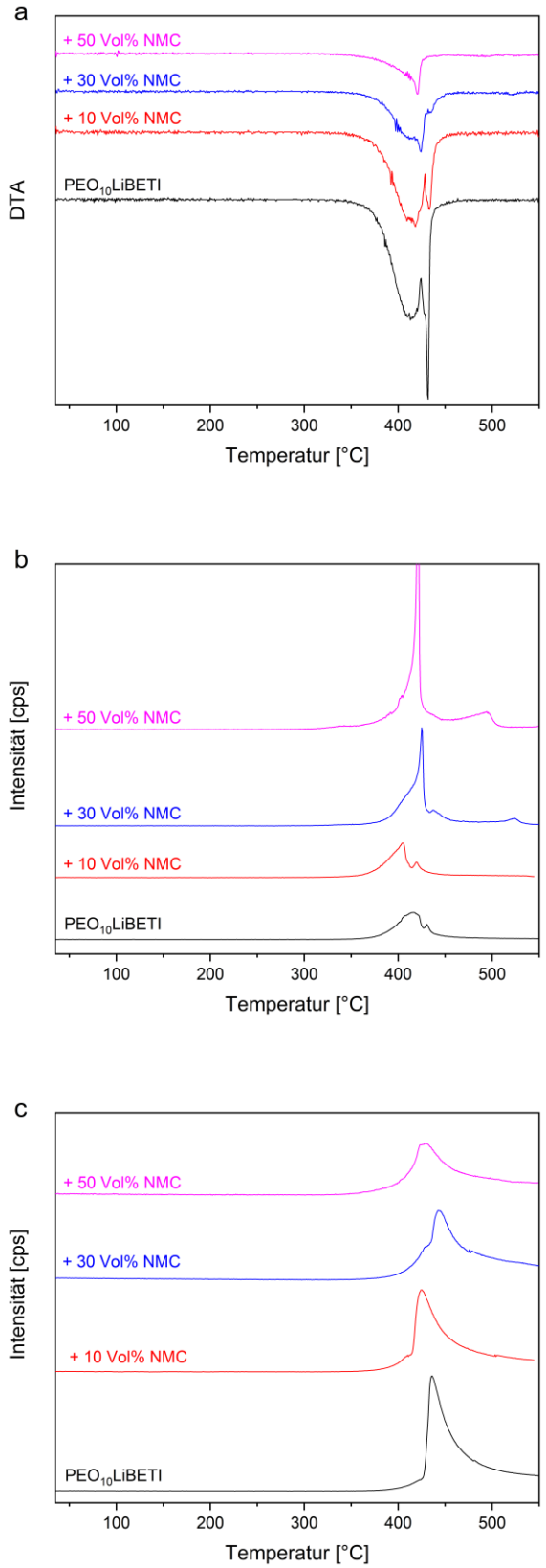


Abbildung D5: *DTA von P1B mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}NMC$ (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

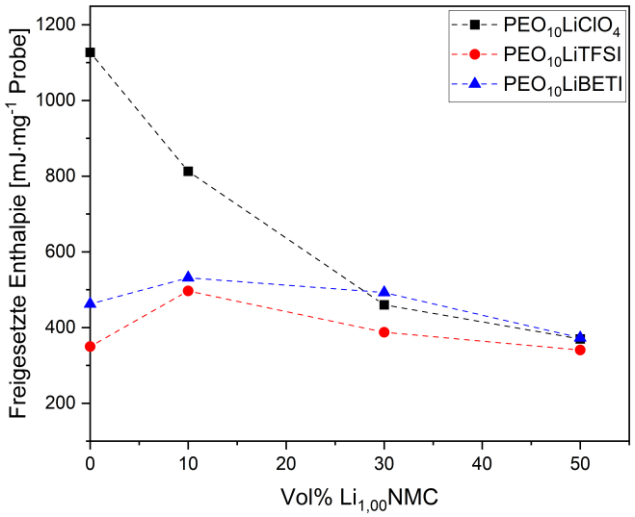


Abbildung D6: *Während der Zersetzung freigesetzte, absolute Enthalpie der reinen Polymer-elektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{1,00}$NMC für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 10:1.*

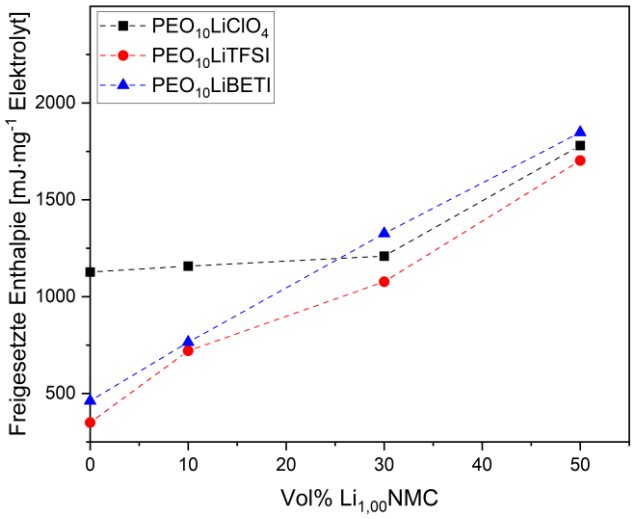


Abbildung D7: *Während der Zersetzung freigesetzte Enthalpie der reinen Polymerelektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{1,00}$NMC für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 10:1, normiert auf den jeweiligen Elektrolytanteil.*

Anhang Teil E: Thermische Analysen der PEO-Komposite mit delithiiertem NMC

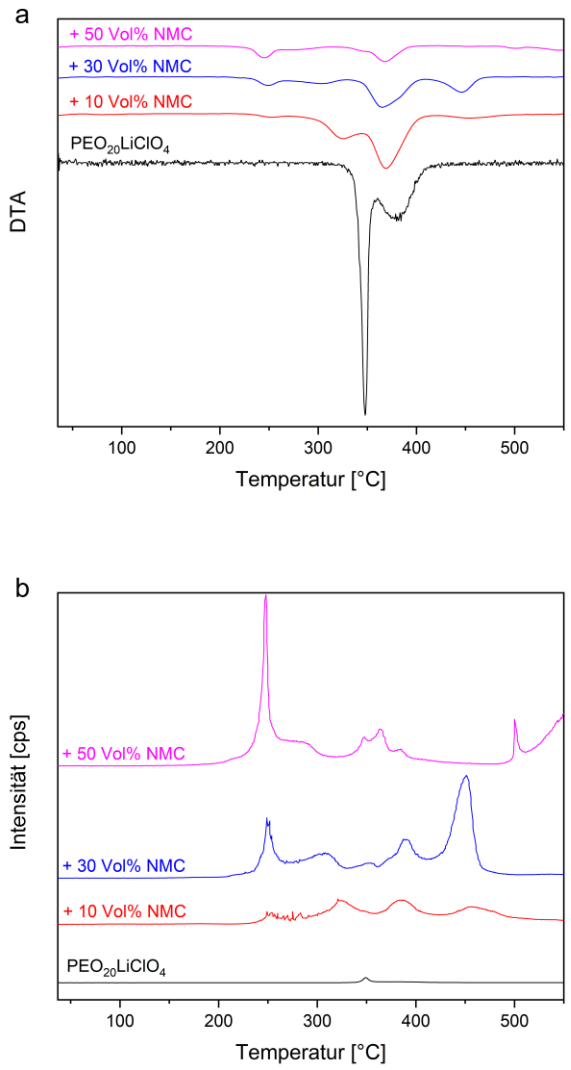


Abbildung E1: *DTA von P2C mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b).*

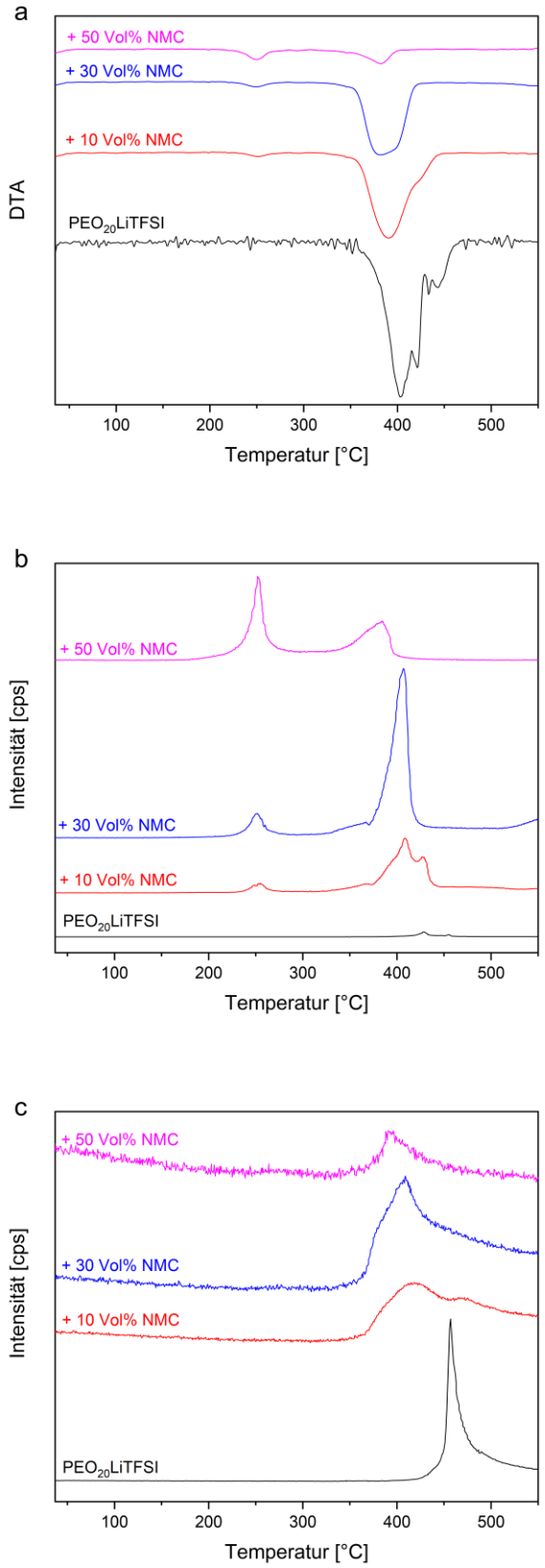


Abbildung E2: *DTA von P2T mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}NMC$ (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

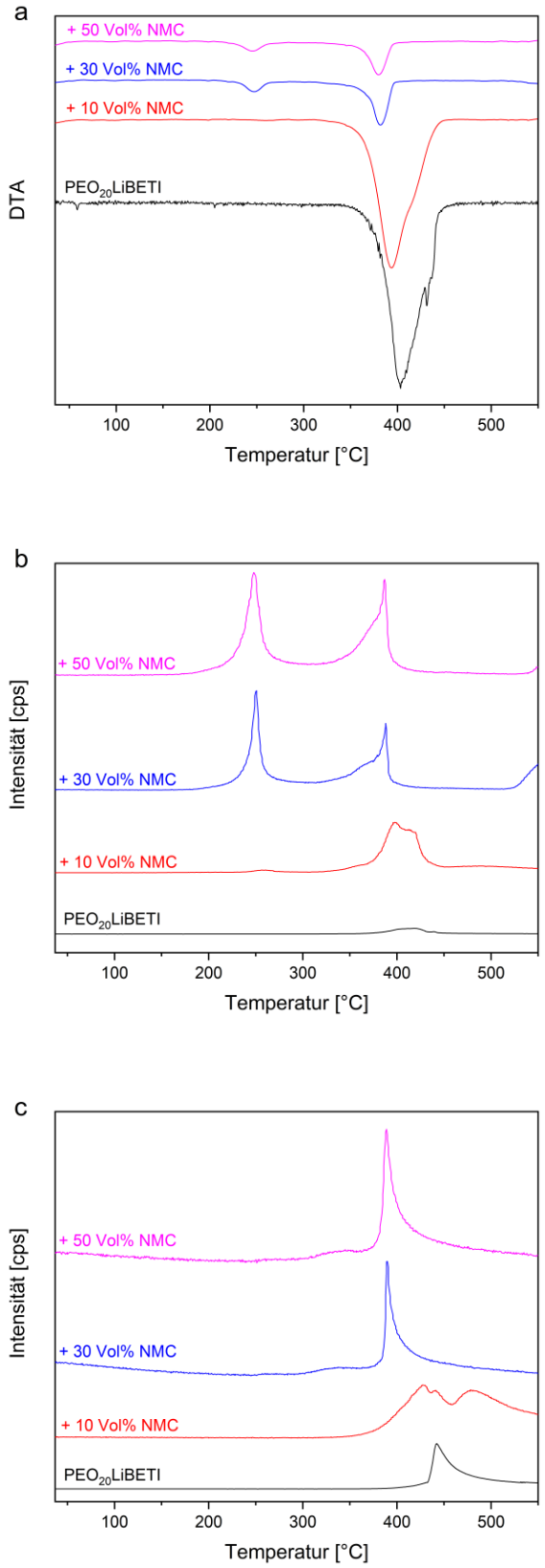


Abbildung E3: *DTA von P2B mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

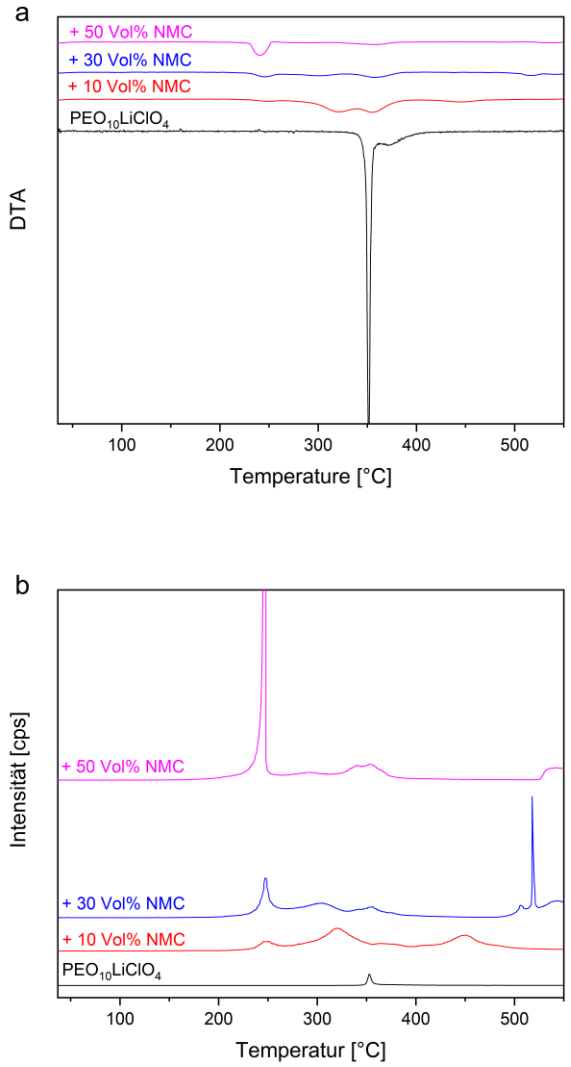


Abbildung E4: *DTA von P1C mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b).*

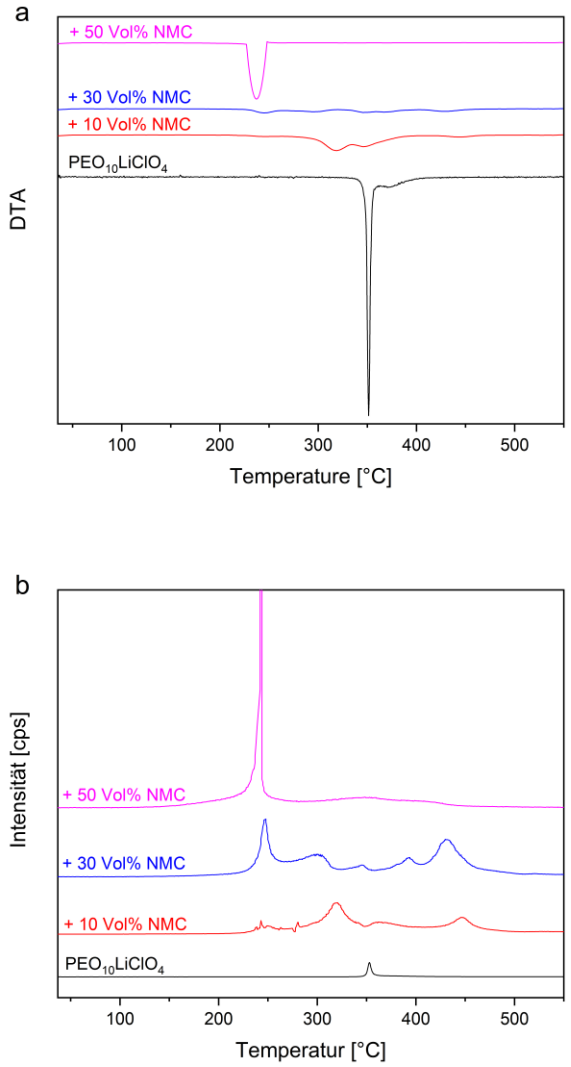


Abbildung E5: *DTA von P1C mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2-Signalintensität im MS (b).*

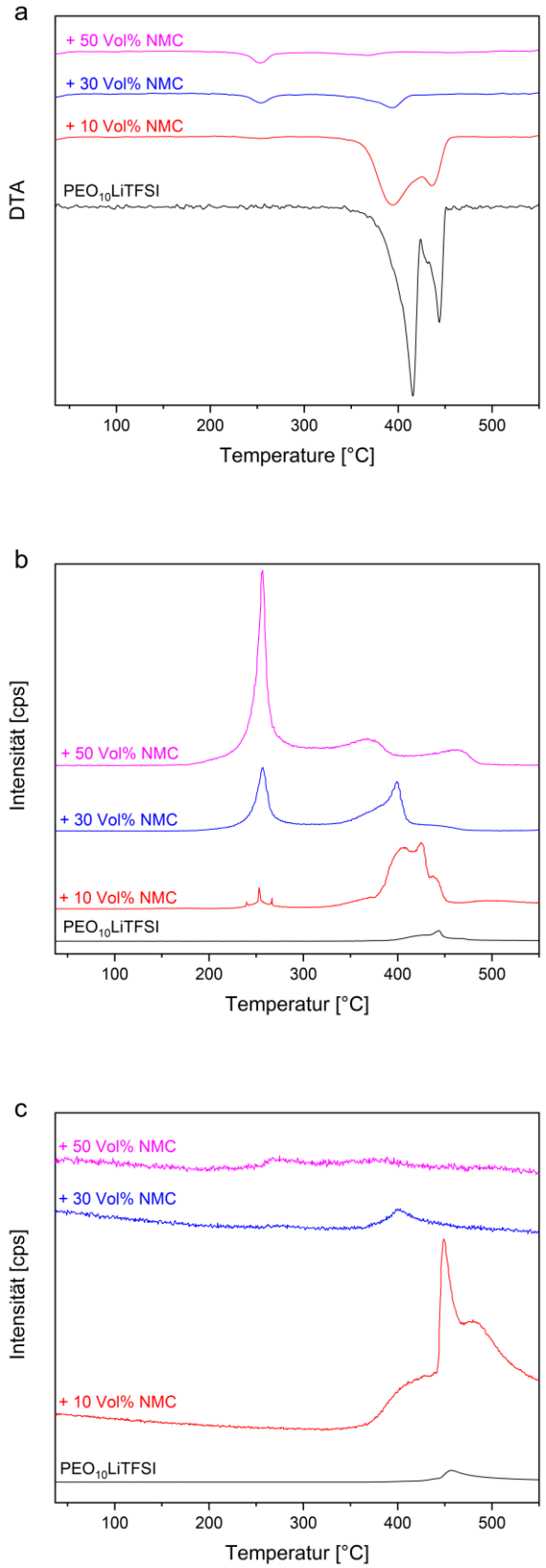


Abbildung E6: *DTA von P1T mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

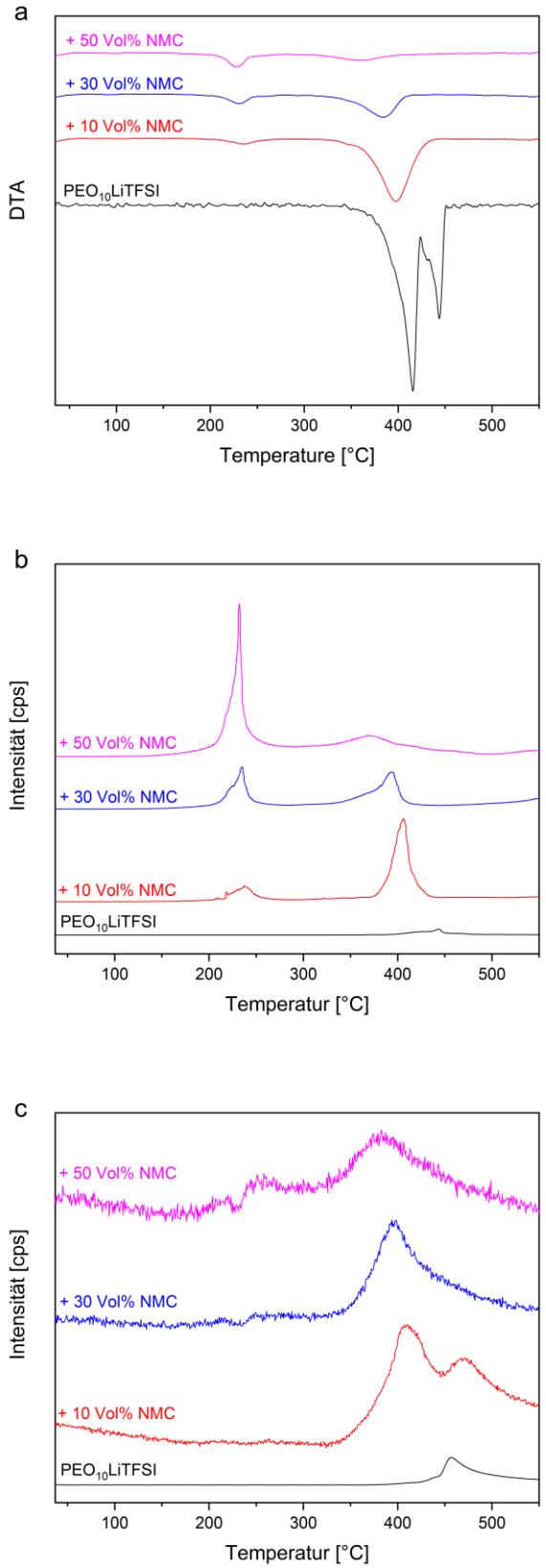


Abbildung E7: *DTA von P1T mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

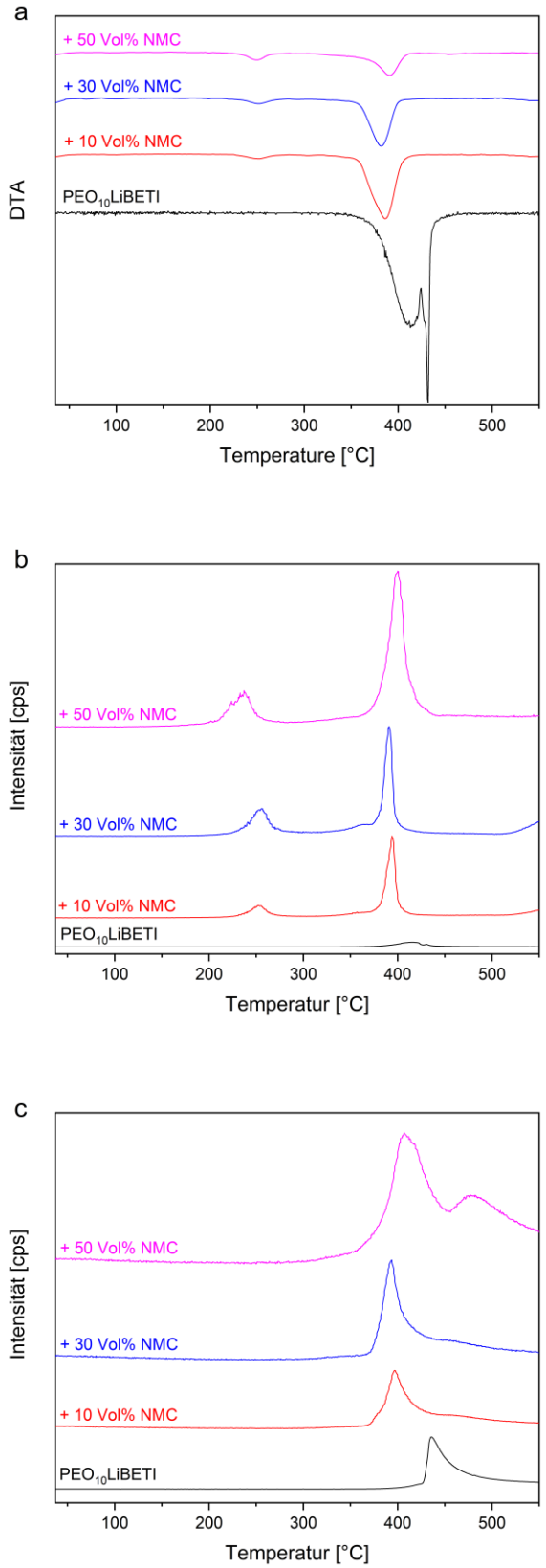


***Abbildung E8**: DTA von P1B mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

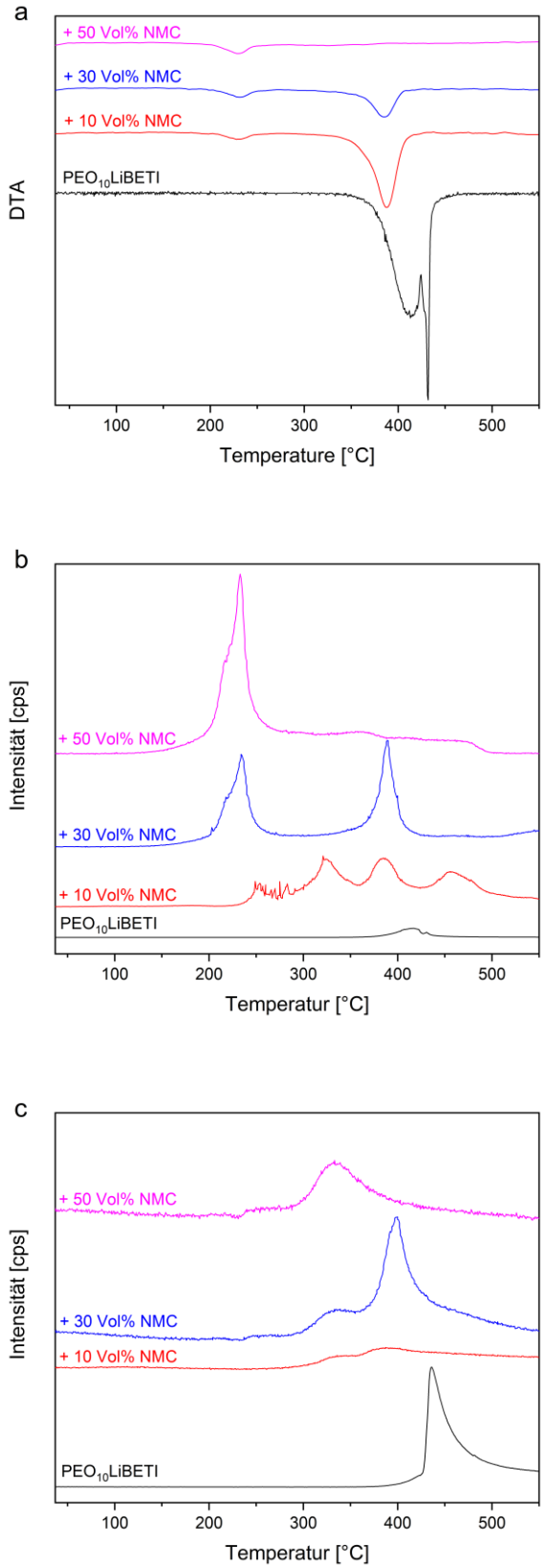


Abbildung E9: *DTA von P1B mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

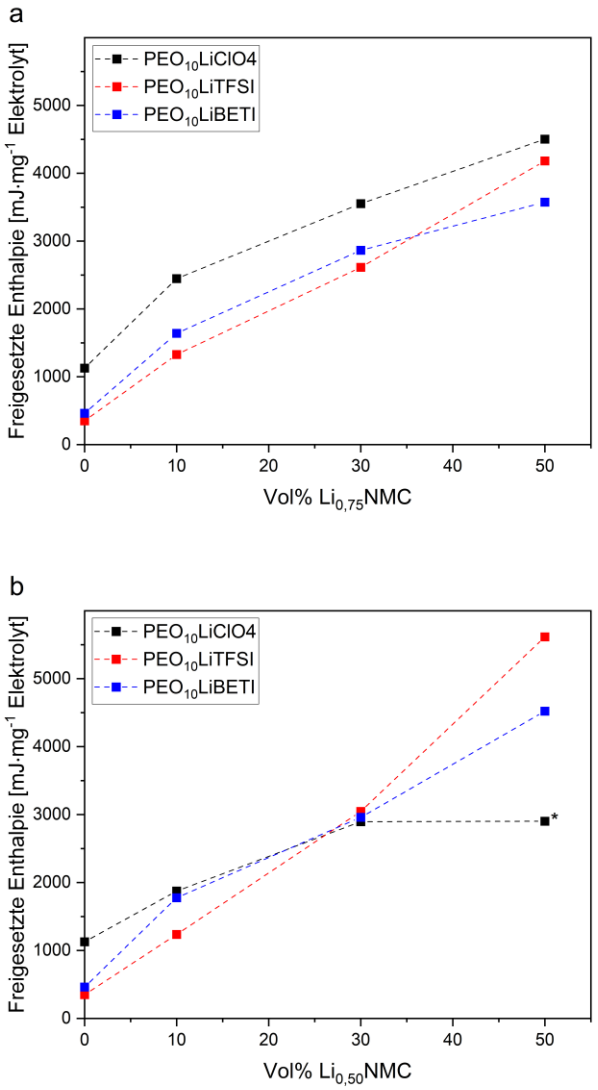


Abbildung E10: *Während der Zersetzung der reinen Elektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{0,75}$NMC (a) und $Li_{0,50}$NMC (b) freigesetzte Enthalpie für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 10:1, normiert auf den Elektrolytanteil jeder Probe. Bei dem mit einem * markierten Wert wurden infolge einer heftigen Reaktion potentiell unverbrannte Teile der Probe aus dem Probentiegel geschleudert, wodurch der Wert fehlerbehaftet ist.*

Anhang Teil F: Thermische Analysen der MEEP-Elektrolyte

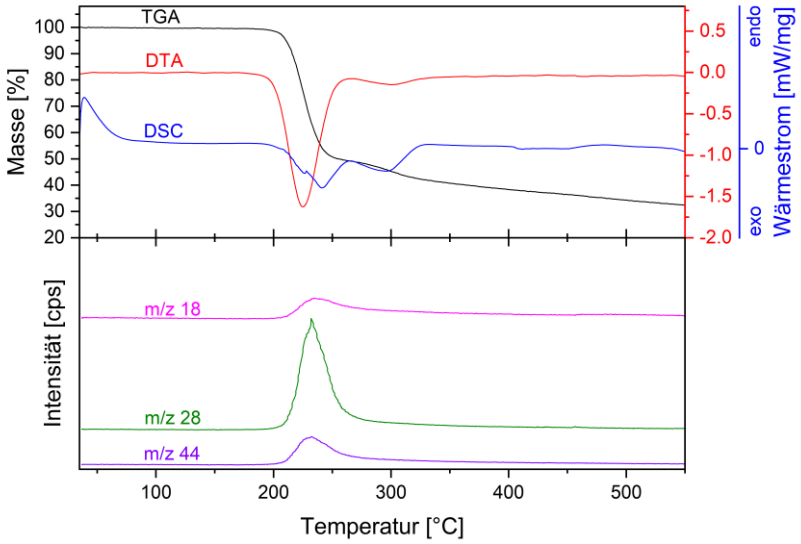


Abbildung F1: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von M1C.*

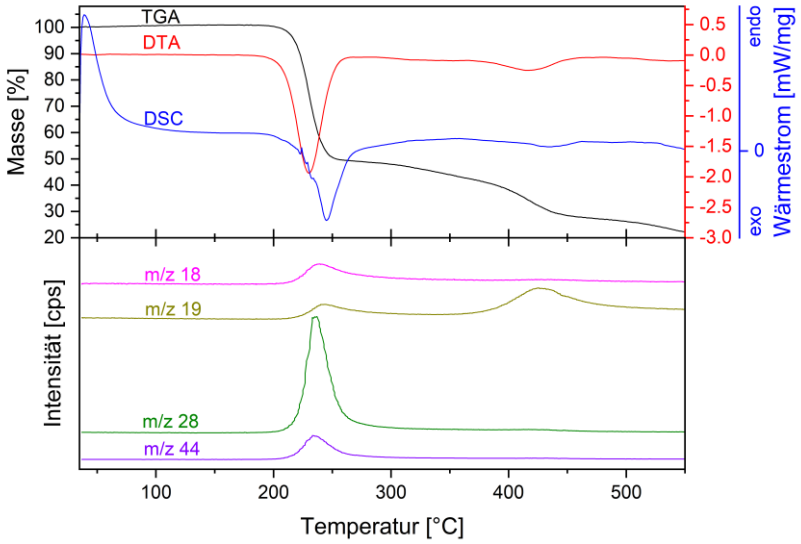


Abbildung F2: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von M1T.*

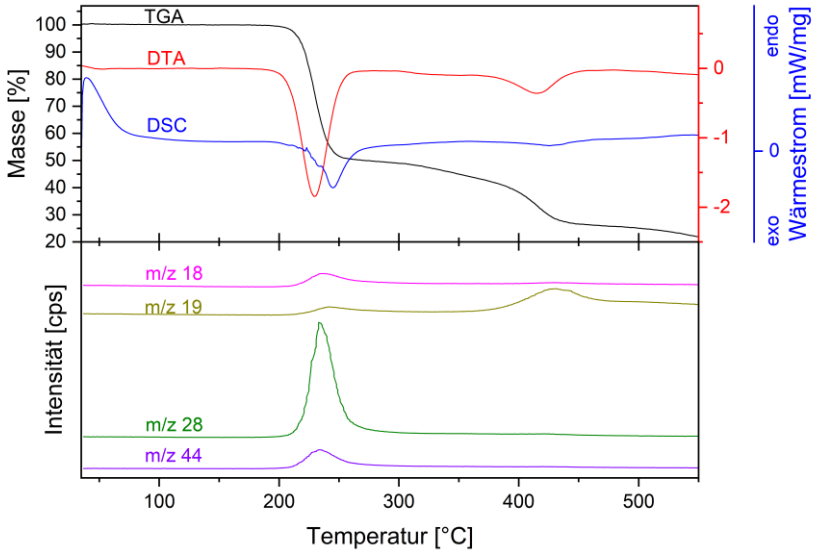


Abbildung F3: *TGA- / DTA- / DSC-Kurven (oben) sowie die temperaturabhängige Intensität ausgewählter MS-Signale (unten) von M1B.*

Anhang Teil G: Thermische Analysen der MEEP-Komposite mit voll-lithiiertem NMC

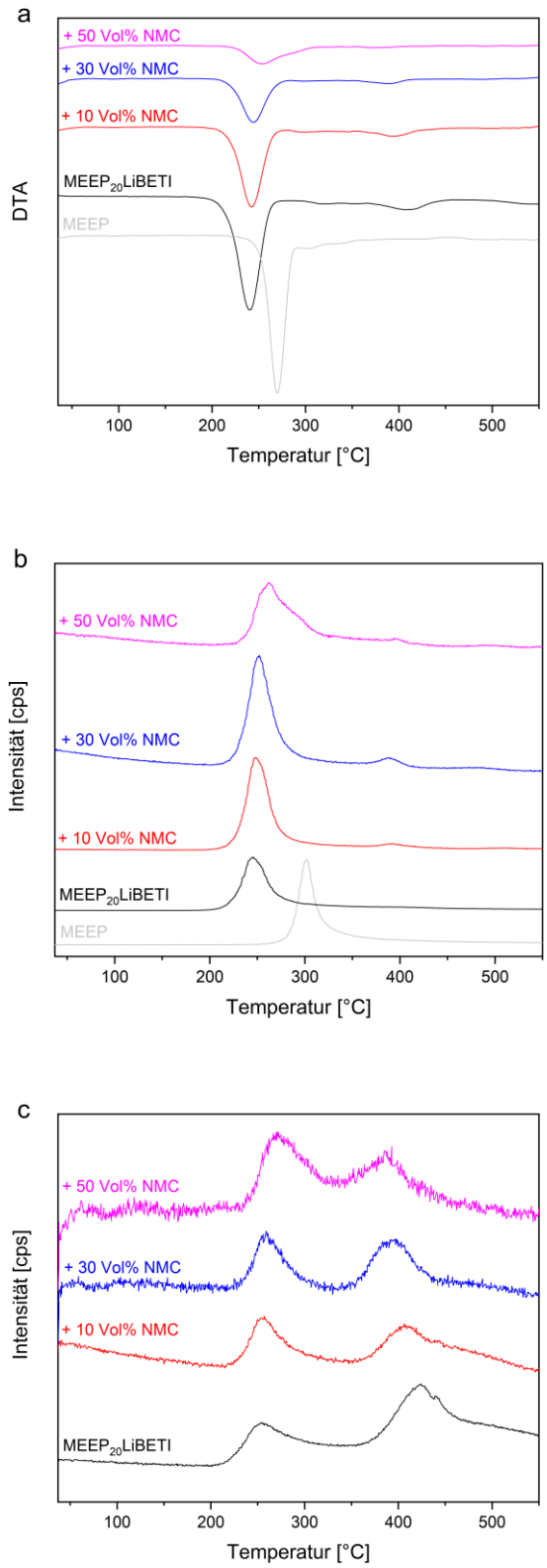


Abbildung G1: *DTA von M2B mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC (a) sowie der temperatur-abhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

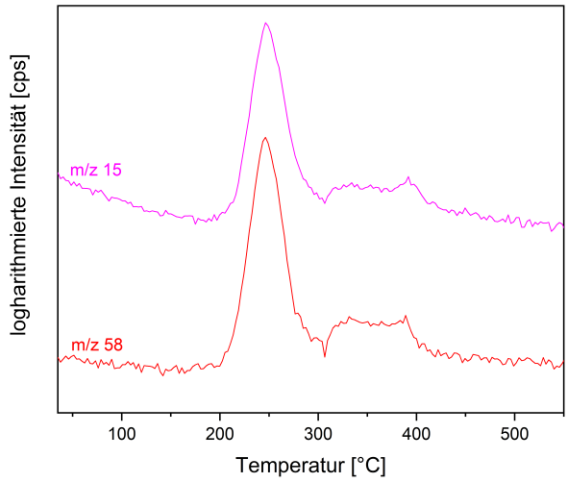


Abbildung G2: *Ausgewählte Signalverläufe im Weitbereichs-MS des M2B-Komposits mit 30 Vol% $Li_{1,00}$NMC*

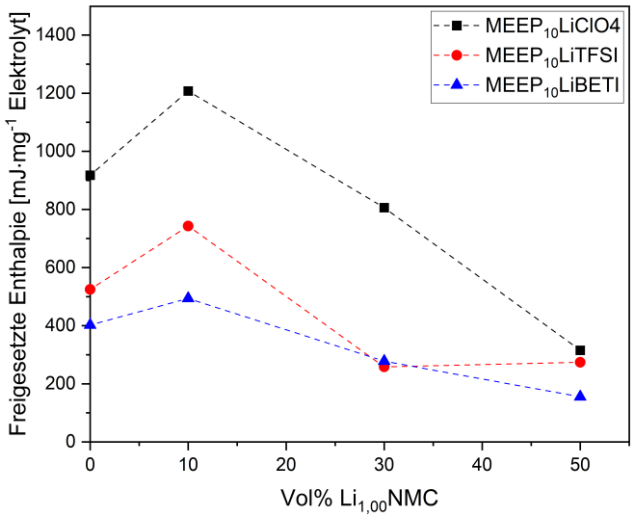


Abbildung G3: *Während der Zersetzung der reinen Elektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{1,00}$NMC freigesetzte Enthalpie für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 10:1, normiert auf den Elektrolytanteil jeder Probe.*

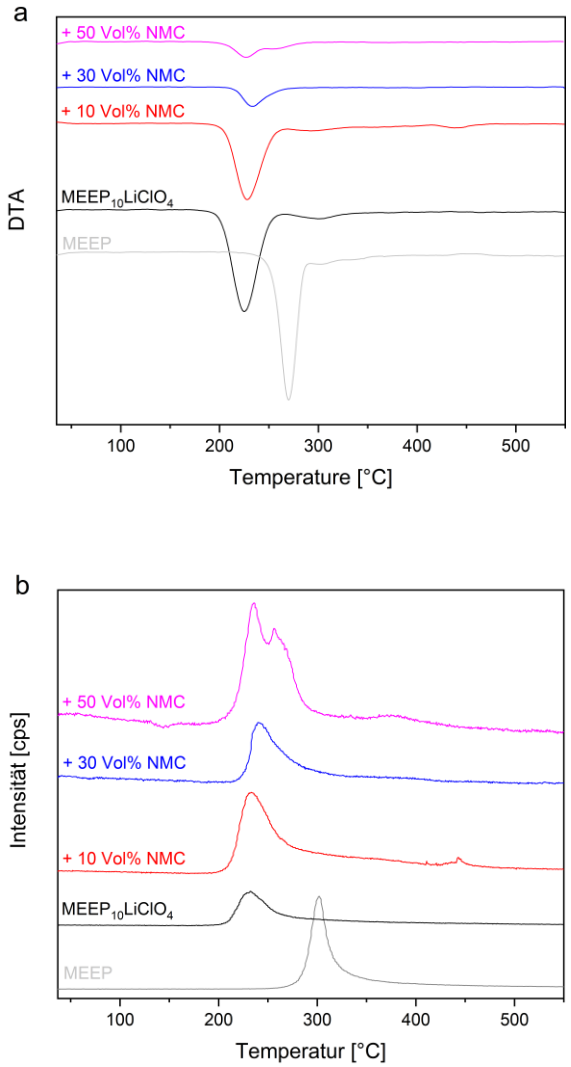


Abbildung G4: *DTA von M1C mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}NMC$ (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO2-Signalintensität (b) im MS.*

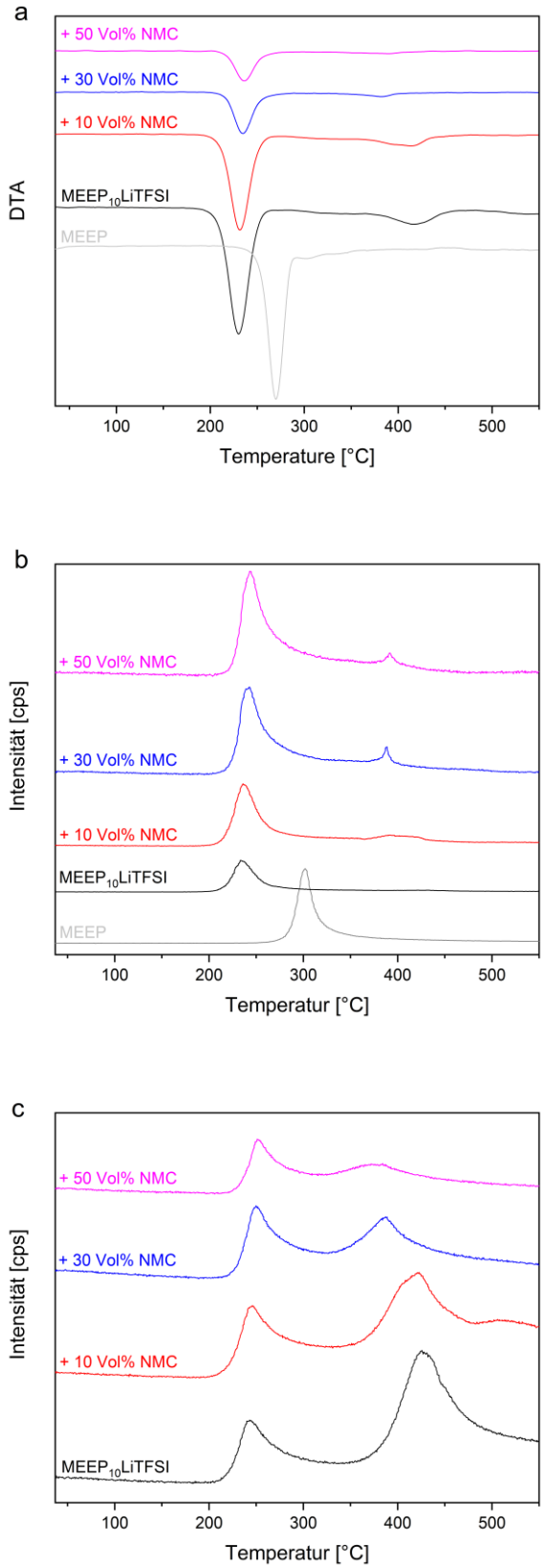


Abbildung G5: *DTA von M1T mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC (a) sowie der temperatur-abhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO2- (b) und F-Signalintensität (c) im MS.*

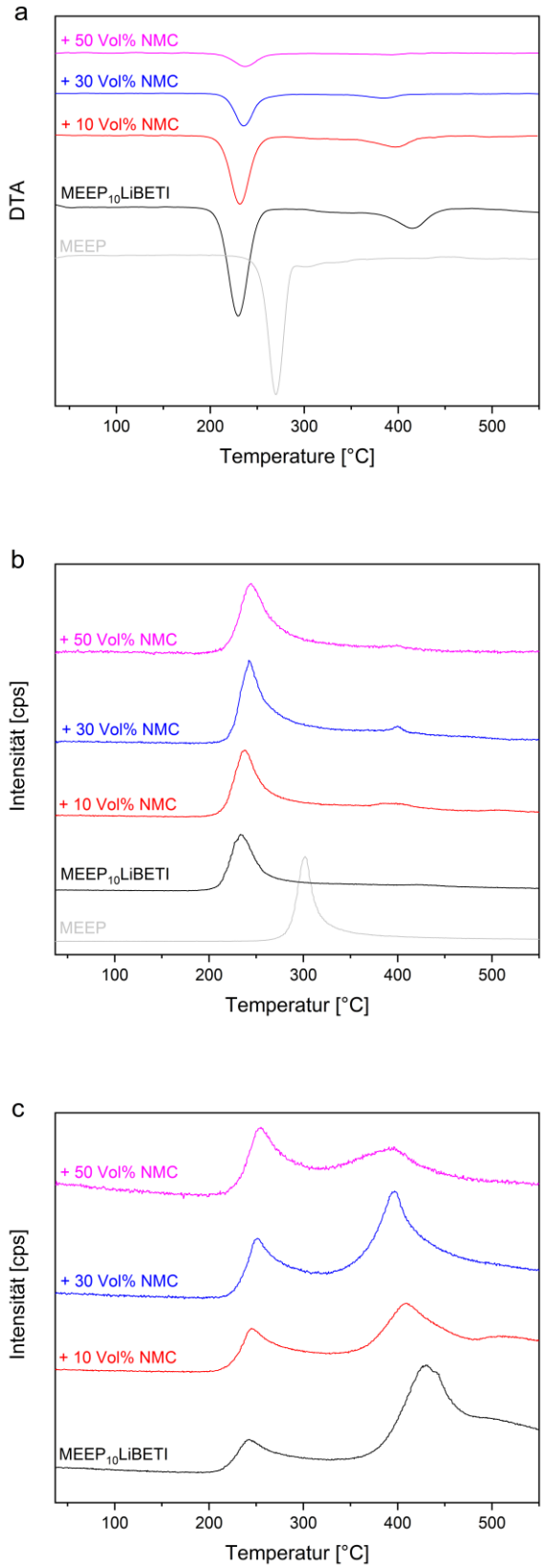


Abbildung G6: *DTA von M1B mit verschiedenen Anteilen $Li_{1,00}$NMC (a) sowie der temperatur-abhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO2- (b) und F-Signalintensität (c) im MS.*

Anhang Teil H: Thermische Analysen der MEEP-Komposite mit delithiiertem NMC

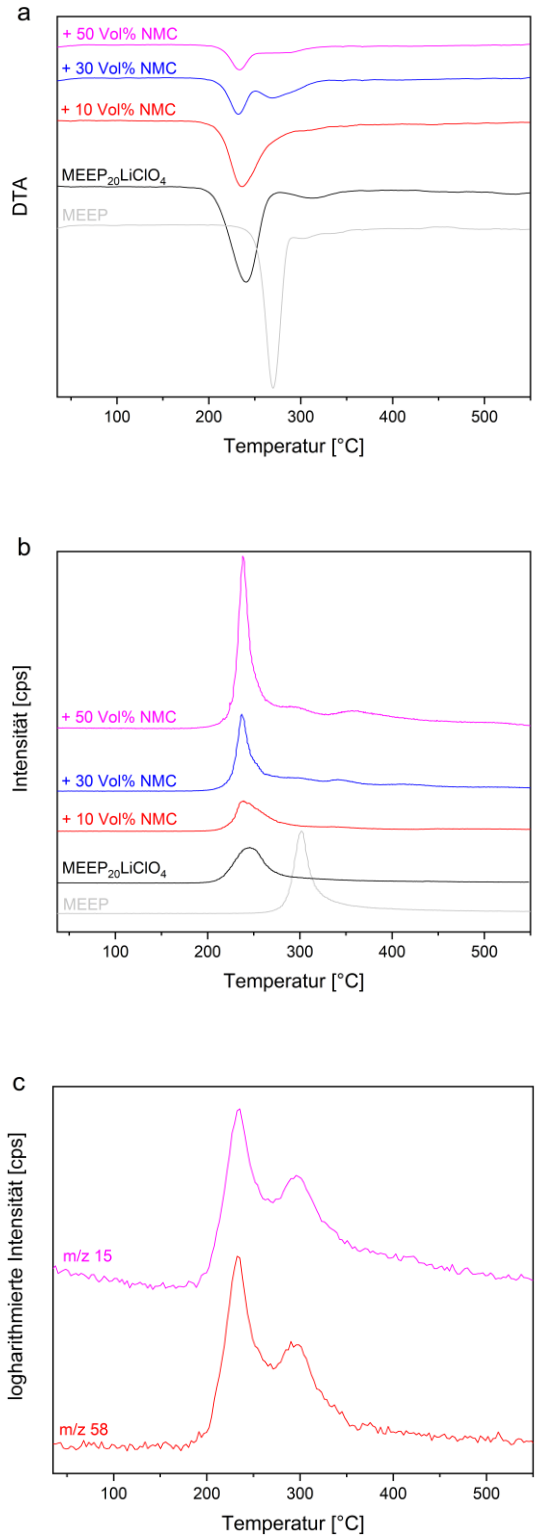


Abbildung H1: *DTA von M2C mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2-Signalintensität (b) im MS. Abbildung (c) zeigt ausgewählte Signalverläufe im Weitbereichs-MS des Komposits mit 30 Vol% NMC.*

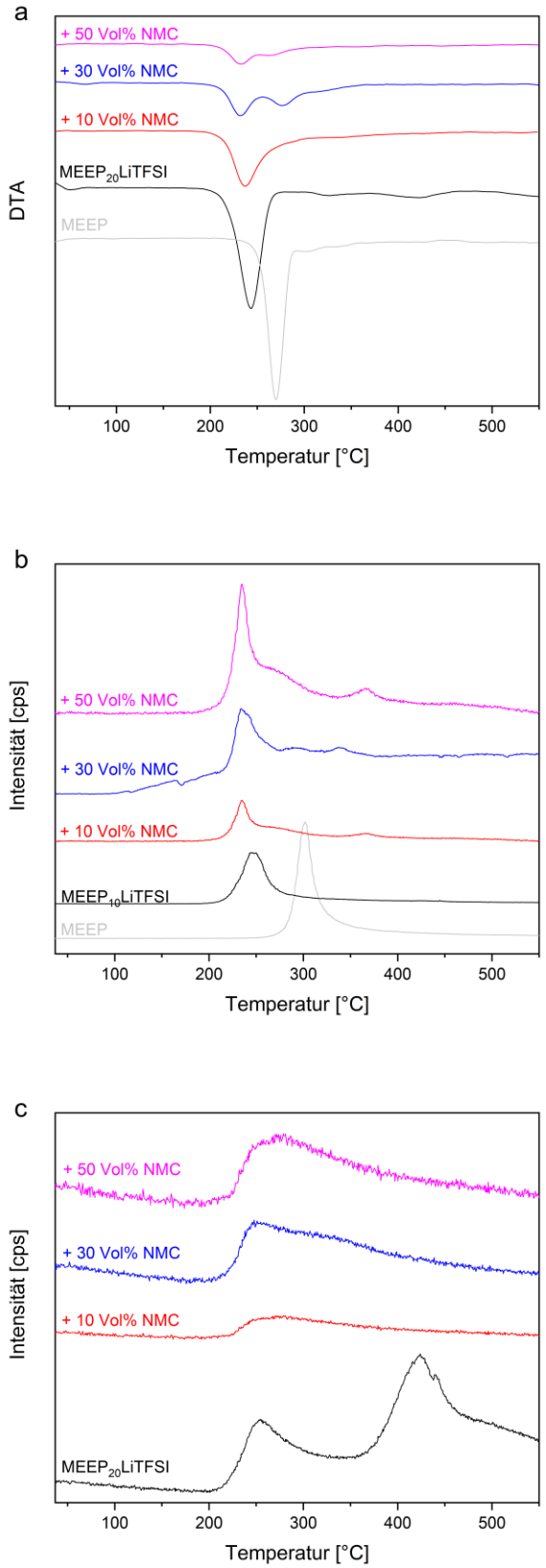


***Abbildung H2**: DTA von M2T mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}NMC$ (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

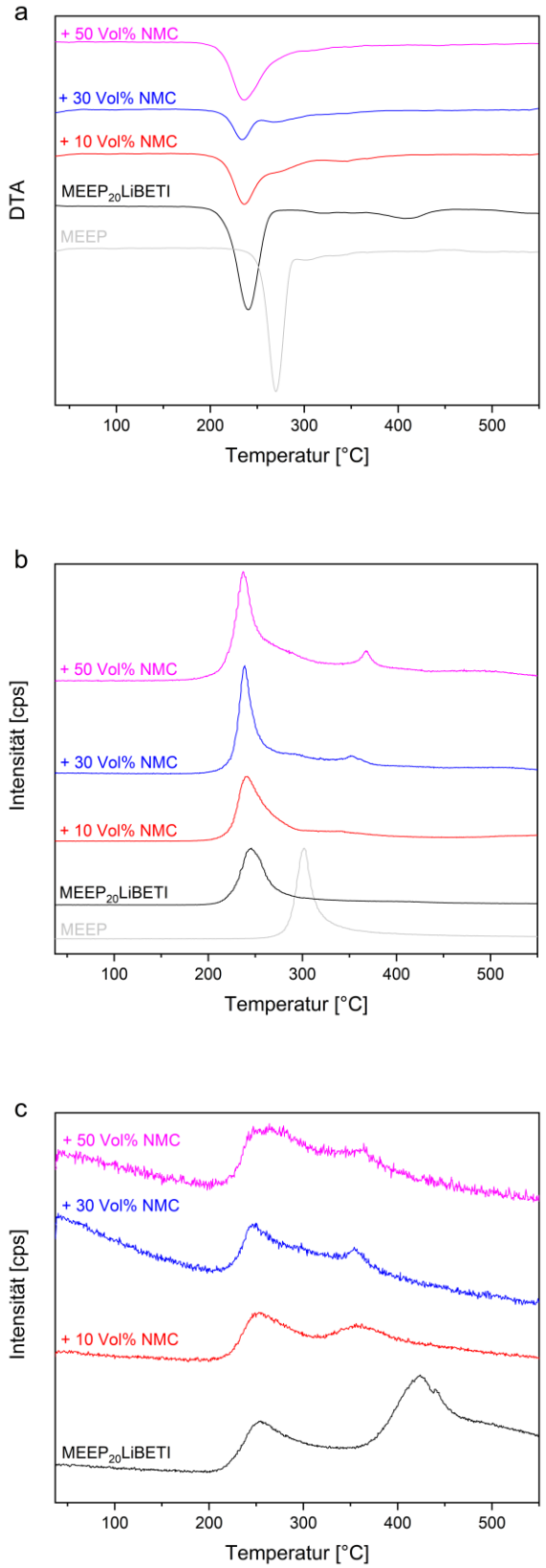


Abbildung H3: *DTA von M2B mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}$NMC (a)) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

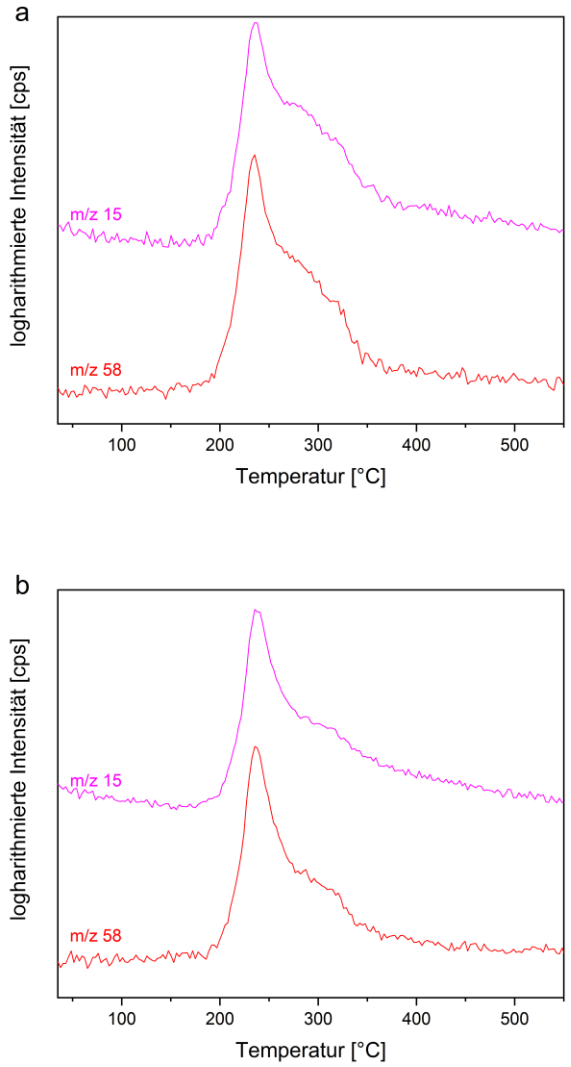


Abbildung H4: *Ausgewählte Signalverläufe im Weitbereichs-MS des M2T- (a) und des M2B-Komposits (b) mit 30 Vol%$Li_{0,75}$ NMC.*

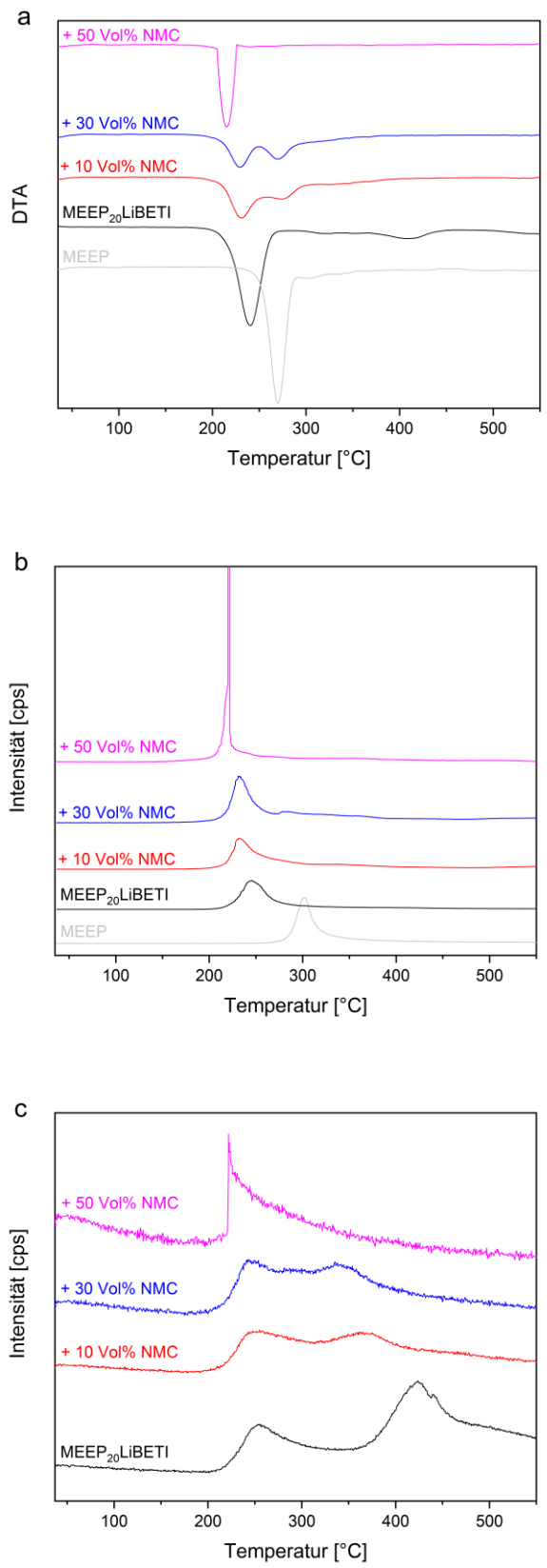


Abbildung H5: *DTA von M2B mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}$NMC (a)) sowie der temperatur-abhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

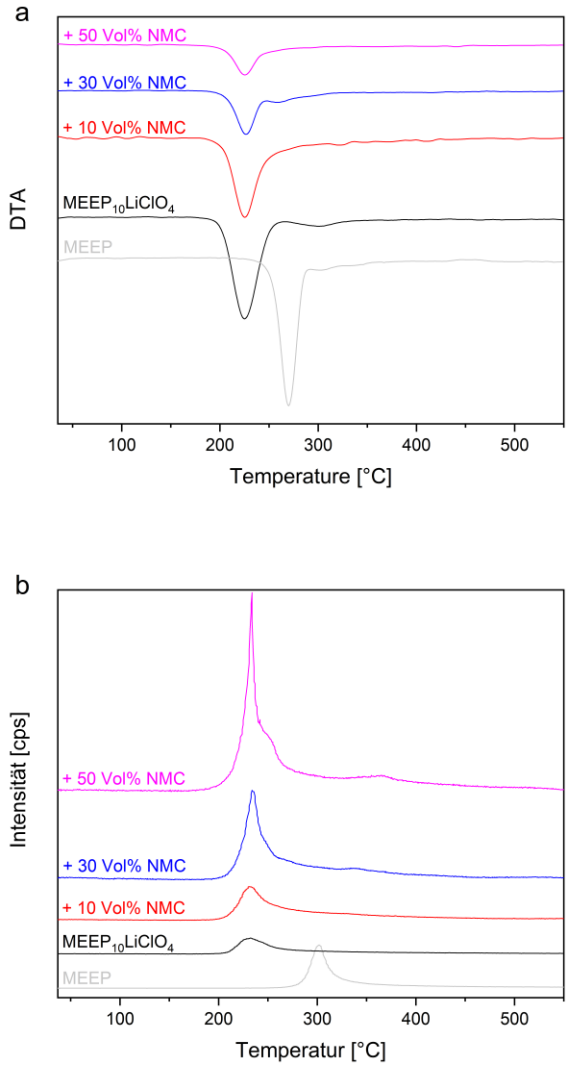


Abbildung H6: *DTA von M1C mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}$NMC (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2-Signalintensitäten (b) im MS.*

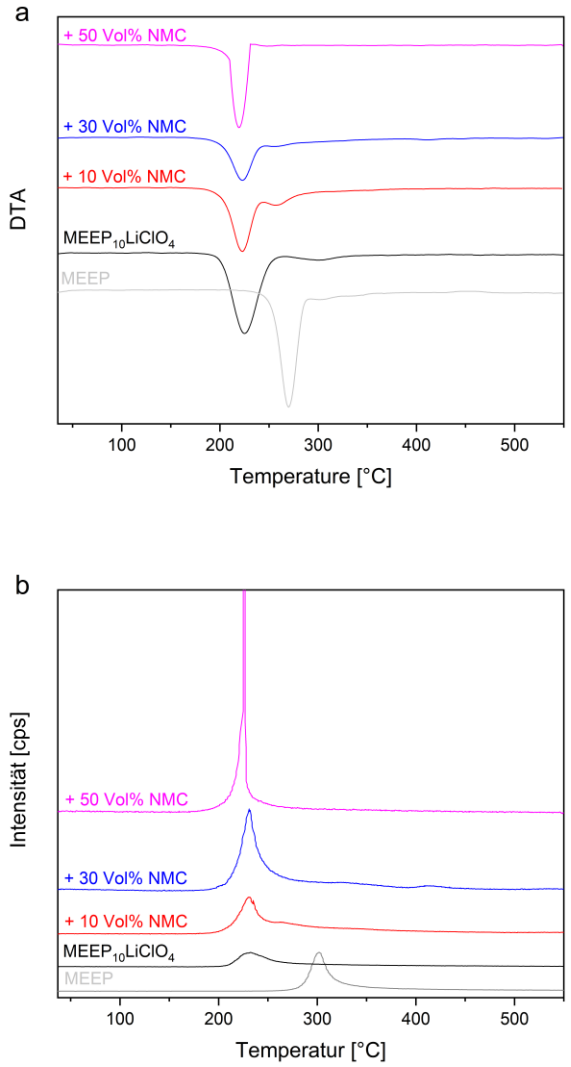


Abbildung H7: *DTA von M1C mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}NMC$ (a) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2-Signalintensitäten (b) im MS.*

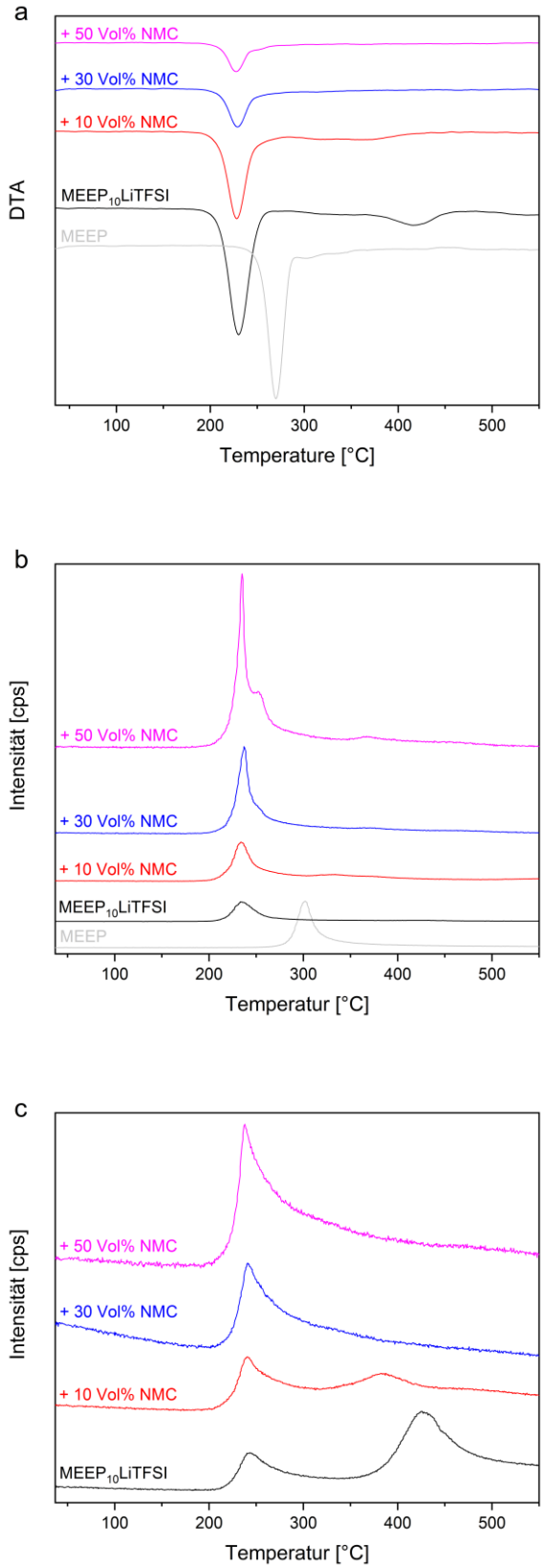


Abbildung H8: *DTA von M1T mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}$NMC (a)) sowie der temperatur-abhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

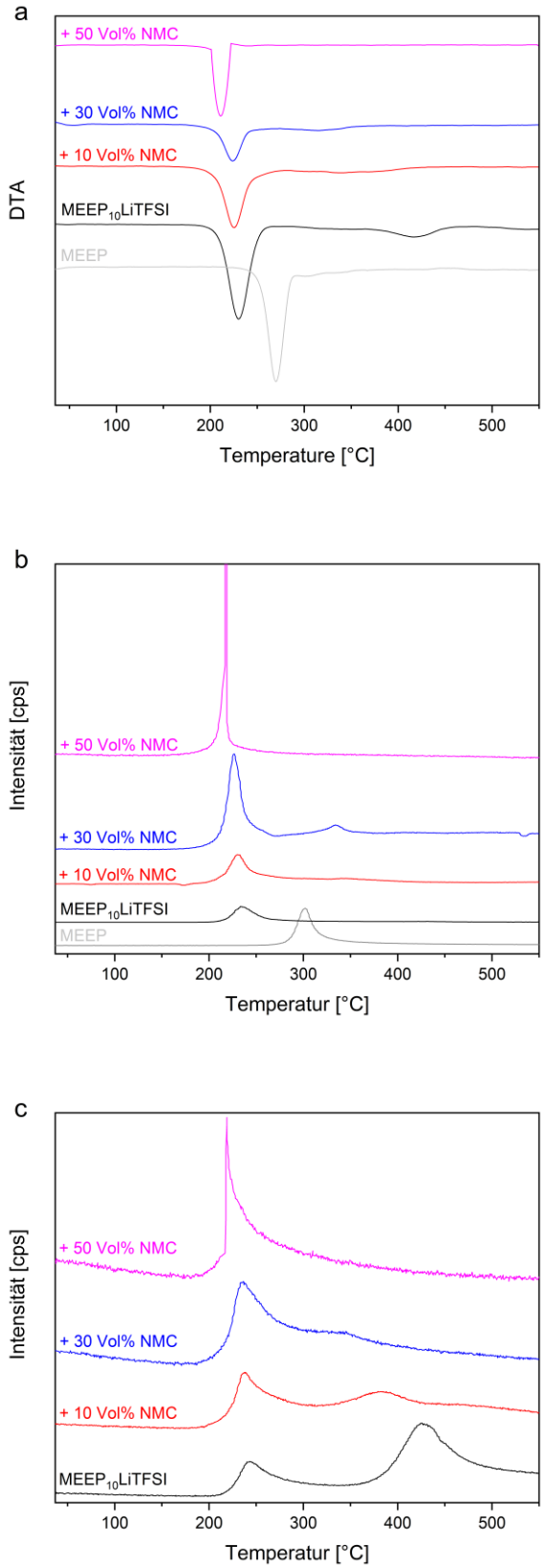


Abbildung H9: DTA von M1T mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}NMC$ (a)) sowie der temperaturabhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.

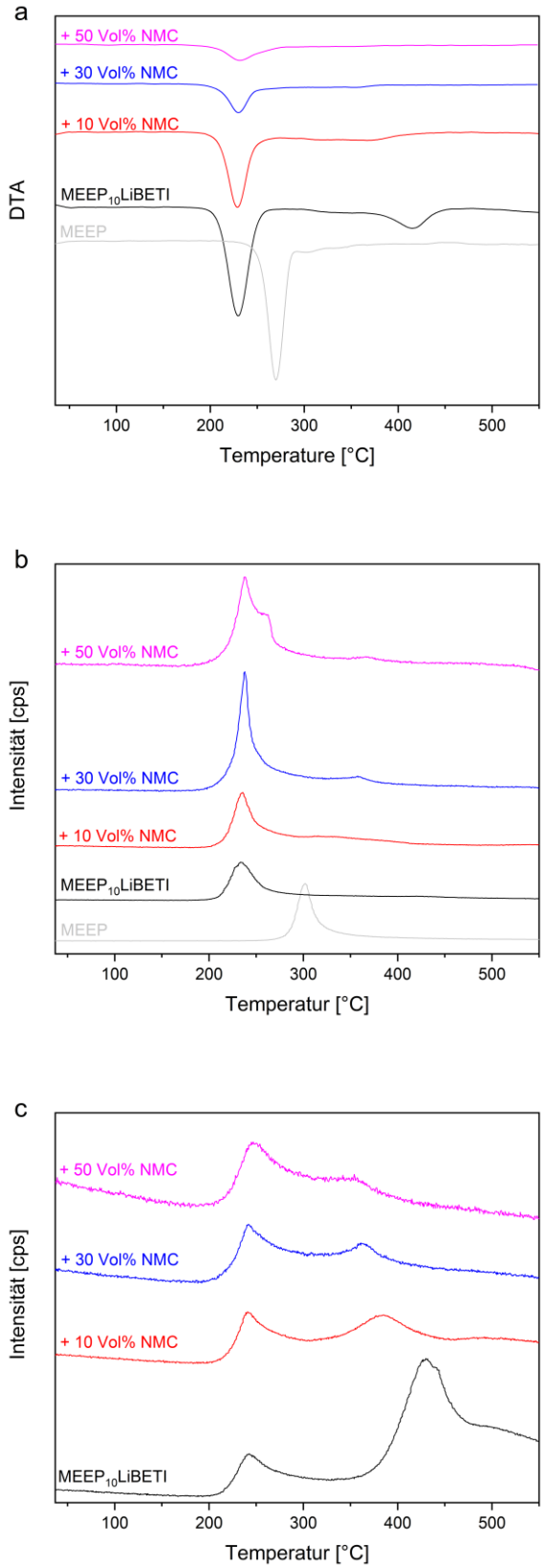


Abbildung H10: *DTA von M1B mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,75}$NMC (a)) sowie der temperatur-abhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

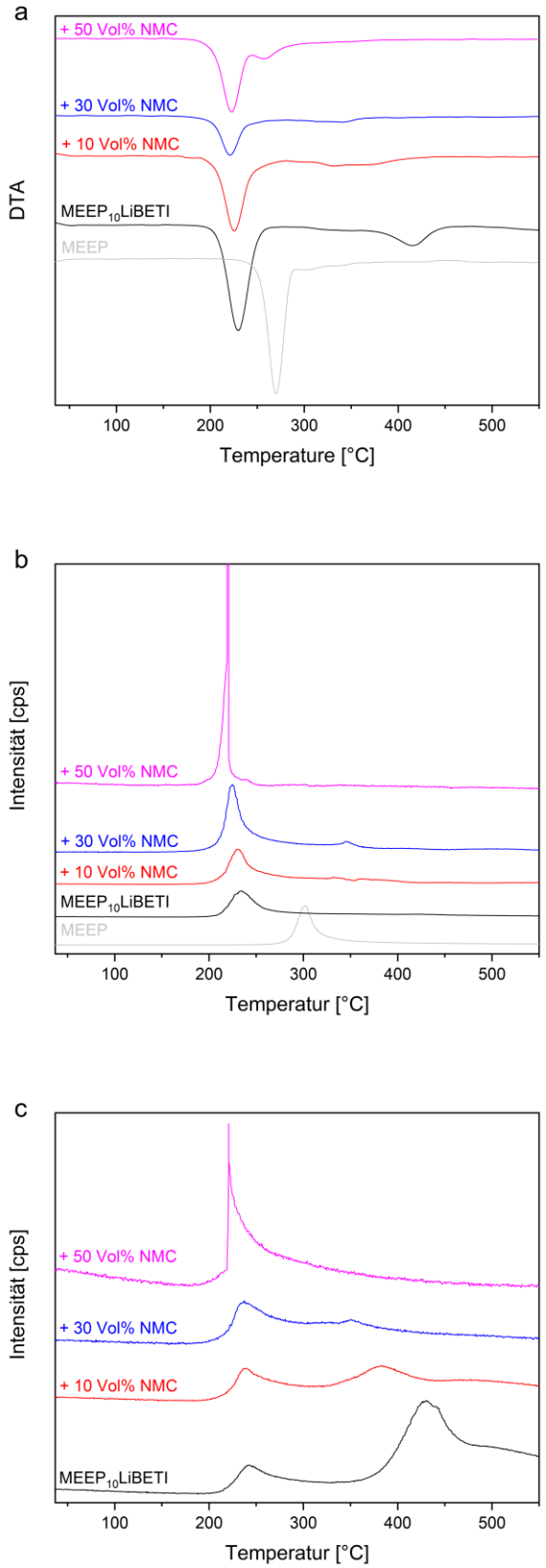


Abbildung H11: *DTA von M1B mit verschiedenen Anteilen $Li_{0,50}NMC$ (a)) sowie der temperatur-abhängige, auf den jeweiligen Elektrolytanteil der Proben normierte Verlauf der CO_2- (b) und F-Signalintensitäten (c) im MS.*

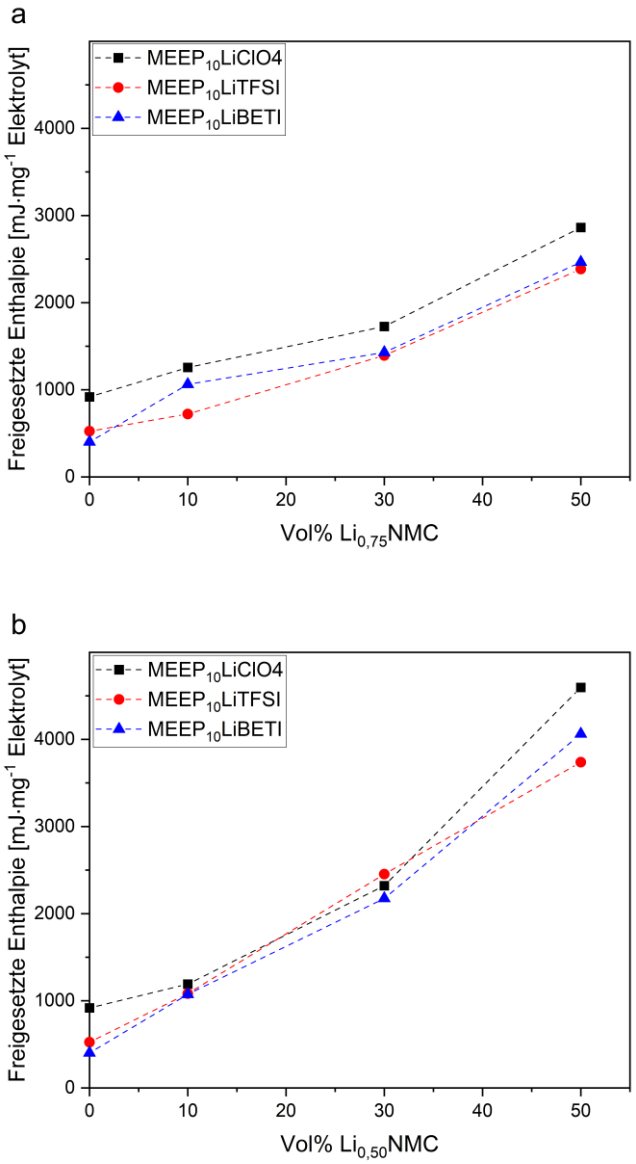


Abbildung H12: *Während der Zersetzung der reinen Elektrolyte und ihrer Komposite mit $Li_{0,75}$NMC (a) und $Li_{0,50}$NMC (b) freigesetzte Enthalpie für Stoffmengenverhältnisse von Polymer und Salz von 10:1, normiert auf den Elektrolytanteil jeder Probe.*

Publikationen

1. G. Abels, I. Bardenhagen, J. Schwenzel, One-pot synthesis of polymeric LiPON, *Polymer*, **2020**, *192*, 122300
2. G. Abels, I. Bardenhagen, J. Schwenzel, F. Langer, Thermal Stability of Polyethylene Oxide Electrolytes in Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide Based Composite Cathodes, eingereicht und akzeptiert im *Journal of The Electrochemical Society,* **2022.**