

Materialprüfung und Prozesskontrolle

Wasser in Batterie-Materialien bestimmen

Elektromobilität soll sowohl zur Lösung von Ressourcenproblemen bei der Kraftstoffproduktion als auch der Reduzierung von Umweltbelastungen beitragen. Als Schlüssel für den Fortschritt in der Elektromobilität wird die Batterie-Entwicklung gesehen, die in den letzten Jahren große Sprünge gemacht hat. Auch außerhalb der Automobilbranche sind die Batterie-Entwicklungen die Basis für die weitreichende Nutzung erneuerbarer Energien. Stationäre dezentrale Energiespeichersysteme müssen sehr hohe Energie-Gehalte aufweisen, dabei wartungsarm und langlebig sein. Als eine der erfolgreichen Entwicklungen sind die Lithium-Ionen-Batterien zu nennen. Sie haben

beachtliche Vorzüge gegenüber konventionellen Batterien wie Blei-Gel, Nickel-Cadmium und Nickel-Metallhydrid-Batterien.

Li-Ionen-Akkus für Kraftfahrzeuge können eine Energie-Dichte von mehr als 120 Wh/kg im Vergleich zu Blei-Akkumulatoren mit ca. 30 Wh/kg erreichen. Für die Leistungsfähigkeit von Batteriesystemen spielt eine Vielzahl von Parametern eine Rolle. Entscheidende Faktoren für die Energie-Dichte und Leistung der Lithium-Ionen-Batterien sind die Wahl der Materialien und die Reinheit der eingesetzten Komponenten.

Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus folgenden Grundkomponenten: erste Elektrode (z.B. LiCoO_2), zweite Elektrode: z.B. Li-Graphit,



Bild 1: Karl-Fischer-Titrator mit Ausheiztechnik: AQUA 40.00 Vario PLUS (automatisches Gerät mit Autosampler). Bild: ECH Elektrochemie Halle

Elektrolyt (nichtwässrig, z. B. Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, Fluorethylencarbonat mit Leitsalz, wie z. B. LiPF_6) und einem Separator aus porösen Membranen (Membranmaterial Polypropylen, Polyethylen oder Keramik).

Der gesamte Aufbau der Lithium-Ionen-Batterie muss so erfolgen, dass der Wassergehalt sehr niedrig ist (Gehalt an $\text{H}_2\text{O} < 20$ ppm), da sonst das Wasser mit dem Leitsalz LiPF_6 zu HF (Flusssäure) reagiert. Die Flusssäure führt zu einer starken Verringerung von Kapazität und Lebensdauer. Daher muss in der Produktion und der Entwicklung laufend eine Kontrolle der Wassergehalte in allen verwendeten Grundstoffen und Baugruppen (Elektroden-Materialien, Separator-Membranen, Grundelektrolyte, Leitsalz, funktionelle Passivierungsadditive, Zusätze für Kathoden- und Entflammschutz; [1], [2]) erfolgen.

Wasser-Gehalte in den Batterie-Komponenten sind sehr niedrig. Deren Bestimmung kann über eine coulometrische Titration sicher durchgeführt werden. Die Untersuchung der festen Materialien erfordert eine Ausheiztechnik mit einem Ofen, um das in ihnen eingeschlossene Wasser freizusetzen.

Gerätetechnik

Die coulometrische Titration beruht auf der elektrochemischen Erzeugung des für die Bestimmung nach Karl Fischer erforderlichen Iods. Gemäß dem Faraday'schen Gesetz und der Karl-Fischer-Reaktionsgleichung lässt sich aus der elektrischen Ladungsmenge sofort die umgesetzte Wassermenge bestimmen. Bei der coulometrischen Titration lassen sich selbst geringste Ladungsmengen mit hoher Präzision „dosieren“. Aus diesem Grunde hat sich die coulometrische Variante der Karl-Fischer-Technik gerade im Spurenbereich etabliert.

Für Feststoffe und Flüssigkeiten, die im Karl-Fischer-Reagenz unlöslich sind, ist die direkte Dosierung nur bedingt geeignet. Besser, aber arbeitsaufwendiger ist die vorherige Extraktion des Wassers mit einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Methanol oder Dioxan). Weitere Methoden der Probenvorbehandlung (Homogenisieren, Zerkleinern, Extrahieren) erhöhen jedoch die Gefahr von Messfehlern – insbesondere im ppm-Bereich durch den Einfluss der umgebenden Luftfeuchtigkeit.

Ein Alternative ist die Ausheiztechnik: Sie ist universell

einsetzbar für Feststoffe, pastöse Materialien und Öle. Mit ihrer Hilfe lässt sich Wasser selektiv bestimmen. Zur Vorgehensweise: Die zu analysierende Probe wird in einem separaten Ofen in einem mit einer Septumskappe verschlossenen Gefäß erhitzt. Der aus der Materialprobe austretende Wasserdampf wird mit Hilfe eines getrockneten Trägergasstromes in die coulometrische Titrationszelle transportiert. Für zuverlässige Analysen-Ergebnisse im ppm-Bereich ist hierbei eine sehr sorgfältige Trocknung des kontinuierlich strömenden Trägergases erforderlich. Zweckmäßig ist es, das Trägergas im Kreislauf zu führen, wie es in dem Karl-Fischer-Titrator „AQUA 40.00 Vario“ der ECH Elektrochemie Halle GmbH realisiert wurde (Bild 1). Das Ausheizprinzip besteht darin, dass das in der Titrationszelle befindliche Gas mittels einer Pumpe abgesaugt und durch den Ausheizofen gepumpt wird. Das mit dem Wasser aus der Probe angereicherte Gasgemisch wird anschließend zurück in die Titrationszelle geführt (Bild 2). Mit dieser Kreislaufführung wird erreicht, dass das Gas praktisch „trockentitriert“ vorliegt und keine separate, aufwendige Gastrocknung erforderlich ist. Außerdem tritt keine Verdampfung von Methanol aus dem Karl-Fischer-Reagenz auf, welches die Laborluft kontaminieren könnte.

Die pulverförmigen, granulierten, pastösen Proben oder Folien werden in Glasfläschchen mit einer dichtschießenden Septumskappe eingewogen. Zur Messung durchsticht ein Doppelnadelsystem das Septum und transportiert den ausgeheizten Wasserdampf in die Titrationszelle.

Neben der Arbeitsweise mit konstanter Temperatur kann die Probe auch mit einer Temperaturrampe ausgeheizt werden. Die Heizrate ist im

**Dr. K. Hollborn
& Söhne GmbH & Co KG**



Seit 1880

Brahestraße 13 * 04347 Leipzig * Tel.: (03 41) 2 33 44 05 * Fax: 2 33 44 06
Internet: <http://www.hollborn.de> e-mail: Medizinchemie@hollborn.de

**Reagenz- und Pufferlösungen
für naturwissenschaftliche Bereiche
(Medizin, Pharmazie, Biologie u.a.)**

**Farbstofflösungen
für Mikroskopie und Zelldiagnostik
(Gram, Giemsa, May-Grünwald, Papanicolaou, PAS u.a.)**

**Auch Sonderanfertigungen
Reagenzien für Apotheken gem. ApBetrO**

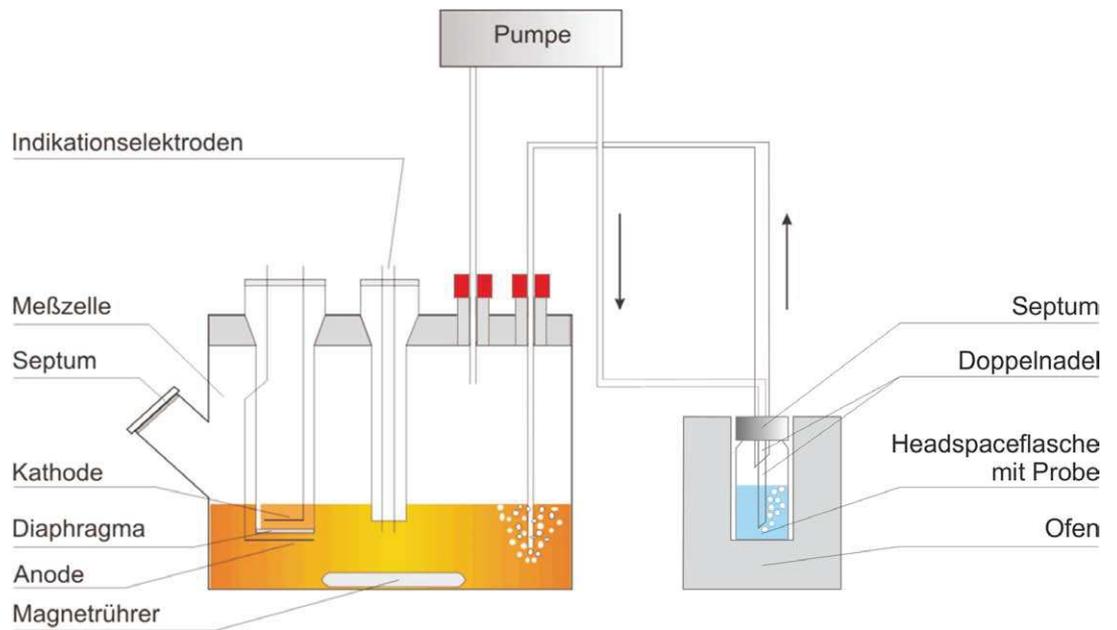


Bild 2: Das Trägergas wird im geschlossenen Kreislauf geführt. Bild: ECH Elektrochemie Halle

Bereich von 1 bis 10 K/min frei einstellbar. Diese computergesteuerte Ausheizung mit Temperaturgradient ist ein schneller Weg zur Erarbeitung optimaler Ausheizmethoden bei den verschiedenen Probenarten. Es ergeben sich interessante Anknüpfungspunkte zur weiteren Interpretation der Messergebnisse. Auf diese Weise stellt die Karl-Fischer-Titration ein Instrument zur Ermittlung von stoffspezifischen Eigenschaften dar.

Anwendung

Anhand einiger Beispiele soll im Folgenden gezeigt werden, welche Besonderheiten bei der Bestimmung

der Wassergehalte in Batteriematerialien auftreten können und welche Methoden geeignet sind. Die Wassergehaltsbestimmung in (eigentlich) wasserfreien Elektrolyten gehört zu den anspruchsvollsten Aufgaben. Die Elektrolyt-Proben werden direkt in die coulometrische Titrationszelle dosiert. Die Verwendung der Ausheiztechnik ist nicht zu empfehlen, da die Leitsalze thermisch instabil sein können.

Grundlage für richtige Messwerte ist eine sorgfältige Probennahme. Die stark hygroskopischen Proben nehmen bereits beim Abfüllen in ein Probengefäß (zwecks Transport ins Labor) Wasser auf. Deshalb müssen die Flaschen zwingend randvoll gefüllt und dann luftdicht verschlossen werden. Zur Entnahme eines Aliquots der Probe sollte die Flasche möglichst nicht geöffnet werden, ein Deckel mit Septumskappe, der durchstochen werden kann, ist hier zu empfehlen. Das Aufziehen in der Kanüle führt aufgrund der leichten Flüchtigkeit und hohen Leitsalz-Konzentrationen schnell zu Auskristallisierungen. Die Probe sollte in der Kanüle etwas zurückgezogen werden.

Außerdem führt der Kontakt mit Luftfeuchte zur Zersetzung des Leitsalzes und zur Korrosion der Stahlkanülen, insbesondere bei SO_2 -haltigen Mischungen. Hier hat sich die Verwendung von Einweg-Spritzen und -Kanülen bewährt. Die Probennahme sollte in einer Glovebox in trockener Atmosphäre erfolgen.

SO_2 , S^{2-} und Sulfonate stören die Titration nicht, Mercaptane können

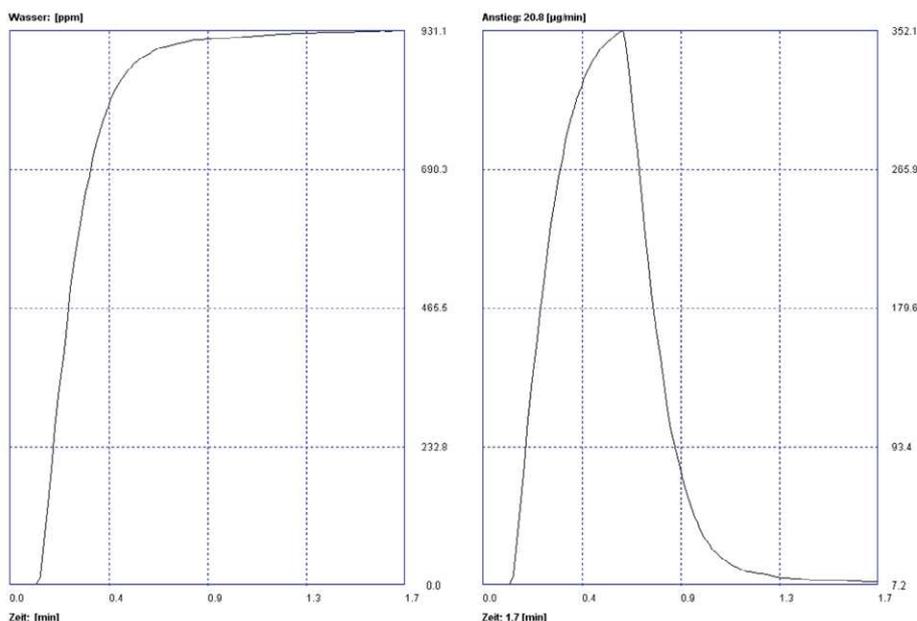


Bild 3: Titrationskurve von Elektrolyten mit $\text{LiAlCl}_4 \cdot \text{SO}_2$. Bild: ECH Elektrochemie Halle

mit N-Ethylmaleinimid maskiert werden. Einige Additive verfälschen jedoch die Ergebnisse. So bringt Dimethylsulfoxid Minderbefunde, Sulfonyl- und Thionylchlorid reagieren mit Wasser. Bei schleppenden Titrations und stetig steigenden Driften kann auf Karl-Fischer-Reagenzien ohne Alkohol zurückgegriffen werden. Bild 3 zeigt eine typische Messkurve. Die Zugabe eines NIST-rückführbaren Standards ist hilfreich, um die Messmethode im eigenen Labor zu verifizieren. Diese Standard-Addition wird so durchgeführt, dass in ein genau bestimmtes Volumen der Elektrolyt-Probe eine festgelegte Menge an flüssigem Standard (z. B. 1 ml 1000-ppm-Standard) in einem verschlossenen Vial mit Septumkappe gegeben wird. Ein weiteres Vial wird mit der gleichen Probenmenge, aber ohne Standard-Addition vorbereitet.

Der Standard wird mittels Einweg-Spritze dosiert, im zweiten Vial wird eine Einweg-Spritze ohne Füllung ebenfalls kurzzeitig hindurchgestochen. Beide Vials werden kurz geschüttelt. Jeweils 1 ml der Proben werden zügig gemessen. Mit dieser Prozedur lässt sich die Differenz zwischen beiden bestimmen und die Richtigkeit der Analysen anhand der Wiederfindung des Standards verifizieren. So wird die während der Prozedur eintretende Feuchtigkeit über Vials, Kanülen und Handlungsschritte mitberücksichtigt. Bei der Flüssigstandard-Dosierung ist von Vorteil, dass die dosierte Menge genau in den Bereich der zu analysierenden Probe gelegt werden kann. Denn bei der coulometrischen Titration ist nur die absolut titrierte Wassermenge (μg) in der Titrationszelle wichtig, je nach Probenvolu-

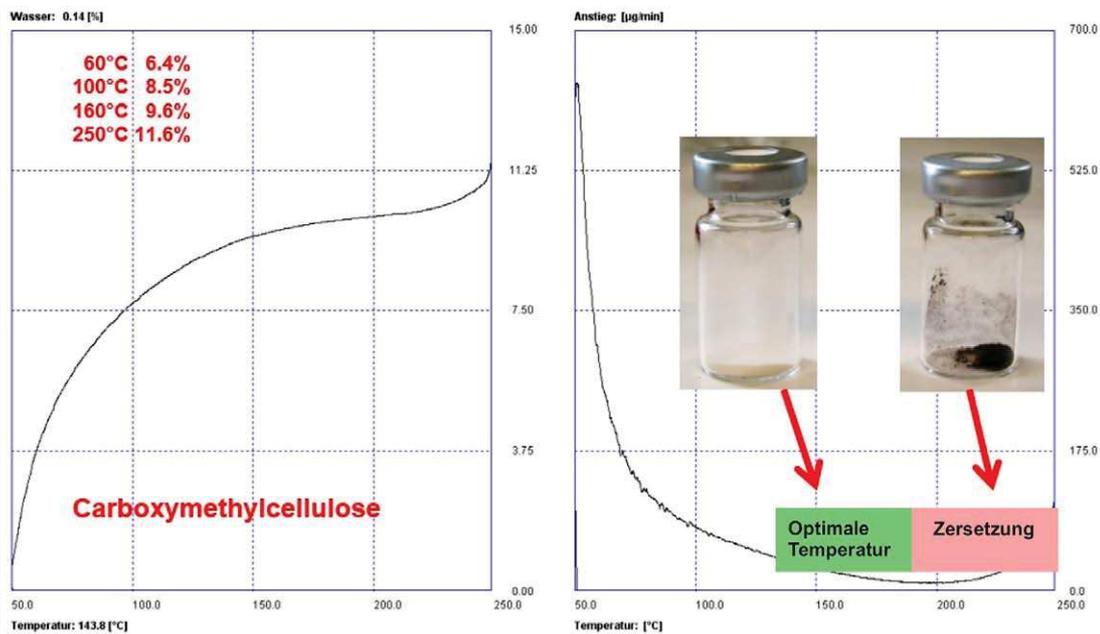


Bild 4: Wasser-Freisetzung aus Carboxymethylcellulose in Abhängigkeit von der Temperatur (Temperaturprogramm 50 bis 250 °C, 3 °K/min). Bild: ECH Elektrochemie Halle

Startzeit	Probenbezeichnung	Probenmenge [mg]	Ergebnis absolut [µg]	Ergebnis [%]	
8:15 Uhr	Li-Ni-Co-Mn-Oxid	221,07	223,5	0,10	
8:28 Uhr		153,80	149,8	0,10	
8:42 Uhr		220,80	216,6	0,10	
		Mittelwert			0,10 %
		Rel. Standardabweichung			2,00 %
10:17 Uhr	Li-Fe-Phosphat	132,15	532,2	0,40	
10:45 Uhr		178,50	734,6	0,41	
11:21 Uhr		246,45	1008,6	0,41	
		Mittelwert			0,41 %
		Rel. Standardabweichung			1,12 %

Tabelle: Reproduzierbarkeit von Messungen des Wasser-Gehaltes von pulverförmigem Elektroden-Material mittels Headspace-Technik (Ausheiztemperatur 100 °C). Quelle: ECH Elektrochemie Halle

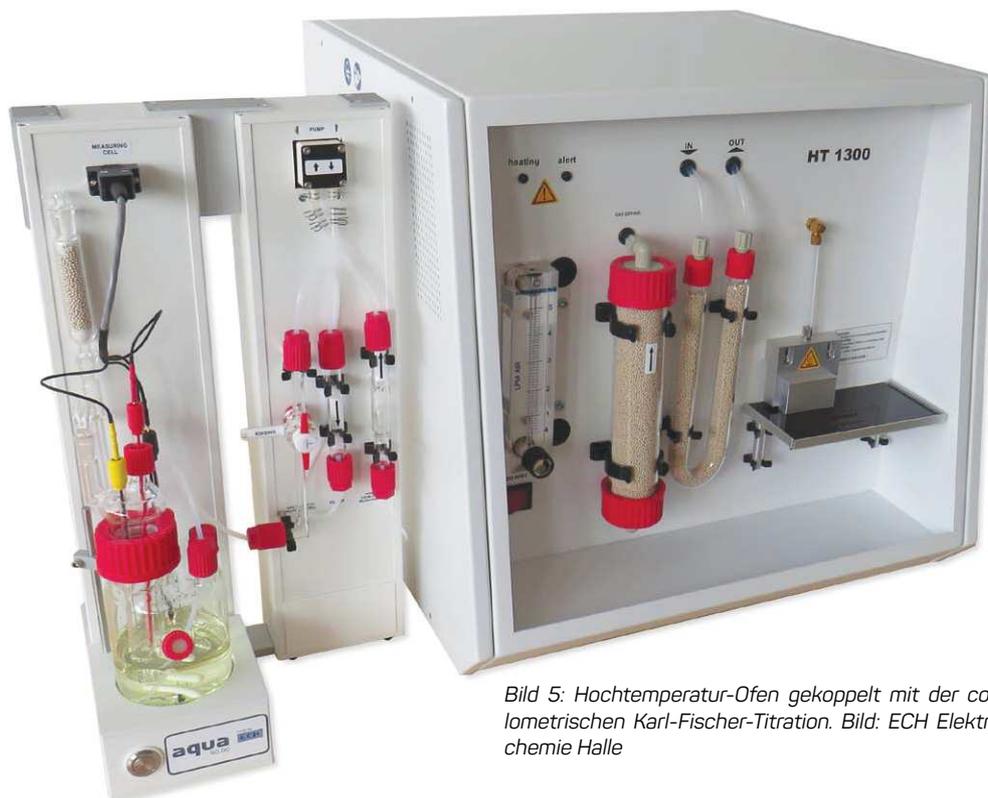


Bild 5: Hochtemperatur-Ofen gekoppelt mit der coulometrischen Karl-Fischer-Titration. Bild: ECH Elektrochemie Halle

men kann sie unterschiedliche Konzentrationen widerspiegeln.

Feststoffe

Die verschiedenen Elektroden-Materialien (z. B. aus Kathoden, Separatoren) in Form von Pulver,

Granulat, Folie oder Pasten werden in Einweg-Glasfläschchen eingewogen, gasdicht verschlossen und in dem Headspace-Ofen ausgeheizt. Die Analyse der verschiedenen festen oder pastösen Bestandteile der Batterien lässt sich sehr gut reproduzierbar durchführen, da für das Einbringen der Probe in den Ausheizofen meist keine Proben-

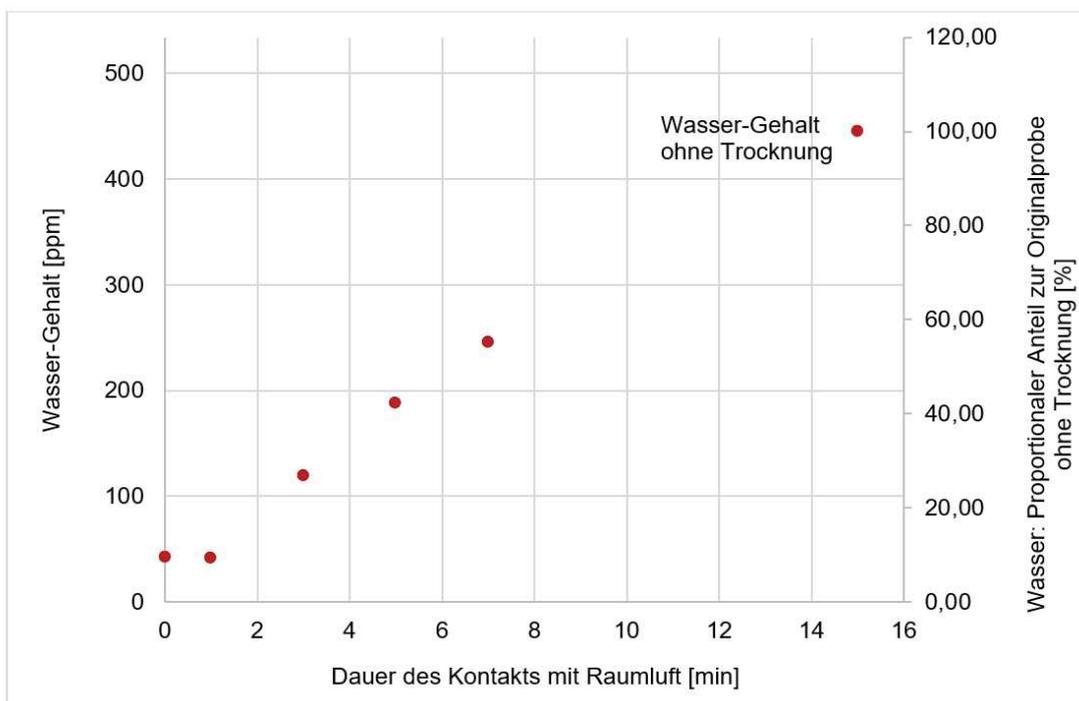


Bild 6: Messungen des Wasser-Gehaltes von pulverförmigem Elektroden-Material (LiCoO_2) nach Entnahme aus dem Trocknungsprozess (20 min, 600 °C). Bild: ECH Elektrochemie Halle

vorbereitungsschritte notwendig sind. Jegliche Art von Probenvorbehandlung würde Feuchte aus der Raumluft an die Oberfläche der Probe bringen. Es gibt verschiedene Vial-Größen, so dass auch größere Bauelemente, Preforms oder Membranstücke ohne Zerkleinern oder Mahlen für die Analyse eingewogen werden können. Allerdings enthalten Probengefäße mit einem größeren Volumen auch mehr Feuchtigkeit aus der umgebenden Raumluft, was in einem höheren Blindwert des Leer-Gefäßes resultiert.

In Bild 4 ist ein Beispiel für ein temperaturgesteuertes Ausheizen der Feuchte aus Carboxymethylcellulose dargestellt. Anhand des Kurvenverlaufs lässt sich die optimale Ausheiztemperatur bestimmen (hier 150 °C), bei der das Wasser sehr schnell aus der festen Probe abtrennbar ist, bevor sich die Probe thermisch zersetzt.

In Versuchen zu Messungen an verschiedenen Elektroden-Materialien zeigte sich eine gute Reproduzierbarkeit der Analysen, auch bei unterschiedlichen Einwaagen (s. Tabelle). Die Proben waren z. T. stückige Platten von Elektrodenflächen. Trotzdem ist die Analysendauer mit 10 – 20 min vergleichsweise kurz.

Bei der Batterie-Fabrikation müssen alle Komponenten so trocken wie möglich verarbeitet werden, damit der Wasser-Gehalt im fertig konfektionierten Produkt so gering wie möglich ist. Auch eine Lagerung bei bis zu 60 °C darf nicht zu Wasserabgabe führen. Entsprechend werden die Materialien intensiv vorgetrocknet. Der resultierende Wasser-Gehalt hängt nicht nur von den Bedingungen der Prozesstrocknung, sondern insbesondere von den sich dann anschließenden Vorgängen ab, wie im folgenden Beispiel zu sehen ist.

Für die Analysen wurde ein Hochtemperatur-Ofen eingesetzt, der in der Lage ist, Proben bis zu einer Temperatur von 1300 °C aufzuheizen (Bild 5). LiCoO₂ und Graphit erfordern hohe Temperaturen für eine vollständige Freisetzung des eingeschlossenen Wassers. Mit Hilfe eines vortrockneten Argon- oder Stickstoff-Stroms wird das freigesetzte Wasser aus den Proben in den Karl-Fischer-Titrator transportiert. Die Proben werden auf Probenschiffchen aus Keramik eingewogen. Hier sind Probenmengen bis zu 5 g möglich. Aufgrund der baulichen Gegebenheiten im Ofen ist der Blindwert gleich null. In Bild 6 ist eine Versuchsreihe zur Bestimmung des Wasser-Gehaltes in direkt vor der Analyse getrocknetem LiCoO₂-Pulver dargestellt. Das Pulver wurde bei 600 °C getrocknet.

Die Zeiträume zwischen der Probennahme und der Messung sind variiert worden. Es zeigte sich, dass bereits drei Minuten Luftzutritt den Wasser-Gehalt auf das Dreifache erhöhen. Diese Versuche zeigen die große Bedeutung der Verfahrensweise sowohl im Produktionsprozess als auch bei der Probennahme zur Analyse solcher Materialien

(Probeneinwaage in Gloveboxen mit abgeschlossener Atmosphäre).

Zusammenfassung

Die coulometrische Karl-Fischer-Titration ist ein geeignetes Verfahren für die Untersuchung von Batterie-Materialien bezüglich ihres Wasser-Gehaltes. Durch die Kombination des Ausheizens verschlossener Probengläschen mit der Führung des Extraktionsgases in einem geschlossenen Kreislauf lassen sich auch die stark hygroskopischen Materialien erfolgreich analysieren.

Über die Variation der Ausheiz-Parameter kann der Wasser-Gehalt in der gesamten Breite der in der Produktion eingesetzten Elektroden-, Elektrolyt- und Folienmaterialien bestimmt werden. In der Batterieherstellung ist dabei die Vorgehensweise einer repräsentativen und vor Feuchtigkeit geschützten Probennahme und Probenhandhabung der Schlüssel für genaue und richtige Analysen zur Prozessüberwachung.

Literatur

- [1] *Lithium-Ion Batteries*; M. Yoshio, R. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Springer 2009, Chapter 4
- [2] *The effects of humidity on the self-discharge properties of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂/graphite and LiCoO₂/graphite lithium-ion batteries during storage*; Seungwoo Byun, Joonam Park, Williams Agyei Appiah, Myung-Hyun Ryou and Yong Min Lee; *RSC Adv.*, 2017, 7, 10915 – 10921

AUTOREN

Dr. Dorit Wilke, Dr. Michael Hahn

ECH Elektrochemie Halle GmbH, Halle (Saale)

Tel.: 0345/2795700

info@ech.de

www.ech.de

Achema: Halle 12.0, Stand A70

