

# **Messung von Lithium-Ionen Überführungszahlen an Elektrolyten für Lithium-Ionen Batterien**

**Eine vergleichende Studie mit fünf  
verschiedenen Methoden**



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
Sandra Zugmann  
Regensburg 2011

Promotionsgesuch eingereicht am: 30.03.2011

Anleitung der Arbeit durch: Prof. Dr. H. J. Gores

Promotionsausschuss: Prof. Dr. F.-M. Matysik (Vorsitzender)

Prof. Dr. H. J. Gores (1. Gutachter)

Prof. em. Dr. Dr. h.c. J. Barthel (2. Gutachter)

Prof. Dr. A. Pfitzner (3. Prüfer)



*Für meine Famile*



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Oktober 2006 und April 2011 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie – der Universität Regensburg. Während dieser Zeit durfte ich mit vielen Menschen zusammenarbeiten, bei denen ich mich bedanken möchte.

Allen voran gilt mein größter Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Heiner Jakob Gores für die Bereitstellung des Themas und seine ständige Unterstützung über all die Jahre hinweg. Für seinen beharrlichen Einsatz für die Arbeitsgruppe und die Möglichkeit der wissenschaftlichen Freiheit sei ihm herzlichst gedankt.

Vielen Dank an Prof. Dr. W. Kunz als Lehrstuhlinhaber und den Angestellten des Lehrstuhls für die angenehme Zusammenarbeit.

Meinen Arbeitskollegen zu Beginn meiner Arbeit, Dr. Tobias Herzig, Dr. Michael Multerer, Dr. Philipp Wachter und Dr. Markus Zistler möchte ich für das freundliche Willkommen an der Arbeitsgruppe danken. Dipl.-Chem. Christoph Stock danke ich für die immer angebrachten sarkastischen Kommentare, Dr. Rainer Müller, B. Sc. Tanja Schedlbauer und Dipl.-Chem. Tobias Simbeck für amüsante Mittagspausen und Diskussionen und B. Sc. Gottfried Suppan und B. Sc. Peter Hauner für eine nette Arbeitsatmosphäre. Ein besonderer Dank gilt den Kollegen, mit denen ich lange ein Büro teilen durfte: Dipl.-Chem. Marius Amereller danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft und gute Laune, Dr. Christian Schreiner für seine fachliche Unterstützung und unterhaltsamen Diskussionen und besonders Dipl.-Chem. Robert Hartl für die freundschaftliche Zusammenarbeit im Labor und die Unterstützung in jeglichen Krisensituationen. Ausdrücklich seien meine Kollegen und Freunde Dr. Dominik Moosbauer und Dr. Franz Wudy erwähnt. Mit euch beiden ist vieles leichter gegangen und eurer Unterstützung konnte ich immer gewiss sein.

Für die wichtigen NMR-Messungen, die Auswertung und Diskussionen zur Interpretation sei herzlich Dipl.-Chem. Matthias Fleischmann des AK Gschwind gedankt.

Nicht zu vergessen sind die Werkstätten der Universität Regensburg, die Feinmechanik, die Elektroniker und die Glasbläser für ihre unermüdliche Arbeit.

Ein ganz besonderer Dank geht an Dr. Sina Berndl für die Freundschaft durch all die Jahre, die WG-Parties und die Koch-Vergnügen. In diesem Sinne sei auch Ingrid Steck gedankt. Geteiltes Leid ist halbes Leid.

Meinen Freunden aus Schul- und Studienzeiten danke ich für die schöne Zeit und manchmal dringend nowendige Ablenkung.

Meiner Familie möchte ich für die bedingungslose Unterstützung all meiner Pläne danken, egal wo sie mich hinführten.

Zuletzt sei der *Merck KGaA* und der Projekt-Initiative „Funktionsmaterialien und Materialanalytik zu Lithium-Hochleistungsbatterien“ der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) für die finanzielle Unterstützung gedankt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><u>Motivation</u></b>	1
<b>1.1</b>	<b><u>Einleitung</u></b>	1
<b>1.2</b>	<b><u>Zielsetzung</u></b>	4
<b>2</b>	<b><u>Lithium-Ionen Batterie</u></b>	5
<b>2.1</b>	<b><u>Überblick</u></b>	5
<b>2.2</b>	<b><u>Nicht-wässrige Elektrolyte</u></b>	7
<b>2.3</b>	<b><u>Elektrodenmaterialien</u></b>	10
2.3.1	<u>Anodenmaterialien</u>	10
2.3.2	<u>Kathodenmaterialien</u>	11
<b>2.4</b>	<b><u>Aufbau einer Zelle</u></b>	12
<b>3</b>	<b><u>Messmethoden</u></b>	16
<b>3.1</b>	<b><u>Ladungs- und Massentransport</u></b>	16
3.1.1	<u>Überführungszahl</u>	16
3.1.2	<u>Elektrolytische Doppelschicht</u>	19
3.1.3	<u>Stofftransport</u>	20
3.1.4	<u>Methode der potentiostatischen Polarisierung</u>	23
3.1.5	<u>Methode der galvanostatischen Polarisierung</u>	33
3.1.5.1	<u>Diffusionskoeffizienten durch die restricted diffusion-Methode</u>	37
3.1.6	<u>EMK-Methode</u>	40
3.1.7	<u>Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen</u>	44
3.1.8	<u>Bestimmung per NMR</u>	48
3.1.9	<u>Methode nach Hittorf</u>	49
3.1.10	<u>Weitere Methoden</u>	53
3.1.10.1	<u>Moving boundary</u>	53
3.1.10.2	<u>Chronoamperometrische Methode nach Xu und Farrington</u>	55
<b>3.2</b>	<b><u>Apparative Ausstattung</u></b>	58
<b>3.2.1</b>	<b><u>Messzellen</u></b>	58
3.2.1.1	<u>Messzelle für Überführungszahlmessungen</u>	58
3.2.1.2	<u>Messzellen für Leitfähigkeitsmessungen</u>	60

<u>3.2.2</u>	<u>Potentiostaten/Impedanzmessgeräte</u>	62
<u>3.2.2.1</u>	<u>Autolab PGSTAT 30</u>	62
<u>3.2.2.2</u>	<u>Gamry Reference 600</u>	62
<u>3.2.3</u>	<u>Leitfähigkeitsmessung</u>	63
<u>3.2.4</u>	<u>NMR-Spektroskopie – Bestimmung von Diffusionskoeffizienten</u> <sup>[148, 149, 150]</sup>	64
<u>3.2.5</u>	<u>Dichte</u> <sup>[153]</sup>	67
<u>3.2.6</u>	<u>Chemikalien</u>	68
<b>4</b>	<b><u>Ergebnisse</u></b>	70
<b>4.1</b>	<b><u>Messergebnisse</u></b>	71
<u>4.1.1</u>	<u>Potentiostatische Polarisierungsmethode</u>	71
<u>4.1.1.1</u>	<u>LiBF<sub>4</sub> in Carbonatgemischen</u>	72
<u>4.1.1.2</u>	<u>LiPF<sub>6</sub> in Carbonatgemischen</u>	76
<u>4.1.1.3</u>	<u>LiDFOB in EC/DEC (3/7)</u>	79
<u>4.1.2</u>	<u>Galvanostatische Polarisierungsmethode</u>	84
<u>4.1.2.1</u>	<u>LiBF<sub>4</sub> in Propylencarbonat</u>	84
<u>4.1.2.2</u>	<u>LiPF<sub>6</sub> in Carbonatgemischen</u>	91
<u>4.1.2.3</u>	<u>LiDFOB in EC/DEC (3/7)</u>	95
<u>4.1.3</u>	<u>EMK-Methode</u>	101
<u>4.1.3.1</u>	<u>0,68 mol·kg<sup>-1</sup> LiBF<sub>4</sub> in PC</u>	102
<u>4.1.3.2</u>	<u>1,0 mol·kg<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7)</u>	104
<u>4.1.3.3</u>	<u>1,0 mol·kg<sup>-1</sup> LiDFOB in EC/DEC (3/7)</u>	105
<u>4.1.4</u>	<u>Bestimmung per NMR</u>	107
<u>4.1.4.1</u>	<u>LiDFOB in EC/DEC (3/7)</u>	108
<u>4.1.5</u>	<u>Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen</u>	112
<u>4.1.5.1</u>	<u>LiPF<sub>6</sub> in DMSO</u>	113
<b>4.2</b>	<b><u>Methodenvergleich und Konzentrationsabhängigkeit</u></b>	115
<b>5</b>	<b><u>Zusammenfassung</u></b>	128
<b>6</b>	<b><u>Publikationsverzeichnis</u></b>	130
<b>6.1</b>	<b><u>Veröffentlichungen</u></b>	130
<b>6.2</b>	<b><u>Vorträge</u></b>	131
<b>6.3</b>	<b><u>Poster</u></b>	131

<b>7 Anhang .....</b>	134
<b>7.1 Überführungszahlmessungen.....</b>	134
7.1.1 Galvanostatische Polarisierung.....	134
7.1.1.1 LiBF <sub>4</sub> in Propylencarbonat.....	135
7.1.1.2 LiPF <sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4).....	138
7.1.1.3 LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7) .....	141
7.1.1.4 LiDFOB in EC/DEC (3/7) .....	143
7.1.2 EMK-Methode .....	152
7.1.3 Bestimmung per NMR .....	154
7.1.3.1 LiDFOB in Carbonatgemischen.....	154
7.1.4 Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessung.....	156
7.1.4.1 LiPF <sub>6</sub> in DMSO.....	156
<b>7.2 Dichten, Konzentrationsbestimmung und Leitfähigkeiten.....</b>	159
7.2.1 LiBF <sub>4</sub> in Propylencarbonat.....	159
7.2.2 LiBF <sub>4</sub> in EC/DEC (3/7).....	159
7.2.3 LiPF <sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4).....	160
7.2.4 LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7) .....	160
7.2.5 LiDFOB in EC/DEC (3/7) .....	161
<b>7.3 Fehlerrechnung .....</b>	162
7.3.1 Potentiostatische Polarisierung .....	162
7.3.2 Galvanostatische Polarisierung .....	163
7.3.3 NMR-Messungen .....	165
7.3.4 Leitfähigkeitsmessungen.....	166
<b>7.4 Abkürzungen .....</b>	167
<b>7.5 Konstanten und Symbole.....</b>	169
7.5.1 Physikalische Konstanten .....	169
7.5.2 Symbole .....	169
<b>7.6 Tabellenverzeichnis.....</b>	173
<b>7.7 Abbildungsverzeichnis.....</b>	178
<b>8 Literaturverzeichnis .....</b>	184





# 1 Motivation

## 1.1 Einleitung

In der heutigen Welt steigt der Bedarf an Energie immer weiter an, da immer mehr Menschen ein komfortables und leichteres Leben anstreben. Die Abhängigkeit von den zurzeit vorhandenen Energiequellen, wie fossilen Brennstoffen und Nuklearenergie, hat zahlreiche Probleme zur Folge. Schwindende Ölreserven, Emission von Kohlendioxid und die durch Stäube verursachte Luftverschmutzung fordern umweltfreundlichere Alternativen. Die Katastrophe von Tschernobyl im Jahre 1986 und die jüngsten Ereignisse in Japan mit drohenden Kernschmelzen in mehreren Kernkraftwerken belegen das Gefahrenpotential der Nuklearenergie. Die bis heute andauernde Suche nach einem Endlager für radioaktive Abfälle sowie die Zustände der Zwischenlager in Deutschland erweckt sowohl in der Politik wie auch in der Bevölkerung den Wunsch nach alternativen Energiequellen. Denkbar wäre die Ausweitung der bereits genutzten Energiequellen auf der Basis von Solarenergie, Wind- und Wasserkraft, Geothermie sowie der Einsatz von Gezeitenkraftwerken. Dieser Ansatz erfordert aber die Speicherung der produzierten elektrischen Energie, da die genannten regenerativen Energiequellen die Energie diskontinuierlich liefern. Die Speicherung der produzierten elektrischen Energie könnte beispielsweise durch mechanische Speicher wie Pumpspeicherkraftwerke oder Luftspeicher, Erzeugung von chemischer Energie durch Erzeugung von Wasserstoff oder wieder aufladbare Batterien erfolgen.

Der Ersatz des Verbrennungsmotors in Automobilen durch Elektromotoren sowie die Nachfrage nach leistungsfähigen Energiespeichern in tragbaren, elektronischen Geräten hat die Batterieproduktion vor eine große Herausforderung gestellt. Erwünschte Miniaturisierung und die geforderte längere Betriebsdauer von möglichst leichten Batterien hat die Lithium-Ionen Batterie (LIB) zu großer Popularität verholfen und die bisherigen Speichermedien wie den Bleiakkumulator und den Nickel-Cadmium-Akkumulator in den Hintergrund gedrängt. LIBs haben momentan erreichbare spezifische Energiedichten im Bereich von 150  $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  und spezifische Leistungsdichten (je nach Entladezeit) von bis zu 600  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ , was etwa dem Doppelten der Werte von Ni-Cd-Akkus entspricht [1]. Durch ihre hohen Energie- und Leistungsdichten, der hohen Spannung ( $\sim 3,7$  V) [2] der guten Ladungserhaltung durch die geringe Selbstentladerate sind Lithium-Ionen Batterien im Bereich der Automobilindustrie und der elektronischen Geräte, wie z.B. Mobiltelefonen, Notebooks, Elektrowerkzeugen und

Kameras auf dem Vormarsch. Inzwischen sind in Elektroautos bereits Reichweiten von bis zu 200 km mit einer Höchstgeschwindigkeit von  $150 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$  möglich (z.B. Daimler A-Klasse E-Cell [3]).

Um die Anwendungsmöglichkeit einer LIB oder einem anderen Energiespeicher mit gewünschter Energiedichte und Leistungsdichte darstellen zu können, ist der sogenannte Ragone-Plot mit einer logarithmischen Auftragung üblich [4]. Darin sind die Grenzen einer Batterie, aber auch deren optimaler Arbeitsbereich verdeutlicht. In Abbildung 1 sind die Anwendungsbereiche für Supercaps, den Bleiakkumulator, Ni-Cd- und Nickel-Metallhydrid (NiMH)-Batterien und der LIB im Vergleich dargestellt [5]. Zudem ist der heutige Stand der Elektrofahrzeuge als gelber Kreis eingezeichnet. Supercaps weisen eine hohe Leistungsdichte, aber eine geringe Energiedichte auf. Die inzwischen veralteten Bleiakkumulatoren, sowie die Ni-Cd- und NiMH-Batterie haben ebenfalls zu geringe Energiedichten. Die bis heute entwickelten Hochleistungsbatterien können dagegen durch ihre Langzeitanwendung im Vergleich mit den anderen Energiespeichern überzeugen.

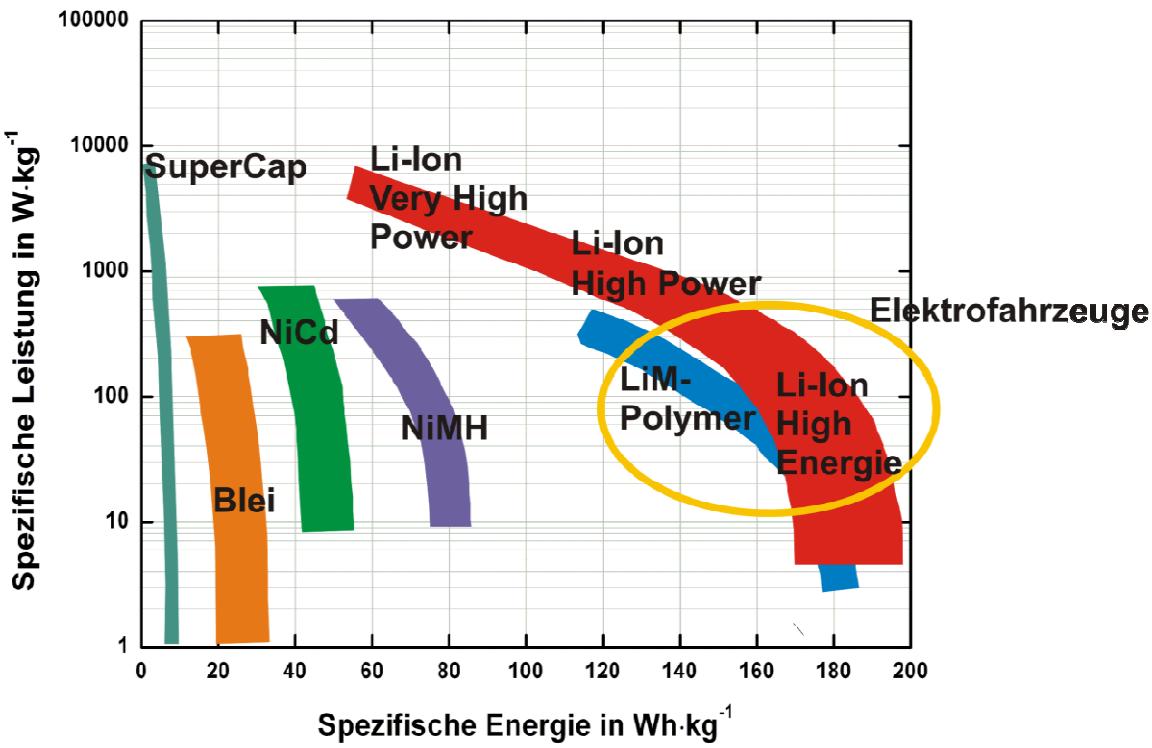


Abbildung 1: Ragone-Plot für den Anwendungsbereich von verschiedenen Batteriearten (partiell nachgezeichnet aus [5]). Abkürzungen sind im Text ausgeführt.

Ein schnelles Aufladen, noch höhere Energiedichten und Sicherheit sind die hauptsächlichen Anforderungen die an eine Batterie gestellt werden. Momentan sind LIBs die einzigen Energiespeicherer, die die Anforderungen ansatzweise erfüllen. Trotzdem kann ein Elektroauto nicht die Leistung eines herkömmlichen Autos mit Verbrennungsmotor aufbringen. Zudem sind Lithium-Batterien zurzeit noch durch weitere Nachteile in ihrem Einsatz limitiert: die relativ hohen Kosten, die begrenzte Sicherheit, den zu langen Ladezeiten und dem eingeschränkten Tieftemperatureinsatz.

Im interaktiven Nachhaltigkeitsbericht von Daimler im Jahr 2008 [6] ist die bis heute andauernde Situation gut beschrieben: „Ziel ist es, mit der Serienproduktion zu beginnen, sobald eine Lithiumionenbatterie-Technologie zur Verfügung steht, die allen unseren Ansprüchen genügt.“

Um eine möglichst effiziente Batterie produzieren zu können, wird eine Optimierung aller Bestandteile angestrebt. Durch neue Kathoden- und Anodenmaterialien wurden im Vergleich zu früher bereits sicherere und schnellere Lade- und Entladezeiten erreicht. Als eigentliche Ladungsträger sind Polymer- und Flüssigelektrolyte vertreten, doch ein Ersatz des derzeit gängigen Lithium Hexafluorophosphat in organischen Carbonaten wurde noch nicht gefunden. Nebst Stabilität, geringen Kosten und geringer Toxizität muss ein adäquater Elektrolyt eine hohe Leitfähigkeit und eine hohe Lithium-Ionen-Überführungszahl aufweisen. Die Leitfähigkeit ist ein Standard-Parameter zur Charakterisierung des Elektrolyten. Die Bestimmung von Überführungszahlen wurde dagegen, obwohl sie die aussagekräftigere Eigenschaft für eine Beschreibung des Ladungstransports ist, in Ermangelung an passenden Methoden für nicht-wässrige Systeme lange sehr vernachlässigt. In jüngster Zeit jedoch steigt das Interesse an geeigneten Messmethoden für die Überführungszahl des Lithium-Kations in LIB-Elektrolyten stetig an, da die Relevanz dieses Parameters offensichtlich ist.

## 1.2 Zielsetzung

Überführungszahlen geben den Anteil des von einem Lithium enthaltenden Teilchens transportierten Stroms an. Sie beschreiben so direkt das Transportverhalten des Lithium-Ions und sind somit ein charakteristischer Parameter für die Effizienz eines Elektrolyten.

Im Rahmen eines Projektes mit der *Merck KGaA*, gefolgt von einem Projekt mit der *Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG*, Projekt Initiative PAK 177 “Funktionsmaterialien und Materialanalytik zu Lithium-Hochleistungsbatterien”) wurde ein Vergleich und eine Validierung vorhandener Messmethoden für Überführungszahlen von Lithium-Ionen angestrebt. Trotz großem Interesse an diesem Parameter, sind Charakterisierungen von nicht-wässrigen Lithium-Elektrolyten durch die Überführungszahl in der Literatur bisher nur sehr spärlich vertreten. Methoden für wässrige Lösungen sind zur Genüge bekannt und veröffentlicht, bringen aber bei der Anwendung für organische Elektrolyte einige Probleme mit sich. Die geringere Leitfähigkeit im Vergleich mit wässrigen Systemen und die Notwendigkeit konzentrierter Lösungen schränken die Zahl an geeigneten Messmethoden stark ein.

Das Ziel dieser Arbeit war der Aufbau einer Messvorrichtung und der Vergleich verschiedener Methoden zur Messung der Überführungszahl des Lithium-Kations in Elektrolyten für Lithium-Ionen Batterien. Dabei sollten die Vor- und Nachteile der Methoden für Lithium-Elektrolyten herausgearbeitet, sowie die Überführungszahlen neuer, Elektrolyte gemessen werden.

## 2 Lithium-Ionen Batterie

### 2.1 Überblick

In einer Batterie wird die in den Aktivmaterialien gespeicherte chemische Energie durch Redoxreaktionen in elektrische Energie umgewandelt. Im Falle von wiederaufladbaren Batterien ist dieser Prozess reversibel. Wiederaufladbare Batterien werden als sekundäre Batterien bezeichnet, während Batterien ohne reversiblen Prozess als primäre Batterien definiert werden und nach der Entladung entsorgt werden müssen. Sekundäre Batterien können sowohl als Energiespeicher genutzt werden, sowie auch als Energiequelle, wie z.B. in Kraftfahrzeugen und tragbaren elektronischen Geräten. Lithium-Ionen Batterien (LIBs) bestehen aus einer Reihe parallel geschalteter Lithium-Ionen Zellen.

Der schematische Aufbau einer sekundären Lithium-Ionen Zelle ist in Abbildung 2 gezeigt.

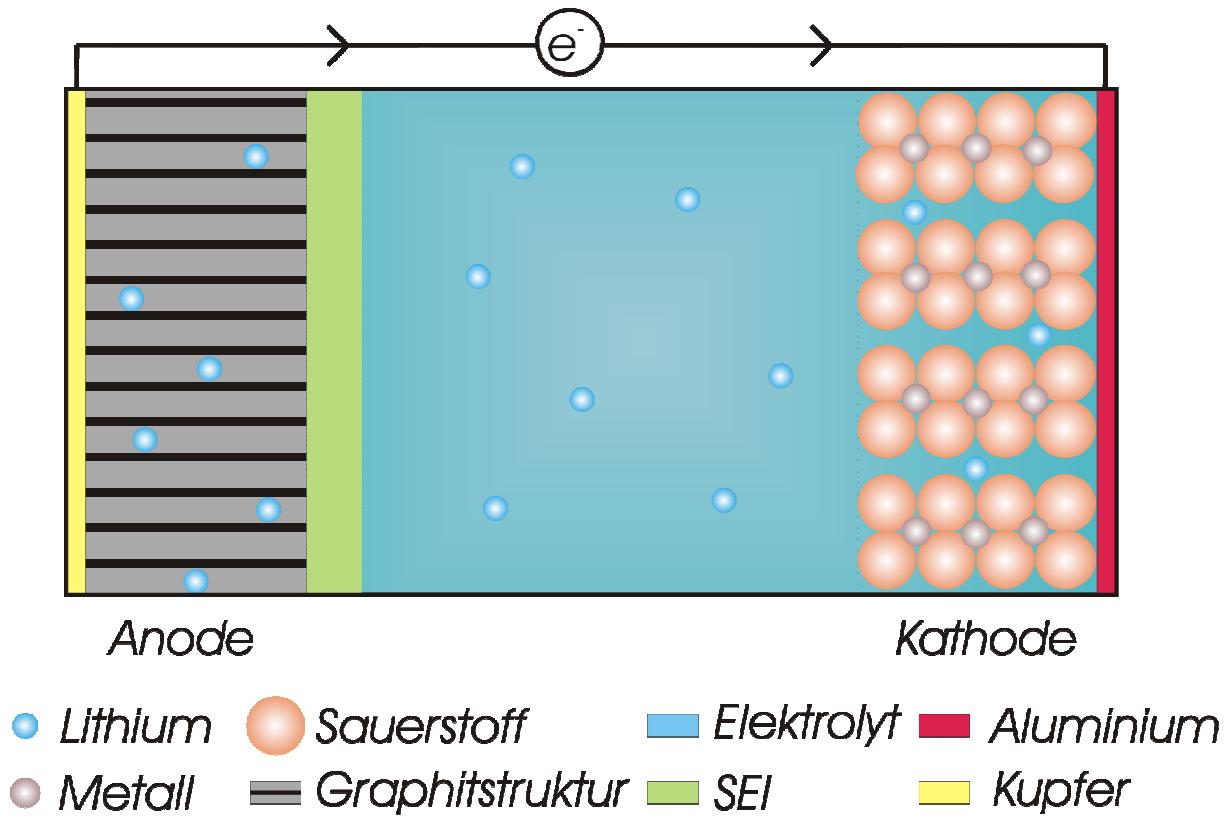


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen Zelle (Anionen und Lösungsmittel nicht eingezeichnet).

Der Lithiumelektrolyt befindet sich zwischen den Elektroden, die jeweils durch einen Separator voneinander getrennt sind, der in dieser Darstellung nicht eingezeichnet ist. Meist

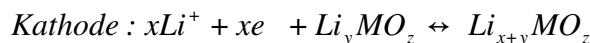
ist er aufgebaut aus mikroporösen Polyolefinmembranen oder beschichteten, porösen Keramikschichten [7]. Die Anode besteht aus Graphit, die Kathode meist aus einem Metalloxid (Metall: Co, Ni, Mn etc.). Beide Strukturen werden als „Wirtsstrukturen“, engl.: host structure, bezeichnet, da sie die Lithium-Ionen je nach Ladezustand in ihrem Gefüge aufnehmen. Im ersten Ladezyklus zersetzt sich der Elektrolyt auf der Anode und aus den Zersetzungprodukten bildet sich eine ionenleitende Schutzschicht vor der Elektrode, Solid Electrolyte Interface (SEI) genannt. Durch diese Schutzschicht sind weitere Ladezyklen überhaupt erst möglich, da sie den Elektrolyten vor einer weiteren Zersetzung schützt und Dendritenbildung auf der Anode verhindert. Als Stromabnehmer auf der Anodenseite fungiert Aluminiumfolie, die die Zelle ummantelt. Auf der Kathodenseite wird eine Kupferfolie verwendet, da sie bei niedrigen Potentialen nicht mit Lithium reagiert [2].

Die Kapazität  $C$  der Batterie gibt die gespeicherte Energie wieder und ist von der Menge an Aktivmaterial determiniert. Sie kann in Ah oder  $\text{Ah} \cdot \text{g}^{-1}$  angegeben werden. Die theoretische Energiedichte der Zelle wird aus der Kapazität  $C$  in  $\text{Ah} \cdot \text{g}^{-1}$  und dem Ruhepotential (engl.: open circuit potential, OCP)  $\Phi_{OCP}$  berechnet [8]

$$\text{Energiedichte} = C \cdot \Phi_{OCP} \quad (2.1)$$

Eine LIB kann zurzeit Energiedichten von etwa  $150 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  aufbringen [8].

Der Elektrolyt wird bei den Lade- und Entladeprozessen nicht verbraucht. Das Lithium pendelt zwischen Anode und Kathode und wird dort interkaliert oder deinterkaliert, wobei folgende Gesamtreaktionen ablaufen:



M steht für ein Metall im Metalloxid. Durch die Prozesse bekam die Batterie auch den Namen „rocking chair battery“, da der Transport des Lithiums in beide Richtungen stattfindet, je nach Lade- oder Entladevorgang.

Die in der Zelle enthaltenen Elektroden und der Elektrolyt bestimmen Energieinhalt und Leistung der Batterie und sind gleichzeitig die Parameter, die für eine Leistungssteigerung optimiert werden müssen. In den anschließenden Kapiteln werden die Bestandteile und der Aufbau der Batterie beschrieben.

## 2.2 Nicht-wässrige Elektrolyte

Der Elektrolyt der Batterie beinhaltet den grundlegenden Ladungsträger und besteht meist aus einem Salz LiX und einem Lösungsmittel LM oder Polymer (mit/ohne zusätzlichem LM). Ein für die Anwendung brauchbarer Elektrolyt muss mehrere Anforderungen erfüllen [9 - 12]:

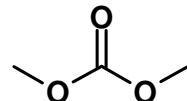
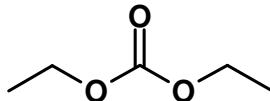
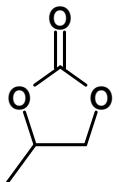
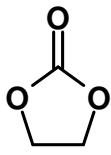
- Hohe Leitfähigkeit ( $> 5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
- Möglichts hohe Überführungszahl
- Großes Spannungsfenster über weiten Temperaturbereich
- Chemisch stabil gegen alle Materialien
- Sicher (nicht entflammbar, nicht explosiv)
- Geringe Toxizität und umweltfreundlich
- Geringe Kosten

Flüssigelektrolyte müssen zusätzlich über einen weiten Temperaturbereich hinweg im flüssigen Zustand vorliegen. Grundsätzlich ist eine hohe Löslichkeit der Salze im jeweiligen Lösungsmittel vorausgesetzt. Da protonhaltige Lösungsmittel sowohl mit den Elektroden, wie z.T. auch mit den Salzen reagieren würden, liegt der Fokus auf nicht-wässrigen Lösungsmitteln. Es hat sich gezeigt, dass Mischungen von offenkettigen (niedrige Viskosität, aber auch niedrige Dielektrizitätszahl) und zyklischen Carbonaten (hohe Viskosität, aber auch hohe Dielektrizitätszahl) durch ein geeignetes Spannungsfenster und die Lösungsmittelleigenschaften einige Anforderungen gut erfüllen [11, 13]. Sie besitzen zudem noch zusätzliche positive Eigenschaften: die Zersetzungspprodukte im ersten Ladezyklus des Salzes bilden zusammen mit dem Lösungsmittel Ethylenkarbonat EC auf der Graphitoberfläche eine sehr stabile SEI [14]. Es wird in der Forschung längst versucht, die SEI z.B. durch Beschichtungen (engl.: Coatings) der Elektrodenmaterialien künstlich herzustellen [15-17]. In der Praxis ist jedoch hauptsächlich noch die in-situ Methode vertreten, was Ethylenkarbonat zu einem unverzichtbaren Bestandteil des Elektrolyten macht.

Einige Lösungsmittel sind in Abbildung 3 dargestellt. Im Folgenden werden nur die Lösungsmittel und Salze näher beschrieben, die in dieser Arbeit verwendet werden.

Das bereits erwähnte Ethylenkarbonat hat eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante von  $\sim 90$  (bei  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [13], hat jedoch einen hohen Schmelzpunkt ( $36,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  [13]) und eine hohe

Viskosität (1,9 cP bei 40 °C [13]). Durch Mischungen mit offenkettigen Carbonaten kann dieser Nachteil jedoch umgangen werden.



**Ethylenecarbonat      Propylencarbonat      Diethylcarbonat      Dimethylcarbonat**

Abbildung 3: Strukturformeln einiger Carbonat-Lösungsmittel.

Propylencarbonat (PC) weist einen weiten Flüssigkeitsbereich auf, hat eine hohe Dielektrizitätszahl und kann viele Lithiumsalze lösen [11]. Nachteile sind die hohe Viskosität (2,53 cP bei 25 °C) [12] und die geringe Zykleneffizienz [11], was auf eine Reduktion von PC auf der Li-Oberfläche zurückzuführen ist [18].

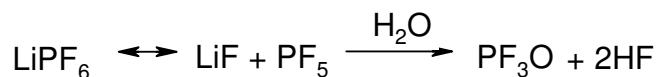
Diethylcarbonat (DEC) und Dimethylcarbonat (DMC) gehören zur Gruppe der linearen Carbonate und haben einen niedrigen Schmelzpunkt (DEC: -43 °C, DMC: 4,6 °C) und eine geringe Viskosität (DEC: 0,75 cP, DMC: 0,59 cP, je bei 25 °C), jedoch eine sehr geringe Dielektrizitätszahl (DEC: 2,81, DMC: 3,11) [9].

Mischungen aus linearen Carbonaten mit EC haben sich als Lösungsmittel für Lithium-Elektrolyte bewährt [19, 20], es können jedoch auch anorganische schwefelhaltige Lösungsmittel sein, wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SOCl}_2$ , die selbst auch (z.B. in Primärzellen mit Lithiumanoden) Kathodenmaterialien sein können. Auch diese Lösemittel besitzen niedrige Viskositäten und relativ hohe Dielektrizitätszahlen [9], werden aber als toxisch eingestuft und speziell  $\text{SO}_2$  hat einen sehr niedrigen Siedepunkt bei Normaldruck (-10 °C).

Ein Versuch, die Sicherheit der Lithium-Ionen Batterie zu erhöhen, ist der Ersatz der z.T. leichtflüchtigen Carbonate durch ionische Flüssigkeiten, ILs. Ionische Flüssigkeiten sind per Definition Salze, die unter 100 °C flüssig sind [21]. Sie besitzen einen extrem niedrigen Dampfdruck und sind nicht-entflammbar, wodurch sie ein ausgezeichneter Ersatz der gängigen Lösungsmittel wären [22, 23]. Ihr Preis und die hohe Viskosität der ILs sprechen momentan noch gegen einen kompletten Austausch [24].

Die verwendeten Salze in den Elektrolyten bestehen meist aus Lithium-Kationen kombiniert mit einem einwertigen, gut abgeschirmten Anion, um einen möglicht hohen Dissoziationsgrad zu garantieren. Das industriell am meist verwendete Salz ist das Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ). Es hat eine relativ hohe Leitfähigkeit ( $10,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  in EC/DMC bei 25 °C [11]), ein weites Spannungsfenster (5,30 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , gemessen an

Platinelektroden [24]) und es passiviert Aluminium [24, 25]. Die Summe der guten Eigenschaften, verglichen mit anderen Lithiumsalzen, macht LiPF<sub>6</sub> noch zum Favoriten in Lithium-Ionen Zellen. Der Nachteil des Salzes ist dessen geringe thermische Stabilität, wobei sich die Literaturwerte stark unterscheiden. In einer thermogravimetrischen Analyse wurde der Zersetzungsbeginn bei ca. 50 °C bestimmt [26], während durch eine Differential Scanning Calorimetry-Messung der Schmelzpunkt bei ca. 177 °C mit einhergehender Zersetzung ermittelt wurde [27, 28]. In Lösung beginnt die Zersetzung erst bei höheren Temperaturen (ab 200 °C [29]). Für LIBs ist das wichtigste Problem die Zersetzung von LiPF<sub>6</sub> und damit die Hydrolyse zu Fluorwasserstoff HF:



Zwischen LiPF<sub>6</sub>, dem schwerlöslichen Lithiumfluorid LiF und dem Gas PF<sub>5</sub> liegt ein Gleichgewicht vor [11, 30]. Bei zusätzlicher Feuchtigkeit, die z.B. im ppm-Bereich im Lösungsmittel vorkommen kann, hydrolysiert PF<sub>5</sub> zu PF<sub>3</sub>O und HF. Der Fluorwasserstoff kann Mangan aus Mangan-Spinell-Kathoden lösen, das daraufhin zur negativ geladenen Elektrode wandert und sich als metallisches Mangan abscheidet [31]. Zusätzlich reagiert PF<sub>5</sub> mit den Carbonaten zu Oligoethern und Kohlenstoffdioxid [32]. Die Nachteile von LiPF<sub>6</sub> führten zu einer bis heute andauernden Suche nach einem Ersatz durch ein Salz, das mindestens die gleichen positiven Eigenschaften besitzt und weniger Defizite aufweist.

Ein Ansatz dabei war die Synthese des Salzes Lithiumtetrafluorborat, LiBF<sub>4</sub>, mit entsprechend höherer Leitfähigkeit. LiBF<sub>4</sub> hat eine relativ niedrige Leitfähigkeit (4,9 mS·cm<sup>-1</sup> in EC/DMC bei 25 °C [11]) und eine niedrige Dissoziationszahl in den typischen Lösungsmitteln [33], wodurch das Salz nie wirklich zum Einsatz in Batterien kam. Die Gruppe um Barthel an der Universität Regensburg synthetisierte Bor-Chelatkomplexe mit großen Liganden [34-39]. Durch die Delokalisierung der Ladung wurde z.T. die Löslichkeit, die Leitfähigkeit und die elektrochemische Stabilität erhöht [34]. Zweizähnige Liganden erhöhen zudem die thermische Stabilität. Ein vielversprechendes Salz dieses Ansatzes ist Lithiumbis(oxalato)borat, LiBOB, basierend auf LiBF<sub>4</sub>, das zusammen mit EC eine sehr stabile SEI bildet [40], eine bessere thermische Stabilität als LiPF<sub>6</sub> besitzt [41] und durch die Ladungsdelokalisierung und den großen Radius des Anions die Ionenpaarbildung im Vergleich zu LiBF<sub>4</sub> reduziert [34]. Allerdings weist LiBOB eine relativ geringe Löslichkeit in den Carbonaten auf [24], und besitzt nur ein moderates Stabilitäts-fenster [34], wodurch weiter

nach Alternativen gesucht werden musste. Zhang et al. [42] und die Regensburger Elektrolytgruppe beschritten einen Mittelweg zwischen LiBF<sub>4</sub> und LiBOB und synthetisierten das Salz Lithiumdifluormono(oxalato)borat, LiDFOB. Es ist thermisch stabiler als LiPF<sub>6</sub>, hat eine ähnlich hohe Leitfähigkeit wie LiBOB (LiDFOB: 4,32 mS·cm<sup>-1</sup> in EC/DEC bei 25 °C, LiBOB: 4,29 mS·cm<sup>-1</sup> in EC/DEC bei 25 °C [43]), bildet eine stabile SEI [42] und hat ein ausreichendes Stabilitätsfenster [24].

Trotz der vorherrschenden Vielzahl an Salzen und Lösungsmitteln wurde noch kein geeigneter Ersatz für den Elektrolyten LiPF<sub>6</sub> in Carbonatgemischen gefunden. Die Erhöhung der Stabilität des Elektrolyten selbst und gegenüber den Elektrodenmaterialien wird momentan durch den Zusatz von Additiven erreicht [24, 44-48].

### 2.3 Elektrodenmaterialien

Die grundlegenden Eigenschaften einer Batterie wie theoretische Spannung, Kapazität und Energiedichte werden durch die Aktivmaterialien der Anode und Kathode bestimmt. Materialien, die schnellen Lade- und Entladezyklen standhalten, deren elektrochemisches Potential etwa dem von Lithium entspricht und die eine große thermische Stabilität besitzen sind deshalb für eine ideale Lithium-Ionen Batterie gefragt. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten näher beschrieben.

#### 2.3.1 Anodenmaterialien

Der Name „Lithium-Ionen“ Batterie sagt bereits aus, dass Lithium eher im ionischen als im metallischen Zustand vorliegt. Pures Lithium als Anode wird in primären Batterien verwendet [49], in sekundären Batterien hat es sich jedoch als uneffizient erwiesen. Durch die Lade- und Entladevorgänge bilden sich auf der Lithiumoberfläche Dendrite (nadelförmig bis blumenkohlartig abgeschiedenes Lithium), die zu Kurzschlüssen in der Batterie führen können. Die Einführung von Graphit als Anodenmaterial [7] machte die wiederaufladbaren Batterien sicherer und erhöhte die Zyklisierbarkeit. Das Redoxpotential von lithium-interkaliertem Graphit liegt nur ~ 0,2 V niedriger als das des puren Lithiums [2], wodurch die Wechselwirkung zwischen Li<sup>+</sup> und dem Graphit recht gering ist. In der geschichteten Graphitstruktur, siehe auch Abbildung 2, sind sechs C-Atome nötig, um ein Lithium-Ion zu binden [10], trotzdem hat Graphit eine genügend hohe Kapazität um ausreichend Lithium aufzunehmen. Die Volumenzunahme im vollständig geladenen Zustand ist im Gegensatz zu

Metallen wie Aluminium oder Zinn erträglich. Theoretisch hat zwar Silicium die Möglichkeit mehr Lithium aufzunehmen, die Volumenzunahme beträgt jedoch über 300 % im vollständig geladenen Zustand [10], was die Batterie regelrecht sprengen würde. Um Materialien mit einer höheren Energiedichte zu erhalten (Graphit:  $375 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  [50]) und damit die Nachfrage nach höherer Leistung der Batterie zu erfüllen, sind weitere Ansätze angedacht. Interkalationsverbindungen, wie  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [50], lithiumreiche Aluminium-Zink Legierungen  $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)$  [51] und geordnete, mesoporöse Siliziumstrukturen [52] sind dazu einige Beispiele. Die Firma *Amprius*, Silicon Valley U.S.A., wird voraussichtlich 2012 eine Lithium-Ionen Batterie auf den Markt bringen, die durch nanostrukturierte Siliziumanoden eine 40 %ig längere Laufzeit aufweist als herkömmliche LIBs [53].

Die für den Schutz der Anode verantwortliche SEI wird meist in-situ gebildet. Zahlreiche Forschergruppen bemühen sich jedoch eine künstliche SEI herzustellen und die Anodenmaterialien damit zu beschichten [16, 54]. Die derzeit zum Kauf erhältlichen Lithium-Ionen Batterien beinhalten bis heute aber Graphitanoden, da ein besseres Material noch nicht gefunden wurde.

### 2.3.2 Kathodenmaterialien

Bereits seit über 20 Jahren sind Mischmetalloxide bekannte Verbindungen für den Einsatz als Kathodenmaterialien [19, 20]. Die geschichtete  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode kam bereits in der erstmals kommerzialisierten Lithium-Ionen Batterie im Jahre 1991 von Sony zum Einsatz [55, 56]. Sie hat eine exzellente Zyklisierbarkeit und wird deshalb bis heute in den Batterien verwendet. Allerdings ist  $\text{LiCoO}_2$  durch das relativ seltene Vorkommen von Kobalt recht teuer und unterliegt ebenfalls Umwandlungsreaktionen, die die Stabilität beeinträchtigen [57]. Der Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wäre ein billigeres Material und weist zudem eine geringe Toxizität und eine hohe Zyklisierrate auf. Das Material verfügt aber über eine geringe Kapazität und unterliegt unter  $3,5 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  irreversiblen Strukturänderungen [7, 58]. Ein weiterer Nachteil ergibt sich beim Einsatz von  $\text{LiPF}_6$ : durch eventuell entstandenes HF löst sich  $\text{Mn}^{2+}$  aus der Kathode und scheidet sich ab.  $\text{LiNiO}_2$  wäre ebenfalls ein kostengünstigeres Material, hat aber einen großen Nachteil:  $\text{Ni}^{2+}$  setzt sich im ersten Zyklus irreversibel auf die „Lithium-Plätze“, was zu hohen Kapazitätsverlusten führt [59]. Eine Lösung des Problems sind gemischte Lithium-Metallocide [60, 61].  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) z.B. hat eine stabilisierte Kristallstruktur und damit eine höhere Kapazität [62].

Mischmetallphosphate aus der Gruppe der Olivine sind in den letzten Jahren erheblich auf dem Vormarsch in der Kathodenmaterialforschung [63-65]. Speziell  $\text{LiFePO}_4$  hat eine gute Kapazität, zeigt ein flaches Spannungsplateau, ist billig, nicht toxisch und thermisch sehr stabil [7, 66].  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  liegt nur in der Form  $x \approx 0$  und  $x \approx 1$  vor, je nachdem ob es geladen oder entladen wird [67, 63]. Es geht also auch Phasenumwandlungen ein. Da es selbst nicht-leitend ist, muss es mit einer Carbonschicht ummantelt werden [68, 69] oder durch Kation-Dotierung (z.B. Nb, Zr, Ti, Mg) [64] die Leitfähigkeit erhöht werden.

Die auf dem Markt erhältlichen Batterien werden vor allem noch mit  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial produziert, die Mischmetallphosphate sind jedoch sehr vielversprechende Verbindungen und setzen sich immer mehr durch.

### 2.4 Aufbau einer Zelle

Batterien gibt es in zylindrischer, elliptischer und prismatischer Form. Am bekanntesten ist wohl die prismatische Zelle in Form der kleinen Knopfzelle.

Um der relativ geringen Leitfähigkeit der nicht-wässrigen Elektrolyte entgegenzuwirken, sind eine große Oberfläche der Elektroden und ein dünner Separator im Aufbau erforderlich. Um diese Anforderung zu erfüllen, wird eine Wickelstruktur angewendet [70], die auch den Vorteil einer schnellen Produktion bietet. Eine andere Herstellungsmethode, bei der Elektrodenplatten aufeinander gestapelt werden ist in der Produktion relativ billig, da Platten industriell leicht anzufertigen sind [49]. Diese Methode bietet sich vor allem für großflächige Batterien an.

Ein Beispiel einer gewickelten Batterie ist in Abbildung 4 gezeigt.

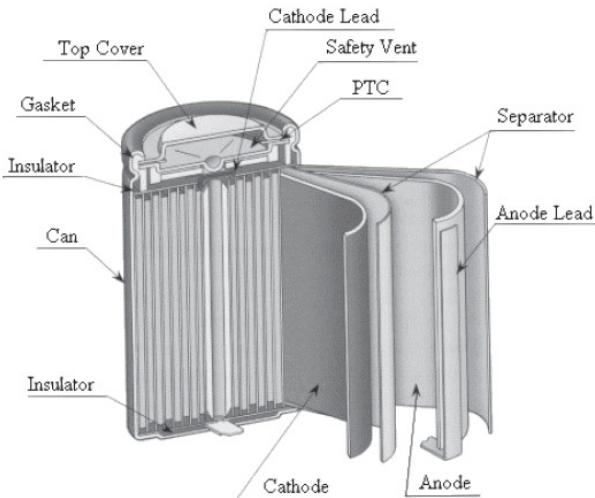


Abbildung 4: Aufbau einer kommerziellen Lithium-Ionen Batterie, entnommen aus [8].

Die Stromabnehmer sind dünne Aluminium- und Kupferfolien im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Die Elektroden werden in einem Flüssigbeschichtungsverfahren hergestellt, in dem die Aluminium- und Kupferfolien mit dem jeweiligen Aktivmaterial in einer Binderlösung beschichtet werden. In manchen Fällen werden noch Additive für eine günstige Porengrößenverteilung zugegeben [71]. Anschließend werden die Schichten auf ihre Endhöhen verdichtet (kalandriert) und ausgestanzt. Die aufgewickelten Elektroden, getrennt durch den Separator, haben am Ende der Wickelung einen kleinen Stift zur Kontaktierung. Das Gehäuse ist meist die Kontaktierung für die negative Elektrode und aus vernickeltem Stahl gefertigt, kann aber auch als positiver Anschluss fungieren und besteht dann aus Aluminium.

Als Schutz vor Überladung hat z.B. Sony ein Sicherheitselement eingebaut, um eine mögliche Überhitzung der Batterie zu verhindern [70]. Dabei wird ein Aluminium-Bruchelement im Falle von anwachsendem Druck aufgebrochen und der Anschluss zur Zelle ist getrennt. Ein weiterer Schutz vor Überhitzung erfolgt durch den Separator, in dem die Polyethylen- oder Polypropylenmembran ihre Poren ab  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  schließen. Trotzdem ist die Sicherheit einer Lithium-Ionen Batterie nicht hundertprozentig gewährleistet.

Die Ansprüche, die für zukünftige Anwendungen an die Lithium-Ionen Batterie gestellt werden, sind bisher noch nicht erfüllt. Die gegenwärtige Forschung an Elektrodenmaterialien und Elektrolyten wird in Deutschland massiv durch Forschungsgelder des Staates unterstützt, um den großen Vorsprung der Asiaten aufzuholen. Neben Hochvoltelektroden sind Elektrolyte mit einer hohen Lithium-Überführungszahl und einer großen Leitfähigkeit gefragt.

Die Messmethoden für Überführungszahlen sind literaturbekannt, jedoch speziell für das Lithium-Ion in nicht-wässriger Lösung bisher nur äußerst selten angewendet. Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Messmethoden mit ihren theoretischen Grundlagen sowie Vor- und Nachteilen für die Anwendung auf Lithiumelektrolyte vorgestellt.



## 3 Messmethoden

### 3.1 Ladungs- und Massentransport

#### 3.1.1 Überführungszahl

Um die Transporteigenschaften eines Elektrolyten vollständig beschreiben zu können, genügt es nicht nur, dessen Leitfähigkeit zu bestimmen. Die elektrische Leitfähigkeit beschreibt den Ladungstransport aller mobilen Ionen in einer Lösung durch Migration. Um den Anteil eines bestimmten Teilchens beim Stromtransport zu charakterisieren, wird die Überführungszahl verwendet. Im Allgemeinen werden für eine vollständige Darstellung der Transportprozesse eines Elektrolyten  $n(n-1)/2$  konzentrationsabhängige Transporteigenschaften benötigt, wobei  $n$  die Anzahl der unabhängigen Spezies in der Lösung ist [72]. In der Literatur werden meist Leitfähigkeit, Diffusionskoeffizienten, Aktivitätskoeffizienten und Überführungszahlen angegeben. Dabei sind Überführungszahlen und Diffusionskoeffizienten im Gegensatz zur Leitfähigkeit eher selten zu finden, obwohl sie für eine vollständige Charakterisierung der Transporteigenschaften notwendig sind.

Durch das zunehmende Interesse an der Lithium-Ionen Batterie erfreut sich auch die Überführungszahl für nicht-wässrige Medien wieder mehr Aufmerksamkeit, da sie Informationen über den eigentlichen Lithiumtransport und damit über die Effizienz der Batterie gibt. Hat ein Lithiumelektrolyt eine zu kleine Überführungszahl, kann z.B. während dem Entladeprozess Lithium nicht schnell genug „nachgeliefert“ werden. Dies kann zu einem Ausfallen des Salzes an der Anode und Verarmung des Elektrolyten an der Kathode führen. Generell gibt die Überführungszahl das Verhältnis des von einer ionischen Spezies  $i$  transportierten Stroms  $I_i$  zum geflossenen Gesamtstrom  $I$  an:

$$t_i = \frac{I_i}{I} \quad (3.1)$$

Die Überführungszahl ist somit eine dimensionslose Kenngröße, die zwischen 0 und 1 liegt. Allerdings gilt dies nur für Elektrolyten, die in dissoziierter Form ausschließlich als Kation  $M^+$  und Anion  $X^-$  vorliegen. Zur Veranschaulichung folgendes Beispiel [73]:

In einer wässrigen Oxalatlösung liegen die Ionen  $\text{H}^+$ ,  $\text{HOx}^-$  und  $\text{Ox}^{2-}$  sowie die molekulare Spezies  $\text{H}_2\text{Ox}$  vor. Das Wasserstoff-Kation  $\text{H}^+$  wird bei Stromfluss zur Kathode transportiert, während die Oxalat-Ionen  $\text{Ox}^{2-}$  und auch die Hydroxyloxalat-Anionen  $\text{HOx}^-$  zur Anode wandern, also damit auch  $\text{H}^+$ -enthaltende Spezies. Somit kann diese einfache Definition der Überführungszahl nach Gleichung (3.1) nur für Elektrolyte gelten, die vollständig in  $\text{M}^+$  und  $\text{X}^-$  dissoziieren.

In der Literatur wird zwischen der Transportzahl, engl. „transport number“, und der Überführungszahl, engl. „transference number“, unterschieden. Die Transportzahl gibt den transportierten Strom eines Ions in einem ideal dissoziierten Elektrolyten an, während die Überführungszahl den Nettostrom angibt, der durch alle die Spezies  $i$  enthaltenden Ionen bei ihrem jeweiligen Weg zu Kathode bzw. Anode transportiert wird. In diesem Fall kann die Überführungszahl auch negativ sein. Der Zusammenhang zwischen Transportzahl  $t_r$  und Überführungszahl  $t_i$  kann folgendermaßen beschrieben werden [74]:

$$t_i = \sum_k \left( \frac{z_i}{z_k} \right) n_{i/k} \cdot t_r \quad (3.2)$$

mit der Ladungszahl  $z_i$  und der Molzahl  $n_{i/k}$  der Komponente  $i$  im Ion  $k$ .

In flüssigen Systemen kann keine „absolute“ Überführungszahl gemessen werden, da immer durch Solvatation an Ionen koordiniertes Lösungsmittel mittransportiert wird. In der Regel wird dies in nicht-wässrigen Elektrolyten vernachlässigt oder nicht berücksichtigt, da der Transport des Lösungsmittels nur schwer zu bestimmen ist. Bekannt ist dieses Phänomen allerdings schon lange. Nernst bestimmte bereits 1900 den Wassertransport bei der Elektrolyse von Schwefelsäure [75] und Washburn quantifizierte erstmals den Transport des Lösungsmittels als „Washburn number“ [76], die einfach den Nettotransport an Mol Lösungsmittel im Elektrolyten angibt:

$$\Delta n_s = t^c n_s^c - t^a n_s^a \quad (3.3)$$

mit  $\Delta n_s$  als Molzahl des transportierten Lösungsmittels von der Anode zur Kathode, der Überführungszahl  $t^{c,a}$  des Kations oder Anions und der Molzahl  $n_s^{c,a}$  an koordiniertem Lösungsmittel an Kation oder Anion.

Zu deren Bestimmung wird eine Inertsubstanz dem Elektrolyten beigemischt, die während der Elektrolyse stationär bleiben soll. Nach dem Prozess wird der Gehalt der Inertsubstanz vor der Kathode und Anode bestimmt und damit festgestellt, ob eine Verdünnung oder Aufkonzentrierung durch transportiertes Lösungsmittel stattgefunden hat. Die Arbeit von Washburn steht allerdings in der Kritik, da er in einem wässrigen Medium polare „Inertsubstanzen“ wie Saccharose verwendet hat [74].

Im nicht-wässrigen Medium ist eine Bestimmung des Lösungsmitteltransports, parallel zur elektrochemischen Bestimmung der Überführungszahl, in der Literatur bisher noch nicht veröffentlicht. Wird der Lösungsmitteltransport nicht miteinbezogen, spricht man von einer „Hittorf’schen“ Überführungszahl [77], während eine Korrektur des Lösungsmitteltransports die „wahre“ Überführungszahl liefert.

### 3.1.2 Elektrolytische Doppelschicht

Ein wichtiger Begriff in der Elektrochemie ist der Begriff der elektrischen Doppelschicht. Sobald eine Elektrode in einen Elektrolyt eintaucht, baut sich direkt vor der Elektrode eine Schicht an entgegengesetzt geladenen Ionen auf (sogenannte starre Doppelschicht nach Helmholtz) [78]. Je weiter die Ionen von der Elektrode entfernt sind, desto schwächer wird die ionale Raumladung (Gouy-Chapman) [79]. Die Wärmebewegung der Ionen wirkt der starren Struktur entgegen. In dem Modell nach Gouy-Chapman wird in Anlehnung an die Debye-Hückel Modellvorstellung die Verteilung der Ionen als Ionenwolke um ein Zentralion angesehen. Stern kombinierte diese Modelle miteinander [80] und postulierte eine starre Doppelschicht direkt vor der Elektrode und eine diffuse Doppelschicht bei zunehmendem Elektrodenabstand, siehe Abbildung 5.

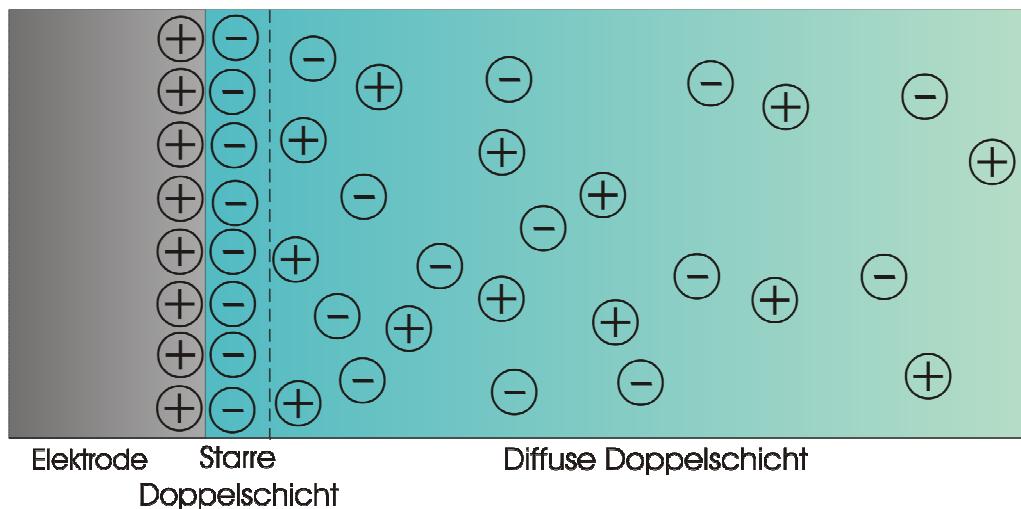


Abbildung 5: Elektrolytische Doppelschicht mit starrer und diffuser Doppelschicht.

Das Modell der Doppelschicht wird hier nur kurz erwähnt, da sie für die Abläufe in den jeweiligen Messmethode eine Rolle spielt, eine tiefergehende Diskussion jedoch nicht von Nöten ist.

### 3.1.3 Stofftransport

Um die Effizienz einer Lithium-Ionen Batterie zu beschreiben, spielen der Ladungs- und der Massentransport eine ausschlaggebende Rolle. Im Folgenden wird der Gesamtstromdichtebeitrag  $i_i$  eines Teilchens in einem elektrischen Feld im Falle eines Konzentrationsgradienten entwickelt.

Migration bezeichnet den Massentransport, der durch ein angelegtes elektrisches Feld  $\vec{E}$  verursacht wird. Die resultierende Geschwindigkeit  $\vec{v}_i$ , mit der sich ein Teilchen  $i$  eines Elektrolyten durch die Lösung bewegt, steht im Zusammenhang mit der Mobilität  $u_i$ :

$$\vec{v}_i = u_i \cdot \vec{E} \quad (3.4)$$

Mit der Einstein-Beziehung [81]

$$u_i = \frac{z_i e_0 D_i}{k_B T} \quad (3.5)$$

( $z_i$  die Teilchenladung,  $e_0$  die Elementarladung,  $D_i$  der Diffusionskoeffizient,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur) ergibt sich folgende Gleichung:

$$\vec{v}_i = z_i e_0 \frac{D_i}{k_B T} \vec{E} \quad (3.6)$$

Die transportierte Ladung pro Zeiteinheit, d.h. der Strom  $I$  ( $\frac{dQ}{dt}$ ), kann durch eine Fläche  $A$ , durch die  $n_i$  Teilchen pro  $\text{m}^3$  mit der Ladungszahl  $z_i$  und der Geschwindigkeit  $v_i$  wandern, betrachtet werden:

$$I_i = \frac{dQ_i}{dt} = A e_0 n_i z_i v_i \quad (3.7)$$

Mit der Konzentration  $c_i = \frac{n_i}{N_A}$ , der Faradaykonstante  $F = N_A \cdot e_0$ , und der Stromdichte

$i = \frac{I}{A}$  ergibt sich für die Migrationsstromdichte:

$$i_{i,M} = z_i F c_i v_i \quad (3.8)$$

und somit

$$i_{i,M} = z_i F c_i z_i e_0 \frac{D_i}{k_B T} \vec{E} \quad (3.9)$$

Da das elektrische Feld der negative Gradient des Zellpotentials  $\Phi$  ist, kann man auch  $\vec{E} = -\text{grad} \Phi$  schreiben, und für die Boltzmann-Konstante  $k_B = \frac{e_0 \cdot R}{F}$  mit der Gaskonstante  $R$ . Somit ergibt sich durch Einsetzen folgender Term:

$$i_{i,M} = -z_i^2 F^2 c_i \frac{D_i}{RT} \text{grad} \Phi \quad (3.10)$$

Der Strombeitrag, verursacht durch Diffusion, wird durch das 1. Fick'sche Gesetz [82] beschrieben:

$$i_{i,D} = z_i F J_{i,D} = -z_i F D_i \text{grad} c_i \quad (3.11)$$

mit  $J_{i,D}$  dem Fluss des Teilchens  $i$ , verursacht durch einen Konzentrationsgradienten.

Der Konvektionsstrom  $i_{i,K}$  ist gegeben durch das Produkt aus Konzentration  $c_i$  und Geschwindigkeit  $v_i$

$$i_{i,K} = c_i \cdot v_i \quad (3.12)$$

Damit gilt für die Gesamtstromdichte  $i_i$

$$i_i = i_{i,D} + i_{i,M} + i_{i,K} = -z_i F D_i \text{grad} c_i - z_i^2 F^2 c_i \frac{D_i}{RT} \text{grad} \Phi + c_i \cdot v_i \quad (3.13)$$

Wird der Anteil des Konvektionstroms nicht berücksichtigt, gilt für die Gesamtstromdichte  $i_i$

$$i_i = i_{i,D} + i_{i,M} = -z_i F D_i \vec{\text{grad}} c_i - z_i^2 F^2 c_i \frac{D_i}{RT} \vec{\text{grad}} \Phi \quad (3.14)$$

Gleichung (3.14) zeigt den Einfluss von Konzentrationsgradienten und Potentialunterschieden auf den Stromfluss. Diese Einflüsse spielen für die Bestimmung der Überführungszahl mit Polarisationsmethoden eine ausschlaggebende Rolle, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird

### 3.1.4 Methode der potentiostatischen Polarisierung

Die Methode der potentiostatischen Polarisierung wurde von Bruce et al. entwickelt und dient ursprünglich zur Bestimmung der Transporteigenschaften von idealen Polymerelektrolyten [83]. An eine symmetrische Zelle  $\text{Li} \mid \text{Li}^+ \text{X}^- \mid \text{Li}$  wird ein konstantes Potential angelegt und der Anfangsstrom und der Strom im stationären Zustand (engl. steady-state) aufgezeichnet. Das Verhältnis des steady-state Stroms zu Anfangsstrom gibt die vereinfachte Definition der kationischen Überführungszahl wieder, wobei allerdings die Kinetik der Elektroden vernachlässigt wird oder blockierende Schichten auf der Elektrode außer Acht gelassen werden. Zur Korrektur werden die Elektrodenwiderstände vor und nach der Polarisierung per Impedanzmessungen bestimmt.

Für eine Modellbeschreibung des Systems müssen zur Vereinfachung mehrere Voraussetzungen erfüllt werden:

1. idealer, binärer Elektrolyt
2. reversible Elektroden
3. die Ladungsprozesse an den Elektroden laufen unendlich schnell ab
4. Konvektion wird vernachlässigt

Der letzte Punkt ist für Flüssigelektrolyte problematisch, da die Methode vor allem für Festelektrolyte gilt. In festen Elektrolyten können konvektive Ströme leicht vernachlässigt werden, in Flüssigelektrolyten spielen sie dagegen eine Rolle. Um den Voraussetzungen möglichst gerecht zu werden, muss daher eine Zelle mit möglichst uniformer Gestalt verwendet und die Temperatur konstant gehalten werden.

Wird an den Elektroden nun ein Potential  $\Delta V$  angelegt, entspricht zum Zeitpunkt  $t = 0$  der Spannungsabfall  $\Delta \Phi$  entlang der Zelle gleich dem Potential  $\Delta V$ ; der Anfangsstrom  $I_0$  (für die Zeit  $t = 0$ ) ist definiert durch das Ohmsche Gesetz

$$I_0 = \frac{\Delta V}{R} = -\kappa \Delta V \quad (3.15)$$

wobei  $R$  der Widerstand der Zelle und  $\kappa$  die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten ist (mit einer Zellkonstante = 1).

Der Kationenstrom ist gegeben durch

$$I_+ = -t_+ \kappa \Delta V \quad (3.16)$$

Es stellt sich die Frage, ob der Strom im steady-state  $I_{ss}$ , der nur durch den Kationenfluss bestimmt wird, durch dieselbe Leitfähigkeit des Elektrolyten definiert wird. Wäre dies der Fall, erhält man durch Einsetzen von Gleichung (3.16) in Gleichung (3.15) die Überführungszahl des Kations.

Hierzu werden einige Überlegungen angestellt.

In der Zelle  $\text{Li} \mid \text{Li}^+ \text{X}^- \mid \text{Li}$  wandern zum Zeitpunkt  $t > 0$  die Lithium-Kationen Richtung Kathode und werden dort reduziert, während eine äquivalente Menge Lithium an der Anode oxidiert wird. In direkter Umgebung der Elektroden ändert sich die Salzkonzentration und ein neues Elektrodenpotential in Bezug zum Ausgangselektrodenpotential stellt sich ein. Näherungsweise (Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten) ergibt sich für einen 1:1-Elektrolyten nach Nernst

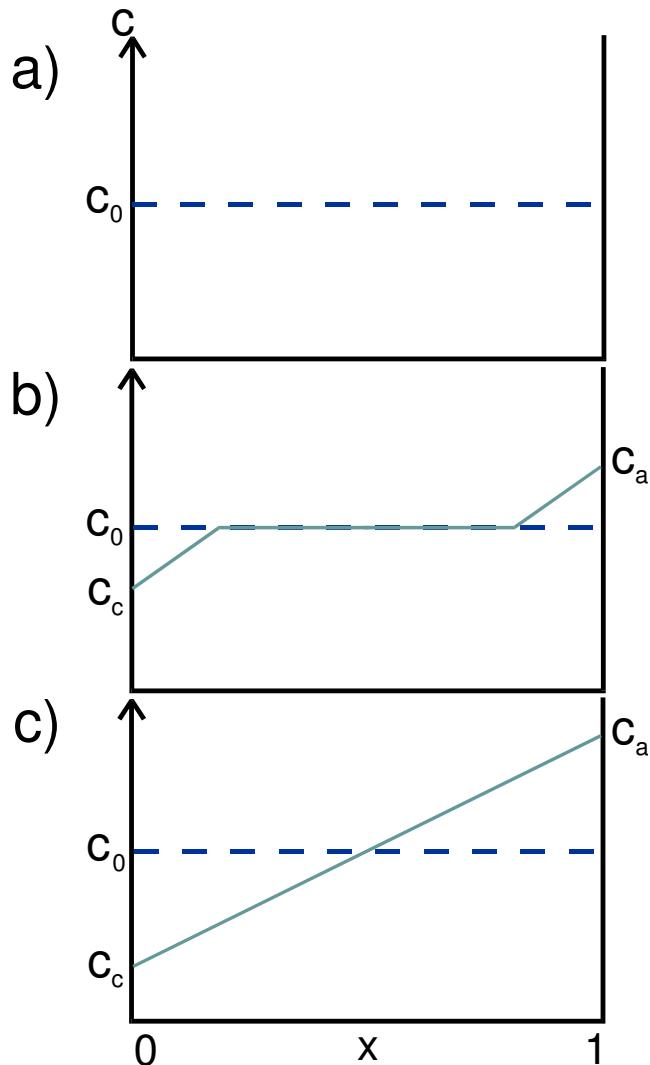
$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_a}{c_c} \quad (3.17)$$

mit den jeweiligen Konzentrationen  $c_a$  und  $c_c$  an der Anode bzw. Kathode. Der Potentialabfall entlang der Zelle beträgt

$$\Delta \Phi = \Delta V - \Delta E \quad (3.18)$$

Mit wachsendem  $\Delta E$  nimmt der Kationen- und Anionenmigrationsstrom ab, so dass der Konzentrationsgradient und damit die Diffusion der limitierende Faktor des Stromtransports ist (siehe auch Gleichung (3.14)). Mit steigendem  $t$  wachsen die Diffusionsschichten von der direkten Elektrodenumgebung in die Mitte der Zelle (den bulk) hinein. Durch den Ausschluss von Konvektionsströmen können die Diffusionsschichten so weit wachsen, bis sich ein steady-state einstellt und der Stromtransport ausschließlich von den Kationen beeinflusst wird.

Abbildung 6 zeigt die verschiedenen Konzentrationsprofile als Schema, bei a)  $t = 0$ , b)  $t > 0$  und c) im steady-state.



**Abbildung 6:** Konzentrationsprofil in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes  $x$  bei a)  $t = 0$ , b)  $t > 0$  und c) im steady-state.

Das elektrochemische Potential  $\mu_i^*$  der Anionen ist im steady-state in der ganzen Zelle gleich und der Gradient damit gleich Null [83, 84]:

$$\vec{\text{grad}}\mu_i^* = \vec{\text{grad}}\mu_- + z_- F \vec{\text{grad}}\Phi = RT \vec{\text{grad}}\ln c_- + z_- F \vec{\text{grad}}\Phi = 0 \quad (3.19)$$

mit dem chemischen Potential  $\mu_i$ .

Aufgrund der Elektroneutralität gilt  $c_+ = c_- = c$ , wodurch man (3.19) umschreiben kann:

$$\vec{\text{grad}}\Phi = \frac{RT}{F} \vec{\text{grad}}\ln c \quad (3.20)$$

Im eindimensionalen Fall gilt

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{RT}{F} \frac{d \ln c}{dx} = \frac{RT}{F} \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} \quad (3.21)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (3.21) in Gleichung (3.13) erhält man für den Kationenstrom ( $A = 1 \text{ cm}^2$ ):

$$I_+ = -FD_+ \frac{dc}{dx} - \frac{F^2 D_+}{RT} c \frac{d\Phi}{dx} = -FD_+ \frac{dc}{dx} - FD_+ \frac{dc}{dx} = -2FD_+ \frac{dc}{dx} \quad (3.22)$$

Daraus lässt sich bereits eine wichtige Aussage über den steady-state Kationenstrom ableiten: auch die Anteile des Migrations- und des Diffusionsstroms der Kationen sind gleich groß.

$$I_+^d = I_+^m \quad (3.23)$$

Und damit

$$-FD_+ \frac{dc}{dx} = -\frac{F^2 D_+}{RT} c \frac{d\Phi}{dx} \quad (3.24)$$

Der Potentialabfall entlang der Zelle im steady-state kann somit folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{RT}{F} \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} \quad (3.25)$$

Durch Integration über den Elektrodenabstand ( $\Delta x = 1$ ) erhält man für  $\Delta\Phi$ :

$$\int_0^l \frac{d\Phi}{dx} = \frac{RT}{F} \int_0^l \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} \quad (3.26)$$

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_a}{c_c} \quad (3.27)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke von Gleichung (3.27) und (3.17) in Gleichung (3.18) erhält man für das Potential  $\Delta V$

$$\Delta V = 2\Delta\Phi = 2\frac{RT}{F} \ln \frac{c_a}{c_c} \quad (3.28)$$

Um nun eine messbare Strom-Spannungs-Beziehung zu erstellen, müssen  $dc/dx$  und  $\ln(c_a/c_c)$  miteinander verknüpft werden. Aus Gleichung (3.22) geht hervor, dass  $dc/dx$  im steady-state konstant ist, d.h. dass ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Abstand vorliegt (siehe auch Abbildung 6c). Für  $\Delta x = 1$  gilt:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = c_a - c_c \quad (3.29)$$

Der Kationenstrom  $I_+$  kann somit durch die Konzentrationen, die direkt vor den Elektroden vorliegen, beschrieben werden:

$$I_+ = -2FD_+ \frac{dc}{dx} = -2FD_+ (c_a - c_c) \quad (3.30)$$

Durch mathematische Umformung und Einführung der Variable  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \frac{(c_a - c_c)}{c_c} \quad (3.31)$$

Kann man für den Ausdruck  $\frac{c_a + c_c}{2} \ln \frac{c_a}{c_c}$  schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{c_a + c_c}{2} \ln \frac{c_a}{c_c} &= \frac{(c_a + c_c - c_c + c_c)}{2c_c} \ln \frac{c_a - c_c + c_c}{c_c} = \frac{(c_a - c_c + 2c_c)}{2c_c} \frac{c_c}{c_c} \ln(1 + \varepsilon) \\ &= \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) \cdot c_c \ln(1 + \varepsilon) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Für  $\ln(1 + \varepsilon)$  lässt sich eine Taylorreihe entwickeln:

$$\ln(1 + \varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^3}{3} - \frac{\varepsilon^4}{4} + \dots \quad (3.33)$$

Und der Term von Gleichung (3.32) lautet somit

$$\begin{aligned}
 \frac{c_a + c_c}{2} \ln \frac{c_a}{c_c} &= c_c \left[ \left( 1 + \frac{\varepsilon}{2} \right) \ln \left( 1 + \varepsilon \right) \right] \\
 &= c_c \left[ \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^3}{3} - \frac{\varepsilon^3}{4} - \frac{\varepsilon^4}{4} + \frac{\varepsilon^4}{6} + \frac{\varepsilon^5}{5} - \frac{\varepsilon^5}{8} - \frac{\varepsilon^6}{6} + \frac{\varepsilon^6}{10} + \dots \right] \\
 &= c_c \left[ \varepsilon + \frac{\varepsilon^3}{12} - \frac{\varepsilon^4}{12} + \frac{3\varepsilon^5}{40} - \frac{2\varepsilon^6}{30} + \dots \right]
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

Geht man von geringen angelegten Potentialen aus, entstehen auch nur kleine Konzentrationsgradienten, womit auch  $\varepsilon$  klein wird. Die Terme mit den größten Potenzen können vernachlässigt werden. Damit ergibt sich

$$\frac{c_a + c_c}{2} \ln \frac{c_a}{c_c} \approx c_c \cdot \varepsilon = c_a - c_c \tag{3.35}$$

Für den Kationenstrom erhält man somit

$$I_+ = -2FD_+ \frac{c_a - c_c}{2} \ln \frac{c_a}{c_c} = -2FD_+ c_0 \frac{\Delta\Phi F}{RT} = -\frac{2F^2 D_+ c_0}{RT} \Delta\Phi \tag{3.36}$$

mit der bulk-Konzentration  $c_0 = \frac{c_a - c_c}{2}$ .

Durch Gleichung (3.28) ist  $I_+$  gegeben durch

$$I_+ = -\frac{F^2 D_+ c_0}{RT} \Delta V = -Fu_+ c_0 \Delta V \tag{3.37}$$

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten im steady-state ist damit gleich der Leitfähigkeit der Zelle vor der Polarisation (mit der Voraussetzung von kleinen Konzentrationsgradienten). Gleichung (3.16) kann also als wahr angesehen werden. Eine der wichtigen Annahmen hierbei ist die Idealität der Lösung. Im Falle von Ion-Ion-Wechselwirkungen würde sich für den Initialstrom  $I_0$  folgender Ausdruck ergeben [83]:

$$I_0 = -\frac{F^2 (D_+ + D_-) c_0}{RT} \Delta V \quad (3.38)$$

mit den Diffusionskoeffizienten  $D_+$  und  $D_-$ , die durch die Wechselwirkungen beeinflusst sind. Der Kationenstrom im steady-state eines nicht-idealnen Elektrolyten kann mit

$$I_+ = -\frac{F^2 D_+^{ss} c_0}{RT} \Delta V \quad (3.39)$$

wiedergegeben werden, mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_+^{ss}$  im steady-state. Doch auch diese Gleichung ist mit einer Annahme versehen: der Diffusionskoeffizient darf sich bei den geringen Konzentrationsunterschieden nicht ändern, ansonsten muss auch die Konzentrationsabhängigkeit beachtet werden.

Wird nun für einen idealen Elektrolyten der Strom vor der Elektrodenpolarisation gemessen, ist der Elektrodenwiderstand der limitierende Faktor bei der Messung.  $I_0$  ist somit gegeben durch das Ohmsche Gesetz

$$I_0 = -\frac{\Delta V}{\frac{B}{\kappa} + R_0} \quad (3.40)$$

mit der Zellkonstante  $B$  und dem Elektrodenwiderstand  $R_0$  vor der Polarisierung. Der steady-state Strom wird beschrieben durch

$$I_{ss} = -\frac{\Delta V}{\frac{B}{t_+ \kappa} + R_{ss}} \quad (3.41)$$

mit dem Elektrodenwiderstand  $R_{ss}$  im steady-state. Auch bei diesen Gleichungen wird eine Annahme gemacht. Hierbei sollen die Elektrodenwiderstände  $R_0$  und  $R_{ss}$  konzentrationsunabhängig sein. Für geringe Potentiale kann die Konzentrationsabhängigkeit vernachlässigt werden.

Die kationische Überführungszahl eines binären Elektrolyten wird somit nach einer potentiostatischen Polarisierung berechnet durch:

$$t_+ = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})}. \quad (3.42)$$

Da sich die Elektrodenoberflächen während der potentiostatischen Polarisierung ändern, wird die ursprüngliche Definition der Überführungszahl  $t_+ = I_+/I_0$  durch die Terme, die die Elektrodenwiderstände beinhalten, korrigiert.

$\Delta V$  ist das angelegte konstante Potential während der Polarisierung. Es ist zu beachten, dass eine Voraussetzung für die Auswertegleichung ein geringes Potential ist. Eine Auftragung von

$c_0 \ln \frac{c_a}{c_c} / (c_a - c_c)$  gegen das Potential (siehe Abbildung 7) zeigt, dass ab ca. 10 mV die

Abweichung von der Steigung = 1 zu groß wird und somit die Bedingung

$\frac{c_a + c_c}{2} \ln \frac{c_a}{c_c} = c_0 \ln \frac{c_a}{c_c} = c_a - c_c$  nicht mehr gültig ist.

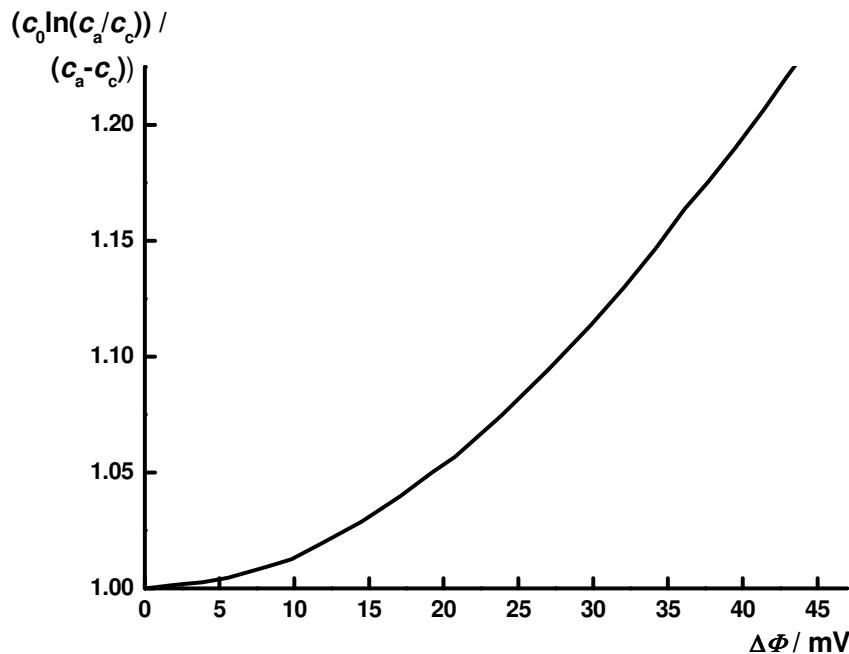


Abbildung 7: Das Verhältnis von  $c_0 \ln(c_a/c_c)$  zu  $(c_a - c_c)$  aufgetragen gegen das Potential  $\Delta \Phi$ , nachgezeichnet aus [83].

Zur Bestimmung der Überführungszahl eines idealen, binären Elektrolyten wird zuerst der Elektrodenwiderstand per Impedanzmessung bestimmt. Anschließend wird ein konstantes Potential  $\leq 10$  mV angelegt, der Stromverlauf verfolgt und der Elektrodenwiderstand nach der Polarisierung gemessen. Der Initialstrom  $I_0$  und der steady-state Strom  $I_{ss}$  werden aus einem Chronoamperogramm bestimmt, die Elektrodenwiderstände aus einem Nyquist-Plot.

Zur Berechnung des Widerstands wird ein geeigneter Fit durch die Messpunkte gelegt (mit dem Fitprogramm *ZView<sup>TM</sup>* (Scribner Associates Inc., USA)). Durch die etwas gestauchte Form des Halbkreises (siehe Abbildung 8) zeigt sich, dass Kapazitäten eine Rolle spielen, die in den Fit der Zwei-Elektroden-Anordnung miteinbezogen werden.

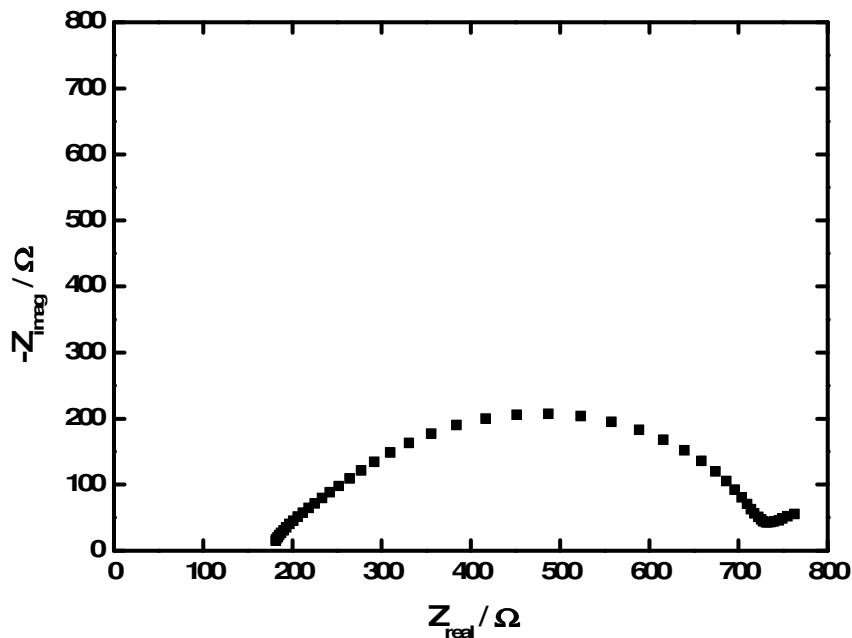


Abbildung 8: Beispiel eines Nyquist-Plots für  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC (3/7),  $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Der Fit hat die Form  $R_e[R_1\text{CPE}_1][R_2\text{CPE}_2]$ , wobei  $R_e$  der Elektrolytwiderstand ist,  $R_1$  und  $R_2$  die Widerstände der beiden Elektroden und *CPE* ein constant phase element, siehe Abbildung 9.  $R_1 + R_2$  entspricht den Elektrodenwiderständen  $R_0$  bzw.  $R_{ss}$ .

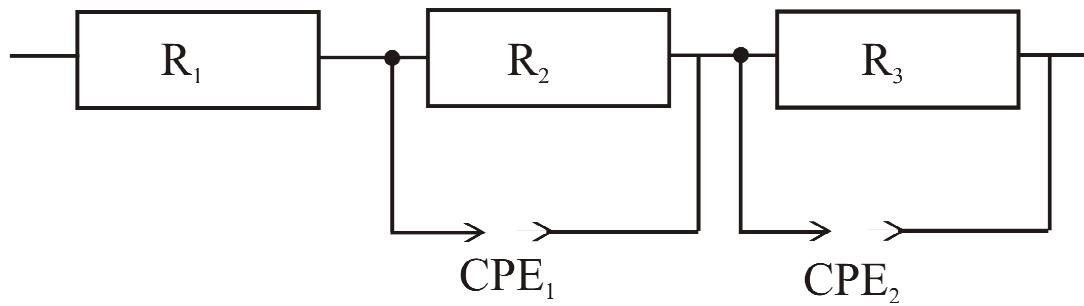


Abbildung 9: Ersatzschaltbild für einen Nyquist-Fit zur Bestimmung der Elektrodenwiderstände.

Die Methode der potentiostatischen Polarisierung setzt einen idealen Elektrolyten und konvektionslose Messungen voraus. Für Polymer- und Gelelektrolyte ist dieses Verfahren somit eine zuverlässige und schnelle Methode. Bei der Messung von Flüssigelektrolyten sollte bedacht werden, dass die Voraussetzung eines idealen Elektrolyten bei konzentrierten Lösungen nicht zutrifft.

Die folgende Methode der galvanostatischen Polarisierung wurde dagegen für konzentrierte Lösungen konzipiert und kann somit optimal für Vergleichszwecke herangezogen werden. Eine Übereinstimmung der Ergebnisse für konzentrierte Lösungen aus den Methoden der potentiostatischen und der galvanostatischen Polarisierung wäre ein empirischer Beweis, dass die mit geringem Aufwand behaftete Methode der potentiostatischen Polarisierung für LIB-Elektrolyte anwendbar ist.

### 3.1.5 Methode der galvanostatischen Polarisierung

Ein wichtiger Kritikpunkt an der vorangegangenen Methode ist, dass die Aktivitätskoeffizienten der Elektrolyte nicht berücksichtigt werden. Die Überführungszahl ist zwar für die Ausbildung des Konzentrationsgradienten verantwortlich, die Aktivitätskoeffizienten bestimmen jedoch, wie die Konzentrationsgradienten im Potential wiedergegeben werden.

Die Gruppe um Newman von der University of California in Berkeley zeigte in Ref. [85], dass die Formel, mit der nach der Methode der potentiostatischen Polarisierung die Überführungszahl berechnet wird, mit dem Aktivitätskoeffizienten zusammenhängt, und somit nicht außer Acht gelassen werden kann. Ein anderer Ansatzpunkt wurde entwickelt, bei dem der Konzentrationsgradient durch eine galvanostatische Polarisierung aufgebaut wird, bzw. durch zwei in Kontakt stehende Lösungen unterschiedlicher Konzentration bereits gegeben ist. Der folgende Abschnitt zeigt die Entwicklung der Bestimmungsmethode, bei der die Aktivitätskoeffizienten miteinbezogen werden und die Methode somit für konzentrierte Elektrolyte geeignet macht.

Bei einer stromlosen Messung kann das Zellpotential bei konstanter Temperatur (vernachlässigte Konvektion) für einen einwertigen, binären Elektrolyten beschrieben werden durch [72, 86, 87]

$$d\Phi = \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \left[ 1 + \frac{d \ln f_\pm}{d \ln c} \right] d \ln c \quad (3.43)$$

Hierbei wird die Idealität oder eine Verdünnung der Lösung nicht vorausgesetzt. Allerdings müsste zur Bestimmung der Überführungszahl der thermodynamische Faktor  $\left[ 1 + \frac{d \ln f_\pm}{d \ln c} \right]$  bekannt sein.

Eine zweite Messung wird somit für die Berechnung der Überführungszahl herangezogen. Für eine gegebene Zeit fließt Strom durch eine Zelle der Form  $\text{Li} \mid \text{LiX, LM} \mid \text{Li}$ , wodurch sich ein Konzentrationsgradient aufbaut. Die weitere Modellierung des Experiments geht von einem semi-infiniten Ansatz aus, d.h. die Grenzschichten der Konzentrationen vor den Elektroden sollen nicht bis in die Mitte der Zelle wandern. Die mathematische Beschreibung hierfür lautet  $t_i \ll L^2/D$ , mit der Polarisierungsdauer  $t_i$  und dem Elektrodenabstand  $L$ . Die Änderung

der Konzentration während des Stromflusses kann durch das zweite Fick'sche Gesetz bei eindimensionaler Zellgeometrie beschrieben werden

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.44)$$

mit dem Salzdiffusionskoeffizienten  $D$  und folgenden Randbedingungen:

$$1. \quad \frac{\partial c}{\partial x}(x=0) = -\frac{i(1-t_+)}{FD} \quad (3.45)$$

$$2. \quad c(t=0, x) \text{ für alle } x = c_\infty \quad (3.46)$$

$$3. \quad c(x=\infty, t) \text{ für alle } t = c_\infty \quad (3.47)$$

Die Lösung für das zweite Fick'sche Gesetz mit diesen Randbedingungen lautet [88]:

$$c(x=0) = c_\infty + \frac{2t}{F\sqrt{\pi D}} (it_i^{1/2}) \quad (3.48)$$

Eine Voraussetzung hierbei sind kleine  $it_i^{1/2}$  -Werte zur Einhaltung des linearen Zusammenhangs, d.h. die Elektrolyteigenschaften ändern sich nicht signifikant während des Experiments und der Diffusionskoeffizient, das Potential und auch die Überführungszahl können als ihre Bulkwerte angenommen werden. Wird nun für eine Zeit  $t_i$  mit der Stromdichte  $i$  polarisiert und das Potential nach dem Stromabschalten aufgezeichnet, d.h. noch bevor die aufgebaute Doppelschichten vollständig relaxiert sind, kann zusammen mit Gleichung (3.43) und Gleichung (3.48) für das Potential bei jeder Konzentration geschrieben werden

$$\Delta\Phi = \frac{4t}{c_\infty F \sqrt{\pi D}} \left( \frac{d\Phi}{d \ln c} \right) \left( it_i^{1/2} \right) \quad (3.49)$$

wobei der Ausdruck  $\frac{d\Phi}{d \ln c}$  aus der Konzentrationszellen-Messung erhalten wird.

Somit ergibt sich für die Überführungszahl des Kations [86]:

$$t_+ = 1 - \frac{m_\phi F c_\infty \sqrt{\pi D}}{4 \left( \frac{d\Phi}{d \ln c} \right)} \quad (3.50)$$

mit  $m_\phi$  als Steigung der Auftragung  $\Delta\Phi$  gegen  $it_i^{1/2}$  und  $\frac{d\Phi}{d \ln c}$  beschreibt die Änderung des

Potentials mit der Konzentration.

Die Bestimmung des exakten Potentials beim Stromabschalten stellt sich allerdings als Problem heraus. Ein Beispiel für eine Auftragung des Relaxationspotentials gegen die Zeit ist in Abbildung 10 gezeigt:

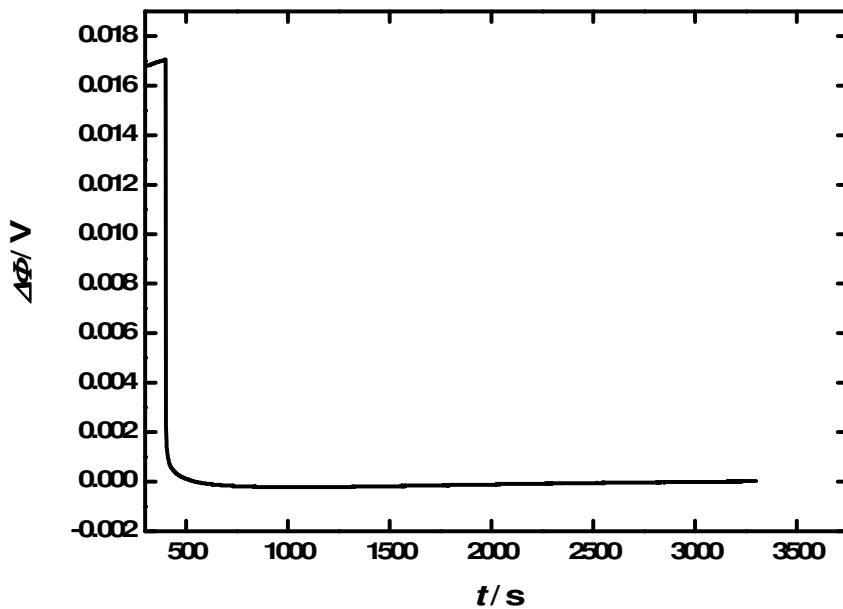


Abbildung 10: Relaxationspotential eines  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ LiPF}_6$  in EC/DEC (3/7) Elektrolyten nach einer Polarisierung mit  $20 \mu\text{A}$ .

Direkt nach Unterbrechung des Stroms ist das Potential noch von der Ladung der Doppelschicht beeinflusst. Eine Extrapolation an den exakten Wert ist schwierig, da das Potential und die Zeit nicht linear zusammenhängen und die Steigung bei kleinen Zeitwerten fast gegen unendlich geht.

Newman et al. führen durch Laplace-Transformation eine transformierte Zeitvariable  $\tau$  ein, durch die ein linearer Zusammenhang mit dem Potential hergestellt werden kann:

$$\Delta\Phi = -\frac{4K}{c_\infty} \frac{d\Phi}{d \ln c} \sqrt{\frac{Dt_i}{\pi}} \tau \quad (3.51)$$

mit den Randbedingungen  $K = \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{-(1-t^0_+)I}{z_+ v_+ FD}$  (mit dem stöchiometrischen Koeffizienten  $v$

und der Überführungszahl  $t^0_+$  bei unendlicher Verdünnung), sowie  $c = c_\infty$  bei  $t = 0$  und  $x = \infty$ .

Die transformierte Zeitvariable  $\tau$  ist dabei gegeben als:

$$\tau = \frac{\sqrt{t_i}}{\sqrt{t} + \sqrt{t - t_i}} \quad (3.52)$$

Für  $t \rightarrow 0$ , d.h. dem Zeitpunkt direkt nach dem Stromabschalten, geht  $\tau \rightarrow 1$ . Durch Auftragung des Relaxationspotentials gegen  $\tau$  und Extrapolation  $\tau \rightarrow 1$  lässt sich das Potential direkt nach dem Abschalten des Stroms bestimmen:

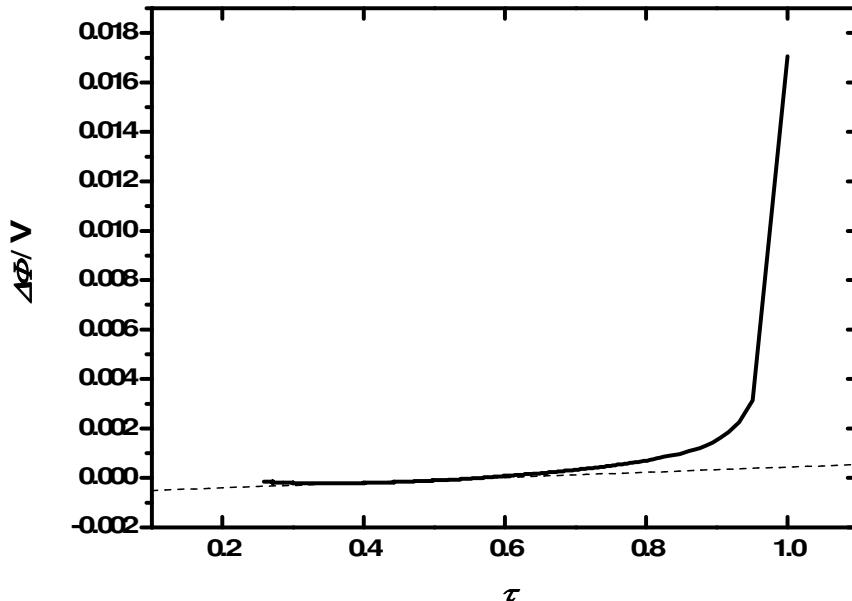


Abbildung 11: Auftragung des Relaxationspotentials gegen die transformierte Zeitvariable  $\tau$  für den Elektrolyten  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ LiPF}_6$  in EC/DEC (3/7) nach einer Polarisierung mit  $20 \mu\text{A}$ .

Mit dem Salzdiffusionskoeffizienten, der Konzentrationsabhängigkeit des Potentials aus den Konzentrationszellen-Messungen und der Potentialbestimmung nach der galvanostatischen Polarisierung kann nun die Überführungszahl berechnet werden. Die Methode beinhaltet mehrere Annahmen für die mathematische Entwicklung: ein binärer Elektrolyt in einem eindimensionalen Zellaufbau, geeignete Polarisationszeiten (lange genug, dass sich ein Konzentrationsgradient ausbildet, aber nicht zu lange, damit sich der Konzentrationsgradient nicht zur Mitte der Zelle ausbreitet) und eine konstante Temperatur, damit Konvektionen ausgeschlossen werden können. Ma et al. bewiesen zudem, dass bei der Behandlung der Methode eine lineare Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration angenommen werden kann [87]. Die Methode der galvanostatischen Polarisierung ist damit geeignet für nicht-ideale, konzentrierte Lösungen, deren Überführungszahl sich mit der Konzentration ändern darf. Sie liefert außerdem wichtige Transportparameter, wie den Diffusionskoeffizienten und thermodynamische Parameter, wie den thermodynamischen Faktor.

Im Folgenden wird die Bestimmungsmethode des Salzdiffusionskoeffizienten erläutert.

### 3.1.5.1 Diffusionskoeffizienten durch die restricted diffusion-Methode

Der Salzdiffusionskoeffizient wird nach der Methode der limitierten Diffusion, engl. restricted diffusion, bestimmt [89]. Limitiert heißt in diesem Fall, dass die vertikale Messzelle an beiden Enden geschlossen ist. Die Höhe  $L$  (entspricht dem Elektrodenabstand) ist dabei der limitierende Faktor. Ein Konzentrationsgradient in der Zelle wird durch Stromfluss erzwungen und indirekt über die Potentialrelaxation nach dem Stromabschalten gemessen. Für eine verdünnte Lösung in einer ein-dimensionalen Zelle mit konstanten physikalischen Eigenschaften kann ein Konzentrationsgradient durch das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.44)$$

wobei  $x$  der Abstand vom Zellboden ist.

Durch die Randbedingungen  $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$  an der Stelle  $x = 0$  und  $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$  an der Stelle  $x = L$  ergibt sich als Lösung eine Fourier-Reihe [90]:

$$c = c_{\infty} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left[\frac{-n^2 D \pi^2 t}{L^2}\right] \cos\left(\frac{n \pi x}{L}\right) \quad (3.53)$$

$c_{\infty}$  ist die Konzentration des gelösten Stoffes bei unendlicher Zeit,  $A_n$  ein Faktor, der abhängig von der unendlichen Verteilung der Substanz in der Zelle ist,  $L$  ist die Höhe der Zelle und  $x$  der Abstand vom Boden der Zelle.

Experimentell wird der Konzentrationsunterschied von Zellboden und „Deckel“ durch eine Polarisationsmessung bestimmt. Bei längeren Zeiten werden die höheren Terme der Reihe vernachlässigbar, wodurch sich für den Gradienten folgender Ausdruck ergibt:

$$\Delta c = c_{\text{oben}} - c_{\text{unten}} = 2 A_1 \exp\left[\frac{-D \pi^2 t}{L^2}\right] \quad (3.54)$$

Aus einer Auftragung  $\ln \Delta c$  (bzw. jede andere Größe, die in linearem Zusammenhang mit der Konzentration steht) gegen die Zeit erhält man aus der Steigung den Diffusionskoeffizienten.

Für konzentrierte Lösungen können die Erhaltungssätze eines Konzentrationsgradienten in einer ein-dimensionalen Zelle der Höhe  $L$  bei stromloser Messung mit denselben Randbedingungen wie bei den verdünnten Lösungen gelöst werden. Ähnlich der Beschreibung des Konzentrationsgradienten bei verdünnten Lösungen, kann  $\Delta c$  für konzentrierte Elektrolyte ausgedrückt werden [89, 91]:

$$\Delta c = 2 A_1 \varepsilon + 2(K + M) \varepsilon^3 + \dots \quad (3.55)$$

$K$  und  $M$  stellen komplizierte Gleichungen dar, die die Ableitung der physikalischen Eigenschaften nach der Konzentration beinhalten, und  $\varepsilon$  ist eine Funktion der Zeit, die bei unendlicher Zeit gegen Null geht [89]:

$$\epsilon = \exp\left[\frac{-D_\infty \pi^2 t}{L_\infty^2}\right] \quad (3.56)$$

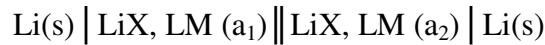
Der Index  $\infty$  beschreibt den steady-state Zustand bei unendlicher Zeit.

In (3.55) geht der zweite Term nur mit  $\epsilon^3$  in die Reihe ein, ist also noch nicht vernachlässigbar, wie es bei der Theorie für verdünnte Lösungen der Fall ist. Für genügend lange Zeiten  $t$  jedoch kann der Diffusionskoeffizient aus einer Auftragung  $\ln \Delta c$  gegen die Zeit bestimmt werden. Da das Potential proportional mit der Konzentration einhergeht, kann der Diffusionskoeffizient auch aus einer Auftragung  $\ln \Delta \Phi$  vs.  $t$  ermittelt werden [91, 92].

$$-\ln(\Delta \Phi) = \frac{\pi^2 D}{L^2} t \quad (3.57)$$

### 3.1.6 EMK-Methode

Die folgende Methode geht von denselben Anfangsbedingungen wie die Methode der galvanostatischen Polarisierung aus, da ebenfalls Konzentrationszellen gemessen werden. Wenn zwei Ionensorten ein unterschiedliches chemisches Potential haben, wie es z.B. in einer Konzentrationszelle mit Überführung



vorkommt, entsteht an der Phasengrenze ein Diffusionspotential. Der Fluss der Ladungen erfolgt je nach Überführungszahl der einzelnen Ionen, d.h. es wandern  $n \frac{t_i}{z_i}$  (entspricht den stöchiometrischen Faktoren) Mol durch die Phasengrenze. Das Diffusionspotential, das durch diese Phasengrenze entsteht, wird durch eine Gleichung nach Nernst beschrieben, die durch den Ladungstransport erweitert ist [78]

$$\Delta\Phi_{diff} = -\frac{RT}{F} \int_{a_2}^{a_1} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (3.58)$$

mit der Aktivität  $a$ . Durch Integration der Gleichung ergibt sich

$$\Delta\Phi_{diff} = -\frac{RT}{F} (t_+ - t_-) \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3.59)$$

Das Gesamtpotential der Zelle mit Überführung  $E_{trans}$ , berechnet aus Zellpotential und Diffusionspotential, lautet somit

$$\begin{aligned}
 E_{trans} &= \Delta\Phi + \Delta\Phi_{diff} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} - \frac{RT}{zF} (t_+ - t_-) \ln \frac{a_1}{a_2} = \\
 &= \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} (1 - t_+ - t_-) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} (t_- - t_+) = \\
 &= \frac{2RT}{zF} t_- \ln \frac{a_1}{a_2}
 \end{aligned} \tag{3.60}$$

Eine Voraussetzung bei dieser Herleitung ist eine konstante Überführungszahl über den gewünschten Konzentrationsbereich, sonst wäre eine Integration mit diesem Ergebnis nicht möglich.

Um nun die Überführungszahl aus einer Konzentrationszelle mit Überführung bestimmen zu können, muss der Aktivitätskoeffizient bekannt sein. Dieses Problem wird umgangen, indem die Messung mit einer Konzentrationszelle ohne Überführung kombiniert wird, d.h. das Diffusionspotential, das an der Kontaktfläche zweier Lösungen entsteht, wird durch eine Salzbrücke reduziert. Das Potential der Zelle



wird durch die triviale Nernst-Gleichung [93] beschrieben

$$\Delta\Phi = E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{3.61}$$

In der Literatur sind nun mehrere Ansätze vorhanden, die Potentiale aus den beiden Messungen miteinander zu verbinden. Aus Mangel einer passenden Salzbrücke wird mehrfach der Aktivitätskoeffizient aus der Zelle mit Überführung bestimmt und damit die elektromotorische Kraft nach Nernst berechnet [94-97].

Der Zusammenhang der Potentiale wird oft durch ein Polynom beschrieben [74, 98]

$$E_{trans} = A + B \cdot E + C \cdot E^2 \tag{3.62}$$

Es ist aber bereits bekannt, dass ein Polynom dieser Form das Verhalten nur ansatzweise beschreibt [94, 97, 99]. Der Verlauf ist meist linear für kleine Konzentrationsdifferenzen und knickt asymptotisch für größere Konzentrationen ab. Mussini et al. [99] stellten fest, dass der Fit

$$E_{trans} = A \cdot E + B[1 - \exp(C \cdot E)] \quad (3.63)$$

das reale Verhalten besser wiedergibt.

Zur Berechnung der Überführungszahl kann eine differentielle Form von den Potentialen mit und ohne Überführung verwendet werden:

$$\frac{dE_{trans}}{dE} = t_- \quad (3.64)$$

Im wässrigen Medium ist diese Methode eine unkomplizierte Bestimmungsmethode, da kein Mangel an Salzbrücken herrscht. Eine Voraussetzung für ein Salz in einer Salzbrücke ist  $t_+ = t_- = \frac{1}{z_+ + |z_-|}$ , was einige Salze in Wasser erfüllen. Im nicht-wässrigen Medium gestaltet sich der Aufbau etwas schwieriger. Oft wird eine Helmholtz-Doppelzelle verwendet, allgemein [100]



in der im Falle von Lithiumsalzen ein Lithiumamalgam als „Salzbrücke“ eingesetzt wird [94, 101]. Weitere Versuche, eine geeignete Salzbrücke zu finden, erstreckten sich von einwertigen Salzen ( $CsCl$ ) bis hin zu einigen zweiwertigen Salzen ( $Li_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Cs_2SO_4$ ,  $Rb_2SO_4$ ) [102]. Eine zufriedenstellende Lösung wurde jedoch noch nicht gefunden. Ein bekanntes Leitsalz, Tetraethylammoniumtetrafluorborat  $TEABF_4$ , sowie Tetraethylammoniumpicrat  $TEAPic$  [103] werden in der Literatur noch am Häufigsten verwendet.

Der Vorteil dieser Methode ist der relativ geringe experimentelle Aufwand und die Eignung für konzentrierte Lösungen. Allerdings wird zur mathematischen Vereinfachung die Überführungszahl im geforderten Konzentrationsbereich als konstant angenommen. Eine

weitere Voraussetzung sind eine passende Salzbrücke und reversible Elektroden, was in nicht-wässrigen Elektrolyten zu Problemen führen kann.

Die nun folgende Methode ist wiederum nicht für konzentrierte Lösungen geeignet, gibt aber den wichtigen Zusammenhang von Einzelionenleitfähigkeiten und Überführungszahlen wieder.

### 3.1.7 Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen

Aus Gleichung (3.1)

$$t_i = \frac{I_i}{I} \quad (3.1)$$

und Gleichung (3.7)

$$I_i = \frac{dQ_i}{dt} = Ae_0 n_i z_i v_i \quad (3.7)$$

ergibt sich mit (3.4)

$$\vec{v}_i = u_i \cdot \vec{E} \quad (3.4)$$

für die Überführungszahl  $t_i$

$$t_i = \frac{Ae_0 n_i z_i v_i}{\sum_i Ae_0 n_i z_i v_i} = \frac{Ae_0 n_i z_i u_i \vec{E}}{Ae_0 \sum_i n_i z_i u_i \vec{E}} = \frac{n_i z_i F \lambda_i}{\sum_i n_i z_i F \lambda_i} = \frac{n_i z_i \lambda_i}{\sum_i n_i z_i \lambda_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\sum_i c_i \lambda_i} \quad (3.65)$$

$$t_i = \frac{c_i \lambda_i}{c \Lambda}$$

mit der Einzelionenleitfähigkeit  $\lambda_i$  und der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda$ , wobei  $\lambda_i$  gegeben ist durch [78]

$$\lambda_i = u_i \cdot F \quad (3.66)$$

Die Definition der Überführungszahl über die Einzelionenleitfähigkeit und der molaren Leitfähigkeit wurde in der Literatur meist für die Bestimmung der Einzelionenleitfähigkeit benutzt [78, 100], wobei die Überführungszahlen nach der Methode von Hittorf (Abschnitt

3.1.9) oder durch moving boundary Messungen (Abschnitt 3.1.10.1) erhalten wurden. Um nun die Überführungszahl aus den Leitfähigkeitsdaten zu erhalten, müssen entweder Literaturwerte verwendet werden oder das Additivitätsgesetz nach Kohlrausch [78] verwendet werden:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (3.67)$$

Die Einzelionenleitfähigkeit des einen Ions ist dabei unabhängig von der Einzelionenleitfähigkeit des anderen Ions. Für die Bestimmung der Überführungszahlen aus Leitfähigkeitsdaten wird nun ein „Trick“ angewandt: es wird die Leitfähigkeit eines Salzes mit gleich großen, gut abgeschirmten Anionen und Kationen gemessen, deren Einzelionenleitfähigkeiten als gleich groß betrachtet werden können, wenn die Ionen die gleiche Form, die gleiche Größe und die gleichen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel haben [104]. Durch Synthese eines Lithiumsalzes mit dem bereits gemessenen Anion lässt sich die Einzelionenleitfähigkeit des Lithiums durch das Additivitätsgesetz bestimmen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl ist ein wichtiger Punkt für den Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsmethoden, der, wie sich in den Ergebnissen zeigen wird, eine bedeutende Rolle spielt.

Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Überführungszahl ist von Barthel et al. ausgiebig diskutiert worden [105, 106]. In verdünnten Lösungen kann die Abhängigkeit der Überführungszahl von der Konzentration (bei konstanter Temperatur) mit einem generellen Trend beschrieben werden:

$$\left( \frac{\partial t_i}{\partial c} \right)_T = \begin{cases} < 0 & \text{wenn } t_i^\infty < 0,5 \\ > 0 & \text{wenn } t_i^\infty > 0,5 \end{cases} \quad (3.68)$$

Für eine Überführungszahl  $t_i$  (bei unendlicher Verdünnung) kleiner 0,5 sinkt die Überführungszahl mit steigender Konzentration, während Überführungszahlen  $t_i$  größer 0,5 mit steigender Konzentration zunehmen. Für mehrere Systeme wurde dieses Verhalten empirisch bestätigt [107-109]. Die theoretische Erklärung erfolgt durch die Debye-Hückel-Onsager Theorie, die besagt, dass die Einzelionenleitfähigkeit  $\lambda_i$  eines Ions, das sich in einem

elektrischen Feld bewegt, durch einen elektrophoretischen Term  $\lambda^e$  und einen Relaxationseffekt  $\frac{\Delta E}{E}$  (mit dem elektrischen Feld  $E$ ) reduziert wird [74, 108]

$$\lambda_i = \lambda^e + \lambda_i^\infty \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (3.69)$$

mit  $\lambda_i^\infty$  der Einzelionenleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und dem elektrophoretischen Term definiert für binäre Elektrolyten als

$$\lambda^e = 0,5 \Lambda^e \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (3.70)$$

wobei  $\Lambda^e$  der elektrophoretische Term nach Fouss-Onsager ist [110].

Die Äquivalentleitfähigkeit ist analog definiert [111]

$$\Lambda = \Lambda^e + \Lambda^\infty \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (3.71)$$

Für die Überführungszahl eines binären Elektrolyten ergibt sich durch  $t_i = \lambda_i / \Lambda$  mit  $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$  und  $\lambda_i = t_i \cdot \Lambda$

$$\begin{aligned} t_i &= \frac{0,5 \Lambda^e \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right) + \lambda_i^\infty \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right)}{0,5 \Lambda^e \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right) + \lambda_+^\infty \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right) + 0,5 \Lambda^e \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right) + \lambda_-^\infty \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right)} = \\ &= \frac{0,5 \Lambda^e + \lambda_i^\infty}{\Lambda^e + \Lambda^\infty} \end{aligned} \quad (3.72)$$

Durch Ausmultiplizieren erhält man für den Quotienten von Überführungszahl  $t_i$  und der Überführungszahl bei unendlicher Verdünnung  $t_i$  folgende Beziehung [107, 108, 112]

$$\begin{aligned} t_i(\Lambda^e + \Lambda^\infty) &= 0,5\Lambda^e + t_i^\infty\Lambda^\infty \\ t_i\Lambda^e + t_i\Lambda^\infty - 0,5\Lambda^e - 0,5\Lambda^\infty &= t_i^\infty\Lambda^\infty - 0,5\Lambda^\infty \\ (t_i - 0,5)(\Lambda^e + \Lambda^\infty) &= (t_i^\infty - 0,5)\Lambda^\infty \end{aligned} \quad (3.73)$$

$$\frac{t_i - 0,5}{t_i - 0,5} = \frac{\Lambda}{\Lambda - \Lambda'} \quad (3.74)$$

Eine Auftragung der Überführungszahl gegen die Konzentration zeigt je nach Anfangswert bei unendlicher Verdünnung (ob größer oder kleiner 0,5) ein unterschiedliches Verhalten. Generell können Überführungszahlen von Lithium-Kationen als kleiner 0,5 abgeschätzt werden, da sie in der Regel stark solvatisiert sind und damit relativ langsam sind.

Die Bestimmungsmethode der Überführungszahlen durch Leitfähigkeitsmessungen ist eher unüblich. Es wird eher der umgekehrte Fall angewendet und Einzelionenleitfähigkeiten mit bereits bekannten Überführungszahlen bestimmt. Für die Bestimmung der Überführungszahl muss man sich über das Additivitätsgesetz und den Leitfähigkeiten geeigneter Salze Stück für Stück an die Einzelionenleitfähigkeiten von Lithium und zugehörigem Anion hinarbeiten. Zudem muss eine passende Referenzsubstanz mit gleich großem, gut abgeschirmten Kation und Anion vorhanden sein. Der Nachteil dieser Referenzsubstanzen, die z.B. aus Tetraalkylammonium-Salzen [113-115] oder auch Tetraphenylphosphonium-Salzen bestehen, ist deren geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln.

Die bisher beschriebenen Methoden zeigten die Bestimmung der Überführungszahl der elektrochemisch aktiven Ionen und geben damit eher das wahre Verhalten in einer Batterie wieder. Während aber in den Annahmen für die Herleitung der Auswerteformeln meist von einem binären Elektrolyten ausgegangen wurde, kann die folgende Methode auch für Mehrkomponentensysteme genutzt werden.

### 3.1.8 Bestimmung per NMR

Die Mobilität  $u_i$  eines Ions ist definiert durch

$$u_i = \frac{F}{\lambda_i} \quad (3.75)$$

Zusammen mit der Einstein-Relation

$$u_i = \frac{z_i e_0 D_i}{k_B T} \quad (3.5)$$

kann die Überführungszahl auch folgendermaßen geschrieben werden

$$t_i = \frac{\lambda_i}{A} = \frac{u_i}{\sum_i u_i} = \frac{D_i}{\sum_i D_i} \quad (3.76)$$

Im Falle eines dissozierten Elektrolyten mit dem Kation  $M^+$  und dem Anion  $X^-$  ergibt sich

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (3.77)$$

Die Selbstdiffusionskoeffizienten der einzelnen Ionen können per NMR gemessen werden.

Die Beschreibung der Messdurchführung erfolgt in Abschnitt 3.2.4.

### 3.1.9 Methode nach Hittorf

Diese von Hittorf im Jahr 1853 [73, 116] eingeführte Methode bestimmt direkt die Menge an gewanderten Ionen. Die Messzelle ist in mehrere Bereiche unterteilt: zwei Elektrodenräume direkt vor den reversiblen Elektroden und zwei bis drei Mittelräume.

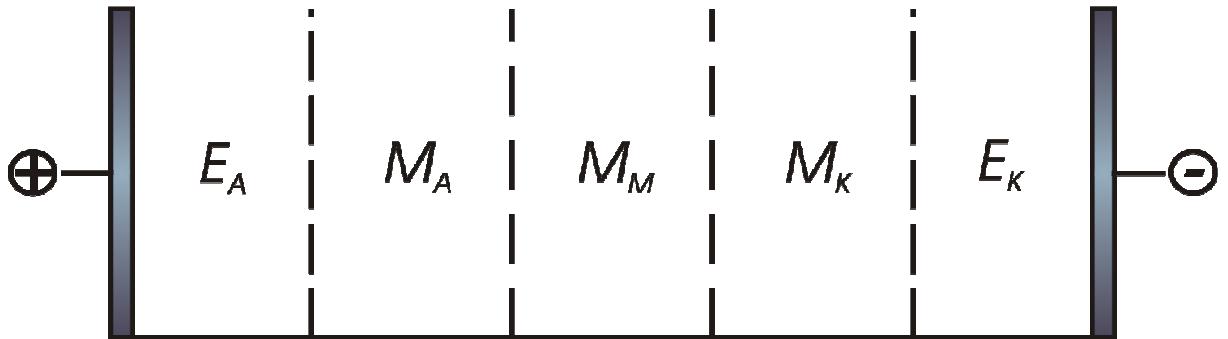


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Hittorf-Zelle mit den Elektrodenräumen und Mittelräumen.

Durch die Zelle fließt eine definierte Zeit lang Strom, anschließend werden die Elektrodenräume voneinander getrennt. Die Konzentrationsänderung der Ionen wird in den jeweiligen Elektrodenräumen analytisch bestimmt. Die Menge an gebildeten Kationen im Anodenraum beträgt  $\frac{Q}{F}$ , während  $t_+ \frac{Q}{F}$  in den Kathodenraum wandern. Die Änderung der Stoffmenge im Anodenraum  $\Delta n_A$  beträgt

$$\Delta n_A = -t_+ \frac{Q}{F} \quad (3.78)$$

Die Überführungszahl lässt sich mit  $Q = I \cdot t$  schreiben als

$$t_+ = -\frac{\Delta n_A \cdot F}{I \cdot t} \quad (3.79)$$

Um einen ungehinderten Fluss der Kationen zu garantieren, müssen Konvektionen ausgeschlossen werden. Deshalb darf der Strom nicht zu hoch gewählt werden oder die

Elektrolysezeit zu lang. Auch für die Konstruktion einer geeigneten Zelle müssen zahlreiche Faktoren beachtet werden. Die Zelle muss lang genug sein, um eventuelle Diffusionen auszuschließen, der Durchmesser der Zelle muss groß genug sein, um Joule'sche Erwärmung auszuschließen und die Elektrodenräume müssen schnell voneinander trennbar sein. Eine weitere Voraussetzung für die Genauigkeit der Messung ist eine konstante (Netto-) Konzentration in den Mittelräumen. Hat sich die Konzentration auch in den Mittelräumen geändert, wurde zu lange elektrolysiert.

Auch andere auftretende Probleme können das Ergebnis verfälschen, wodurch verschiedene Korrekturen für die gemessenen Überführungszahlen eingeführt werden müssen. Durch stattfindende Redoxreaktionen ändert sich das Volumen und eine Volumenkorrektur muss durchgeführt werden. Im Lösungsmittel können Stör-Ionen als Verunreinigung vorhanden sein, unter Umständen sogar diejenigen Ionen, die gemessen werden [117], wodurch die Messung des Salzes in diesem Lösungsmittel zu einem falschen Ergebnis führt. Der Elektrolysestrom verursacht zudem einen in der Lösung durch Joule'sche Wärme verursachten Temperaturanstieg, der ebenso korrigiert werden muss [118].

Der limitierende Faktor dieser Methode ist die Konzentrationsbestimmung in den einzelnen Räumen. Lässt sich diese mit kleinem Fehler bestimmen, ist die Hittorf-Methode wohl die genaueste Verfahrensweise. In der Literatur gibt es für wässrige Systeme viele Beispiele. Die Analyse kann optisch erfolgen [119], durch Titration [120-123], durch Rückwiegen [124, 125] oder konduktometrisch [126-128].

Die Methode nach Hittorf ist vielleicht die Bekannteste und wurde in der Vergangenheit für wässrige Systeme vielfach angewendet. Im Bereich der nicht-wässrigen Lösungsmittel ist die Anzahl der Veröffentlichungen dagegen geringer [123, 129].

Testmessungen an nicht-wässrigen Elektrolyten wurden an der Arbeitsgruppe „Elektrochemie und Elektrolyte“ der Universität Regensburg durchgeführt, durch die sich sehr schnell die Probleme dieser Methode zeigten. Die Leitfähigkeit von Elektrolyten in LIBs ist, verglichen mit wässrigen Elektrolyten, relativ gering. Zudem setzt der limitierende Faktor der Analysegenauigkeit (z.B. Fehler der ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)  $\sim 2\%$  [130]) einen genügend hohen vorliegenden Konzentrationsunterschied nach der Elektrolyse voraus. Dadurch werden hohe Stromstärken verlangt, um einen nachweisbaren Konzentrationsunterschied zu erhalten. Handelsübliche Potentiostaten können nur maximale Regelspannungen von 30 V aufbringen, weshalb von Dr. Franz Wudy ein Potentiostat mit bis zu 80 V entwickelt [131] wurde. Die maximal erreichbaren Ströme

betrugen bei diesem Gerät 25 mA. Eine Beispielrechnung soll die Probleme der Zellkonstruktion und Versuchsdurchführung aufzeigen:

Der Elektrolyt LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC hat bei 25 °C eine spezifische Leitfähigkeit von 10,7 mS·cm<sup>-1</sup> (siehe Kapitel 2.2). Dies entspricht für nicht-wässrige Systeme bereits einer relativ hohen Leitfähigkeit. Wird nun eine maximal erreichbare Spannung  $\Phi$  von 80 V und eine maximal erreichbare Stromstärke  $I$  von 25 mA angenommen, kann nach dem Ohm'schen Gesetz die Zellekonstante  $B$  berechnet, die die Zelle „mindestens“ haben muss:

$$R = \frac{\Phi}{I}, \quad \kappa = \frac{I}{R} B$$

$$\rightarrow B = \frac{\kappa \Delta \Phi}{I} \quad (3.80)$$

Bei dem erwähnten Beispiel würde die minimale Zellekonstante 34 cm<sup>-1</sup> betragen. Prinzipiell sind Zellekonstanten dieser Größenordnung kein Problem. Da sich die Elektrodenräume und der Mittelraum aber nicht vermischen dürfen, d.h. keine Diffusion stattfinden darf, muss die Zelle grundsätzlich eine gewisse Länge haben. Je länger die Zelle dagegen, desto länger muss entweder elektrolysiert werden oder die Stromstärke erhöht werden, damit sich ein ausreichend großer Konzentrationsunterschied ausbildet.

Die schließlich konstruierte Zelle<sup>1</sup> hat eine Zellekonstante von 80 cm<sup>-1</sup> und umfasst ein Volumen von ca. 60 mL. Damit hat der Elektrolyt LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC bei 25 °C in der Zelle einen Widerstand von 7477 Ω. Für die Messgenauigkeit der Analysemethode wird ein Fehler von 2 % angenommen. Damit ergibt sich für einen Elektrolyten von z.B. 1 mol·L<sup>-1</sup> mit einem Volumen von 60 mL (Stoffmenge  $n = 0,06$  mol) ein Konzentrationsunterschied, der mindestens 1,2 mmol betragen muss (2 % von 0,06 mol). Um den Fehler möglichst gering zu halten, wird für die Abschätzung der minimale Konzentrationsunterschied verdoppelt. Damit ergibt sich für  $\Delta n = 2,4$  mmol. Wird eine Überführungszahl von 0,38 für den Elektrolyten angenommen, beträgt die Elektrolysezeit

$$t = \frac{\Delta n_A F}{I t_+} = \frac{\Delta n_A F}{\frac{\Phi}{R} t_+} = \frac{2,4 \text{ mmol} \times 96485 \text{ C mol}^{-1}}{\frac{80 \text{ V}}{7477 \Omega} \times 0,38} = 15,8 \text{ h} \quad (3.81)$$

---

<sup>1</sup> Dank an Markus Lindner von den Glasbläsern der Universität Regensburg.

Diese Rechnung ist mit den „bestmöglichen“ Parametern, d.h. maximale Regelspannung, Leitfähigkeit und auch Überführungszahl durchgeführt worden. Durch die lange Elektrolysezeit von mindestens 16 h ist die Gefahr der Durchmischung der Elektrodenräume allerdings recht groß.

Testmessungen mit dem Elektrolyten  $\text{LiAlCl}_4$  in  $\text{SO}_2$ , der eine Leitfähigkeit von ca. 60  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei 25 °C aufweist, wurden von Dipl.-Chem. Robert Hartl durchgeführt [132]. Der Elektrolyt wurde mit bis zu 25 mA über bis zu 20 h lang elektrolysiert und nach anschließender Hydrolyse die Konzentration des Chloridgehalts per Titration mit Silbernitrat bestimmt. Die berechnete Überführungszahl ist trotz Optimierungsversuche der Versuchsdurchführung mit einem Fehler von 30 % behaftet. Die Ergebnisse zahlreicher Messungen zeigten deutlich, dass die Probleme dieser Methode für nicht-wässrige Lithium-Elektrolyte unüberwindlich sind. Die Diffusion in den Mittelraum, Temperaturschwankungen, die Zellkonstruktion, die relativ geringen Leitfähigkeiten und vor allem die Analyse lassen eine genaue Messung der Überführungszahl von Elektrolyten für LIBs nicht zu. Eine ausführliche Diskussion erfolgt in der Arbeit von Robert Hartl [132].

### 3.1.10 Weitere Methoden

Im Folgenden werden zwei Methoden beschrieben, die literaturbekannt sind und hier zur Ergänzung der verschiedenen Methoden erwähnt werden müssen.

#### 3.1.10.1 Moving boundary

Das Prinzip der wandernden Grenzschichten, engl.: moving boundary, geht von einem simplen Ablauf aus. Man lässt Strom durch eine Zelle fließen, in der sich zwei unterschiedliche Lösungen (unterschiedliche Salze mit gleichem Anion und im gleichen Lösungsmittel) befinden. Zwischen diesen Lösungen hat sich eine Grenzschicht ausgebildet, die nun durch den Stromfluss zu wandern beginnt. Nach einer definierten Zeit  $t$  ist eine definierte Ladung  $Q$  geflossen und die Grenzschicht hat sich um ein bestimmtes Volumen  $V$  bewegt. Die Menge an geflossenen Kationen beträgt  $t_+ \cdot Q$ , wobei die geflossene Ladung  $c \cdot V \cdot F$  entspricht. Somit ergibt sich für die Überführungszahl eines einwertigen Elektrolyten [116]

$$t_+ = \frac{cVF}{Qt} \quad (3.82)$$

Eine schematische Darstellung einer Zelle ist in Abbildung 13 gezeigt, in der ein imaginäres Limit des Experiments durch einen roten Strich gekennzeichnet ist. Die Lösungen AX und BX befinden sich in einer vertikalen Zelle zwischen der unten angebrachten Anode  $E_A$  und der oben abschließenden Kathode  $E_C$ .

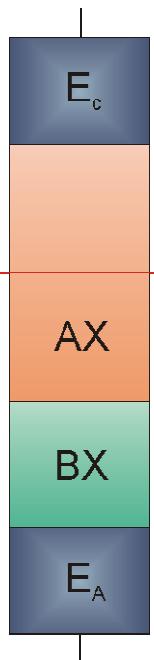


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Zelle mit wandernder Grenzschicht, nachgezeichnet aus [73].

Die Lösung AX wird als „voraneilende“ Lösung bezeichnet, während BX die „nachfolgende“ oder „Indikator-Lösung“ darstellt. Der ausschlaggebende Punkt bei diesem Verfahren ist die Stabilität der Grenzschicht. Verschmiert sie zu stark, kann der Verlauf der Grenzschicht nicht mehr verfolgt werden. Für die Indikatorlösung muss ein Elektrolyt gewählt werden, der nicht mit der nachfolgenden Lösung reagiert und dessen Dichte und Mobilität des Kations viel geringer sind als die der voraneilenden Lösung [133]. Dies stellt einen Nachteil für die Messmethode an Lithium-Elektrolyten dar: durch das geringe Gewicht und geringe Mobilität des (solvatisierten) Lithium-Ions ist die Auswahl an Indikatorlösungen mit kleinerer Dichte und geringerer Mobilität begrenzt.

Die Grenzschicht kann entweder optisch [134, 135], coulometrisch [107, 136], konduktometrisch [118], thermisch [137] oder durch radioaktive Dotierung [138] nachverfolgt werden. Die Methode ist bei richtiger Durchführung sehr präzise, jedoch müssen die Anforderungen an die Indikatorlösung erfüllt werden. Zusätzlich, wie bei der Hittorf-Methode in Abschnitt 3.1.9, müssen Volumen-, Lösungsmittel- und Joule'sche Wärme-Korrekturen vorgenommen werden. In der Literatur sind Überführungszahlmessungen an nicht-wässrigen Lithiumelektrolyten äußerst spärlich vertreten [139].

### 3.1.10.2 Chronoamperometrische Methode nach Xu und Farrington

Durch Kombination einer Messung mit einer Mikroelektrode und der Messung mit einer Makroelektrode kann sowohl der Diffusionskoeffizient eines Elektrolyten, wie auch die Überführungszahl bestimmt werden [140].

Der zeitabhängige Strom einer planaren Diffusion  $I_{plan}$  an einer Makroelektrode wird durch die Cottrell-Gleichung wiedergegeben [141]:

$$I_{plan} = \frac{zFc \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (3.83)$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass die Diffusionslänge viel kleiner als der Durchmesser der Elektrode  $r$  ist (d.h. der dimensionslose Parameter  $\tau = \frac{4Dt}{r^2} \gg 1$ ).

Wird der Migrationsstrom mitberücksichtigt, d.h. es wird kein Leitsalz zugegeben, lässt sich der Strom durch eine modifizierte Cottrell-Gleichung ausdrücken [140]

$$I_{plan} = \frac{zFc \sqrt{D}}{\sqrt{\pi} (1 - t_+) \sqrt{t}} \quad (3.84)$$

Damit ist der Strom nicht limitiert durch die Diffusion des Leitsalzes, sondern durch den Nachschub an Lithiumelektrolyt durch Diffusion und Migration zu der Makroelektrode.

Bei einem Experiment mit einer Mikroelektrode (ohne Leitsalzzugabe), mit einer Diffusionslänge, die viel größer als der Radius der Elektrode ( $\tau \ll 1$ ), kann der diffusionslimitierte, sphärische Strom  $I_{Sph}$  geschrieben werden als [140, 142]

$$I_{Sph} = \frac{4 z c F D}{\pi r (1 - t_+)} \quad (3.85)$$

Durch Kombination dieser beiden Messungen können der Diffusionskoeffizient und die Überführungszahl bestimmt werden. Allerdings scheidet sich bei einer Messung eines Lithiumelektrolyten Lithium auf der jeweiligen Elektrode ab, wodurch die Geometrie verändert wird und die Auswertegleichungen nicht mehr gültig sind.

Zusammenfassend sind die Vor- und Nachteile der erwähnten Methoden für nicht-wässrige Lithium-Elektrolyte in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Methoden sind wie folgt abgekürzt: PP: potentiostatische Polarisierung; GP: galvanostatische Polarisierung; EMK: Bestimmung durch elektromotorische Kraft; NMR: Bestimmung per NMR; Leitf: Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen; mb: moving boundary; CA: chronoamperometrische Methode.

**Tabelle 1: Vor- und Nachteile verschiedener Methoden für nicht-wässrige Lithium-Elektrolyte für LIBs. Abkürzungen sind im Text erklärt.**

Methode	Vorteile	Nachteile
PP	Geringer zeitlicher und apparativer Aufwand	Entwickelt für ideale Elektrolyte; Konvektionsausschluss
GP	Geeignet für nicht-ideale, konzentrierte Lösungen; Satz an Transportparametern wird gemessen	Großer zeitlicher Aufwand
EMK	Geeignet für nicht-ideale, konzentrierte Lösungen	Großer zeitlicher Aufwand; $t_+$ wird in Herleitung als konzentrationsunabhängig betrachtet
NMR	Multikomponentensysteme messbar; Über weite Konzentrationsbereiche anwendbar	Keine elektrochemische Methode; Keine Unterscheidung von Ionen und Ionenassoziaten
Leitf	Genaue Überführungszahlmessungen möglich	Limitierte Löslichkeit der Referenzsubstanz
Hittorf	Direkte Messung der Überführungszahl	Analysemethode; Hohe Probenvolumina
mb	Direkte und genaue Messung der Überführungszahl	Stabile Grenzschicht zwischen Indikatorlösung und Messlösung nötig
CA	Geringer Zeitaufwand	Definierte Geometrie der Elektroden nötig

Für den Vergleich der Messmethoden von Überführungszahlen des Lithium-Kations in Elektrolyten für Lithium-Ionen Batterien wurden in dieser Arbeit folgende Methoden

angewandt: die potentiostatische Polarisierung, die galvanostatische Polarisierung, die EMK-Methode, die Bestimmung durch NMR und durch Leitfähigkeitsmessungen. In Kapitel 4 sind die Ergebnisse dieser Messungen gezeigt.

## 3.2 Apparative Ausstattung

### 3.2.1 Messzellen

#### 3.2.1.1 Messzelle für Überführungszahlmessungen

Alle Überführungszahlmessungen wurden in einer Zelle durchgeführt, die aus einem ca. 10 cm langen Glasrohr besteht, an das eine zusätzliche Befüllöffnung angeschmolzen ist, wodurch die Zelle eine T-Form annimmt, siehe Abbildung 14.



Abbildung 14: Fotografie der verwendeten Messzelle für Überführungszahlen.

Die Elektroden können an den gegenüberliegenden Enden beliebig weit eingeschoben werden. Um die Messzelle ist ein Thermostatenmantel aus Glas angebracht, der über zwei Oliven an einen Thermostaten angeschlossen wird. Ein Thermometer kann über eine *Quickfit*-Öffnung bis an das Glasrohr herangeführt werden, so dass eventuelle Temperaturschwankungen kontrolliert werden können. Die *Quickfit*-Öffnung ist in der schematischen Zeichnung, Abbildung 15, grob dargestellt.

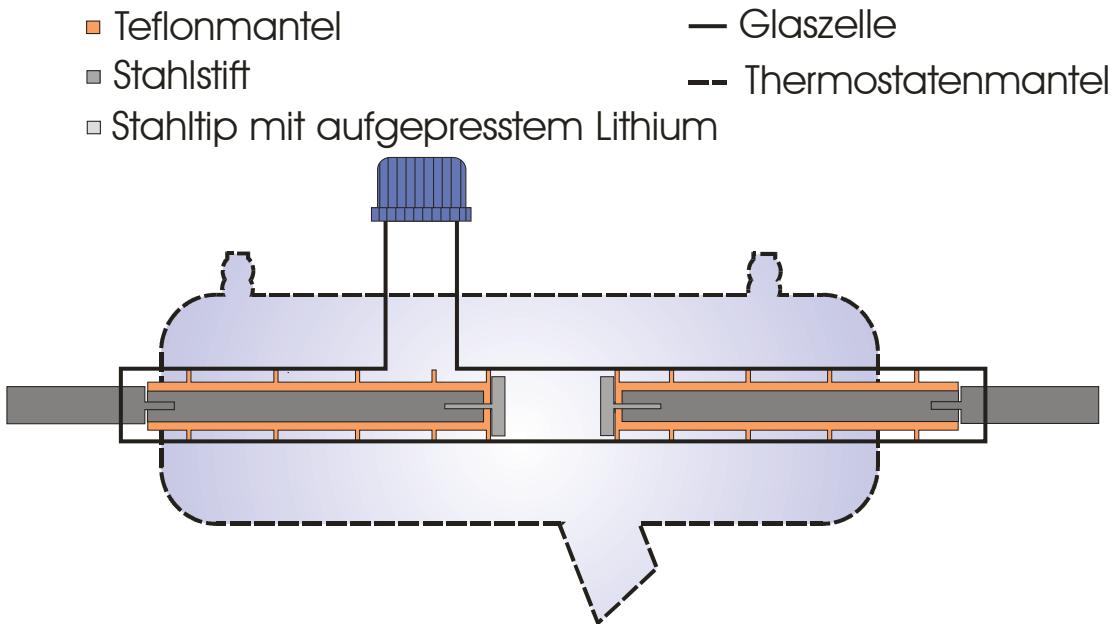


Abbildung 15: Schematische Zeichnung der Messzelle mit eingeschobenen Elektroden.

Da bei den Messungen nur geringe Ströme bzw. Potentiale bestimmt werden müssen, sind die einstrahlenden Störungen aus dem Netz durch Hochfrequenzen (z.B. Sendemasten etc.) relativ groß. Aus diesem Grund werden die Messungen in einer Faradaybox durchgeführt.

Als Elektrodenmaterial wird Lithiummetall verwendet, das vor dem Aufpressen auf den Trägertip im Handschuhkasten (*MBraun (MB150BG)* und *Mecaplex*) unter trockenem Argon von Verunreinigungen wie Oxiden oder Nitriden durch frisches Anschneiden oder eventuelles Abschaben der oberen Schicht gereinigt wird. Das Metall wird mit dem Stahltip ausgestanzt, wodurch eine glatte, definierte Elektrodenoberfläche entsteht. Für die Diffusionsmessungen werden kalandrierte Aktivmaterialien<sup>2</sup>, die auf einer Aluminiumfolie aufgebracht sind ausgestanzt und mit einer aufgesteckten Teflonkappe gehalten.

Der Stahltip wird auf einen V2A-Stift mit zwei Innengewinden aufgeschraubt, wobei das zweite Innengewinde zur Stromzufuhr dient. Der ganze Stift ist von einem Teflonmantel umschlossen, der mit Dichtlippen auf der Oberfläche gegen das Glasrohr hin abdichtet.

Ist die Messzelle mit den Elektroden zusammengesetzt, kann der Elektrolyt über die Befüllöffnung eingefüllt werden. Gasblasen, die sich zwischen Elektrodenkopf und Teflonummantelung befinden, müssen sachte herausgeschüttelt werden. Für die Messungen werden die Elektroden so weit eingeschoben, dass durch das Befüllrohr kein Totvolumen vorliegt.

<sup>2</sup> Dank an W. Haselrieder, AK Kwade, der TU Braunschweig für die Zusendung der Aktivmaterialien.

Sowohl die Enden des Glasrohrs, wie auch das Befüllrohr können durch ein Glasgewinde mit einem *Quickfit* verschlossen werden.

Die Zelle wird in einem Argon-Inertgassystem zusammengesetzt und befüllt und für die Messung aus dem Handschuhkasten ausgeschleust.

#### 3.2.1.2 Messzellen für Leitfähigkeitsmessungen

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden Kapillarzellen verwendet, die eine minituarisierte Form der Zellen nach Barthel [104, 143] darstellen. Sie haben eine U-förmige Gestalt mit zwei eingeschmolzenen Platin-Ringelektroden und ein Fassungsvermögen von 2-3 mL.

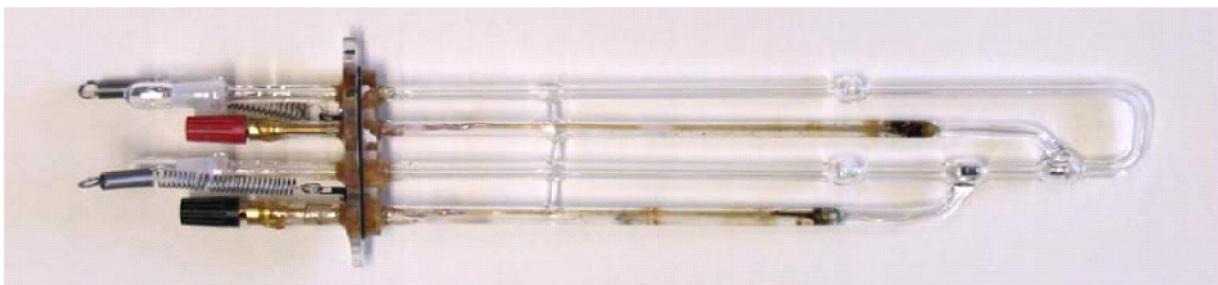


Abbildung 16: Photographie einer Leitfähigkeitsmesszelle in U-Form mit Platin-Ringelektroden.

Durch die spezielle Konstruktion kann die Zellkonstante bei Befüllung bis zu den eingeschmolzenen Vorratsgefäßern als füllmengenunabhängig und als temperaturunabhängig betrachtet werden [104].

Die Kalibrierung erfolgt mit einer wässrigen Kaliumchlorid-Lösung (KCl (suprapur) von *Merck KGaA* in bidestilliertem, entgastem Wasser) bei 25 °C nach Barthel et al. [144]. Dabei wird die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$  von  $\text{KCl}_{\text{aq}}$  bei 25 °C mit der bekannten Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  durch Gleichung (3.86) berechnet

$$149,873 - 95,01\sqrt{c} + 38,48c \log(c) + 183,1c - 176c^{3/2} \quad (3.86)$$

Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  ergibt sich aus  $\Lambda$  und  $c$

$$\kappa = \Lambda \cdot c \quad (3.87)$$

Aus dem Ohm'schen Gesetz lässt sich der Widerstand  $R$  der Elektrolytlösung bestimmen, wobei der Widerstand proportional zur Länge  $l$  und indirekt proportional zur Fläche  $A$  der mit Elektrolyt gefüllten Zelle ist.  $\rho$  entspricht dem spezifischen Widerstand und ist eine Materialkonstante.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (3.88)$$

Die spezifische Leitfähigkeit ist als Kehrwert des spezifischen Widerstands definiert, während die Zellkonstante  $B$  als Verhältnis von Länge zu Fläche des Leiters festgelegt ist. Damit ergibt sich speziell für eine wässrige KCl-Lösung für  $\kappa$

$$\kappa = B \cdot \left( \frac{I}{R_{KCl}} - \frac{I}{R_{H_2O}} \right) \quad (3.89)$$

Die Zellkonstante  $B$  lässt sich damit aus der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit und der berechneten molaren Leitfähigkeit aus Gleichung (3.86) mit (3.90) bestimmen

$$B = \kappa \cdot \left( \frac{I}{R_{KCl}} - \frac{I}{R_{H_2O}} \right) = A \cdot c \cdot \left( \frac{I}{R_{KCl}} - \frac{I}{R_{H_2O}} \right) \quad (3.90)$$

Der Widerstand von reinem Wasser ist, verglichen mit konzentrierten Elektrolytlösungen, relativ groß, daher wurde der Term  $1/R(H_2O)$  für die Berechnung der Zellkonstante vernachlässigt. Je nach Konzentration der Lösungen wurden Zellen mit entsprechender Zellkonstante  $B$  gewählt, um maximale Widerstände von  $10^6 \Omega$  noch messen zu können. Die Zellkonstanten der verwendeten Zellen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Zellkonstantenbestimmung wurde mehrfach durchgeführt mit einer relativen Abweichung von 0,5 %.

**Tabelle 2: Zellkonstanten der verwendeten Leitfähigkeitszellen.**

Zelle	Zellkonstante $B / \text{cm}^{-1}$
1	27,69*
2	38,80*
3	47,96 / 48,45*
4	56,93 / 58,35*
5	24,96 / 63,22*
6	89,71 / 90,80*
7	47,01 / 47,43*
8	52,99*
18	19,16

\* Zellen kalibriert von Moosbauer. Zellen 3-7 mussten nach einem Bruch z.T. komplett neu hergestellt bzw. die Bruchstellen von den Glasbläsern<sup>3</sup> der Universität Regensburg ausgebessert werden, daher zwei verschiedene Zellkonstanten.

Die Zellen wurden im Handschuhkasten mit einer Spritze mit aufgesetztem Teflonschlauch blasenfrei befüllt und anschließend mit einer aufgesetzten Glaskappe auf dem gefetteten Schliff der Zelle abgedichtet. Der Messaufbau der Leitfähigkeitsmessungen ist in Kapitel 3.2.3 dargestellt.

### 3.2.2 Potentiostaten/Impedanzmessgeräte

#### 3.2.2.1 Autolab PGSTAT 30

Der *Autolab PGSTAT 30* von *Eco Chemie B.V.* ist ein rechnergestützter Galvanostat/Potentiostat mit *FRA2* Modul zur Impedanzmessung. Der zusätzliche Booster *BSTR10A* erhöht die maximale Stromstärke von  $\pm 2 \text{ A}$  auf  $\pm 10 \text{ A}$ , mit einer Stromauflösung von bis zu 30 fA. Der Potentiostat kann maximal eine Regelspannung von  $\pm 30 \text{ V}$  liefern, der Spannungsbereich bzgl. Referenzelektrode beträgt maximal  $\pm 10 \text{ V}$ . Mit dem *FRA2* Modul sind Impedanzmessungen im Bereich von 10  $\mu\text{Hz}$  bis 1 MHz möglich. Die Datenverarbeitung erfolgt mit der Herstellersoftware *GPES* für elektrochemische Techniken bzw. *FRA* für die Impedanzspektroskopie.

<sup>3</sup> Dank an Markus Lindner der Glasbläser-Werkstatt der Universität Regensburg.

### 3.2.2.2 Gamry Reference 600

Der *Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA* von *Gamry* kann durch die Softwarepakete *PHE200<sup>TM</sup>* und *EIS300<sup>TM</sup>* sowohl für elektrochemische Messungen wie auch für Impedanzmessungen verwendet werden. Der Strombereich des Galvanostaten reicht von 60 pA bis 600 mA bei einer maximalen Auflösung von 20 aA, während der Potentiostat eine Regelspannung von  $\pm 22$  V mit einem Spannungsbereich von  $\pm 11$  V liefert. Impedanz-messungen können von 10  $\mu$ Hz bis 1 MHz zur Messung von Widerständen im Bereich von weniger als 1  $m\Omega$  bis  $10^{12} \Omega$  durchgeführt werden. Bei sehr hohen uns sehr kleinen Widerständen sind besondere Vorschriften zu beachten.

### 3.2.3 Leitfähigkeitsmessung

Die in Kapitel 3.2.1.2 beschriebenen und befüllten Leitfähigkeitszellen werden zur Thermostatisierung in ein Silikonöl-Thermostatenbad gehängt, das durch einen externen Kryostaten (*Holzwarth HM 90W*), einen Leistungsverstärker (*Elektro-Automatik GmbH* Labornetzgerät *EA-PS 3065 – 10B*) und einer PID-Regeleinrichtung auf  $\pm 3$  mK genau eingestellt werden kann, wobei die Temperatur im Thermostatenbad mit einem Präzisionsthermometer (*ASL F250 MKII*) überprüft wurde. Die gesamt Anlage ist in [145] ausführlich beschrieben. Die Messung der Widerstände erfolgt durch manuellen Abgleich einer Wechselspannungs-Wheatstone-Messbrücke mit Wagner'schem Hilfszweig, deren Aufbau in [105, 146] eingehend erklärt ist. Jede Zelle wird bei mehreren Frequenzen  $\nu$  (1678 Hz, 3112 Hz, 4935 Hz, 6108 Hz, 7111Hz und 9002 Hz) gemessen, die jeweiligen erhaltenen Widerstände  $R$  gegen den Kehrwert der Frequenz ( $\nu^{-1}$ ) aufgetragen und gegen unendlich hohe Frequenzen ( $\nu^{-1} \rightarrow 0$ ) extrapoliert. Aus dem ermitteltem Widerstand  $R_\infty$  bei unendlich hoher Frequenz wird aus Gleichung (3.91) die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  berechnet.

$$\kappa = B \cdot \frac{I}{R_\infty} \quad (3.91)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit wird durch die Casteel-Amis-Gleichung gefittet [147], um Leitfähigkeitswerte bei einer gewünschten Konzentration durch Interpolation erhalten zu können.

$$\kappa = \kappa_{max} \left( \frac{m}{\mu} \right)^a \cdot \exp \left[ b \cdot (m - \mu)^2 - \frac{a}{\mu} (m - \mu) \right] \quad (3.92)$$

Die Gleichung beschreibt die Abhängigkeit von der Molalität  $m$  des Elektrolyten in  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\mu$  die maximale Konzentration bei jeweiliger Temperatur an der die Leitfähigkeit maximal ist ( $\kappa_{max}$ ). Die Parameter  $a$  und  $b$  sind Fit-Parameter ohne physikalische Bedeutung.

### 3.2.4 NMR-Spektroskopie – Bestimmung von Diffusionskoeffizienten [148, 149, 150]

Eine Kernaufgabe dieser Arbeit war es, unterschiedliche elektrochemische Methoden zur Messung von Überführungszahlen an Elektrolyten mit Lithium-Ionen zu vergleichen. Da aus der Literatur eine Arbeit [151] bekannt war, wonach gemessene Überführungszahlen aus elektrochemischen Methoden eine andere Konzentrationsabhängigkeit zeigen als die Überführungszahlen, die per NMR gemessen waren (siehe Kapitel 3.1.8), lag es nahe auch noch NMR-Messungen mit einzubeziehen. Diese Messungen wurden in Kooperation mit dem AK Gschwind von Herrn Dipl.-Chem. Matthias Fleischmann durchgeführt.

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR, engl.: nuclear magnetic resonance) beruht auf den magnetischen Eigenschaften von Kernen bzw. deren Antwort auf das Anlegen eines starken magnetischen Feldes. Die charakteristische Resonanz der jeweiligen Kerne kann Informationen über die Umgebung des Kerns und damit der Struktur eines Moleküls geben. Für die NMR-Spektroskopie ergeben sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, je nach Ausstattung der Messanlage. So können mit selektiven Probeköpfen (die die Probe halten, anregen und die Antwort der Probe erhalten) eine Vielzahl an verschiedenen Kernen neben der gängigen Protonenresonanz gemessen werden [152].

Die Kerne eines Atoms sind alle mit einer Kernspinquantenzahl  $I$  gekennzeichnet, die Werte von 0 oder 1 bzw. ein Vielfaches von  $\frac{1}{2}$  annehmen kann. Bei einer Kernspinquantenzahl  $I = 0$  besitzt der Kern keinen Kernspindrehimpuls und kein magnetisches Moment und ist damit für eine NMR-Messung nicht zugänglich (so z.B. der  $^{12}\text{C}$ -Kern). Wird ein externes, statisches Feld angelegt, richten sich die magnetischen Momente der Kerne mit  $I > 0$  entlang des Feldes

mit diskreten Orientierungszuständen aus ( $2I + 1$  Möglichkeiten). Durch die Aufnahme von Energie in Form des magnetischen Feldes werden die Spins angeregt und nehmen charakteristische Orientierungszustände ein, die von der Stärke des Feldes abhängen. Dies führt zu einer Aufspaltung der Energiezustände, wodurch ein Energieunterschied entsteht, der einer spezifischen Frequenz der elektromagnetischen Strahlung entspricht und messbar ist. Der Energieunterschied hängt zudem von der Position eines Kerns im Molekül ab, sowie von den magnetischen Momenten der Nachbarkerne, wodurch eine Strukturbestimmung per NMR-Spektroskopie möglich ist.

Das statische, magnetische Feld wird in der Praxis zur Veranschaulichung in kartesische Koordinaten unterteilt. So wird eine Ausrichtung des magnetischen Moments entlang der z-Achse longitudinal genannt, während die orthogonale Ausrichtung in der x,y-Ebene als transversal bezeichnet wird. Die resultierende Gesamtmagnetisierung des Kerns entsteht aus einem Kollektiv an parallel zur z-Achse gerichteter Spins. Ein Puls, d.h. eine für eine bestimmte Zeit andauernde Einstrahlung einer Radiofrequenz, resultiert in einem Drehmoment der Magnetisierung, das senkrecht zum angelegten Feld steht. Wird der Puls so lange angewendet, dass die Magnetisierung aus der z-Achsen-Position z.B. in die y-Achsen-Position wechselt, spricht man von einem  $90^\circ$  Puls. Wenn die Magnetisierung die  $-z$ -Achse erreicht, wurde ein  $180^\circ$  Puls angelegt.

Im Folgenden wird speziell auf die für diese Arbeit genutzte Anwendung der Diffusionsmessung eingegangen, die sich der Messung mit Pulsen bedient.

Die Selbstdiffusion eines Moleküls kommt durch thermische Energie erzwungene Brown'sche Bewegung zustande und wird durch den Selbstdiffusionskoeffizienten beschrieben. Diffusionsmessungen in der NMR-Spektroskopie stützen sich auf die Anwendung von Feldgradienten, wobei eine quantitative Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^{NMR}$  (in dieser Arbeit immer  $D^{NMR}$  genannt, da durch NMR-Messungen bestimmt) möglich ist. Durch die Pulssequenz des PFG (engl.: pulsed field gradient) Spin Echo Experiments sind mit modernen, gut abgeschirmten Probeköpfen relativ genaue Messungen der Diffusionskoeffizienten realisierbar. Dabei wird nach einem  $90^\circ$  Puls ein Gradientenpuls angelegt, durch den eine Phasenverschiebung des Signals erfolgt. Ein  $180^\circ$  Puls invertiert die Phasenverschiebung und ein zweiter Gradientenpuls von gleicher Dauer und Stärke müsste somit die Phasenverschiebung des ersten Pulses löschen. Hat jedoch in der Diffusionszeit  $\Delta$  zwischen den zwei Pulsen eine Diffusion des Kerns stattgefunden, erfolgt keine vollständige Refokussierung des Signals. Das gemessene Signal ist abhängig von der

Wanderungswegstrecke während der Diffusionszeit  $\Delta$  und der Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  kann somit ermittelt werden. Bei sich langsam bewegenden Molekülen entsteht allerdings das Problem des Relaxationsverlustes, d.h. aufgrund schneller transversaler Relaxationen kann es zum Verlust der detektierbaren Magnetisierung kommen. Deshalb kommt das alternative PFG STE (engl.: pulsed field gradient stimulated echo) Experiment zur Anwendung. Dabei wird der  $180^\circ$  Puls durch zwei  $90^\circ$  Pulse ersetzt, wodurch die durch den ersten  $90^\circ$  Puls entstandene transversale Magnetisierung durch den zweiten  $90^\circ$  Puls in einer longitudinalen Magnetisierung „gespeichert“ wird. Die Magnetisierung ist dann von einer viel langsam ablaufenden Relaxation abhängig und längere Diffusionszeiten sind möglich. Ein dritter  $90^\circ$  Puls wird zur Rückkehr der Magnetisierung in die transversale Ebene und darauffolgende Detektion des Signals angewendet.

Eine Verstärkung des stimulierten Echos kann durch bipolare Pulse (BPP, engl.: bipolar pulse pair) erreicht werden. Dabei werden die Gradientenpulse jeweils durch zwei entgegengesetzt gerichtete Pulse ersetzt, die nur halb so lang sind wie der herkömmliche Puls ( $\delta/2$ ) und durch einen  $180^\circ$  Puls voneinander getrennt sind. Wirbelströme kompensieren sich selbst während der Gradienten-Refokussierungszeit  $\tau_g$  durch die Entgegenrichtung und es können damit störungsfreie NMR-Daten erhalten werden. Durch eine zusätzliche longitudinale Eddy-Strom-Verzögerung LED (engl.: longitudinal eddy current delay) wird durch einen  $90^\circ$  Puls die Magnetisierung wieder longitudinal gespeichert, während Wirbelströme (engl.: eddy currents) in der Zeit  $t_e$  abklingen können und die Magnetisierung mit einem finalen  $90^\circ$  Puls transversal eingestellt wird. Die Puls-Sequenz dieses Experiments ist in Abbildung 17 gezeigt.

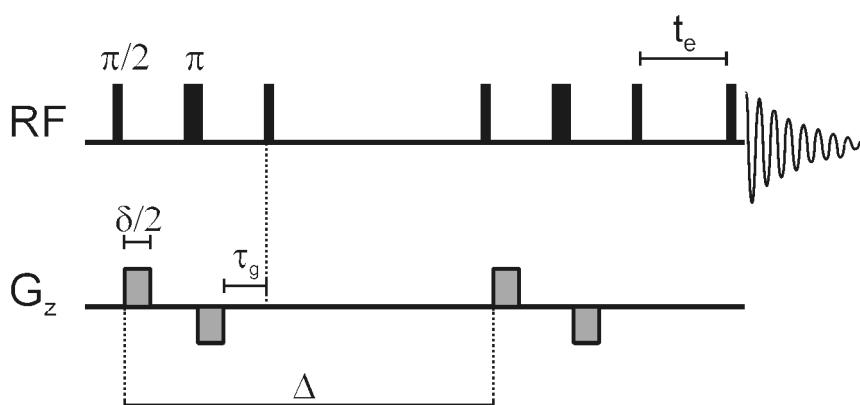


Abbildung 17: Pulssequenz für die Messung von Diffusionskoeffizienten nach dem Prinzip einer BPP LED Sequenz.

Darin sind die bipolaren Gradienten auf der  $G_z$ -Ebene getrennt von einem  $180^\circ$  Puls ( $\pi$ ) in der RF-Ebene (RF: Radiofrequenz) dargestellt, mit je einer Dauer von  $\delta/2$ . Nach den Gradientenpulsen erfolgen zwei  $90^\circ$  Pulse in denen die Magnetisierung longitudinal gespeichert ist. Die zweiten bipolaren Gradienten, ebenfalls getrennt durch einen  $180^\circ$  Puls, werden von zwei  $90^\circ$  Pulsen gefolgt, die störende Wirbelströme zusätzlich eliminieren. Durch diese Sequenz ist ein relativ störungsfreies NMR mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis messbar.

Die Probelösungen wurden in ein 5 mm Standardröhrchen gefüllt und eine geringe Menge an Kalibriersubstanz TMS zugegeben, um die Viskosität der Probe bestimmen zu können. Die Messungen wurden an einem *Bruker Avance III 400* "Nanobay" (400,13 MHz) Spektrometer, ausgestattet mit einem BBFO<sup>PLUS</sup> Probenkopf mit z-Gradienten (maximale Gradientenstärke 53,5  $\text{Gauss}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten wurden mit dem speziellen Software Paket *Bruker T1/T2* berechnet. Für die Messungen und Auswertungen der Spektren danke ich Dipl.-Chem. Matthias Fleischmann.

### 3.2.5 Dichte <sup>[153]</sup>

Die Dichte der Elektrolytlösungen wird für die Berechnung der jeweiligen Konzentration aus den Einwaagen von Salz und Lösungsmittel gebraucht. Die Bestimmung der Dichte der verschiedenen Lösungen erfolgt mit einem Biegeschwinger von *Anton Paar (DMA 60/602)*. Dabei wird eine Messzelle in Form eines U-Rohres zu einer gedämpften Schwingung angeregt und die Schwingungsdauer  $T_{Probe}$ , die von der eingefüllten Substanz im U-Rohr beeinflusst wird, gemessen. Durch vorangehende Kalibrierung<sup>4</sup> des Geräts mit reinem Stickstoff und Wasser (*Millipore*, entgast) kann die Gerätekonstante  $k$  aus den Schwingungsperioden der mit Wasser  $T_{H_2O}$  oder Stickstoff  $T_{N_2}$  gefüllten Zelle bei gewünschter Temperatur bestimmt werden:

$$k = \frac{\rho_{H_2O} - \rho_{N_2}}{T_{H_2O}^2 - T_{N_2}^2} \quad (3.93)$$

---

<sup>4</sup> Erstmalige Kalibrierung erfolgte von Zistler [191], mit späterer Überprüfung (und Ergänzung zu tieferen Temperaturen) von Moosbauer und Zugmann.

Die Dichte des Stickstoffs  $\rho_{N_2}$  wird aus der van-der-Waals-Gleichung bei vorherrschendem Druck  $p$  berechnet:

$$\left( p + a \cdot \frac{\rho^2}{M^2} \right) \cdot \left( \frac{M}{\rho} - b \right) = R \cdot T \quad (3.94)$$

wobei  $a = 137,0 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 0,0387 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $M = 14,0067 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ist. Die Dichte des Wassers  $\rho_{H_2O}$  wurde dem Handbuch des Herstellers entnommen [153].

Mit der Gerätekonstante und den bekannten Dichtewerten für Wasser wird die Dichte der Probe  $\rho_{Probe}$  aus dem Mittelwert von 20 Schwingungsperioden,  $T_{Probe}$ , bestimmt

$$\rho_{Probe} = k \cdot (T_{Probe}^2 - T_{H_2O}^2) + \rho_{H_2O} \quad (3.95)$$

Der Biegeschwinger ist an einem Ölthermostaten von *LAUDA (RK 8 KP)* angeschlossen und das U-Rohr wird einige Zeit vorthermostatisiert. Nach dem Einspritzen der Probe, wobei keine Gasblasen mit eindringen dürfen, kann die Schwingungsamplitude am Gerät abgelesen werden.

### 3.2.6 Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3 mit ihrer Reinheit und dem Hersteller zusammengefasst.

**Tabelle 3: Verwendete Chemikalien mit angegebener Reinheit und dem Hersteller.**

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Lithiumtetrafluorborat LiBF <sub>4</sub>	high purity	<i>Stella</i> , Japan
Lithiumhexafluorophosphat LiPF <sub>6</sub>	high purity	<i>Stella</i> , Japan
Lithiumdifluormono(oxalat)borat LiDFOB	> 99,8 %	Synthese von M. Amereller <sup>5</sup>
Tetraethylammoniumtetrafluorborat TEABF <sub>4</sub>	selectipur	<i>Merck KGaA</i> , Darmstadt
Tetraphenylphosphonium- tetraphenylborat TPhPTPhB	> 83 %	Synthese von M. Amereller <sup>5</sup>
Tetraphenylphosphonium- hexafluorophosphat TPhPPF <sub>6</sub>	> 90 %	Synthese von M. Amereller <sup>5</sup>
Kaliumchlorid KCl	suprapur	<i>Merck KGaA</i> , Darmstadt
Propylencarbonat PC	p.a.	<i>Merck KGaA</i> , Darmstadt
Ethylencarbonat EC	p.a.	<i>Merck KGaA</i> , Darmstadt
Diethylcarbonat DEC	p.a.	<i>Merck KGaA</i> , Darmstadt
Dimethylcarbonat DMC	p.a.	<i>Merck KGaA</i> , Darmstadt
Dimethylsulfoxid DMSO	p.a.	<i>Merck KGaA</i> , Darmstadt

<sup>5</sup> Dank an Marius Amereller für die Synthese.

## 4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen Methoden an mehreren Salzen dargestellt und diskutiert. In den ersten Abschnitten werden die Ergebnisse der Methoden anhand von Messungen mit unterschiedlichen Elektrolyten gezeigt. Darauf folgt das zusammenfassende Kapitel 4.2 mit dem Vergleich der Methoden untereinander.

Für die Lagerung der Substanzen, den Zusammenbau der Elektroden, die Herstellung der Elektrolytlösungen und das Befüllen der Zellen stehen zwei Handschuhkästen (*MBraun* (*MB150BG*) und *Mecaplex*) zur Verfügung, in denen eine Argonatmosphäre mit einem Gehalt von 0,1-1 ppm Wasser und 1-5 ppm Sauerstoff herrscht. Für alle Messungen wurden die Lithiumsalze in nicht-wässrigen Lösungsmitteln gelöst. Die Lösungsmittel Propylencarbonat (PC, *Merck KGaA*, p.a.) und das Lösungsmittelgemisch Ethylencarbonat (EC, *Merck KGaA*, p.a.) / Propylencarbonat (PC, *Merck KGaA*, p.a.) / Dimethylcarbonat (DMC, *Merck KGaA*, p.a.) (2/1/4 w%) sind für Literaturvergleiche verwendet worden. Die verwendeten Stoffe und ihre Reinheit sind in Kapitel 3.2.6 zusammengefasst.

Im Rahmen der DFG-Projektinitiative PAK 177 „Funktionsmaterialien und Materialanalytik zu Lithium-Hochleistungsbatterien“ war ein abgesprochenes Lösungsmittelgemisch für die verschiedenen Projektpartner erwünscht. Das Gemisch Ethylencarbonat (EC) / Diethylcarbonat (DEC, *Merck KGaA*, p.a.) (3/7 w%) wurde nach der Evaluierung der jeweiligen Methode mit oben genannten Lösungsmitteln verwendet, um die Salze Lithiumhexafluorophosphat (LiPF<sub>6</sub>, *Stella*, high purity), Lithiumtetrafluorborat (LiBF<sub>4</sub>, *Stella*, high purity) und das an unserer Arbeitsgruppe synthetisierte Salz Lithiumdifluormono(oxalato)borat LiDFOB zu vermessen. Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt, der Wassergehalt der Elektrolyte, gemessen durch Karl-Fischer-Titration (*Mettler Karl Fischer Titrator DL18*), beträgt < 20 ppm. Alle Messungen wurden mit dem Softwareprogramm *Origin 7.0* (*OriginLab Corporation*, USA) ausgewertet.

## 4.1 Messergebnisse

### 4.1.1 Potentiostatische Polarisierungsmethode

Obwohl diese Methode für ideale Polymerelektrolyte entwickelt wurde, finden sich auch in der Literatur zahlreiche Beispiele für deren Anwendung bei Flüssigelektrolyten [154-156]. Der Hauptgrund dafür ist die einfache und schnelle Durchführung. Mauro et al. [156] verglichen diese Methode für verdünnte Lösungen von LiClO<sub>4</sub> in PC und Acetonitril (AN) mit theoretischen Berechnungen nach Lee-Wheaton [157, 158], die auf die Ansätze von Fuoss [159] und Pitts [160, 161] aufbauen. Durch die sehr gute Übereinstimmung lag die Schlussfolgerung nahe, dass die potentiostatische Polarisierungsmethode auch für verdünnte, flüssige Elektrolyte einsetzbar ist.

In dieser Arbeit wurde die Methode an verdünnten bis hin zu konzentrierten Elektrolyten getestet. Bemerkenswert ist hierbei die geringe Abweichung der Überführungszahlen für manche Salze im Vergleich zu anderen Methoden in konzentrierter Lösung. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Methode für verschiedene Lithiumsalze in unterschiedlichen, auf Carbonaten basierenden Lösungsmitteln präsentiert. Die Überführungszahlen werden nach Gleichung (3.42) berechnet

$$t_+ = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})} \quad (3.42)$$

Der Initialstrom  $I_0$  und der steady-state Strom  $I_{ss}$  werden aus einer chronoamperometrischen Messung erhalten, bei der die Zelle mit 8 mV potentiostatisch 3600 s lang polarisiert wird. Die Widerstände vor ( $R_0$ ) und nach ( $R_{ss}$ ) der potentiostatischen Polarisierung werden per Impedanzmessung von 10 kHz bis 0,5 mHz am Ruhepotential bestimmt. Beide Messungen werden mit den Potentiostaten/Galvanostaten von *Gamry* oder *AUTOLAB* durchgeführt. Die Messdaten der Impedanzmessung werden mit dem Softwareprogramm *ZView<sup>TM</sup>* (*Scribner Associates Inc.*, USA) als Nyquist-Plot gefittet.

### 4.1.1.1 LiBF<sub>4</sub> in Carbonatgemischen

#### 4.1.1.1.1 LiBF<sub>4</sub> in PC

Das System LiBF<sub>4</sub> in Propylencarbonat ist ein in der Literatur hinreichend bekannter Elektrolyt für elektrochemische Messungen [9]. PC ist ein Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätszahl  $\varepsilon$ , das eine Vielzahl an Lithiumsalzen zu lösen vermag [11] und auch in einigen Veröffentlichungen zu Überführungszahlmessungen als Lösungsmittel zu finden ist [151, 154, 162]. Das System wurde somit für erste Testmessungen herangezogen.

Abbildung 18 zeigt das Chronoamperogramm von LiBF<sub>4</sub> in PC bei einer Konzentration von 0,05 mol·kg<sup>-1</sup>, sowie die Ergebnisse der Impedanzmessungen vor und nach der potentiostatischen Polarisierung, dargestellt als Nyquist-Plot. Der Initialstrom  $I_0$  und der steady-state Strom  $I_{ss}$  sind in der Auftragung markiert.

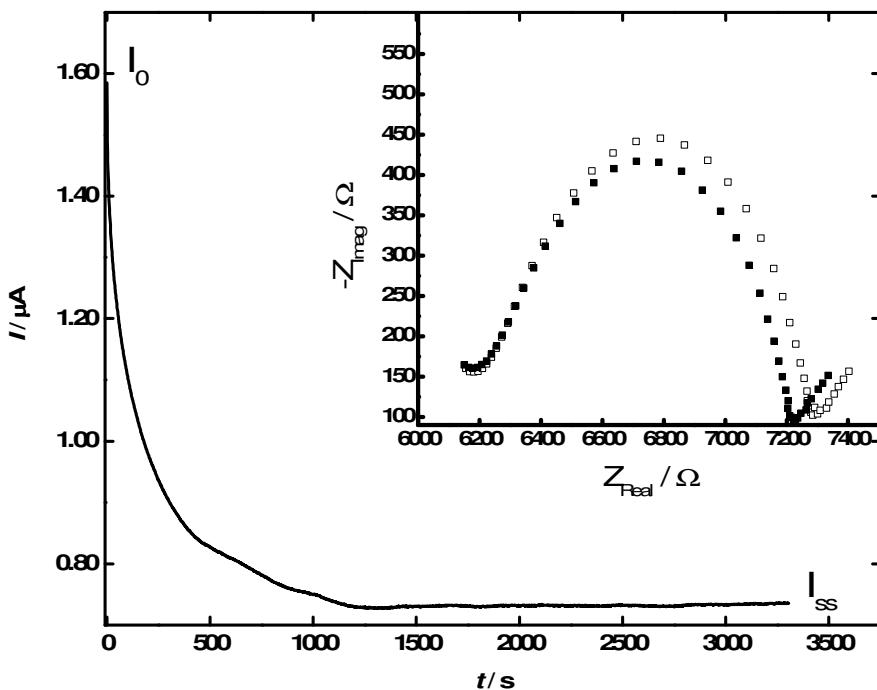


Abbildung 18: Chronoamperogramm von LiBF<sub>4</sub> in PC,  $m = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz.

Durch das angelegte Potential wird ein Stromfluss erzwungen, d.h. Kationen gehen an der Anode in Lösung, wandern zur Kathode und werden dort abgeschieden. Dadurch entsteht ein

Konzentrationsgradient des Salzes, der mit zunehmender Zeit  $t$  anwächst. In dieser größer werdenden Diffusionsschicht kann der Anionen-(Netto-)transport gleich Null angenommen werden [158] und der Stromfluss wird nur von den Kationen ermöglicht. Dieser Prozess führt zu einem steady-state Strom, der in einem Chronoamperogramm wiedergegeben ist. Da der stationäre Zustand durch viele Faktoren wie Elektrolytbestandteile, Elektrodenbeschaffenheit, Temperaturschwankungen etc., beeinflusst wird, sieht der Verlauf der Kurve meist unterschiedlich aus.

Im Nyquist-Plot in Abbildung 18 ist zu sehen, dass die Elektrodenwiderstände der beiden Lithiumelektroden während der Polarisierung zunehmen, was durch eine Veränderung der Elektrodenoberfläche zu erklären ist. Sowohl die Auflösung und Abscheidung von Lithium, wie auch die Bildung von Passivierungsschichten wie der SEI, spielen dabei eine Rolle. Die ermittelten Elektrodenwiderstände und der Anfangsstrom vor und nach der Polarisierung sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $m = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .**

$R_\theta / \Omega$	$R_{ss} / \Omega$	$I_\theta / \text{A}$	$I_{ss} / \text{A}$	$t_+$
1144	1197	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$7,35 \cdot 10^{-7}$	$0,40 \pm 0,0030$

Nach Gleichung (3.42) beträgt die daraus berechnete Überführungszahl des Lithiumkations  $0,40 \pm 0,0030$ . Der Elektrolyt liegt in diesem Beispiel im verdünnten Zustand vor und kann damit als sehr gering assoziiert betrachtet werden, womit die Anforderungen der Methode erfüllt sind.

In Abbildung 19 ist die Messung für einen konzentrierteren Elektrolyten von  $\text{LiBF}_4$  in PC mit einer Konzentration von  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  dargestellt.

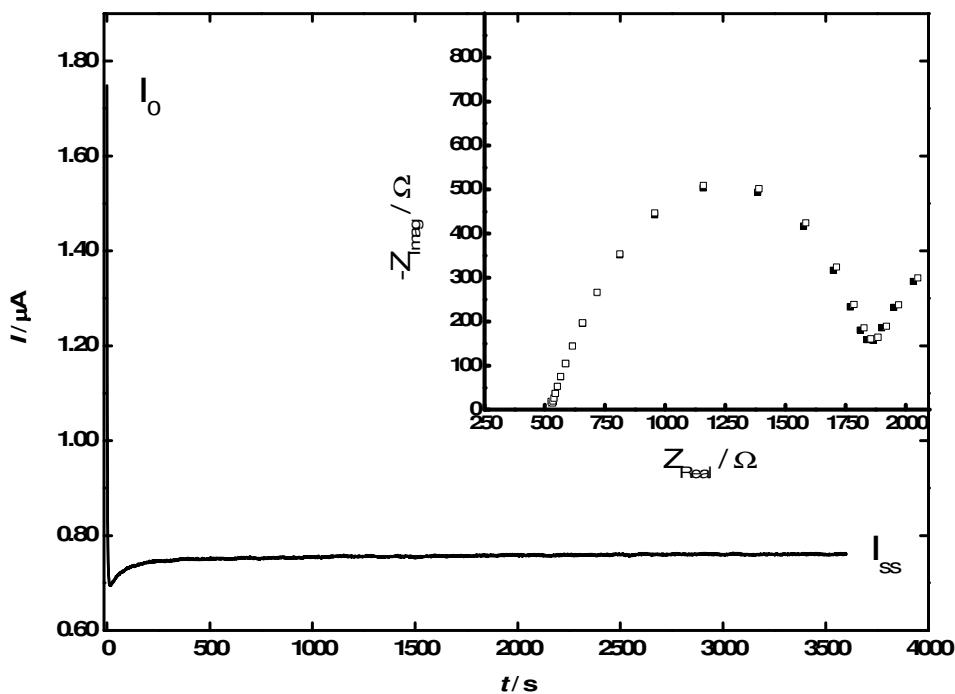


Abbildung 19: Chronoamperogramm von  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz.

Das Chronoamperogramm zeigt bei kleinen Zeiten  $t$  ein Minimum, es scheint eine Reaktion an der Lithiumelektrode stattzufinden. Nach ein paar Minuten hat sich jedoch eine stabile Diffusionsschicht ausgebildet und der steady-state Strom kann bestimmt werden. Die Elektrodenwiderstände und Ströme sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$R_0 / \Omega$	$R_{ss} / \Omega$	$I_0 / \text{A}$	$I_{ss} / \text{A}$	$t_+$
1376	1395	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$7,61 \cdot 10^{-7}$	$0,35 \pm 0,0062$

Die berechnete Überführungszahl für den 0,68 molalen Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC beträgt  $0,35 \pm 0,0062$ , ist also geringer als bei dem 0,05 molalen Elektrolyten. In theoretischen Behandlungen und Modellbeschreibungen der Überführungszahl muss zur Vereinfachung oft eine konzentrationsunabhängige Überführungszahl angenommen werden. Dies entspricht

jedoch nicht dem wahren Verhalten, wie sich auch bei diesen Messungen zeigt. Die weiteren Ergebnisse der Arbeit, auch aus anderen Methoden, haben deutlich eine Abnahme der Überführungszahl mit zunehmender Konzentration bei elektrochemischen Methoden ergeben. Die ausführliche Diskussion mit allen Ergebnissen aus jeder behandelten Methode zu diesem Thema folgt in einem Extraabschnitt, in Kapitel 4.2.

#### 4.1.1.1.2 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ LiBF<sub>4</sub> in EC/DEC (3/7)

Für den Vergleich mit dem im DFG-Projekt verwendeten Standardelektrolyten (LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7)) wurde LiBF<sub>4</sub> auch im Lösungsmittelgemisch EC/DEC (3/7) vermessen.

Abbildung 20 zeigt das Chronoamperogramm und die Ergebnisse der Impedanzmessung als Nyquist-Plot für LiBF<sub>4</sub> in EC/DEC (3/7) bei einer Konzentration von  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

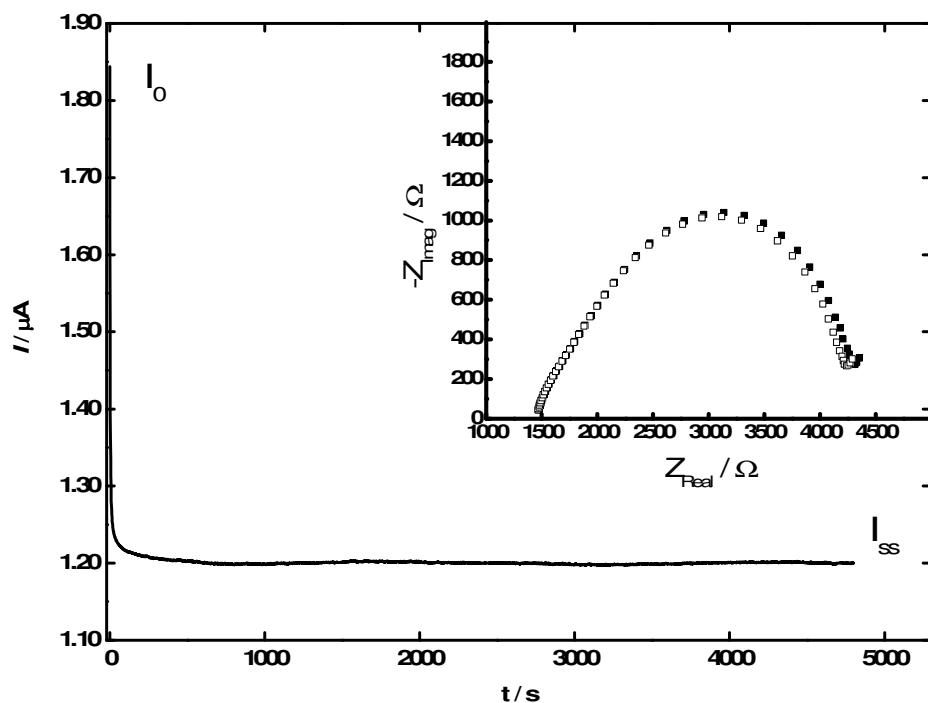


Abbildung 20: Chronoamperogramm von LiBF<sub>4</sub> in EC/DEC (3/7),  $m = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz.

Bei den Impedanzmessungen ist diesmal zu sehen, dass der Elektrodenwiderstand nach der Polarisierung entgegen der Erwartung kleiner ist als vor der Polarisierung. Da im Chronoamperogramm keine Unregelmäßigkeiten zu erkennen sind, scheint die Ursache nicht

im Aufbau der Passivierungsschicht vor der Elektrode zu liegen. Eine Vermutung ist, dass durch die Auflösung von Lithium an den Elektroden Verunreinigungen auf der Elektrodenoberfläche ausgeglichen wurden und somit der Widerstand sinkt. Eine genaue Untersuchung wäre durch eine Oberflächenanalyse der Elektrodenoberfläche erreicht. Dies müsste jedoch in-situ stattfinden.

In Tabelle 6 sind die Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der Polarisierung aufgelistet. Hier zeigen sich deutlich höhere Ströme als bei dem Salz in Propylenkarbonat.

**Tabelle 6: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in EC/DEC (3/7),  $m = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .**

$R_\theta / \Omega$	$R_{ss} / \Omega$	$I_\theta / \text{A}$	$I_{ss} / \text{A}$	$t_+$
2564	2520	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$0,42 \pm 0,0076$

Auch die Überführungszahl ist mit einem Wert von  $0,42 \pm 0,0076$  größer.

Verglichen mit dem Salz LiDFOB hat  $\text{LiBF}_4$  eine relativ hohe Überführungszahl (siehe Abschnitt 4.1.1.3). Der Einfluss des Lösungsmittels zeigt sich im Vergleich mit dem Salz  $\text{LiPF}_6$ . Je nach Lösungsmittelgemisch, in dem  $\text{LiPF}_6$  gelöst ist, weist  $\text{LiBF}_4$  eine höhere oder niedrigere Überführungszahl auf, wie die Ergebnisse des folgenden Abschnitts zeigen.

#### 4.1.1.2 $\text{LiPF}_6$ in Carbonatgemischen

Lithiumhexafluorophosphat ist eines der gängigsten Salze, die in Lithium-Ionen Batterien verwendet werden. In zahlreichen Publikationen wird dieses Salz vorgestellt und es existieren mehrere Literaturstellen, die dieses Standardsalz für die Validierung einer Messmethode für Überführungszahlen verwenden [96, 151, 154, 162]. Für Vergleichszwecke wurde zuerst das System  $\text{LiPF}_6$  in EC/PC/DMC (2/1/4) bei einer Konzentration von  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  herangezogen, das von Valøen et al. [162] mit der Methode der galvanostatischen Polarisierung vermessen wurde. Anschließend wurde die Messung von  $\text{LiPF}_6$  im Lösungsmittelgemisch EC/DEC (3/7) durchgeführt, ebenfalls im konzentrierten Bereich. Die Methode der potentiostatischen Polarisierung setzt zwar ideale Elektrolyte voraus, hier wurde jedoch getestet, ob die Methode starke Abweichungen vom Literaturwert, bzw. selbst gemessenen Wert, zeigt. Dies wäre eine empirische Validierung der Methode, die zeigt, dass das Verfahren auch für konzentrierte Lösungen verlässliche Ergebnisse liefert.

#### 4.1.1.2.1 $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4)

In Abbildung 21 ist die Vermessung des Elektrolyten LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC bei einer Konzentration von  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  gezeigt.

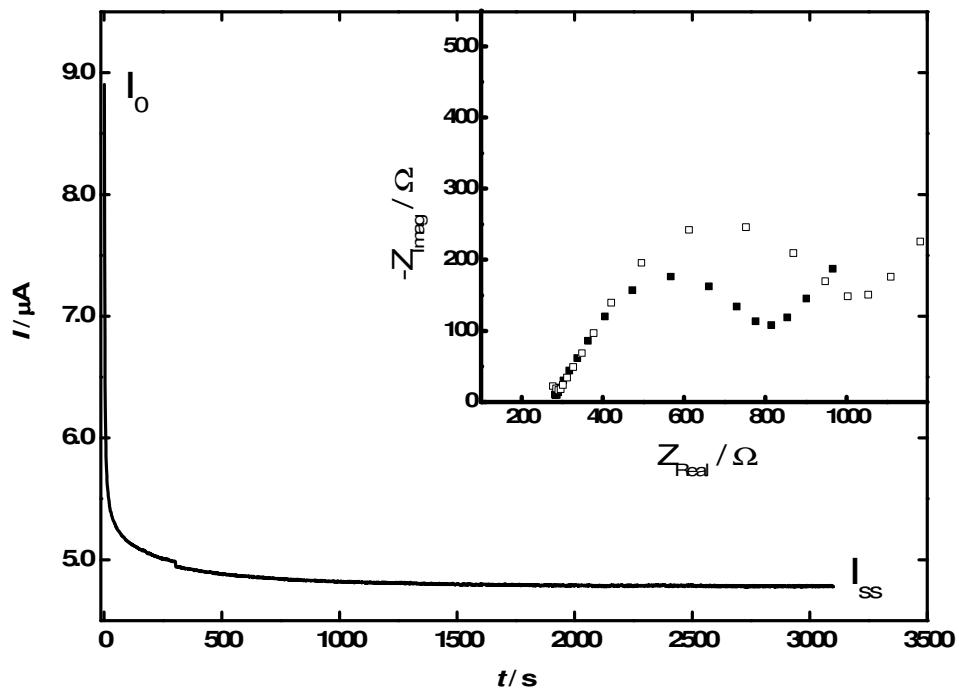


Abbildung 21: Chronoamperogramm von LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4),  $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz.

Der steady-state stellt sich relativ schnell ein und eine stabile Passivierungsschicht hat sich bereits nach kurzer Zeit gebildet. Vor den Elektroden scheint sich eine sehr stabile Passivierungsschicht während der Polarisierung aufgebaut zu haben. Die Differenz der Elektrodenwiderstände vor und nach der Polarisierung beträgt 238,3 Ω; verglichen mit den Messungen der anderen Systeme ist das ein beträchtlicher Unterschied. Auch das Chronoamperogramm weist auf einen kontinuierlichen und stabilen Aufbau der Schicht hin.

Tabelle 7: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4),  $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$R_\theta / \Omega$	$R_{ss} / \Omega$	$I_\theta / \text{A}$	$I_{ss} / \text{A}$	$t_+$
---------------------	-------------------	-----------------------	---------------------	-------

549,8	788,1	$8,90 \cdot 10^{-6}$	$4,78 \cdot 10^{-6}$	$0,39 \pm 0,024$
-------	-------	----------------------	----------------------	------------------

Die Überführungszahl von  $0,39 \pm 0,024$  hat einen höheren Wert als die Überführungszahl des Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC bei der gleichen Konzentration. Auch die Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  in EC/PC/DMC (2/1/4) ist um ein Vielfaches höher ( $11,08 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\text{LiBF}_4$  in PC:  $3,65 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , je bei  $0,68 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $25^\circ\text{C}$ ), was auf eine höhere Mobilität der Lithium-Ionen in diesem Elektrolyten schließen lässt.

#### 4.1.1.2.2 $0,68 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in EC/DEC (3/7)

Das Salz  $\text{LiPF}_6$  wurde anschließend bei der gleichen Konzentration im Lösungsmittelgemisch EC/DEC (3/7) vermessen.

In Abbildung 22 sind das Chronoamperogramm und der Nyquist-Plot dargestellt.

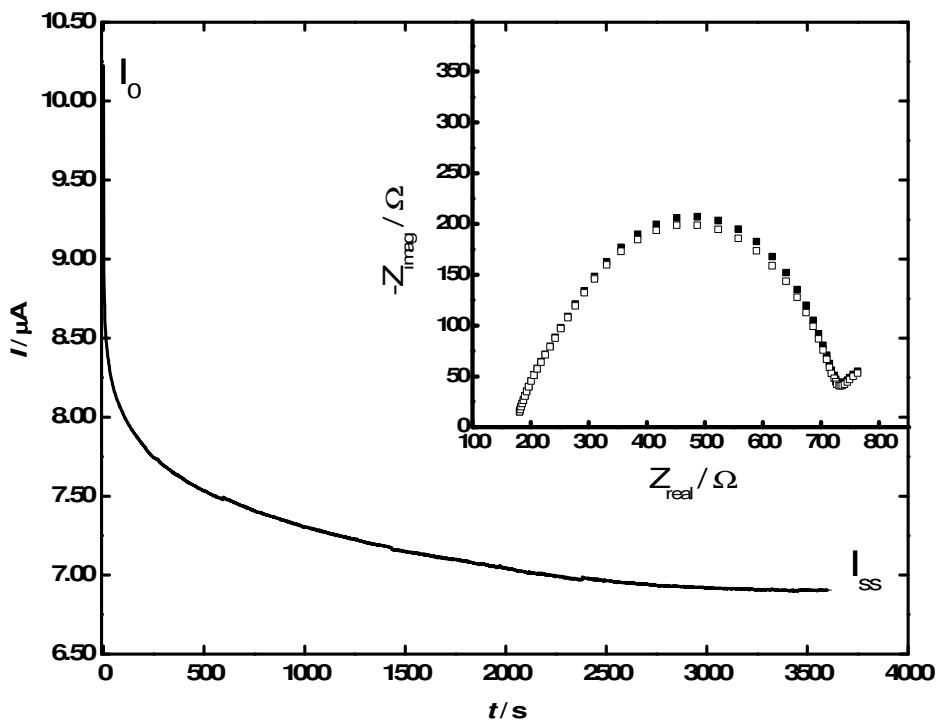


Abbildung 22: Chronoamperogramm von  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC (3/7),  $m = 0,68 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit  $8 \text{ mV}$ , und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von  $10 \text{ kHz}$  bis  $0,5 \text{ mHz}$ .

Verglichen mit dem Elektrolyten in EC/PC/DMC (2/1/4) stellt sich der steady-state erst viel später ein. Der Aufbau der Passivierungsschicht dauert etwas länger, und da die Messzeit eine

Stunde beträgt, hat sich noch keine weitreichende Schicht ausgebildet. Dies lässt sich auch aus den Elektrodenwiderständen erkennen. Der Unterschied der Elektrodenwiderstände beträgt nur noch  $20\ \Omega$ . Ein klares Beispiel für den Einfluss des Lösungsmittels auf die Transportprozesse in einer Zelle bzw. Batterie.

**Tabelle 8: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7),  $m = 0,68\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .**

$R_0 / \Omega$	$R_{ss} / \Omega$	$I_0 / \text{A}$	$I_{ss} / \text{A}$	$t_+$
581,6	561,6	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$6,85 \cdot 10^{-6}$	$0,34 \pm 0,0053$

Tabelle 8 zeigt die ermittelten Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der Polarisierung. Die berechnete Überführungszahl beträgt  $0,34 \pm 0,0053$ , ein niedrigerer Wert als die bestimmte Überführungszahl von LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4) ( $0,39 \pm 0,024$ ) und von LiBF<sub>4</sub> in PC ( $0,35 \pm 0,0062$ ). Der folgende Abschnitt zeigt die abschließenden Ergebnisse für die Methode für LiDFOB in EC/DEC (3/7).

#### 4.1.1.3 LiDFOB in EC/DEC (3/7)

Das Salz LiDFOB wurde im Verdünnten, wie auch im Konzentrierten mit dieser Methode vermessen. Die konzentrierten Lösungen sind ein gutes Beispiel dafür, dass die Ergebnisse der potentiostatischen Polarisierung für konzentrierte Elektrolyte mit Vorsicht behandelt werden müssen.

In Abbildung 23 sind die Messungen für eine 0,1 molale Lösung zu sehen.

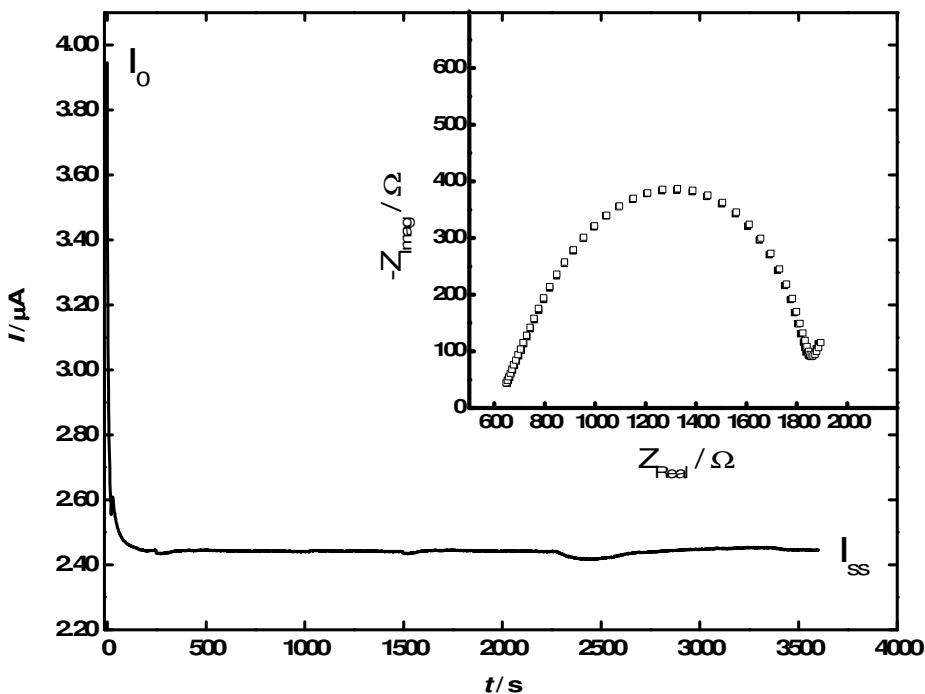


Abbildung 23: Chronoamperogramm von LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $m = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz.

Während der Messung sind kleine Störungen aus der Umgebung aufgetreten, die den Strom kurz absacken und dann wieder ansteigen lassen. Dies hat die Bestimmung des steady-state Stromes jedoch nicht beeinträchtigt.

Die Differenz der Elektrodenwiderstände vor und nach der Polarisierung beträgt  $17 \Omega$ , was auf eine gering ausgebildete Passivierungsschicht hindeutet. Dies könnte aber auch eine Folge der Stromschwankungen während der Polarisierung sein. Die bestimmte Überführungszahl des Elektrolyten beträgt  $0,38 \pm 0,0060$ , was auch in sehr guter Übereinstimmung mit der ermittelten Überführungszahl aus der galvanostatischen Polarisierungsmethode ist, gezeigt in Abschnitt 4.1.2.3. Die Störungen scheinen somit die Messung nicht beeinflusst zu haben. Die exakte Übereinstimmung der Überführungszahlen aus den beiden verschiedenen Methoden ist überraschend (je 0,38). Eine mögliche Erklärung hierfür wäre ein hoher Dissoziationsgrad des Elektrolyten. Weitere Messungen mit anderen Methoden lassen diesen Schluss jedoch nicht zu. Eine andere Erklärung ist der Fehlerbereich der Messmethoden. Der Fehler der potentiostatischen Polarisierungsmethode, berechnet mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz, ist grundsätzlich sehr gering (meist unter 2 %), der Fehler der galvanostatischen

Polarisierungsmethode jedoch in der Regel relativ hoch (meist um 15 %). Die zufällige Übereinstimmung liegt wohl am Fehlerbereich der galvanostatischen Polarisierung.

**Tabelle 9: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $m = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .**

$R_\theta / \Omega$	$R_{ss} / \Omega$	$I_\theta / \text{A}$	$I_{ss} / \text{A}$	$t_+$
1291	1308	$3,95 \cdot 10^{-6}$	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$0,38 \pm 0,0060$

Eine empirische Validierung durch den Vergleich der beiden Methoden war ein angestrebtes Ziel der Arbeit und das Ergebnis lässt zumindest für verdünnte Lösungen den Schluss zu, dass die potentiostatische Polarisierungsmethode im Verdünnten verlässliche Werte liefert.

Der Elektrolyt mit einer Konzentration von  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  kann definitiv nicht mehr als „ideal“ bezeichnet werden. Trotzdem wurde, um die Salze untereinander besser vergleichen zu können, der Elektrolyt vermessen. Die Reproduktion des Ergebnisses war auch nach vielen Wiederholungen sehr gut, jedoch war das Ergebnis nicht sehr zufriedenstellend. Grundsätzlich wurde eine Überführungszahl von  $0,83 \pm 0,0086$  berechnet, was für einen Lithiumelektrolyten nicht möglich ist. Das kleine harte Lithium-Ion ist immer von einer Solvathülle umgeben, und hat in Lösung insgesamt eine beträchtliche Größe [163]. Dadurch kann die Mobilität als nicht sehr hoch eingeschätzt werden. Überführungszahlen für flüssige Lithiumelektrolyte liegen in der Regel unter 0,5.

Für den  $0,68$  molalen Elektrolyten ist in Abbildung 24 das Chronoamperogramm und der Nyquist-Plot gezeigt.

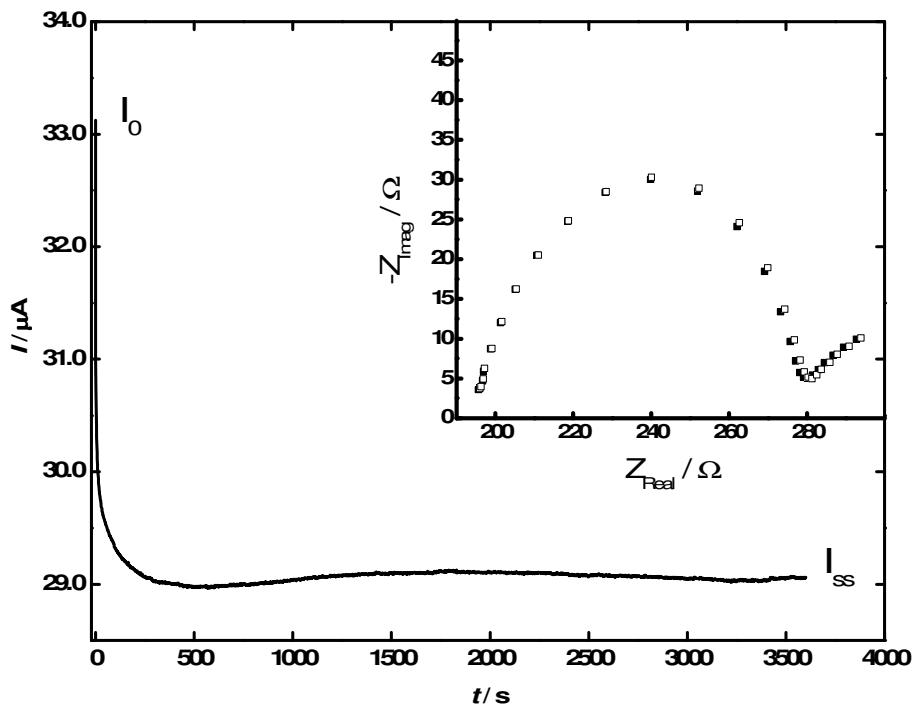


Abbildung 24: Chronoamperogramm von LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz.

Auch hier sind Schwankungen während der Messungen aufgetreten, bis sich ein annähernd konstanter Strom eingestellt hat. Die Elektrodenwiderstände ändern sich durch die Polarisierung kaum, siehe Tabelle 10.

Tabelle 10: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$R_0 / \Omega$	$R_{ss} / \Omega$	$I_0 / \text{A}$	$I_{ss} / \text{A}$	$t_+$
83,54	79,37	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$2,91 \cdot 10^{-5}$	$0,83 \pm 0,0086$

Auch bei einer 1,0 molalen Lösung fällt die Überführungszahl zu hoch aus, wie folgende Messung zeigt. Das Ergebnis sei hier trotzdem erwähnt, da sich in der Konzentrationsabhängigkeit kein Trend erkennen lässt. Ein weiteres Beispiel somit, dass die Methode für konzentrierte Lösungen ungeeignet ist, obwohl sie in der Literatur für ebendiese verwendet wird [154].

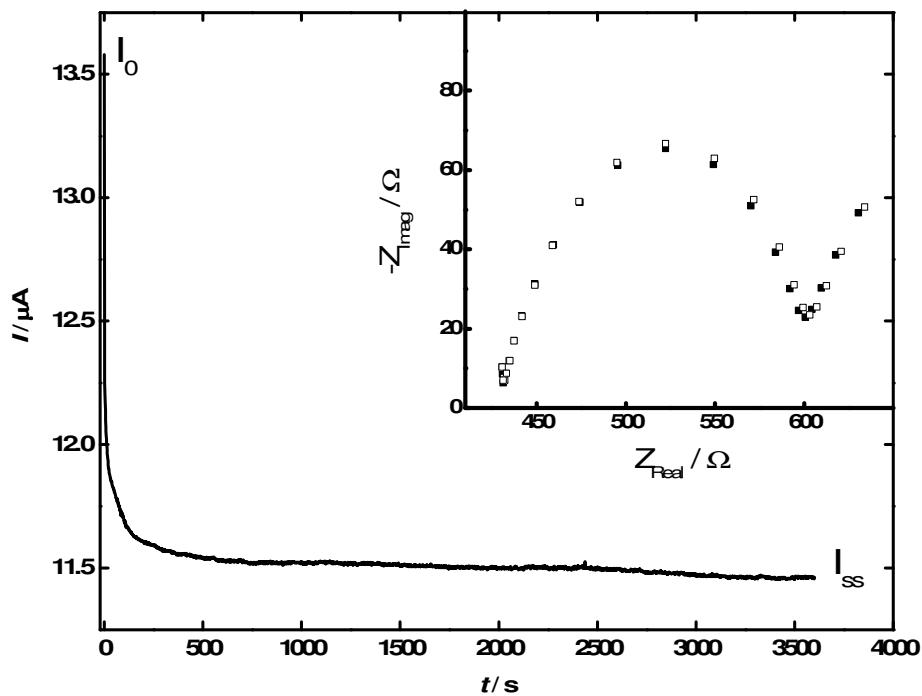


Abbildung 25: Chronoamperogramm von LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $m = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz.

Der gemessene Wert der Überführungszahl für einen  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  Elektrolyten beträgt  $0,63 \pm 0,0053$ , geringer als bei einer Konzentration von  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  und ebenfalls über einem anzunehmenden Maximalwert von 0,5. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die potentiostatische Polarisierungsmethode für flüssige, konzentrierte Elektrolyte keine brauchbaren Werte liefert.

Tabelle 11: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $m = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$R_\theta / \Omega$	$R_{ss} / \Omega$	$I_\theta / \text{A}$	$I_{ss} / \text{A}$	$t_+$
171,9	176,1	$1,66 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$0,63 \pm 0,0053$

## 4.1.2 Galvanostatische Polarisierungsmethode

Newman et al. entwickelten diese Methode, um einen kompletten Satz an Transportparametern zu erhalten. Durch die Verknüpfung von Potentialmessungen nach einer galvanostatischen Polarisierung mit der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Potentials durch elektromotorische Kraft-Messungen können die relevanten Prozesse einer Batterie mit den jeweiligen charakteristischen Parametern betrachtet werden. Hier wird nicht nur der Aktivitätskoeffizient der Lösung miteinbezogen, es wurde auch bereits bewiesen, dass die Berücksichtigung einer konzentrationsabhängigen Überführungszahl die Herleitung der Auswerteformel nicht beeinflusst [87]. In der Literatur wurde diese Methode mehrmals zur Charakterisierung von Lithiumelektrolyten angewendet [162, 164] und ist vor allem für anschließende Modellbeschreibungen attraktiv [165-167], da wichtige Parameter wie Überführungszahl, Diffusionskoeffizient und der thermodynamische Faktor erhalten werden.

Für die Auswertung nach Gleichung (3.50)

$$t_+ = I - \frac{m_\phi F c_\infty \sqrt{\pi D}}{4 \left( \frac{d\Phi}{d \ln c} \right)} \quad (3.50)$$

werden der Diffusionskoeffizient  $D$  und die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials  $d\Phi/d \ln c$  benötigt, sowie die Steigung  $m_\phi$  aus einer Auftragung des Potentials direkt nach dem Stromabschalten gegen  $it_i^{1/2}$ , erhalten aus einer galvanostatischen Polarisierungsmessung.

Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse der Überführungszahlmessungen an verschiedenen Lithiumelektrolyten dargestellt.

### 4.1.2.1 LiBF<sub>4</sub> in Propylencarbonat

Zur Veranschaulichung wird für den Elektrolyten LiBF<sub>4</sub> in PC,  $m = 0,035 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , die Auswertung aus den Polarisierungsmessungen, der Diffusionskoeffizientenmessung und den EMK-Messungen detailliert wiedergegeben. Für die restlichen Konzentrationen der verschiedenen Elektrolyte werden die Ergebnisse zusammengefasst und die zugehörigen Graphen sind im Anhang angefügt.

Die Polarisierungsmessungen werden mit verschiedenen Stromstärken je 400 s lang durchgeführt. Das gemessene Relaxationspotential wird gegen die dimensionslose Zeitvariable  $\tau$

$$\tau = \frac{\sqrt{t_i}}{\sqrt{t} + \sqrt{t - t_i}} \quad (3.52)$$

aufgetragen und für den linearen Teil gegen  $\tau \rightarrow 1$  extrapoliert, siehe Abbildung 26.

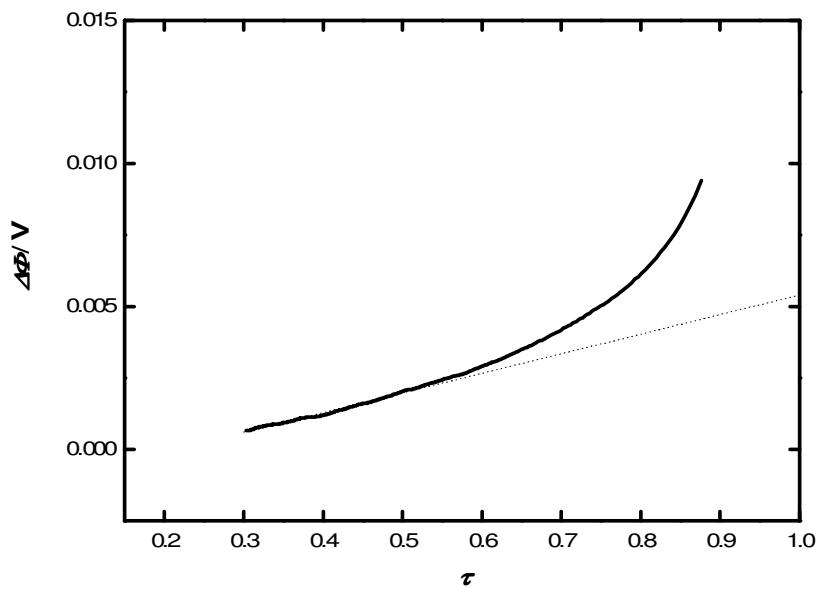


Abbildung 26: Auftragung  $\Delta\Phi$  gegen  $\tau$  für  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $0,035 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Um keine willkürliche Extrapolation durchzuführen, wird eine maximale Standardabweichung des Fits festgelegt. Übersteigt der Fit diesen Maximalwert, wird er verworfen. Eine Auftragung der Standardabweichung  $\sigma$  gegen die Anzahl der Messpunkte  $N$  ist in Abbildung 27 gezeigt, in der die maximale Standardabweichung auf  $4 \cdot 10^{-5}$  festgelegt ist. Für den Fit zur Bestimmung des Potential direkt nach dem Stromabschalten wird anschließend die maximale Anzahl an Punkten, die unter der gesetzten Standardabweichungsgrenze liegt, verwendet.

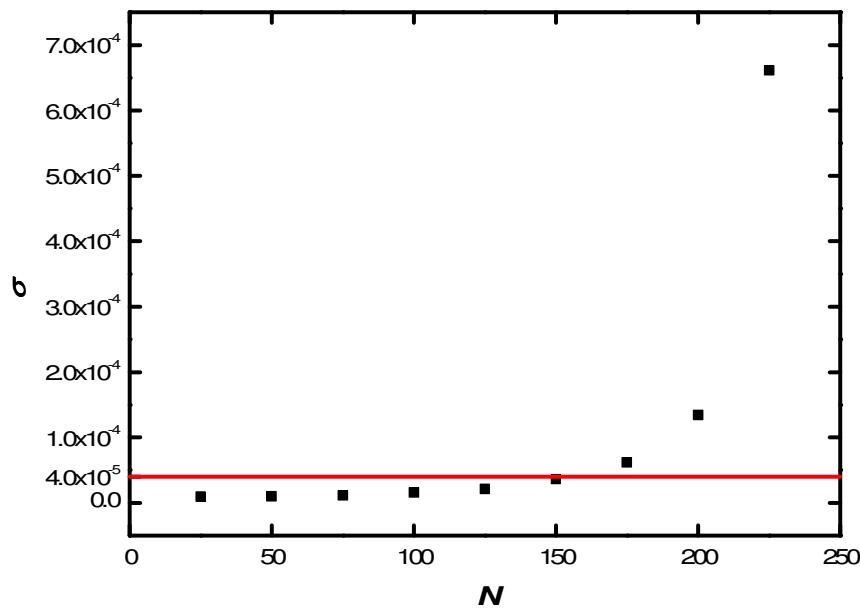


Abbildung 27: Auftragung der Standardabweichung der Extrapolation  $\tau \rightarrow 1$  gegen die Messpunktanzahl  $N$  mit eingezeichneter maximaler Standardabweichung  $\sigma$ .

Anschließend wird das Produkt aus Stromdichte  $i$  und Wurzel aus Polarisierungsdauer  $t_i^{1/2}$  gegen das ermittelte Potential direkt nach dem Stromabschalten aufgetragen. In Tabelle 12 sind für LiBF<sub>4</sub> in PC, 0,035 mol·kg<sup>-1</sup>, die  $it_i^{1/2}$ -Werte, das Potential und die berechnete Steigung  $m_\phi$  aus Abbildung 28 angegeben.

Tabelle 12: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten  $\Delta\Phi$  und die Steigung aus der Auftragung  $\Delta\Phi$  vs.  $it_i^{1/2}$  für LiBF<sub>4</sub> in PC, 0,035 mol·kg<sup>-1</sup>.

$it_i^{1/2} / \text{As}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2}$	$\Delta\Phi / \text{mV}$	$m_\phi / \text{V} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}$
21,48	5,43	
42,95	8,48	
64,42	12,95	$2,12 \cdot 10^{-4} \pm 7,02 \cdot 10^{-6}$
85,90	18,83	

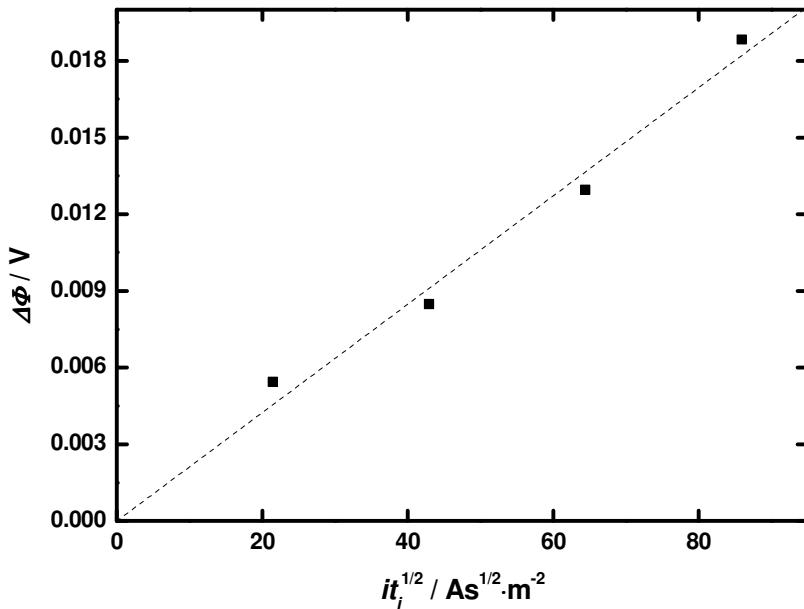


Abbildung 28: Auftragung des Zellpotentials zum Zeitpunkt des Stromabschaltens gegen  $it_i^{1/2}$  für einen Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $0,035 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Die Variablen  $i$  und  $t_i$  werden je nach Konzentration des Elektrolyten so gewählt, dass die  $it_i^{1/2}$ -Werte keinen zu hohen Wert annehmen und ein linearer Zusammenhang zwischen dem Potential und  $it_i^{1/2}$  gewährleistet bleibt. Dabei muss beachtet werden, dass die Stromstärken nicht zu hoch sein dürfen, um Erwärmungen und somit Konvektionen zu verhindern. Allerdings würde sich bei zu geringen Stromstärken kein Konzentrationsgradient ausbilden. Es muss also ein Kompromiss zwischen Stromstärke und Polarisationsdauer gefunden werden. Die Ergebnisse mehrerer Messungen haben gezeigt, dass Stromstärken im  $\mu\text{A}$ -Bereich und eine Polarisierungsdauer von 400 s die besten Resultate erzielen. Das Potential wurde anschließend eine Stunde weiterverfolgt und das Relaxationspotential gegen die dimensionslose Zeitvariable  $\tau$  aufgetragen.

Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach der Methode der „restricted diffusion“ wird mit einer Stromstärke von 0,05 mA 1800 s lang polarisiert und das Potential bis zu 100 min nach dem Stromabschalten weiterverfolgt. Es hat sich gezeigt, dass Messungen mit Aktivmaterial als Elektrodenmaterial besser auswertbare Ergebnisse lieferten. Für lange Zeiten war das lineare Verhalten eindeutig stabiler. Es werden mehrere Messungen durchgeführt und die bestimmten Diffusionskoeffizienten gemittelt, wobei sich eine gute Reproduzierbarkeit gezeigt hat. Der Diffusionskoeffizient wird aus der Steigung einer

Auftragung des Logarithmus des Relaxationspotentials gegen die Zeit bestimmt, siehe Abbildung 29 und Gleichung (3.57) aus Kapitel 3.1.5.1.

$$-\ln(\Delta\Phi) = \frac{\pi^2 D}{L^2} t \quad (3.57)$$

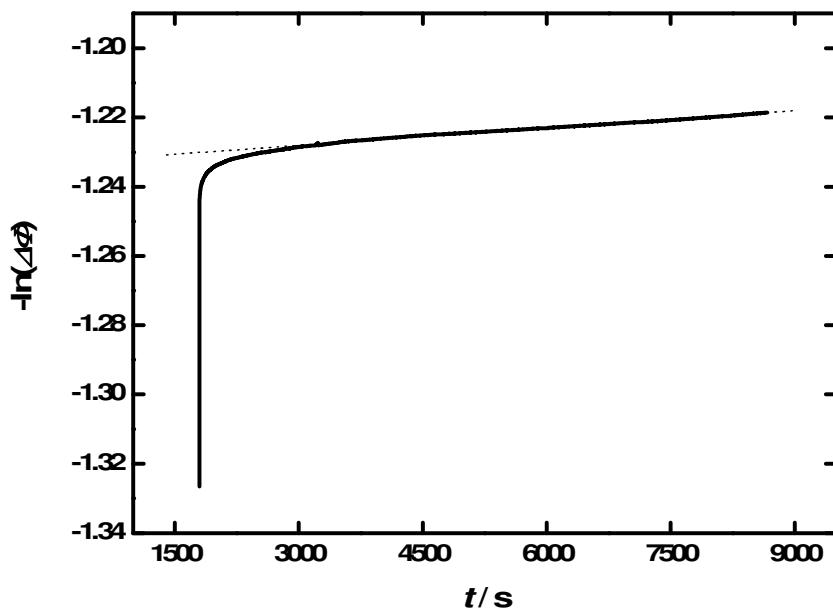


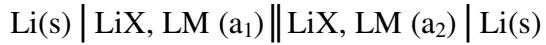
Abbildung 29: Auftragung  $-\ln(\Delta\Phi)$  gegen die Zeit für den Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $0,035 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Die Polarisationsparameter, die ermittelten Steigungen und der daraus berechnete Diffusionskoeffizient sind für den Elektrolyten in Tabelle 13 gezeigt. Die Messung wurde dreimal durchgeführt und der Diffusionskoeffizient aus dem Mittelwert der Messungen berechnet.

Tabelle 13: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der dadurch bestimmte Diffusionskoeffizient für  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $0,035 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$I / \text{mA}$	$t_i / \text{s}$	$L / \text{cm}$	Steigung / $\text{s}^{-1}$	Mittelwert Steigung / $\text{s}^{-1}$	$D / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
0,05	1800	4,61	$1,60 \cdot 10^{-6}$		
			$\pm 2,77 \cdot 10^{-9}$		
			$1,67 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$3,53 \cdot 10^{-10}$
			$\pm 3,89 \cdot 10^{-9}$	$\pm 3,65 \cdot 10^{-8}$	$\pm 2,19 \cdot 10^{-12}$
			$1,65 \cdot 10^{-6}$		
			$\pm 2,48 \cdot 10^{-9}$		

Des Weiteren wird für die Auswertung die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials benötigt. Hierfür wird die EMK einer Zelle mit Überführung



in einer Konzentrationsreihe gemessen und gegen den Logarithmus des Konzentrationsunterschieds in der Zelle aufgetragen. Die Konzentration, an der die Überführungszahl bestimmt werden soll, wird konstant gehalten ( $c_1$ ), während die Konzentration im angrenzenden Elektrolyten variiert wird ( $c_2$ ). Die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrolyten für die Überführungszahlmessungen wird mit einem Fit durch den linearen Teil mit einer Ursprungsgerade, siehe Abbildung 30, ermittelt.

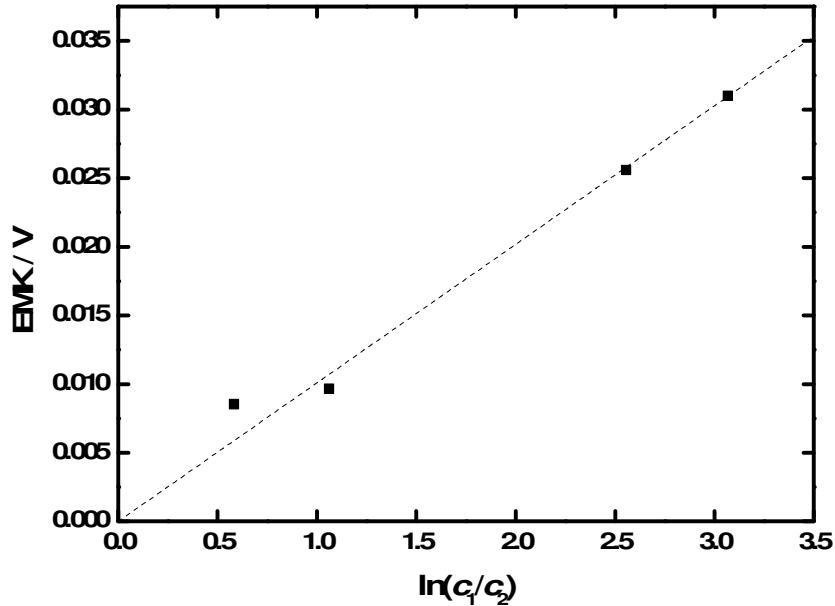


Abbildung 30: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $0,035 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Nach der Messung der drei Parameter ( $m_\phi$ ,  $D$  und  $d\Phi/d\ln c$ ), kann die Überführungszahl nach Gleichung (3.50) berechnet werden:

$$t_+ = 1 - \frac{m_\phi F c_\infty \sqrt{\pi D}}{4 \left( \frac{d\Phi}{d \ln c} \right)} \quad (3.50)$$

Für den Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC bei einer Konzentration von  $0,035 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  beträgt die Überführungszahl des Kations (für eine Konzentrationsabhängigkeit  $d\Phi/d\ln c = 0,0099 \pm 2,98 \cdot 10^{-4}$ )  $0,38 \pm 0,04$ . An der Höhe des Fehlers lässt sich bereits ein Nachteil der Methode feststellen: durch die drei verschiedenen Messungen summieren sich auch drei Fehlertypen auf, wodurch der statistische Fehler der galvanostatischen Polarisierungsmethode grundsätzlich etwas höher ausfällt. Dagegen ist der systematische Fehler sicher sehr viel kleiner, da diese Methode die Nichtidealität der Lösungen berücksichtigt.

Der gleiche Elektrolyt ( $\text{LiBF}_4$  in PC) wurde anschließend bei einer Konzentration von  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  gemessen, wodurch ein direkter Vergleich der galvanostatischen Polarisierungsmethode mit der potentiostatischen Polarisierungsmethode möglich ist. In Abbildung 31 ist das Potential direkt nach dem Stromabschalten gegen  $it_i^{1/2}$  für  $\text{LiBF}_4$  in PC bei einer Konzentration von  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  aufgetragen.

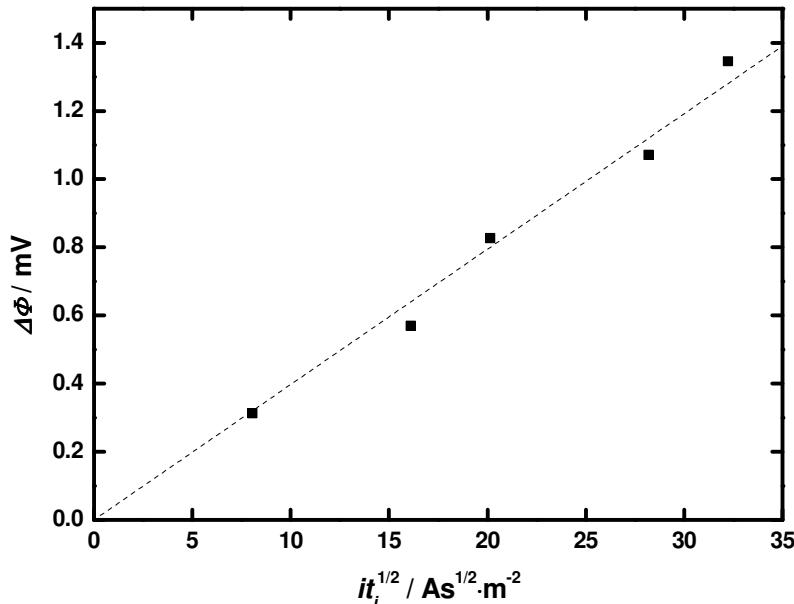


Abbildung 31: Auftragung des Zellpotentials zum Zeitpunkt des Stromabschaltens gegen  $it_i^{1/2}$  für einen Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Die aus der Auftragung ermittelte Steigung ist in Tabelle 14 wiedergegeben. Verglichen mit dem verdünnteren Elektrolyten ist die Steigung dabei mit zunehmender Konzentration

gesunken. Ein Ergebnis, das sich auch in der Literatur wiederfindet [86, 168, 169] und für LiDFOB in EC/DEC (3/7) näher diskutiert wird.

**Tabelle 14:** Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten  $\Delta\Phi$  und die Steigung aus der Auftragung  $\Delta\Phi$  vs.  $it_i^{1/2}$  für LiBF<sub>4</sub> in PC, 0,68 mol·kg<sup>-1</sup>.

$it_i^{1/2}$ / A·s <sup>1/2</sup> ·m <sup>-2</sup>	$\Delta\Phi$ / mV	$m_\Phi$ / V·m <sup>2</sup> ·A <sup>-1</sup> ·s <sup>-1/2</sup>
8,06	0,31	
16,12	0,57	
20,15	0,83	$3,97 \cdot 10^{-5} \pm 1,10 \cdot 10^{-6}$
28,20	1,07	
32,23	1,35	

In Tabelle 15 sind der Diffusionskoeffizient  $D$ , die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials  $d\Phi/dlnc$ , die Steigung aus der Polarisationsmessung  $m_\Phi$  und die ermittelte Überführungszahl des Lithiums  $t_+$  zu sehen.

**Tabelle 15:** Diffusionskoeffizient  $D$ , Konzentrationsabhängigkeit des Potentials  $d\Phi/dlnc$ , Steigung  $m_\Phi$  und ermittelte Überführungszahl  $t_+$  nach der galvanostatischen Polarisierungsmethode für den Elektrolyten LiBF<sub>4</sub> in PC,  $m = 0,68$  mol·kg<sup>-1</sup>.

$D$ / m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$d\Phi/dlnc$ / V	$m_\Phi$ / V·m <sup>2</sup> ·A <sup>-1</sup> ·s <sup>-1/2</sup>	$t_+$
$2,02 \cdot 10^{-10} \pm 9,80 \cdot 10^{-13}$	$0,0271 \pm 6,25 \cdot 10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-5} \pm 1,10 \cdot 10^{-6}$	$0,29 \pm 0,038$

Die Überführungszahl für LiBF<sub>4</sub> in PC mit einer Konzentration von 0,68 mol·kg<sup>-1</sup> beträgt  $0,29 \pm 0,038$ . Im Vergleich mit dem Ergebnis aus der Messung der potentiostatischen Polarisierung ( $t_+ = 0,35 \pm 0,0062$ ) fällt die Überführungszahl hier kleiner aus. Diese Beobachtung war auch zu erwarten, da die Methode der potentiostatischen Polarisierung von idealem Verhalten ausgeht, während die galvanostatische Polarisierung reales Verhalten wiedergibt.

#### 4.1.2.2 LiPF<sub>6</sub> in Carbonatgemischen

##### 4.1.2.2.1 LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC

Ein weiterer Vergleich der Methoden kann mit der Messung von LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC durchgeführt werden. Abbildung 32 zeigt die Auftragung des Zellpotentials direkt nach dem Stromabschalten gegen  $it_i^{1/2}$  für einen 0,68 molalen Elektrolyten.

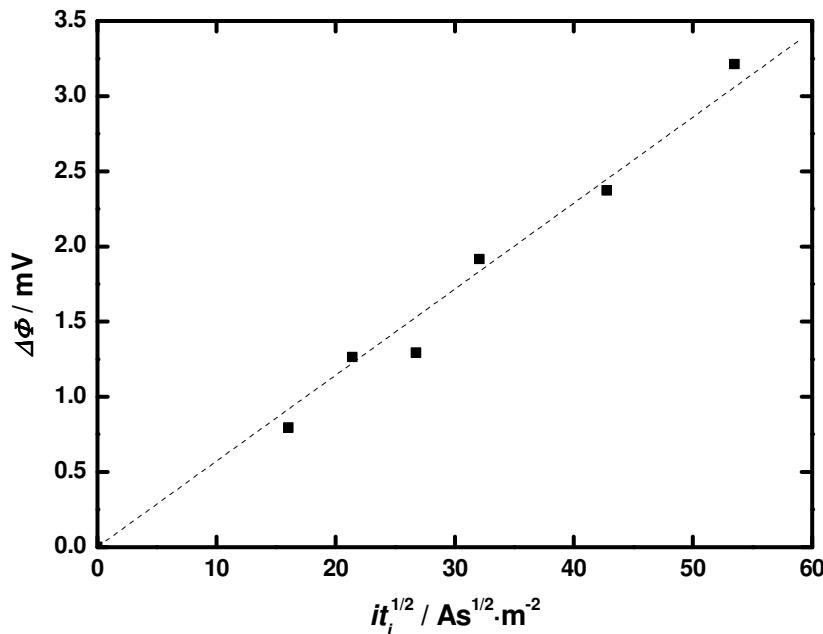


Abbildung 32: Auftragung des Zellpotentials zum Zeitpunkt des Stromabschaltens gegen  $it_i^{1/2}$  für einen Elektrolyten LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4), 0,68 mol·kg<sup>-1</sup>.

Die zugehörige Steigung des Fits zur Bestimmung der Überführungszahl ist in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten  $\Delta\Phi$  und die Steigung aus der Auftragung  $\Delta\Phi$  vs.  $it_i^{1/2}$  für LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4), 0,68 mol·kg<sup>-1</sup>.

$it_i^{1/2} / A \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2}$	$\Delta\Phi / mV$	$m_\Phi / V \cdot m^2 \cdot A^{-1} \cdot s^{-1/2}$
16,05	0,79	
21,39	1,26	
26,74	1,29	
32,09	1,92	$5,72 \cdot 10^{-5} \pm 1,59 \cdot 10^{-6}$
42,79	2,37	
53,49	3,21	

In Tabelle 17 sind der Diffusionskoeffizient  $D$ , die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials  $d\Phi/dlnc$ , die Steigung aus der Polarisationsmessung  $m_\phi$  und die ermittelte Überführungszahl des Lithiums  $t_+$  für LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC,  $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  zu sehen.

**Tabelle 17: Diffusionskoeffizient  $D$ , Konzentrationsabhängigkeit des Potentials  $d\Phi/dlnc$ , Steigung  $m_\phi$  und ermittelte Überführungszahl  $t_+$  nach der galvanostatischen Polarisierungsmethode für den Elektrolyten LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC,  $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .**

$D / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$d\Phi/dlnc / \text{V}$	$m_\phi / \text{V}\cdot\text{m}^2\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$	$t_+$
$3,66\cdot10^{-10} \pm 2,88\cdot10^{-11}$	$0,0568 \pm 5,34\cdot10^{-4}$	$5,72\cdot10^{-5} \pm 1,59\cdot10^{-6}$	$0,38 \pm 0,025$

Die berechnete Überführungszahl beträgt  $0,38 \pm 0,025$  und ist etwas kleiner als der gemessene Wert aus der potentiostatischen Polarisierung ( $0,39 \pm 0,024$ ), entsprechend dem Ergebnis für LiBF<sub>4</sub> in PC. Der Wert stimmt genau mit dem Literaturwert [162] überein, bei dem ebenfalls eine Überführungszahl von 0,38 für LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC mit der galvanostatischen Polarisierungsmethode gemessen wurde. Das Ergebnis dieses Elektrolyten zeigt, dass der Aufbau und die Durchführung der Messung gültige Resultate liefern und damit als Validierung anderer Messmethoden und Werte noch unveröffentlichter Elektrolyte hinzugezogen werden kann. Zur Validierung der EMK-Methode wurde der folgende Elektrolyt, LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), vermessen.

#### 4.1.2.2.2 LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC

Die Überführungszahl von LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7) wird anschließend als Vergleichswert für die Bestimmungsmethode durch EMK-Messungen (Kapitel 4.1.3) verwendet. Die Messung des Salzes bei einer Konzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  ist in Abbildung 33 dargestellt.

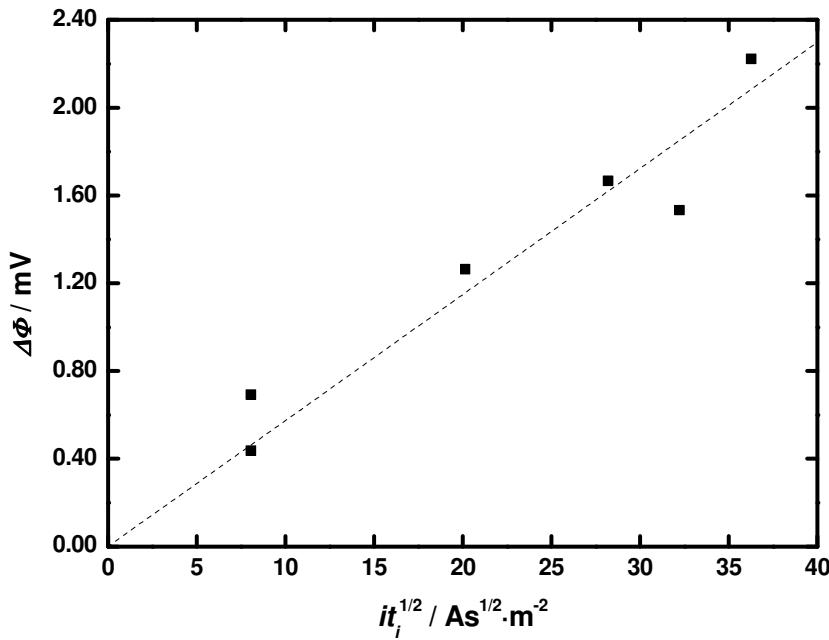


Abbildung 33: Auftragung des Zellpotentials zum Zeitpunkt des Stromabschaltens gegen  $it_i^{1/2}$  für den Elektrolyten LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>.

Die berechnete Steigung  $m_\Phi$  ist in Tabelle 18 gezeigt.

Tabelle 18: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten  $\Delta\Phi$  und die Steigung aus der Auftragung  $\Delta\Phi$  vs.  $it_i^{1/2}$  für LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>.

$it_i^{1/2} / \text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}$	$\Delta\Phi / \text{mV}$	$m_\Phi / \text{V}\cdot\text{m}^2\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$
8,06	0,44	
8,06	0,69	
20,15	1,26	
28,20	1,67	$5,74\cdot10^{-5} \pm 3,59\cdot10^{-6}$
32,23	1,53	
36,26	2,22	

In Tabelle 19 sind der Diffusionskoeffizient  $D$ , die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials  $d\Phi/d\ln c$ , die Steigung aus der Polarisationsmessung  $m_\Phi$  und die ermittelte Überführungszahl des Lithiums  $t_+$  für LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC,  $m = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  zu sehen.

**Tabelle 19: Diffusionskoeffizient  $D$ , Konzentrationsabhängigkeit des Potentials  $d\Phi/dlnc$ , Steigung  $m_\phi$  und ermittelte Überführungszahl  $t_+$  nach der galvanostatischen Polarisierungsmethode für den Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC,  $m = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .**

$D / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$d\Phi/dlnc / \text{V}$	$m_\phi / \text{V}\cdot\text{m}^2\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$	$t_+$
$3,47\cdot10^{-10} \pm 5,71\cdot10^{-12}$	$0,065 \pm 3,48\cdot10^{-3}$	$5,74\cdot10^{-5} \pm 3,59\cdot10^{-6}$	$0,24 \pm 0,087$

Es ergibt sich eine Überführungszahl von  $0,24 \pm 0,087$ . Der Fehler fällt bei dieser Messung recht groß aus, ein Umstand, der der Streuung der Punkte in Abbildung 33 zuzuschreiben ist. Dieses Problem wurde auch persönlich mit Lars Valøen von *EMoli* diskutiert, der dieselben Beobachtungen bei dem Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  in EC/PC/DMC machte. Für ein statistisch repräsentatives Ergebnis sind viele Polarisierungsmessungen nötig, um passable Mittelwerte des Potentials direkt nach dem Stromabschalten zu bekommen.

Die Messungen am folgenden Salz, LiDFOB, konnten mit einer geringeren Streuung der Werte durchgeführt werden.

#### 4.1.2.3 LiDFOB in EC/DEC (3/7)

Der Elektrolyt LiDFOB in EC/DEC (3/7) wurde in verschiedenen Konzentrationen vermessen. In Abbildung 34 ist die Auftragung des Zellpotentials direkt nach dem Stromabschalten gegen  $it_i^{1/2}$  für LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei den Konzentrationen  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  und  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  gezeigt.

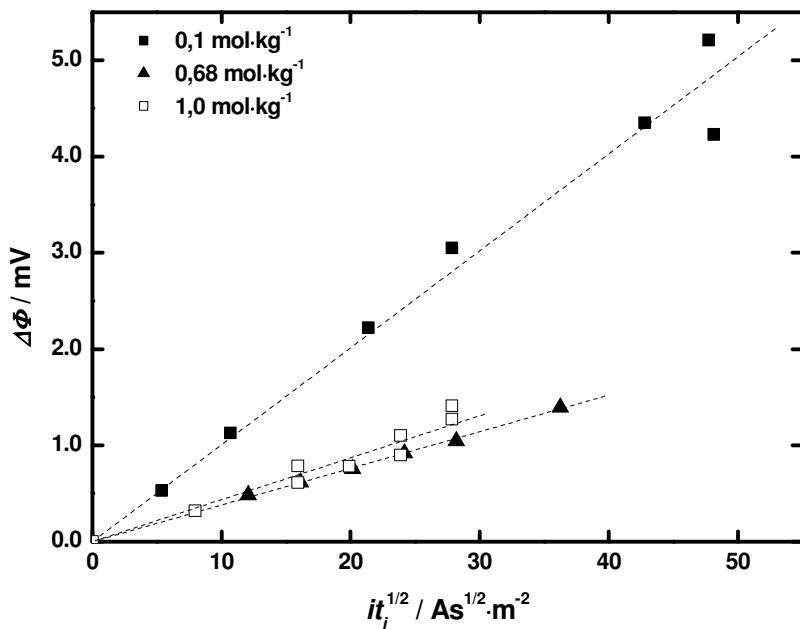


Abbildung 34: Auftragung des Zellpotentials zum Zeitpunkt des Stromabschaltens gegen  $it_i^{1/2}$  für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (■),  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (□) und  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (▲).

Anhand des Graphen lassen sich die unterschiedlichen Steigungen bei den verschiedenen Konzentrationen sehr gut erkennen. Der am geringsten konzentrierte Elektrolyt ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) hat die steilste Steigung, während die beiden konzentrierten Lösungen ( $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  und  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) eine nahezu identische Steigung besitzen. In der Literatur finden sich die gleichen Ergebnisse bzgl. der Konzentrationsabhängigkeit der Steigung [86, 168]. Eine Schlussfolgerung für das geringere Potential  $\Delta\Phi$  bei gleichen Polarisationsstärken ( $it_i^{1/2}$ ) bei höherer Konzentration ist eine erhöhte Mobilität der Anionen gegenüber den Kationen. Trotz gleicher Polarisationsströme und Polarisationsdauer bildet sich bei einem verdünnteren Elektrolyten ein größerer Konzentrationsgradient aus, was sich in einem höheren gemessenen Potential niederschlägt. Bei einem konzentrierteren Elektrolyten ist die Mobilität der Kationen durch zunehmende Ionenpaarbildung (siehe Kapitel 4.1.4 und 4.2) und gegenseitige Behinderung der zahlreichen Spezies eingeschränkt.

In Tabelle 20 sind die Werte der Steigungen der drei verschiedenen Konzentrationen angegeben.

**Tabelle 20: Steigungen  $m_\phi$  aus der jeweiligen Auftragung  $\Delta\Phi$  vs.  $it_i^{1/2}$  für LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei den Konzentrationen  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  und  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .**

$m / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$m_\phi / \text{V}\cdot\text{m}^2\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$
0,10	$1,01\cdot10^{-4} \pm 3,61\cdot10^{-6}$
0,68	$3,80\cdot10^{-5} \pm 3,14\cdot10^{-7}$
1,00	$4,36\cdot10^{-5} \pm 1,69\cdot10^{-6}$

In Tabelle 21 sind die Diffusionskoeffizienten  $D$ , die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials  $d\Phi/dlnc$ , die Steigungen aus der Polarisationsmessung  $m_\phi$  und die ermittelten Überführungszahlen des Lithiums  $t_+$  für LiDFOB in EC/DEC mit  $m = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  und  $m = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  zu sehen.

**Tabelle 21: Diffusionskoeffizient  $D$ , Konzentrationsabhängigkeit des Potentials  $d\Phi/dlnc$  und Steigung  $m_\phi$  für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC bei verschiedenen Konzentrationen.**

$m / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$D / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$d\Phi/dlnc / \text{V}$	$m_\phi / \text{V}\cdot\text{m}^2\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$
0,10	$3,95\cdot10^{-10} \pm 3,54\cdot10^{-12}$	$0,0147 \pm 5,49\cdot10^{-4}$	$1,01\cdot10^{-4} \pm 3,61\cdot10^{-6}$
0,68	$2,27\cdot10^{-10} \pm 5,25\cdot10^{-12}$	$0,0251 \pm 2,25\cdot10^{-4}$	$3,80\cdot10^{-5} \pm 3,14\cdot10^{-7}$
1,00	$1,55\cdot10^{-10} \pm 5,72\cdot10^{-13}$	$0,036 \pm 1,21\cdot10^{-3}$	$4,36\cdot10^{-5} \pm 1,69\cdot10^{-6}$

Die berechneten Überführungszahlen für den Elektrolyten sind in Tabelle 22 wiedergegeben. Es lässt sich hier deutlich die Abnahme der Überführungszahl mit zunehmender Konzentration erkennen. Dieser Trend ist bei den elektrochemischen Bestimmungsmethoden die Regel und kann durch dieselben Gründe wie die Abnahme der Steigung  $m_\phi$  bei zunehmender Konzentration erklärt werden. Die ausführliche Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl folgt in dem extra dafür vorgesehenen Kapitel 4.2. Hier sollen vorerst die Messergebnisse beschrieben werden.

**Tabelle 22: Überführungszahlen für LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei den Konzentrationen 0,1 mol·kg<sup>-1</sup>, 0,68 mol·kg<sup>-1</sup> und 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>.**

<i>m / mol·kg<sup>-1</sup></i>	<i>t<sub>+</sub></i>
0,10	0,38 ± 0,048
0,68	0,34 ± 0,019
1,0	0,33 ± 0,050

Verglichen mit dem Elektrolyten LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC bei einer Konzentration von 1,0 mol·kg<sup>-1</sup> hat LiDFOB in EC/DEC (3/7) eine sehr viel größere kationische Überführungszahl (LiPF<sub>6</sub>: 0,24 ± 0,087). Die Leitfähigkeiten der jeweiligen Elektrolyten zeigen ein anderes Bild: die spezifische Leitfähigkeit von LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei 1,0 mol·kg<sup>-1</sup> und 25 °C beträgt 4,17 mS·cm<sup>-1</sup>, während LiPF<sub>6</sub> bei denselben Bedingungen eine spezifische Leitfähigkeit von 7,42 mS·cm<sup>-1</sup> aufweist. Diese gegenläufigen Tendenzen lassen darauf schließen, dass die Leitfähigkeit von LiPF<sub>6</sub> eher von den Anionen getragen wird, als es bei LiDFOB der Fall ist. Aus den Daten der Konzentrationsreihe und der Überführungszahl kann zudem aus Gleichung(3.43) in Kapitel 3.1.5 der thermodynamische Faktor [162] berechnet werden.

$$d\Phi = \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \left[ 1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c} \right] d \ln c \quad (3.43)$$

Damit ergibt sich für das Produkt aus anionischer Überführungszahl und thermodynamischen Faktor:

$$(1 - t_+) \left[ 1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c} \right] = \frac{F}{2RT} \frac{d\Phi}{d \ln c} \quad (4.1)$$

Eine Auftragung gegen die Konzentration ist in Abbildung 35 gezeigt.

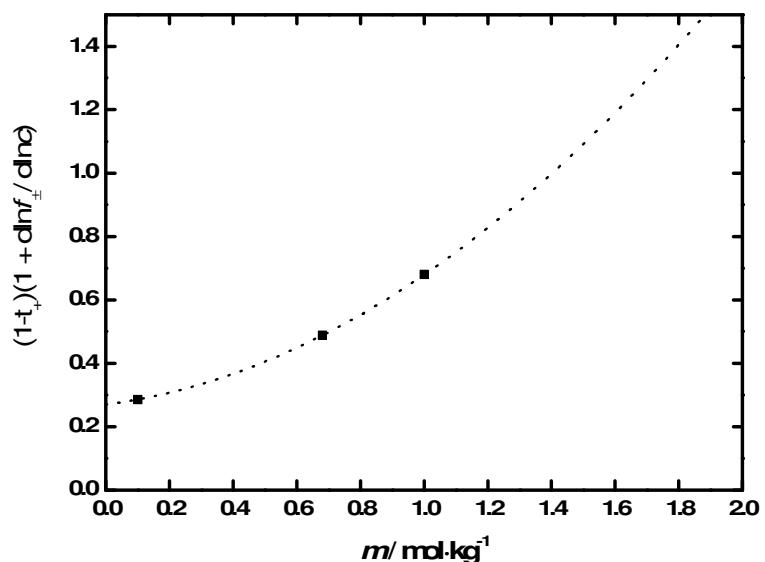


Abbildung 35: Auftragung der anionischen Überführungszahl multipliziert mit dem thermodynamischen Faktor gegen die Molalität des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7).

Die Auftragung weist eine sehr gute Übereinstimmung mit in der Literatur veröffentlichten Graphen für Lithiumsalze in Carbonatlösungsmitteln auf [162, 164-166], deren Verlauf genau dem in Abbildung 35 entspricht. Zur deutlicheren Darstellung und Interpretation des thermodynamischen Faktors ist in Abbildung 36 der Logarithmus des Faktors aufgetragen.

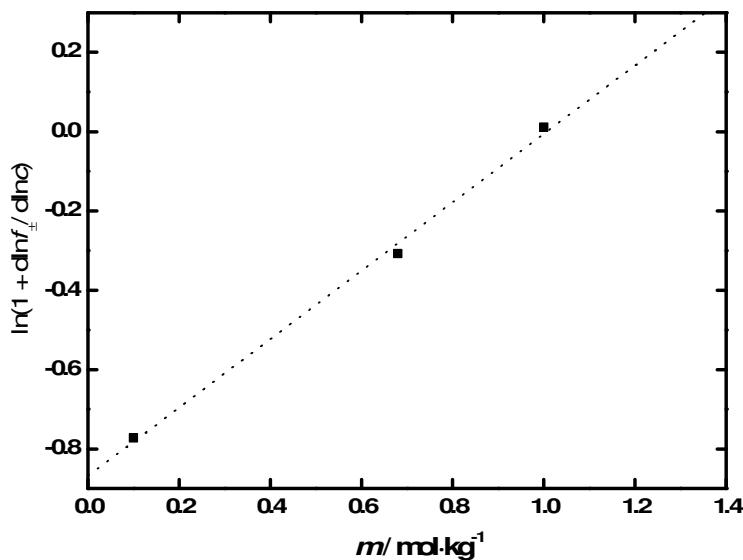


Abbildung 36: Natürlicher Logarithmus des thermodynamischen Faktors von LiDFOB in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit der Molalität.

Im idealen Zustand ist der Aktivitätskoeffizient konstant eins, d.h. die Änderung des Aktivitätskoeffizienten mit der Konzentration ist gleich Null. Der Ausdruck  $\ln\left[1 + \frac{d \ln f_+}{d \ln c}\right]$

ergibt damit auch Null. In Abbildung 36 sieht man deutlich ein „Durchschreiten“ dieses Werts bei ca. 1 mol·kg<sup>-1</sup>. Diese Beobachtung wurde auch in anderen Systemen festgestellt, wie LiPF<sub>6</sub> in EC/EMC [165], LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC [162] und LiClO<sub>4</sub> in PC [164]. Zudem ist die schnelle Zunahme des Faktors bei höheren Konzentrationen zu beachten. Es ist bekannt, dass für Salze mit kleinen Kationen der Aktivitätskoeffizient deutlich mit der Konzentration steigt [164], wie es auch in diesem Beispiel der Fall ist. Die hohen Aktivitäten der nicht-wässrigen Lösungen können mit einer einhergehenden hohen „effektiven“ Konzentration erklärt werden [162], eine tiefer gehende Studie der Elektrolyte ist dagegen nicht vorhanden.

Die Ergebnisse zeigen ein übereinstimmendes Verhalten mit anderen Lithium-Elektrolyten mit realistischen Ergebnissen. LiDFOB erweist sich trotz geringerer Leitfähigkeit als Elektrolyt mit hoher Überführungszahl und bewährt sich damit als geeignetes Salz für die Anwendung in Lithium-Ionen Batterien.

### 4.1.3 EMK-Methode

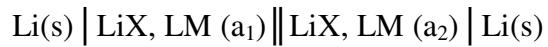
Messungen der elektromotorischen Kraft werden meist zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten verwendet. Dabei wird eine Konzentrationsreihe unterschiedlich konzentrierter Lösungen gemessen, die durch eine Salzbrücke zur Reduzierung des auftretenden Diffusionspotentials (engl.: liquid junction potential) voneinander getrennt sind (sog. Zelle ohne Überführung):



Das zugehörige Potential  $E$  wird nach Gleichung (4.2) berechnet.

$$E = \frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right) \quad (4.2)$$

Werden die Lösungen direkt in Kontakt gebracht (Zelle mit Überführung)



kann aus dem Zellpotential die Überführungszahl bestimmt werden, allerdings nur mit Kenntnis des Aktivitätskoeffizienten.

$$E_{trans} = \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right) \quad (4.3)$$

Kombiniert man die Zellen mit und ohne Überführung miteinander, ist eine Bestimmung der Überführungszahl für konzentrierte Lösungen unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten möglich, siehe Kapitel 3.1.6.

$$\frac{dE_{trans}}{dE} = t_- \quad (3.64)$$

Ein entscheidender Punkt dabei ist die Salzbrücke. In wässrigen Systemen ist eine Vielzahl an Salzen vorhanden, die als Salzbrücke fungieren können. In organischen Lösungsmitteln, speziell in Carbonaten, gestaltet sich die Zusammensetzung etwas schwieriger. In dieser Arbeit wurde als Salzbrücke eine gesättigte Lösung aus Tetraethylammoniumtetrafluorborat (TEABF<sub>4</sub>, *Merck KGaA, selectipur*) im jeweiligen Lösungsmittel verwendet. Die verschiedenen „Elektrolyträume“ mit den unterschiedlichen Konzentrationen wurden durch getränktes Glaswolle erreicht, angelehnt an eine Arbeit von Georén und Lindbergh [164]. Dazu wurde die Glaswolle in die Lösung getaucht, überschüssige Lösung lässt man abtropfen und die Wollstücke in einem Glasrohr in Kontakt gebracht (Foto einer Zelle im Anhang, Seite 151). Zum Test dieses Verfahrens wurden Messungen in einer Zelle mit einer Fritte zwischen den Elektrolyträumen durchgeführt. Der relative Fehler der Ergebnisse mit unterschiedlichen Vorgehensweisen beträgt nur 0,4 %. Die Vorteile der Messungen mit der Glaswolle sind die sehr viel schnellere Gleichgewichtseinstellung (siehe Anhang 7.1.2) und der sehr viel geringere Probenverbrauch (ca. 1 mL pro getränktes Glaswollestück). Im Folgenden sind für drei Elektrolyte die Ergebnisse der Messungen mit Einsatz der Glaswolle dargestellt.

### 4.1.3.1 0,68 mol·kg<sup>-1</sup> LiBF<sub>4</sub> in PC

Der Elektrolyt LiBF<sub>4</sub> in PC bei der Konzentration 0,68 mol·kg<sup>-1</sup> wurde bereits mit den Methoden der potentiostatischen (PP) und der galvanostatischen Polarisierung (GP) vermessen. Dabei betrugen die Lithium-Überführungszahlen bei der PP  $0,35 \pm 0,0062$  und bei der GP  $0,29 \pm 0,038$ . Wie bereits erwähnt ist das Ergebnis der PP mit Vorsicht zu genießen, da es sich bei dem untersuchten Elektrolyten um keinen Idealen handelt.

Zur Bestimmung der Überführungszahl wird das Zellpotential  $E_{trans}$  mit Überführung gegen das Zellpotential  $E$  ohne Überführung aufgetragen. In Abbildung 37 ist der Graph für LiBF<sub>4</sub> in PC bei 0,68 mol·kg<sup>-1</sup> gezeigt.

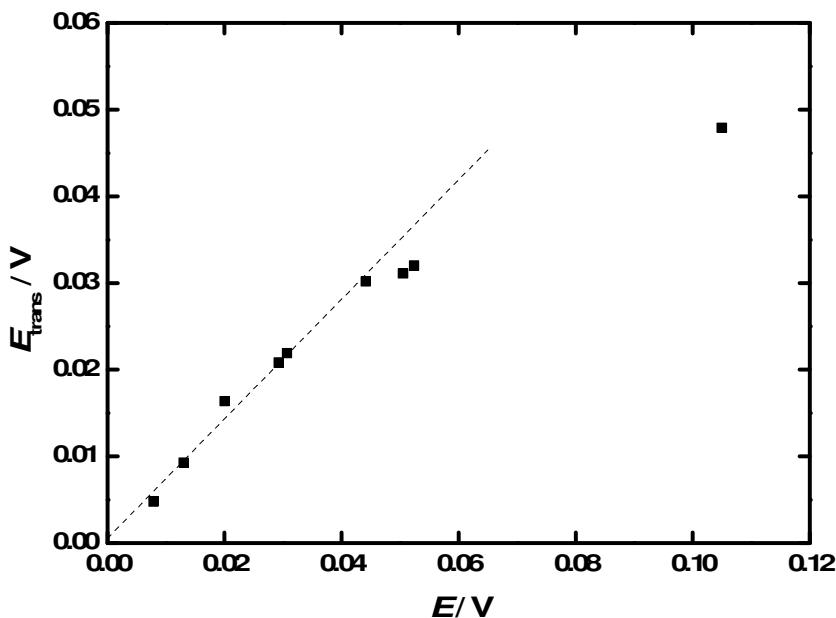


Abbildung 37: Auftragung der EMK mit Überführung ( $E_{trans}$ ) gegen die EMK ohne Überführung (E) für den Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC. Die Konzentration  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  wurde konstant gehalten.

Dabei ist deutlich zu sehen, dass ab einem bestimmten Konzentrationsunterschied kein lineares Verhalten mehr vorliegt. In der Literatur finden sich zahlreiche Diskussionen des Zusammenhangs dieser beiden Potentiale [94, 95, 102, 170 - 172]. Oft wird ein Polynom zweiten Grades oder eine Exponentialfunktion für den Fit verwendet, mit Parametern ohne physikalische Bedeutung. Dies ist aber mehr eine empirische Lösung des Problems als eine physikalisch sinnvolle Antwort. In dieser Arbeit wurden deshalb nicht alle Punkte in die Auswertung mit einbezogen. Da die Überführungszahl zur Berechnung aus der Steigung für einen gewissen Konzentrationsbereich als konstant angenommen werden muss, wird zur Bestimmung nur der lineare Teil der Auftragung gefittet.

Die berechnete Überführungszahl des Kations aus  $t_+ = 1 - t_-$  beträgt  $0,31 \pm 0,0013$ , was gut mit dem Ergebnis der galvanostatischen Polarisierung übereinstimmt (relativer Fehler 6,45 %). Das Verfahren dieser Methode liefert vernünftige Werte und kann zudem für konzentrierte Lösungen angewendet werden. Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse für einen noch konzentrierteren Elektrolyten gegeben.

#### 4.1.3.2 $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in EC/DEC (3/7)

Ein weiteres Beispiel, das mit einem Ergebnis der galvanostatischen Polarisierungsmethode verglichen werden kann, ist die Überführungszahl des Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC bei einer Konzentration von  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Die Auftragung  $E_{\text{trans}}$  gegen  $E$  für diesen Elektrolyten ist in Abbildung 38 zu sehen.

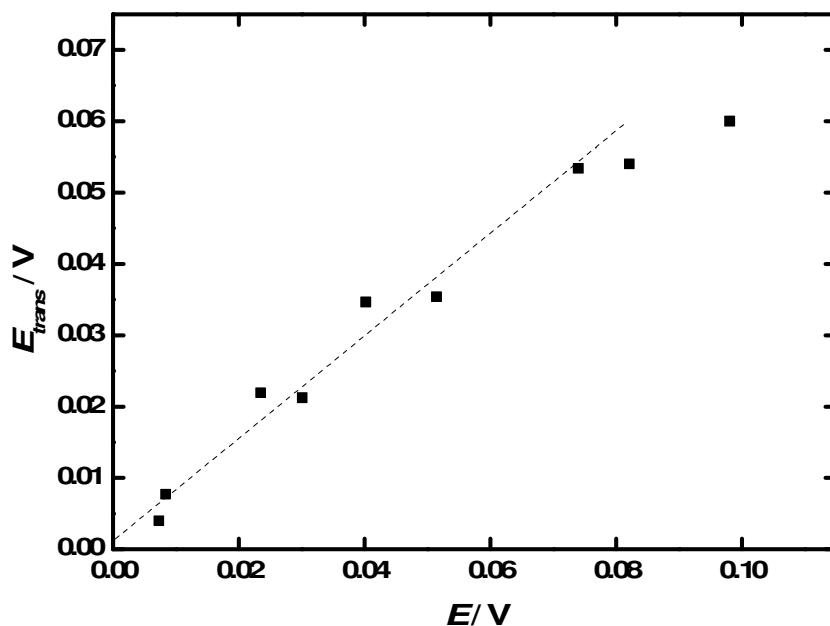


Abbildung 38: Auftragung der EMK mit Überführung ( $E_{\text{trans}}$ ) gegen die EMK ohne Überführung ( $E$ ) für den Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC (3/7). Die Konzentration  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  wurde konstant gehalten.

Die berechnete Überführungszahl des Kations beträgt  $0,28 \pm 0,0030$ . Durch die Bestimmungsmethode der galvanostatischen Polarisierung wurde eine Überführungszahl von  $0,24 \pm 0,087$  ermittelt. Die relative Abweichung der Ergebnisse beträgt hier 14 %, allerdings ist die Größtfehlergrenze der GP bereits sehr hoch. In Verbindung mit dem Ergebnis des Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC und dem folgenden Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7) ergibt sich insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung der EMK-Methode und der galvanostatischen Polarisierungsmethode.

### 4.1.3.3 1,0 mol·kg<sup>-1</sup> LiDFOB in EC/DEC (3/7)

Für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei der Konzentration 1,0 mol·kg<sup>-1</sup> ist die Auftragung der EMK-Werte in Abbildung 39 gezeigt.

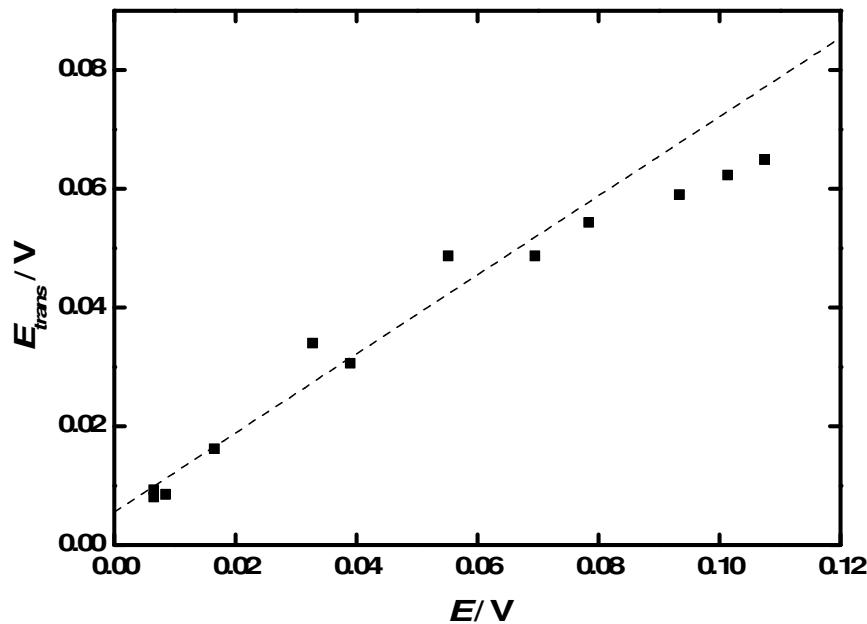


Abbildung 39: Auftragung der EMK mit Überführung ( $E_{\text{trans}}$ ) gegen die EMK ohne Überführung (E) für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7). Die Konzentration 1,0 mol·kg<sup>-1</sup> wurde konstant gehalten.

Die Überführungszahl des Kations für LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei 1,0 mol·kg<sup>-1</sup> beträgt  $0,35 \pm 0,0041$ . Die galvanostatische Polarisierungsmethode ergab  $0,33 \pm 0,050$ , wodurch sich eine relative Abweichung von rund 6 % ergibt.

Die Ergebnisse der Überführungszahlmessungen der verschiedenen Elektrolyte sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Insgesamt liefert die Methode zufriedenstellende Ergebnisse für konzentrierte Elektrolyte in guter Übereinstimmung mit anderen Bestimmungsmethoden.

Tabelle 23: Überführungszahlen verschiedener Elektrolyte mit der Methode der elektromotorischen Kraft gemessen.

Elektrolyt	$t_+$
LiBF <sub>4</sub> in PC 0,68 mol·kg <sup>-1</sup>	$0,31 \pm 0,0013$
LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7) 1,0 mol·kg <sup>-1</sup>	$0,28 \pm 0,0030$

LiDFOB in EC/DEC (3/7) 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>

0,35 ± 0,0041

---

Die bisher beschriebenen Methoden sind alles Messverfahren mit elektrochemischem Hintergrund. Die anschließende Messmethode greift nicht direkt durch Stromfluss in das System ein und kann deshalb als „nicht-störende“ [166] Methode bezeichnet werden.

#### 4.1.4 Bestimmung per NMR

Die Überführungszahl kann für vollständig dissozierte Elektrolyte über die Selbstdiffusionskoeffizienten der Anionen  $D_-$  und Kationen  $D_+$  definiert werden, siehe Kapitel 3.1.8:

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (3.77)$$

Die Selbstdiffusionskoeffizienten lassen sich relativ einfach durch NMR-Messungen mit gepulsten Spinechos (PFG-NMR) und einem gekoppeltem Softwareprogramm zur Auswertung ermitteln<sup>6</sup>. Die Diffusionskoeffizienten werden dabei über die Signaldämpfung  $I/I_0$  erhalten:

$$I = I_0 \cdot \exp \left[ D^{NMR} \gamma^2 g^2 \delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau_g}{2} \right) \right] \quad (4.4)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$ , der Amplitude des Gradientenpulses  $g$ , der Dauer des Gradientenpulses  $\delta$ , der Diffusionszeit  $\Delta$  und der Gradienten-Refokussierungszeit  $\tau_g$ . Um anschließend über die Stokes-Einstein Beziehung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_H} \quad (4.5)$$

mit der Boltzmannkonstante  $k_B$ , der Temperatur  $T$  und der Viskosität  $\eta$  der Lösung den hydrodynamischen Radius  $r_H$  zu erhalten, muss der gemessene Diffusionskoeffizient mit der konzentrationsabhängigen Viskosität korrigiert werden. Dazu wird eine geringe Menge (0,35-0,45 Gew%) an Tetramethylsilan TMS als Referenzsubstanz zugegeben [173], um die Viskosität der jeweiligen Lösung zu bestimmen.

Im Folgenden werden die Werte der Diffusionskoeffizienten, der berechneten Überführungszahlen und der hydrodynamischen Radien für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7) für verschiedene Konzentrationen gezeigt. Bei den Messungen wird der

---

<sup>6</sup> Dank an Dipl.Chem. Matthias Fleischmann des AK Gschwind für die Messungen und Auswertungen.

gemittelte Diffusionskoeffizient aller sich in Lösung befindlichen Kerne bestimmt, d.h. auch Ionenassoziate werden mitgemessen. Damit ist die Voraussetzung eines vollständig dissozierten Elektrolyten aus der Definition von Gleichung (3.77) nicht erfüllt. Die Ergebnisse der Überführungszahlmessungen in Abhängigkeit der Konzentration in Tabelle 24 (siehe Seite 109) zeigen deshalb, wie zu erwarten ist, ein anderes Bild als die Ergebnisse aus den elektrochemischen Methoden. Die Bestimmung der Überführungszahl per NMR wurde am Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7) für verschiedene Konzentrationen durchgeführt. Die Messungen und die Auswertung mit dem Softwareprogramm von *Bruker* führte Dipl.-Chem. M. Fleischmann des AK Gschwind durch.

#### 4.1.4.1 LiDFOB in EC/DEC (3/7)

In Abbildung 40 sind die Selbstdiffusionskoeffizienten des Lithium-Ions  $D_{Li^+}^{NMR}$  und des fluoridhaltigen Anions  $D_{F^-}^{NMR}$  in Abhängigkeit der Konzentration von LiDFOB in EC/DEC (3/7) gezeigt. Die Werte dazu befinden sich in Tabelle 44 im Anhang.

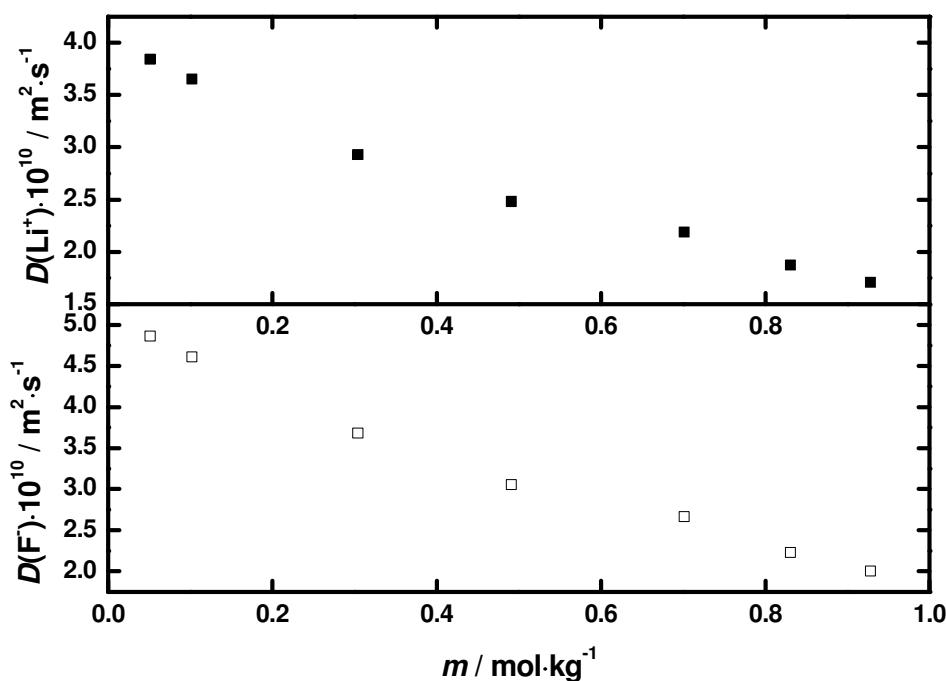


Abbildung 40: Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations  $Li^+$   $D_{Li^+}^{NMR}$  und des Anions  $D_{F^-}^{NMR}$  in Abhängigkeit der Konzentration des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7).

Die Auftragung der Diffusionskoeffizienten gegen die Konzentration zeigt die typische Abnahme der Werte mit zunehmender Konzentration. Mehr Ionen/Moleküle in Lösung bewirken eine gegenseitige Behinderung untereinander, wodurch die Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Konzentration kleiner werden. Dies gilt natürlich sowohl für die Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen, wie für die der Anionen. Im Falle des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7) ist zu erkennen, dass der Selbstdiffusionskoeffizient des Anions mit steigender Konzentration stärker abfällt als der Selbstdiffusionskoeffizient des Kations. Obwohl das Anion größer als das Kation ist (und sich damit langsamer bewegen müsste), hat es über den gesamten Konzentrationsbereich hinweg einen größeren Diffusionskoeffizienten als das sehr kleine Lithium-Kation. Diese Beobachtung stimmt mit anderen Studien überein, in denen für das Lithium-Ion die gleichen Ergebnisse erzielt wurden [151, 174]. Eine Erklärung hierfür ist die vorhandene Solvathülle um die Ionen. Der kleinere Diffusionskoeffizient ist ein Indiz für eine große Solvathülle um das „nackte“ Lithium-Ion, dessen kristallographischer Radius 0,076 nm [33, 175] beträgt. In Abbildung 41 sind die aus der Stokes-Einstein-Beziehung, Gleichung(4.5), berechneten Radien für die Lithium- und Fluor-Spezies, sowie die Lösungsmittel EC und DEC und die Referenzsubstanz TMS gezeigt.

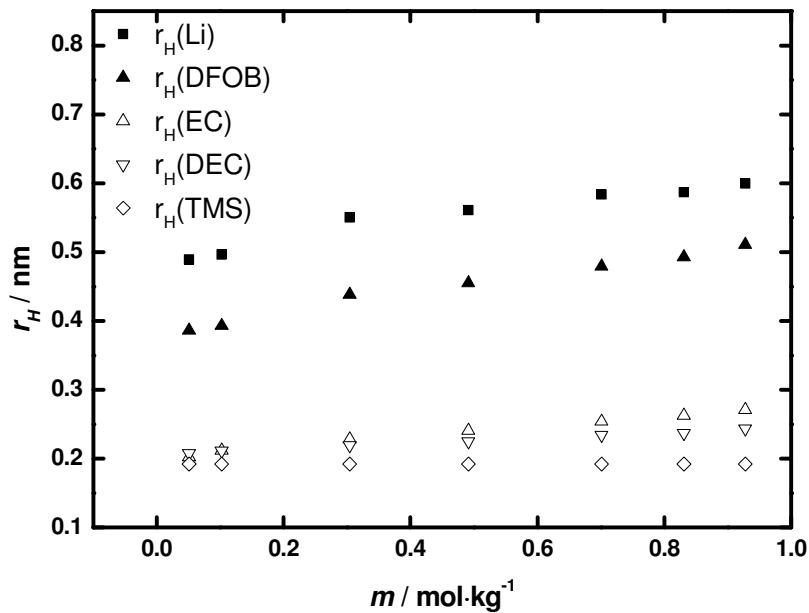


Abbildung 41: Hydrodynamischer Radius  $r_H$  der lithiumhaltigen und fluoridhaltigen Spezies und der Lösungsmittel in Abhängigkeit der Konzentration des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7).

Der Radius der lithiumhaltigen Spezies ist mit 0,49 – 0,60 nm größer als der des Anions, d.h. der fluoridhaltigen Spezies mit 0,39 – 0,51 nm. Beide Radien nehmen mit zunehmender Konzentration zu, gleichermaßen steigen die Radien der Lösungsmittelmoleküle leicht an. Dies ist ein Hinweis auf eine Aggregatbildung mit zunehmender Konzentration, gebildet aus Kationen, Anionen und koordiniertem Lösungsmittel. In der Literatur sind einige Beispiele mit konstantem  $r_H(\text{Li})$  über einen größeren Konzentrationsbereich hin bekannt [163, 176 - 178], allerdings ist in diesem Fall der Radius des Anions gleich dem Radius des Lösungsmittels und bei zunehmender Konzentration wurde vermutlich nur ein Lösungsmittelmolekül gegen ein Anion ausgetauscht. Der Radius des Anions nahm bei vielen Untersuchungen, ähnlich den Ergebnissen dieser Arbeit, zu, was sich ebenfalls durch Ionenpaarbildung interpretieren lässt. Im Verdünnten beträgt der berechnete Radius des solvatisierten Lithium-Ions 0,49 nm. Unter der Annahme eines dissozierten Elektrolyten kann somit eine Solvathülle von  $0,49 \text{ nm} - 0,076 \text{ nm} = 0,414 \text{ nm}$  angenommen werden. Die berechneten Radien des EC-Moleküls und des DEC-Moleküls betragen 0,20 nm und 0,21 nm. Daraus lassen sich verschiedene Möglichkeiten an koordiniertem Lösungsmittel schließen. Das Kation kann im Verdünnten als  $\text{Li}(\text{EC})(\text{DEC})^+$ ,  $\text{Li}(\text{EC})_2^+$  oder  $\text{Li}(\text{DEC})_2^+$  vorliegen. Da der Radius des Anions im Verdünnten 0,39 nm beträgt und mit der NMR-Messung nur ein Mittelwert aus Ionen und Molekülen gemessen wird, sind auch undissozierte LiDFOB-Moleküle in der Lösung möglich. Auch im Konzentrierten ist diese Tendenz zu sehen. Der Radius des Lithiums beträgt 0,60 nm, womit sich eine umgebende Hülle von 0,524 nm ergibt. Der Radius des Anions beträgt 0,511 nm, der von EC 0,27 nm und von DEC 0,24 nm. Zu welchen Anteilen Ionenpaare und dissozierte Ionen mit koordiniertem Lösungsmittel vorliegen, lässt sich hier nicht sagen. Da die Radien aller Spezies mit der Konzentration aber leicht angestiegen sind, liegt die Vermutung einer zunehmenden Aggregatbildung nahe. Dies lässt sich auch in den Ergebnissen für die Überführungszahl sehen. In Tabelle 24 sind die Werte für LiDFOB in EC/DEC (3/7) angegeben. Im Gegensatz zu den elektrochemischen Messmethoden steigt die Überführungszahl aber mit zunehmender Konzentration leicht an.

**Tabelle 24: Überführungszahlen für verschiedene Konzentrationen des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7).**

$m / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$t_+$
0,928	$0,460 \pm 0,0074$
0,831	$0,456 \pm 0,0074$
0,701	$0,451 \pm 0,0074$
0,491	$0,448 \pm 0,0074$
0,304	$0,443 \pm 0,0074$
0,102	$0,442 \pm 0,0074$
0,051	$0,441 \pm 0,0074$

Die bestimmte Überführungszahl im Verdünnten hat, verglichen mit den Ergebnissen der Überführungszahlen aus elektrochemischen Methoden (GP und PP: 0,38; jeweils bei der Konzentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), einen höheren Wert ( $0,442 \pm 0,0074$ ). Dies lässt bereits im Verdünnten den Schluss auf einen niedrigen Dissoziationsgrad zu. Die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl ist ein wichtiger Punkt, der ausführlicher in Kapitel 4.2 diskutiert wird. Die Ergebnisse aus dieser Methode liefern dabei wichtige Interpretationsmöglichkeiten für den Vergleich mit elektrochemischen Messmethoden.

Der folgende Abschnitt der Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessung wird nur ergänzend angeführt, da der verwendete Elektrolyt  $\text{LiPF}_6$  in DMSO aufgrund des unterschiedlichen Lösungsmittels nicht mit den bisherigen Elektrolyten verglichen werden kann. Leider löste sich der Referenzelektrolyt in dem Lösungsmittelgemisch EC/DEC (3/7) nicht hinreichend, so dass keine Messungen an derartigen Lösungen gemacht werden konnten. Da Einzelionenleitfähigkeiten und Überführungszahlen jedoch wichtige zusammenhängende Eigenschaften von Elektrolyten sind, soll diese Bestimmungsmethode ebenfalls erwähnt werden.

### 4.1.5 Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen

Die Definition der Überführungszahl für komplett dissozierte Elektrolyte ist gegeben durch

$$t_i = \frac{\lambda_i}{A} \quad (4.6)$$

Oder im Falle unendlicher Verdünnung durch

$$t_i^\infty = \frac{\lambda_i^\infty}{A^\infty} \quad (4.7)$$

In der Literatur liegt meistens der Fall vor, dass Einzelionenleitfähigkeiten  $\lambda_i^\infty$  mithilfe einer bereits anderweitig gemessenen Überführungszahl bestimmt werden. Will man aber über Leitfähigkeitsmessungen auf die Überführungszahl rückschließen, muss die Bestimmung von  $\lambda_i^\infty$  anders erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Anwendung des Additivgesetzes nach Kohlrausch [78], das davon ausgeht, dass in einer ideal verdünnten Lösung die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionensorten unabhängig voneinander sind. Damit kann die molare Grenzleitfähigkeit als Summe der Einzelionenleitfähigkeiten geschrieben werden:

$$A_i^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \quad (4.8)$$

Man kann die Einzelionenleitfähigkeiten von Anion und Kation als gleich groß betrachten, wenn die Ionen die gleiche Form, die gleiche Größe und die gleichen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel haben [104]. Oft werden für diese Zwecke Referenzsubstanzen wie Tetraalkylammonium-Salze [113-115] oder auch Tetraphenylphosphonium-Salze [179-182] verwendet. Die Einzelionenleitfähigkeit des Anions oder Kations entspricht dann der Hälfte der gemessenen molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Im Folgenden wird die Bestimmung der Überführungszahl am Beispiel von LiPF<sub>6</sub> in DMSO gezeigt.

### 4.1.5.1 LiPF<sub>6</sub> in DMSO

In dieser Arbeit wurde das Salz Tetraphenylphosphoniumtetraphenylborat (TPhPTPhB)<sup>7</sup> als Referenzsubstanz verwendet, dessen Ionenradien des Anions und Kations gleich groß sind [181]. Die Löslichkeit der gut abgeschirmten ionischen Substanz ist relativ gering [182], nur in Dimethylsulfoxid (DMSO) lassen sich brauchbare verdünnte Lösungen herstellen. Deshalb wurde die Überführungszahlbestimmung von LiPF<sub>6</sub> in DMSO durchgeführt. Die Einzelionenleitfähigkeit des Kations TPhP<sup>+</sup>  $\lambda_{TPhP^+}^\infty$  wird aus der molaren Leitfähigkeit von TPhPTPhB

$\Lambda_{TPhPTPhB}^\infty$  in DMSO berechnet:

$$\lambda_{TPhP^+}^\infty = \frac{\Lambda_{TPhPTPhB}^\infty}{2} \quad (4.9)$$

Mithilfe einer Messung der molaren Leitfähigkeit von Tetraphenylphosphonium-hexafluorophosphat (TPhPPF<sub>6</sub>)<sup>7</sup>  $\Lambda_{TPhPPF_6}^\infty$  kann mit dem Additivgesetz die Einzelionenleitfähigkeit von PF<sub>6</sub><sup>-</sup>  $\lambda_{PF_6^-}^\infty$  berechnet werden:

$$\lambda_{PF_6^-}^\infty = \Lambda_{TPhPPF_6}^\infty - \lambda_{TPhP^+}^\infty \quad (4.10)$$

Aus der Messung von LiPF<sub>6</sub> in DMSO kann die Einzelionenleitfähigkeit des Lithium-Kations  $\lambda_{Li^+}^\infty$  bestimmt werden:

$$\lambda_{Li^+}^\infty = \Lambda_{LiPF_6}^\infty - \lambda_{PF_6^-}^\infty \quad (4.11)$$

Die Überführungszahl des Lithium-Kations ergibt sich aus dem Verhältnis von Einzelionenleitfähigkeit und molarer Grenzleitfähigkeit

$$t_+^\infty = \frac{\lambda_{Li^+}^\infty}{\Lambda_{LiPF_6}^\infty} \quad (4.12)$$

<sup>7</sup> Dank an Dipl.Chem. Marius Amereller für die Synthese.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 25 gezeigt, die Bestimmung der molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung befindet sich im Anhang.

**Tabelle 25:** Werte der Grenzleitfähigkeiten und Einzelionenleitfähigkeiten für TPhPTPhB, TPhPPF<sub>6</sub> und LiPF<sub>6</sub> in DMSO bei 25 °C, sowie die daraus berechnete Überführungszahl des Lithium-Ions.

$A_{TPhPTPhB}^\infty / \text{Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lambda_{TPhP^+}^\infty / \text{Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_{TPhPPF_6}^\infty / \text{Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lambda_{PF_6^-}^\infty / \text{Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_{LiPF_6}^\infty / \text{Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lambda_{Li^+}^\infty / \text{Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$t_+$
22,30	11,15	35,90	24,75	34,37	9,62	$0,28 \pm 0,0041$

Der Literaturwert der molaren Leitfähigkeit von TPhPTPhB beträgt 21,8  $\text{Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  [181], das entspricht einem relativen Fehler von rund 2 % zu dem in dieser Arbeit gemessenen Wert. Insgesamt hat die ermittelte Überführungszahl bezüglich den aus der Literatur entnommenen Werten für die Einzelionenleitfähigkeiten von Lithium und Hexafluorophosphat-Ionen ( $\lambda_{Li^+}^\infty = 11,0 \text{ Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{PF_6^-}^\infty = 23,15 \text{ Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  [179]) einen relativen Fehler von 0,042 (entspricht 15 %). In der Literatur sind Fehler von bis zu 11 % bei der Bestimmung von Einzelionenleitfähigkeiten bekannt, je nach Referenzsubstanz, der Güte des Fits der molaren Leitfähigkeit [115] oder der Bestimmungsmethode (z.B. auch über das Walden-Produkt berechenbar [179]). Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz beträgt der Fehler der Überführungszahl nur  $\pm 0,0041$ . Die relativ gesehene hohe Diskrepanz zu den Literaturwerten liegt an den verschiedenen Bestimmungsmethoden, die für die Einzelionenleitfähigkeit verwendet wurden. Die Methode an sich ist in erster Linie abhängig von der Leitfähigkeitsmessung der Referenzsubstanz. Die geringe Löslichkeit der großen Ionen ist dabei der limitierende Faktor und erschwert Überführungszahlmessungen in beliebigen Lösungsmitteln. Im Lösungsmittelgemisch EC/DEC (3/7) konnten z.B. keine Messungen durchgeführt werden. Trotzdem ist diese Methode eine elegante Variante der Überführungszahlbestimmung und sollte nicht außer Acht gelassen werden.

## 4.2 Methodenvergleich und Konzentrationsabhängigkeit

Um alle Ergebnisse vergleichen und diskutieren zu können, sind in Tabelle 26 alle gemessenen Überführungszahlen des Lithiums für die verschiedenen Elektrolyte zusammengefasst. Die unterschiedlichen Methoden sind dabei nur abgekürzt (potentiostatische Polarisierung: PP, galvanostatische Polarisierung: GP, elektromotorische Kraft-Methode: EMK, NMR-Methode: NMR und Bestimmung durch Leitfähigkeit: Leitf).

**Tabelle 26: Überführungszahlen des Lithium-Ions aller vermessenen Elektrolyte mit verschiedenen Methoden bei 25 °C.**

Salz	Lösungsmittel	Konzentration / mol·kg <sup>-1</sup>	Methode	Überführungszahl $t_+$
LiBF <sub>4</sub>	PC	0,035	GP	0,38 ± 0,040
LiBF <sub>4</sub>	PC	0,05	PP	0,40 ± 0,0030
LiBF <sub>4</sub>	PC	0,68	PP	0,35 ± 0,0062
LiBF <sub>4</sub>	PC	0,68	GP	0,29 ± 0,038
LiBF <sub>4</sub>	PC	0,68	EMK	0,31 ± 0,0013
LiBF <sub>4</sub>	EC/DEC (3/7)	0,10	PP	0,42 ± 0,0076
LiPF <sub>6</sub>	EC/PC/DMC (2/1/4)	0,68	PP	0,39 ± 0,024
LiPF <sub>6</sub>	EC/PC/DMC (2/1/4)	0,68	GP	0,38 ± 0,025
LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (3/7)	0,68	PP	0,34 ± 0,0053
LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (3/7)	1,0	GP	0,24 ± 0,087
LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (3/7)	1,0	EMK	0,28 ± 0,0030
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,10	PP	0,38 ± 0,0060
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,10	GP	0,38 ± 0,048
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,68	PP	0,83 ± 0,0086
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,68	GP	0,34 ± 0,019
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	1,0	PP	0,63 ± 0,0053

LiDFOB	EC/DEC (3/7)	1,0	GP	$0,33 \pm 0,050$
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	1,0	EMK	$0,35 \pm 0,0041$
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,051	NMR	$0,441 \pm 0,0074$
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,102	NMR	$0,442 \pm 0,0074$
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,304	NMR	$0,443 \pm 0,0074$
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,491	NMR	$0,448 \pm 0,0074$
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,701	NMR	$0,451 \pm 0,0074$
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,831	NMR	$0,456 \pm 0,0074$
LiDFOB	EC/DEC (3/7)	0,928	NMR	$0,460 \pm 0,0074$
LiPF <sub>6</sub>	DMSO	$m \rightarrow 0$	Leitf	$0,28 \pm 0,0041$

Bevor man mit der Messung von Überführungszahlen von Elektrolyten für LIBs beginnt, sollte man sich über die Wahl der Messmethode Gedanken machen. Das Ergebnis kann je nach Verfahren unterschiedlich ausfallen und die Methode eventuell gar nicht für den vorgesehenen Elektrolyten geeignet sein. In der Literatur finden sich des Öfteren Messungen, deren Ergebnisse in Zweifel gezogen werden müssten, wenn man die Wahl der Methode für bestimmte Elektrolyten näher betrachtet. Für schlichte Vergleichsmessungen zur Charakterisierung z.B. von Additiven für Elektrolyte von Lithium-Ionen Batterien ist es nachvollziehbar, dass eine schnelle Messung ohne viel Aufwand erwünscht ist. Meist wird in solchen Fällen die Methode der potentiostatischen Polarisierung verwendet. Doch auch wenn ein Ergebnis schnell vorliegt, sollte man mit der Interpretation vorsichtig sein. Verglichen mit den Überführungszahlen für Lithium-Ionen aus den anderen Methoden fallen die durch die potentiostatische Polarisierungsmethode bestimmten Überführungszahlen grundsätzlich höher aus. Die Methode misst den kationischen Strom und nimmt per Definition an, dass nur die freien Kationen den Strom transportieren, wodurch die anschließend berechnete Überführungszahl einen zu hohen Wert annimmt. Der Nachteil dieser Methode ist definitiv die Voraussetzung der Idealität einer Lösung bzw. die Vernachlässigung des Aktivitätskoeffizienten, vor allem bei konzentrierten Lösungen. Ein Ziel dieser Arbeit war zu Anfang der Test, ob die Ergebnisse mit anderen Methoden (die für konzentrierte Elektrolyte geeignet sind) übereinstimmen, und damit eine empirische Validierung durchgeführt werden kann. In manchen Fällen wurde tatsächlich eine gute Übereinstimmung der Überführungszahlen mit

den Ergebnissen aus anderen Methoden gefunden, jedoch waren oft die Fehlergrenzen zu hoch, um einen klaren Beweis zu liefern.

Eine weitaus vertrauenswürdigere Methode für konzentrierte Elektrolyte ist die Methode der galvanostatischen Polarisierung. Der Vorteil dieser Bestimmungsmethode liegt klar auf der Hand: die Berücksichtigung des nicht-idealen Verhaltens des Elektrolyten und damit die Anwendbarkeit für konzentrierte Lösungen. In zahlreichen Veröffentlichungen [85, 87, 165, 167] wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung des realen Verhaltens einer Batterie getestet, die alle dasselbe Ergebnis brachten: der Aktivitätskoeffizient, bzw. der thermodynamische Faktor  $\left[ 1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c} \right]$ , ist unabdingbar für eine wirklichkeitsnahe Beschreibung der Prozesse in einer Batterie.

Gegen die Methode spricht eigentlich nur der sehr hohe zeitliche Aufwand. Schon für eine Konzentration müssen drei separate Parameter mit zahlreichen Messungen bestimmt werden. Will man zusätzlich die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl des jeweiligen Elektrolyten erhalten, sind viele Einzelmessungen nötig, die einen erheblichen Zeitaufwand mit sich bringen. Durch die vielen Messungen summiert sich zudem die Fehlergrenze des endgültigen Ergebnisses auf. Trotzdem ist die durch diese Messmethode erhaltene Überführungszahl von Elektrolyten für Lithium-Ionen Zellen auch im Konzentrierten recht verlässlich und ein Satz an charakteristischen Größen, wie der Diffusionskoeffizient und der thermodynamische Faktor, liegen nach den Messungen vor. Damit können die Transportprozesse eines Elektrolyten zusammen mit schnell durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen optimal beschrieben werden.

Ein weiteres Verfahren, das die Idealität einer Lösung nicht als Voraussetzung einschließt, ist die Bestimmung über Messungen der elektromotorischen Kraft. Die Methode basiert wie die galvanostatische Polarisierung auf der Messung von Zellpotentialen, die durch Konzentrationsgradienten entstehen. Die Ergebnisse der zwei Bestimmungsmethoden zeigen auch nur geringe Abweichungen, wobei die Überführungszahlen aus der EMK-Methode immer einen etwas höheren Wert aufweisen. Nachteilig ist ebenfalls der Zeitaufwand der EMK-Methode, da zwei Konzentrationsreihen durchgeführt werden müssen. Die Verwendung einer passenden Salzbrücke kann vor allem in Carbonatlösungsmitteln zu Problem führen. In der Literatur wurden dazu bereits mehrere Untersuchungen angestellt, allerdings mit wenig befriedigendem Ergebnis. Der Versuch, eine Salzbrücke durch ein Lithiumamalgam zu

ersetzen ist mehrfach zu finden [94, 101], doch eine Metallegierung erfüllt nicht die für eine Salzbrücke geltenden Voraussetzungen ( $t_+ = t_-$ ). Oft wurde das Problem schlicht umgangen, indem Aktivitätskoeffizienten aus der Literatur entnommen oder nach Debye-Hückel gefittet wurden [96, 171] (ebenfalls mit aus der Literatur entnommenen Parametern) und die elektromotorische Kraft anschließend berechnet wurde [94-96, 170]. Das hier verwendete Salz TEABF<sub>4</sub> ließ sich in ausreichender Menge in den Carbonaten lösen (bis zu 1 mol·kg<sup>-1</sup>) um eine passende Salzbrücke herzustellen, wodurch die Berechnung der Überführungszahl aus rein empirischen Daten erfolgen konnte. Die Ergebnisse zeigen außerdem durch ihre gute Übereinstimmung mit der GP, dass die EMK-Methode durchaus für konzentrierte Lithium-Elektrolyte verwendet werden kann. Es bleibt aber ein wesentlicher Nachteil der Methode: Während reale Überführungszahlen konzentrationsabhängig sind, geht die EMK-Methode von konstanten Werten über einen gewissen Konzentrationsbereich aus. Die auf den Messungen beruhenden Auftragungen zeigen mit zunehmender Konzentration eine wachsende Abweichung vom erwarteten linearen Verhalten. Daher sind in Tabelle 26 statt Konzentrationen eher Konzentrationsbereiche angegeben, die zeigen, in welchem Konzentrationsbereich die Auftragung linear war.

Eine etwas andere Methode zur Überführungszahlbestimmung des Lithium-Ions ist die Leitfähigkeitsmessung. Dabei kann die Überführungszahl im extrem Verdünnten für die Konzentration gegen Null,  $m \rightarrow 0$ , ermittelt werden. Der größte Nachteil dieser Methode ist die Notwendigkeit von Referenzsubstanzen, deren Ionenradien des Anions und Kations gleich groß und gut abgeschirmt sein müssen. Die Löslichkeit solcher Stoffe, die meist aus mit großen organischen Resten verknüpften Atomen bestehen, ist relativ gering [181], was die Genauigkeit und Anwendbarkeit der Messmethode wiederum einschränkt. Meist wird die Einzelionenleitfähigkeit auch eher auf umgekehrtem Wege ermittelt, d.h. die Überführungszahl des Elektrolyten wird durch eine elektrochemische Messmethode bestimmt (in der Literatur bei wässrigen Lösungen oft die moving boundary Methode [107, 145]) und anschließend aus der gemessenen molaren Leitfähigkeit die Einzelionenleitfähigkeit bestimmt. In dieser Arbeit konnte das Ziel, eine Vergleichsmessung von LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7) leider nicht erreicht werden, da die Löslichkeit der Referenzsubstanz TPhPTPhB in diesem Lösungsmittelgemisch extrem gering war. Eine Bestimmung der kationischen Überführungszahl im Elektrolyten LiPF<sub>6</sub> in DMSO dagegen war erfolgreich und konnte mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden. Dabei muss beachtet werden, dass die

bestimmte Überführungszahl gleich der Überführungszahl bei unendlicher Verdünnung entspricht und diese Bestimmungsmethode nicht für konzentrierte Lösungen geeignet ist.

Die Berechnung der Überführungszahl aus den per NMR-Messungen bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten liefert nur im idealen Zustand der Lösung Ergebnisse, die mit Werten aus elektrochemischen Methoden verglichen werden können. Ist der Elektrolyt nicht vollständig dissoziiert, wird nur ein Mittelwert der Diffusionskoeffizienten von Ionen und Assoziaten bestimmt. Der Dissoziationsgrad und die Aggregatbildung müssen in konzentrierten Lösungen unbedingt berücksichtigt werden.

Der Dissoziationsgrad ist abhängig von der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon$  des verwendeten Lösungsmittels. In einem Medium mit hohem  $\varepsilon$  sind Ion-Ion-Wechselwirkungen und die Tendenz zur Aggregatbildung geringer, das Salz liegt eher in dissoziierter Form vor. Da Elektrolyte in einem nicht-wässrigen Medium, vor allem in den in Lithium-Ionen Batterien gebräuchlichen Carbonaten, eine relativ geringe Dielektrizitätszahl aufweisen, kann bei hohen Konzentrationen eine geringere Anzahl an dissozierten Ionen angenommen werden. Lithium-Überführungszahlen in einem Batterie-Elektrolyten sollten mit zunehmender Konzentration in Übereinstimmung mit der elektrostatischen Theorie abnehmen. In der Literatur wurde die Abnahme der Überführungszahl mit zunehmender Konzentration bei elektrochemischen Messungen bereits mehrfach festgestellt [87, 154, 165].

Bei der Bestimmungsmethode der Überführungszahl per NMR müssen verschiedene Aspekte beachtet werden. Die Selbstdiffusionskoeffizienten werden nicht von den elektrochemisch aktiven Spezies bestimmt, sondern von allen Kernen des jeweiligen Ions, die sich in der Lösung befinden. Das heißt, es wird auch die Diffusion der Spezies beobachtet, die als neutrale Ionenpaare oder Quadrupel vorliegen. Bei einer elektrochemischen Messung tragen eben diese Spezies gar nicht zum Stromtransport bei, negativ geladene Aggregate werden gar in die entgegengesetzte Richtung transportiert. Bei zunehmender Konzentration ist durch die zunehmende gegenseitige Behinderung der Ionen bei den NMR-Messungen eine Abnahme der Diffusionskoeffizienten zu beobachten. Saito et al. [163] haben einen Elektrolyten, bestehend aus Lithiumtrifluormethansulfonat LiTf in PC untersucht und festgestellt, dass sich der effektive Ionenradius des solvatisierten Lithium-Ions nicht mit der Konzentration ändert. Es wird angenommen, dass statt den solvatisierten  $\text{Li}(\text{PC})_4^+$ -Ionen solvatisierte LiTf-Ionenpaare vorliegen, die etwa den gleichen Radius haben. Der Radius des solvatisierten

Anions nimmt dagegen stark mit der Konzentration zu und der Diffusionskoeffizient des Anions nimmt viel stärker mit der Konzentration ab als der des Lithium-Ions. Durch diesen Effekt und die Erfassung von Ionenpaaren kann eine Zunahme der Überführungszahl mit zunehmender Konzentration beobachtet werden.

Auch die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen diese Tendenzen, siehe Tabelle 26. Die höheren Werte der bestimmten Überführungszahlen aus den NMR-Messungen gegenüber der elektrochemischen Messung deuten bereits auf die Bildung von Ionenpaaren hin. Auch nähern sich die Diffusionskoeffizienten des Lithiums und des Fluorids mit zunehmender Konzentration an, was ein weiteres Indiz für ein undissoziiertes Salz und Aggregatbildung ist. Zur näheren Beschreibung von Solvatation und Ionenpaarbildung wurden in der Literatur zwei Parameter eingeführt, die aus mit NMR-Messungen bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten berechnet werden können.

Der *R*-Wert  $R_{Ion}^{LM}$  beschreibt das Verhältnis des Ionenradius von diffundierendem Ion  $r_{Ion}$  zu diffundierendem Lösungsmittel  $r_{LM}$  [175, 183]:

$$R_{Ion}^{LM} = \frac{D_{LM}}{D_{Ion}} = \frac{r_{Ion}}{r_{LM}} \quad (4.13)$$

Der *R*-Wert gibt näherungsweise an, wie viele Lösungsmittel-Moleküle pro Ion mitwandern und kann somit als Koordinationszahl interpretiert werden, falls er sich mit der Konzentration nicht ändert [175]. In Abbildung 42 sind die Werte für Lithium im Verhältnis zu den Lösungsmitteln EC ( $R_{Li}^{EC}$ ) und DEC ( $R_{Li}^{DEC}$ ) und für das Anion DFOB<sup>-</sup> im Verhältnis zu EC ( $R_{DFOB}^{EC}$ ) und DEC ( $R_{DFOB}^{DEC}$ ) zu sehen.

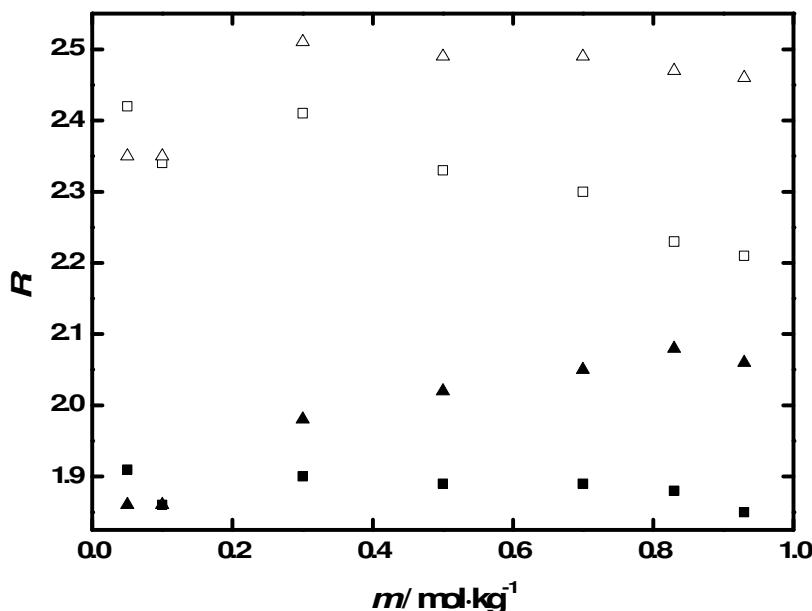


Abbildung 42: Konzentrationsabhängige  $R$ -Werte von  $\text{Li}^+$  und  $\text{DFOB}^-$  in EC/DEC (3/7). Ungefüllte Dreiecke  $R_{Li}^{DEC}$ , ungefüllte Vierecke  $R_{Li}^{EC}$ , gefüllte Dreiecke  $R_{DFOB}^{DEC}$  und gefüllte Vierecke  $R_{DFOB}^{EC}$ .

Der  $R$ -Wert  $R_{Li}^{DEC}$  steigt nur anfangs leicht an, um dann relativ konstant zu bleiben, während  $R_{Li}^{EC}$  deutlich mit der Konzentration fällt. Auch das Verhältnis des Anionen-Radius zum EC-Radius  $R_{DFOB}^{EC}$  sinkt leicht mit der Konzentration. Die Berechnung des hydrodynamischen Radius (Abbildung 41, Seite 108) zeigte bereits einen scheinbar zunehmenden EC-Radius mit der Konzentration, während der scheinbare DEC-Radius über den Konzentrationsbereich hinweg konstant bleibt. Der  $R$ -Wert für das Lithium-Ion deutet auf ein mit zwei Lösungsmittelmolekülen solvatisiertes Ion hin (wie auch der hydrodynamische Radius), das bei zunehmender Konzentration Aggregate bildet und mutmaßlich verstärkt EC-Moleküle bindet (zunehmender EC-Radius).

Die Ionenpaarbildung lässt sich besser mit dem sogenannten „Haven-Ratio“ beschreiben. Es gibt das Verhältnis der molaren Grenzleitfähigkeit  $\Lambda^\infty$ , berechnet aus der spezifischen Leitfähigkeit, zu der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda_{NMR}^\infty$ , berechnet aus der Nernst-Einstein-Gleichung, wieder. Die Nernst-Einstein-Gleichung ist gegeben durch [184]

$$A_{NMR}^{\circ} = \frac{|z|e_0 F}{k_B T} (D_+ + D_-) \quad (4.14)$$

mit der Elementarladung  $e_0$ , der Faradaykonstante  $F$ , der Boltzmannkonstante  $k_B$ , der Temperatur  $T$  und den Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations  $D_+$  und des Anions  $D_-$ . In dieser Gleichung wird angenommen, dass alle diffundierenden Ionen auch zur Leitfähigkeit beitragen. Da dies für assoziierte Elektrolyte nicht der Fall ist, wird die durch die elektrische Leitfähigkeit berechnete molare Leitfähigkeit miteinbezogen und das Haven-Ratio  $H_R$  als Maß für die Ionizität betrachtet [185]:

$$H_R = \frac{A}{A_{NMR}^{\circ}} \quad (4.15)$$

Zur konzentrationsabhängigen Charakterisierung wird die Definition der Nernst-Einstein Gleichung aus der Grenzleitfähigkeit außer Acht gelassen und schlicht das Haven-Ratio angegeben als [186]

$$H_R = \frac{A}{A_{NMR}} \quad (4.16)$$

In Tabelle 27 sind die konzentrationsabhängigen Werte für LiDFOB in EC/DEC (3/7) gezeigt.

**Tabelle 27: Haven-Ratio in Abhängigkeit der Konzentration für LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei 25 °C.**

$m / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$A / \text{mScm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_{NMR} / \text{mScm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_R$
0,93	4,37	1,41	3,10
0,83	4,53	1,55	2,92
0,70	4,71	1,83	2,57
0,50	4,89	2,09	2,34
0,30	4,80	2,51	1,91
0,10	3,94	3,14	1,26

0,051	3,31	3,29	1,01
-------	------	------	------

$H_R$ -Werte größer als 1 bedeuten, dass Ionen mit unterschiedlicher Ladung in die gleiche Richtung wandern [187], d.h. Ionenpaardiffusion spielt eine ausschlaggebende Rolle. Das Haven-Ratio nimmt, angefangen von einem Wert > 1, mit steigender Konzentration für LiDFOB in EC/DEC (3/7) deutlich zu. Dadurch liegt der Schluss nahe, dass selbst bei kleinen Konzentrationen bereits eine nennenswerte Konzentration an Ionenpaaren vorliegt, die mit zunehmender Konzentration des Salzes weiter ansteigt.

Die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen Messungen speziell für LiDFOB haben gezeigt, dass der Elektrolyt auch im Verdünnten nicht vollständig dissoziiert vorliegt. Dadurch stellt sich nun die Frage: wie zuverlässig sind die Überführungszahlmessungen, besonders im Konzentrierten? Abbildung 43 zeigt dabei noch einmal deutlich wie unterschiedlich die Ergebnisse durch eine elektrochemische Methode verglichen mit der NMR-Methode ausfallen können. Der Transport von Ionenpaaren spielt in diesem Elektrolyten definitiv eine wichtige Rolle.

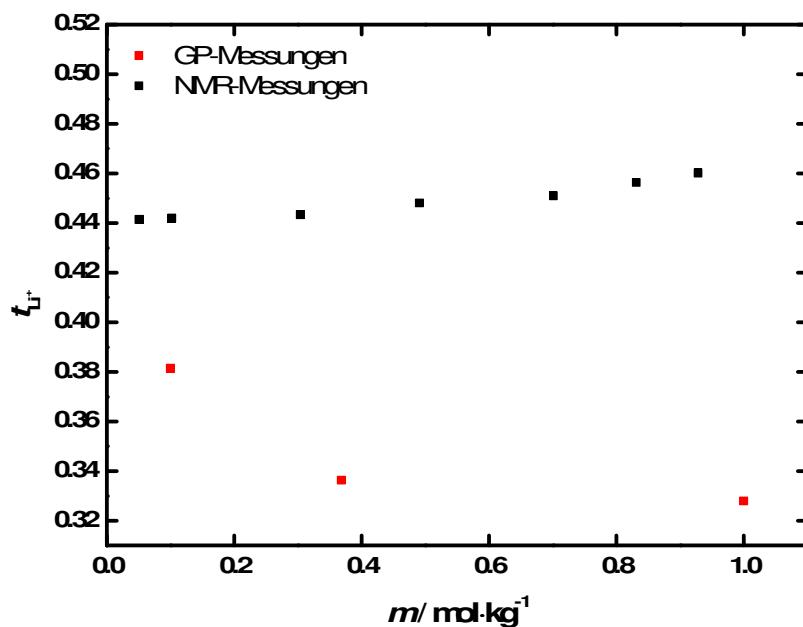


Abbildung 43: Unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit der Lithium-Überführungszahl des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7), gemessen mit der galvanostatischen Polarisierungsmethode (GP) und durch NMR-Messungen.

Auch in verdünnter Lösung haben die Überführungszahlen aus den NMR-Messungen einen höheren Wert als die  $t_+$ -Werte aus der elektrochemischen Methode. Da der gemessene Selbstdiffusionskoeffizient ein Mittelwert aus den Diffusionskoeffizienten von Ionen und Ionenassoziaten ist und somit höher ausfällt als ein Diffusionskoeffizient von elektrochemisch aktiven Spezies, kann dies als Ionenpaarnachweis angesehen werden. Die Berechnung der Überführungszahl aus den Selbstdiffusionskoeffizienten geht von einem komplett dissozierten Elektrolyten aus. Sind jedoch Assoziate vorhanden, muss der Diffusionskoeffizient durch die Diffusion von Ionenpaaren  $D_{Paar}$  und natürlich dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  erweitert werden [188]:

$$\begin{aligned} D_+^{NMR} &= \alpha D_+ + (1 - \alpha) D_{Paar} \\ D_-^{NMR} &= \alpha D_- + (1 - \alpha) D_{Paar} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Da, wie die Ergebnisse zeigen, Ionenpaare mit der Konzentration zunehmen, ist der Einfluss von  $D_{Paar}$  ein wichtiger Punkt für die Überführungszahlbestimmung. Die unterschiedlichen Tendenzen der Konzentrationsabhängigkeit zeigen dies deutlich. Überführungszahlen, angefangen bei einem Wert kleiner 0,5, die durch eine elektrochemische Methode gemessen wurden, fallen in der Regel mit zunehmender Konzentration, wie Barthel et al. bereits gezeigt haben [107, 109], ab. Dies ist auch in dieser Arbeit zu beobachten. Die Ergebnisse der NMR-Messungen führen zu einer gegenteiligen Abhängigkeit, da sich der Diffusionskoeffizient des Anions stärker als der des Kations mit der Konzentration ändert, und damit die Überführungszahl mit zunehmender Konzentration steigt.

Um den „wahren“ Wert der Überführungszahl angeben zu können, müsste sowohl der Dissoziationsgrad wie auch das Transportverhalten der Ionenpaare bekannt sein. Die Bestimmung des Dissoziationsgrades und des Anteils an Ionenpaaren in der Lösung sind an der Universität Regensburg bereits in die Wege geleitet und sollen in einer weiterführenden Arbeit die letzten offenen Fragen zu diesem Thema klären<sup>8</sup>. Eine generelle Vorhersage für kationische Überführungszahlen von Lithium-Elektrolyten lässt sich somit nur oberflächlich machen. Es können Tendenzen angegeben werden.

---

<sup>8</sup> Dank für bereits laufende Messungen und Diskussionen an Andreas Eiblweiser der AG Buchner.

In Abbildung 44 ist der Methodenvergleich der Überführungszahlmessungen von drei verschiedenen Elektrolyten grafisch dargestellt. Darin lässt sich erkennen, dass  $t_+$  je nach Methode unterschiedlich ausfällt und es lässt sich sogar ein Trend erkennen: Überführungszahlen aus der Methode der potentiostatischen Polarisierung fallen im Vergleich mit den anderen Methoden höher aus. Bei konzentrierten Elektrolyten ist  $t_+$  sogar größer als die Werte, die aus den NMR-Messungen erhalten werden. Auch die Ergebnisse aus der EMK-Methode liefern höhere Werte als die Resultate aus der galvanostatischen Polarisierung. Die unterschiedlichen Werte kommen durch die unterschiedlichen Annahmen in der jeweiligen Herleitung der Auswerteformel zustande. Für die Anwendung für Lithium-Elektrolyte in LIBs können die beiden elektrochemischen Methoden (EMK und GP) als vertrauenswürdigste betrachtet werden, da sie das Verhalten in einer Lithium-Ionen Batterie am Besten nachstellen.

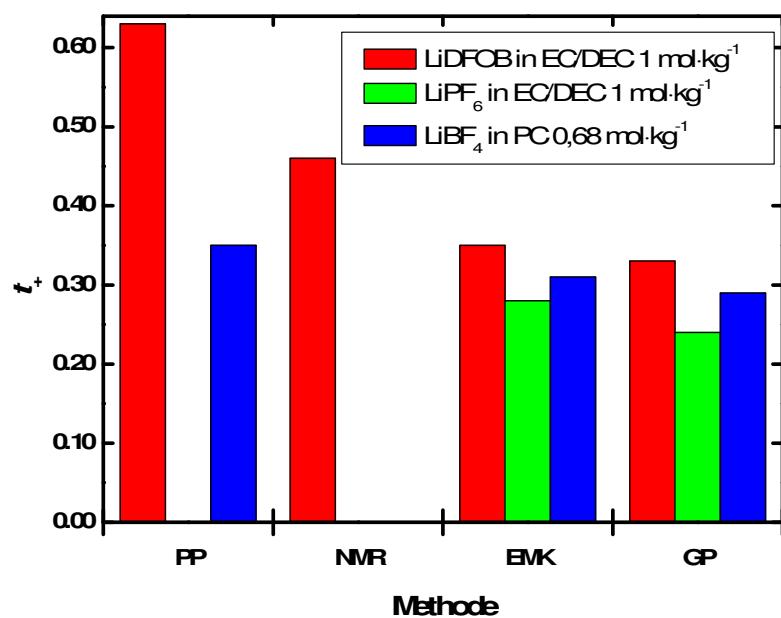


Abbildung 44: Vergleich der Überführungszahlen für verschiedene Elektrolyte, gemessen mit unterschiedlichen Methoden (Potentiostatische Polarisierung: PP, NMR-Methode, Bestimmung durch elektromotorische Kraft: EMK und galvanostatische Polarisierung: GP).

Zur Charakterisierung eines Elektrolyten bleibt es jedoch unabdingbar, einen ganzen Satz an Transporteigenschaften zu messen, der Leitfähigkeit, Diffusionskoeffizienten, Überführungszahlen und optimalerweise auch Aktivitätskoeffizienten beinhaltet.



## 5 Zusammenfassung

Die stetig zunehmende Nachfrage nach Energie hat die energiereiche und relativ leistungsstarke Lithium-Ionen Batterie in den Fokus der Forschung an effizienten Energiespeichern gestellt. Die erwarteten Anforderungen sind trotz kontinuierlichen technischen Fortschritts noch nicht erfüllt und die Optimierung der einzelnen Komponenten der Batterie dauert an.

Der Elektrolyt ist nicht nur im Phasenschema ein zentraler Bestandteil in einer Lithium-Ionen Batterie. Er beinhaltet die Ladungsträger und ist damit maßgeblich für die Effizienz einer Batterie verantwortlich. Die Charakterisierung der Leistungsfähigkeit eines Elektrolyten erfolgt über mehrere spezifische Parameter. Meist wird zur Beschreibung die Leitfähigkeit angegeben, da sie ohne großen Aufwand und schnell zu messen ist. Allerdings gibt sie den Ladungstransport von allen geladenen Spezies in Lösung an, also auch den Beitrag der Anionen, die letztlich nicht zur Leistung einer Batterie beitragen. Der weitaus wichtigere Parameter zur Darstellung eines effizienten Elektrolyten ist die Überführungszahl, die per Definition den Anteil des Gesamtstroms angibt, der von den Kationen transportiert wird. Eine hohe Überführungszahl gibt eine hohe Mobilität der Kationen wieder und ist das wichtigste Ziel bei der Modellierung von Elektrolyten. Obwohl die Überführungszahl eine wichtige Eigenschaft ist, sind in der Literatur nur wenige Veröffentlichungen für nicht-wässrige Lithium-Ionen beinhaltende Elektrolyte zu finden. Der Mangel an schnellen und präzisen Methoden zur Überführungszahlbestimmung für Salze in nicht-wässrigen Lösungsmitteln ist die Ursache dafür.

In dieser Arbeit wurde erstmals ein ausführlicher Vergleich von verschiedenen Methoden vorgestellt, der sowohl elektrochemische wie auch spektroskopische Ansätze beinhaltet. Die unterschiedlichen Methoden wurden an verschiedenen Lithiumsalzen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen getestet und ihr praktikabler Einsatz wurde beurteilt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Annahmen, die für die Auswertung der jeweiligen Methode gemacht werden, die berechneten Werte der Überführungszahl beeinflussen. Die gemessenen Werte können je nach Methode unterschiedlich ausfallen. Die Konzentrations-abhängigkeit der Überführungszahl kann gar einer gegensätzlichen Tendenz folgen, je nachdem ob eine elektrochemische oder eine spektroskopische (NMR) Methode zur Bestimmung gewählt wird. Der Einfluss von Ionenpaaren spielt hier die ausschlaggebende Rolle.

Zur vollständigen Charakterisierung von Elektrolyten ist es nötig, einen kompletten Satz an Transportparametern zur Verfügung zu haben, die den Diffusionskoeffizienten, die Leitfähigkeit, die Überführungszahl und idealerweise auch die Aktivitätskoeffizienten umfasst. Für den neuen Elektrolyten LiDFOB, einer Regensburger Schöpfung, untersucht in EC/DEC (3/7) z.B. wurde in dieser Arbeit für die Charakterisierung der komplette Satz an Eigenschaften bei 25 °C gemessen. Das an der Arbeitsgruppe synthetisierte Salz – die Synthese wurde vielfach in der Arbeitsgruppe verbessert- stellt sich im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Salze (LiPF<sub>6</sub> und LiBF<sub>4</sub>) als überaus geeignet für die Anwendung in Lithium-Ionen Batterien heraus. Es bildet durch Hydrolyse kein HF, das die Verwendung von umweltverträglichen und kostengünstigen Manganspinellen verhindert, weist wesentlich bessere Löslichkeiten in allen Lösungsmitteln als LiBOB auf, kann Ableiterelektroden aus Al wesentlich besser vor Korrosion schützen und ist thermisch stabiler als das Standardleitsalz LiPF<sub>6</sub>.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die Unterschiede in den Verfahren der Überführungszahlmessungen und deren Interpretation. Ein Ausblick für eine weiterführende Arbeit wäre die Bestimmung des Gehalts an Ionenpaaren in Elektrolyten für LIBs, um empirische Daten mit theoretischen Tendenzen besser verknüpfen zu können. Diese Arbeit wird derzeit in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Buchner in Regensburg durchgeführt. Sollten die Dielektrische Relaxationsspektroskopie-Messungen das halten, was sie nach unserem Wissen derzeit versprechen, wäre damit ein neues Feld begonnen. Durch Zusammenfügen der Ergebnisse aus DRS-, elektrochemischen - und NMR-Messungen könnte eine zentrale Frage gelöst werden, über die bisher nur spekuliert wurde:

Welchen Anteil hat der diffusive Transport von Ionenpaaren beim Ladungstransport in LIBs?

# 6 Publikationsverzeichnis

## 6.1 Veröffentlichungen

- Zugmann, S.; Moosbauer, D.; Amereller, M.; Schreiner, C.; Wudy, F.; Schmitz, R.; Schmitz, R. W.; Isken, P.; Dippel, C.; Müller, R. A.; Kunze, M.; Lex-Balducci, A.; Winter, M.; Gores, H. J., Electrochemical characterization of electrolytes for lithium-ion batteries based on lithium difluoromono(oxalato)borate, *J. Power Sources* **2011**, 196, 1417–1424.
- Zugmann, S.; Fleischmann, M.; Amereller, M.; Gschwind, R. M.; Wiemhöfer, H.; Gores, H. J., Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study, *Electrochim. Acta* **2011**, In Press.
- Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H. J., Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1784–1788.
- Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H. J., Temperature Dependence of Viscosity and Specific Conductivity of Fluoroborate-Based Ionic Liquids in Light of the Fractional Walden Rule and Angell's Fragility Concept, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 4372-4377.
- Moosbauer, D.; Zugmann, S.; Amereller, M.; Gores, H. J., Effect of Ionic Liquids as Additives on Lithium Electrolytes: Conductivity, Electrochemical Stability, and Aluminum Corrosion, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1794–1798.
- Schweiger, H.; Wachter, P.; Simbeck, T.; Wudy, F.; Zugmann, S.; Gores, H. J., Multichannel Conductivity Measurement Equipment for Efficient Thermal and Conductive Characterization of Nonaqueous Electrolytes and Ionic Liquids for Lithium Ion Batteries, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1789–1793

- Stock, C.; Moosbauer, D.; Zugmann, S.; Simbeck, T.; Amereller, M.; Gores, H. J., A novel method for in situ measurement of solubility via impedance scanning quartz crystal microbalance studies, *Chem. Comm.* **2011**, submitted.

## 6.2 Vorträge

- „Messungen von Überführungszahlen“, Abschlussbericht Projekt Merck KGaA, Okt. 2008, Regensburg.
- „Synthese neuer Salze und ILs, elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten“, DFG- Statustreffen 2008 “Funktionsmaterialien und Materialanalytik zu Lithium-Hochleistungsbatterien”, März 2008, Bremen.
- „Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten und Bestimmung von Überführungszahlen“, DFG-Projekttreffen “Funktionsmaterialien und Materialanalytik zu Lithium-Hochleistungsbatterien”, April 2009, Regensburg.

## 6.3 Poster

- S. Zugmann, R. Hartl, H. J. Gores, „Überführungszahlen nicht-wässriger Elektrolyte für Lithium-Ionen Batterien“, 5. Regensburger Elektrochemietage, 28.09.-01.10.2009, Regensburg
- S. Zugmann, M. Amereller, „Überführungszahlen – Methodenvergleich“, DFG- Statustreffen 2009, 31.08.-02.09.2009, Gießen.
- S. Zugmann, M. Amereller, D. Moosbauer, H. J. Gores, „Einfluss von Additiven auf Leitfähigkeit und das Stabilitätsverhalten von Elektrolyten und Elektroden“, DFG- Workshop, 09.-11. März 2009, Ulm.

- H. J. Gores, S. Zugmann, D. Moosbauer, M. Amereller, C. Schreiner, R. Schmitz, R. W. Schmitz, P. Isken, C. Dippel, R. Müller, M. Kunze, A. Lex-Balducci, M. Winter, „Synthesis and electrochemical characterization of new lithium salt based electrolytes for lithium-ion batteries“, Kraftwerk Batterie - Lösungen für Automobil und Energieversorgung, 2. Technische Konferenz, Februar 2010, Mainz.
- D. Moosbauer, M. Amereller, S. Zugmann, H. J. Gores, „Influence of Ionic Liquids as Additives for Lithium Electrolytes“, 218th ECS-Meeting Las Vegas, Okt. 2010, Las Vegas.
- S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller, R. M. Gschwind, H. J. Gores, “Transference number measurements for lithium-ion cell electrolytes”, 61. Annual Meeting of the ISE, 26.09. – 01.10.2010, Nizza.
- S. Zugmann, H. J. Gores, “Determination of lithium-ion transference numbers in non-aqueous electrolyte solutions”, GDCh Crossing Boundaries, Okt. 2008, Gießen.



# 7 Anhang

Im Anhang sind in Tabellen und Auftragungen ergänzende Messdaten zu finden, die für die Überführungszahlbestimmung durch die verschiedenen Methoden von Bedeutung sind. Zudem sind Werte der im Ergebnis-Teil aufgetragenen Parameter in Tabellen aufgelistet. Im Anschluss befinden sich die Fehlerrechnungen zu den einzelnen Methoden und in der Arbeit verwendete Abkürzungen und Symbole.

## 7.1 Überführungszahlmessungen

### 7.1.1 Galvanostatische Polarisierung

Für die Überführungszahlbestimmung durch die galvanostatische Polarisierungsmethode sind drei Parameter von Nöten: das Zellpotential direkt nach dem Stromabschalten  $\Delta\Phi$ , der Diffusionskoeffizient  $D$  und die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials  $d\Phi/d\ln c$ . In diesem Abschnitt sind die Auftragungen des Relaxationspotentials nach der galvanostatischen Polarisierung gegen die dimensionslose Zeitvariable  $\tau$  zur Bestimmung des Zellpotentials direkt nach dem Stromabschalten gezeigt, sowie die Auftragungen des natürlichen Logarithmus des Relaxationspotentials gegen die Zeit zur Diffusionskoeffizientenmessung und die Ergebnisse der EMK-Messungen zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Potentials.

### 7.1.1.1 LiBF<sub>4</sub> in Propylenkarbonat

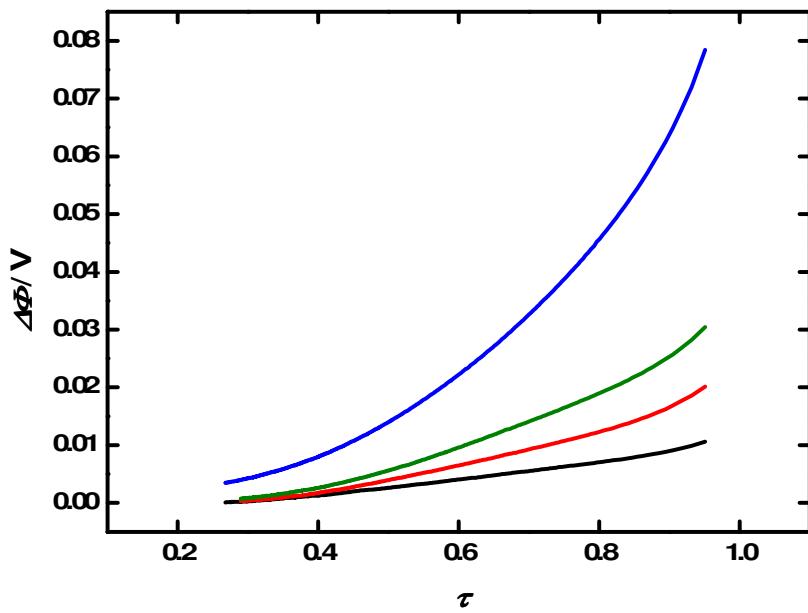
#### 7.1.1.1.1 0,035 mol·kg<sup>-1</sup> LiBF<sub>4</sub> in PC

##### 7.1.1.1.1.1 Zellpotentialbestimmung

**Tabelle 28: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiBF<sub>4</sub> in PC, 0,035 mol·kg<sup>-1</sup>.**

$I / \mu\text{A}$	$t_i / \text{s}$	$it_i^{1/2} / \text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2}$
50	400	21,47
100	400	42,95
150	400	64,42
200	400	85,90

Der folgende Graph zeigt die Auftragung des Relaxationspotentials nach der galvanostatischen Polarisierung gegen die dimensionslose Zeitvariable  $\tau$  zur Bestimmung des Zellpotentials direkt nach dem Stromabschalten für unterschiedliche Polarisationsstromstärken. Der lineare Teil der Kurven wird gegen  $\tau = 1$  extrapoliert, siehe Kapitel 4.1.2.1.



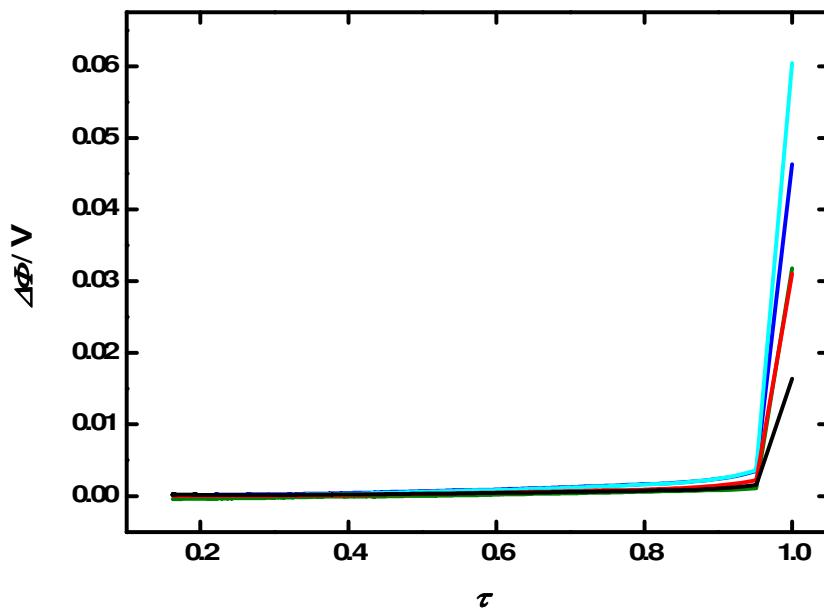
**Abbildung 45: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante  $\tau$  aufgetragen für LiBF<sub>4</sub> in PC, 0,035 mol·kg<sup>-1</sup>; polarisiert mit (—) 50  $\mu\text{A}$ , (—) 100  $\mu\text{A}$ , (—) 150  $\mu\text{A}$ , (—) 200  $\mu\text{A}$ .**

### 7.1.1.1.2 0,68 mol·kg<sup>-1</sup> LiBF<sub>4</sub> in PC

#### 7.1.1.1.2.1 Zellpotentialbestimmung

**Tabelle 29: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiBF<sub>4</sub> in PC, 0,68 mol·kg<sup>-1</sup>.**

$I / \mu\text{A}$	$t_i / \text{s}$	$it_i^{1/2} / \text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2}$
20	400	8,06
40	400	16,12
50	400	20,15
70	400	28,20
80	400	32,23



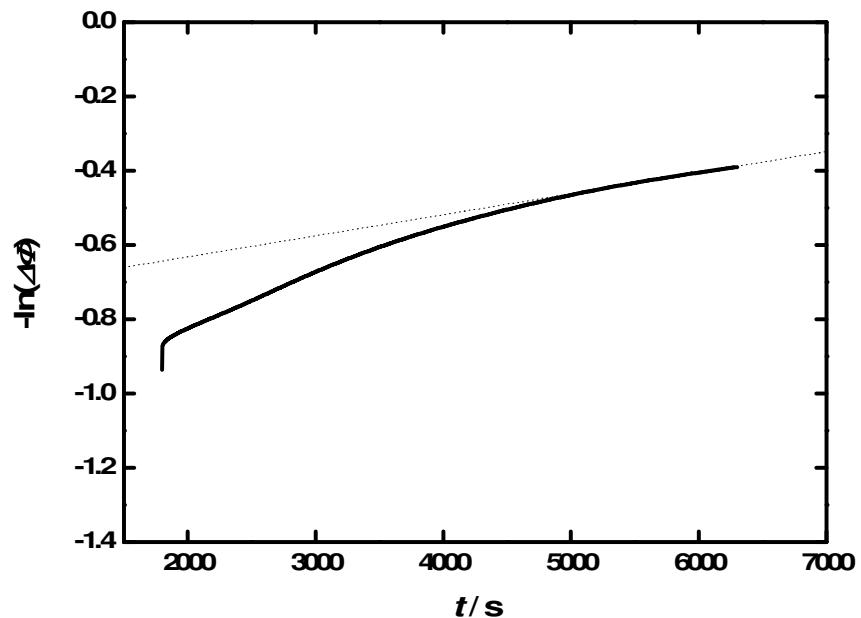
**Abbildung 46:** Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante  $\tau$  aufgetragen für LiBF<sub>4</sub> in PC, 0,68 mol·kg<sup>-1</sup>; polarisiert mit (—) 20  $\mu\text{A}$ , (—) 40  $\mu\text{A}$ , (—) 50  $\mu\text{A}$ , (—) 70  $\mu\text{A}$ , (—) 80  $\mu\text{A}$ .

#### 7.1.1.1.2.2 Diffusionskoeffizientenbestimmung

Die folgende Tabelle zeigt die ermittelten Steigungen aus drei Messungen der „restricted diffusion“-Methode zur Diffusionskoeffizientenbestimmung. Ein Beispiel der Messung ist in unten anstehendem Graphen zu sehen.

**Tabelle 30:** Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der dadurch bestimmte Diffusionskoeffizient für  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$I / \text{mA}$	$t_i / \text{s}$	$L / \text{cm}$	Steigung / $\text{s}^{-1}$	Mittelwert Steigung / $\text{s}^{-1}$	$D / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
			$5,68 \cdot 10^{-5}$ $\pm 8,02 \cdot 10^{-8}$		
0,05	1800	0,60	$5,08 \cdot 10^{-5}$ $\pm 4,63 \cdot 10^{-8}$	$5,54 \cdot 10^{-5}$ $\pm 4,14 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-10}$ $\pm 9,80 \cdot 10^{-13}$
			$5,89 \cdot 10^{-5}$ $\pm 9,74 \cdot 10^{-8}$		



**Abbildung 47:** Auftragung  $-\ln(\Delta\Phi)$  gegen die Zeit für den Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

#### 7.1.1.1.2.3 Konzentrationsabhängigkeit des Potentials

Ermittelte Steigung:  $d\Phi/d\ln c = 0,0271 \pm 6,25 \cdot 10^{-4}$

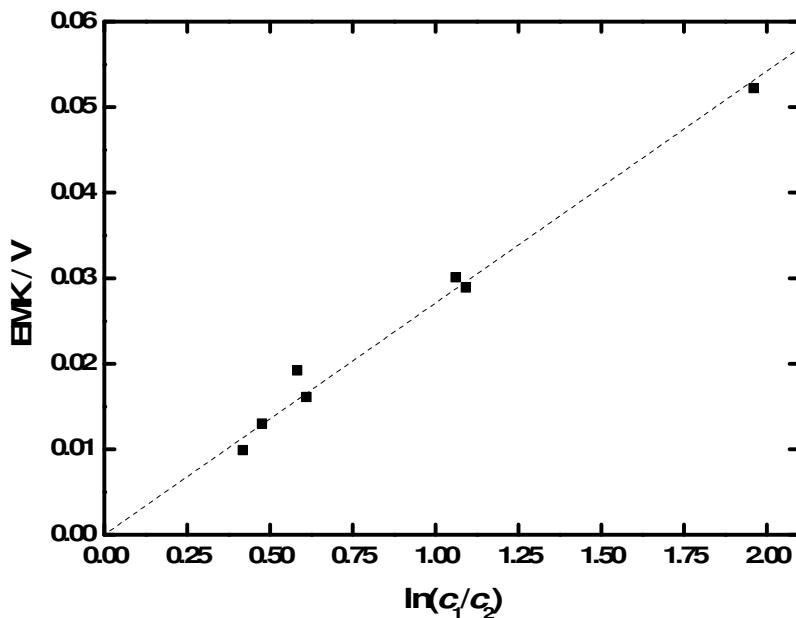


Abbildung 48: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten  $\text{LiBF}_4$  in PC,  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### 7.1.1.2 $\text{LiPF}_6$ in EC/PC/DMC (2/1/4)

#### 7.1.1.2.1 $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{LiPF}_6$ in EC/PC/DMC (2/1/4)

##### 7.1.1.2.1.1 Zellpotentialbestimmung

Tabelle 31: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für  $\text{LiPF}_6$  in EC/PC/DMC (2/1/4),  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$I / \mu\text{A}$	$t_i / \text{s}$	$it_i^{1/2} / \text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}$
30	400	16,05
40	400	21,40
50	400	26,74
60	400	32,09
80	400	42,79
100	400	53,49

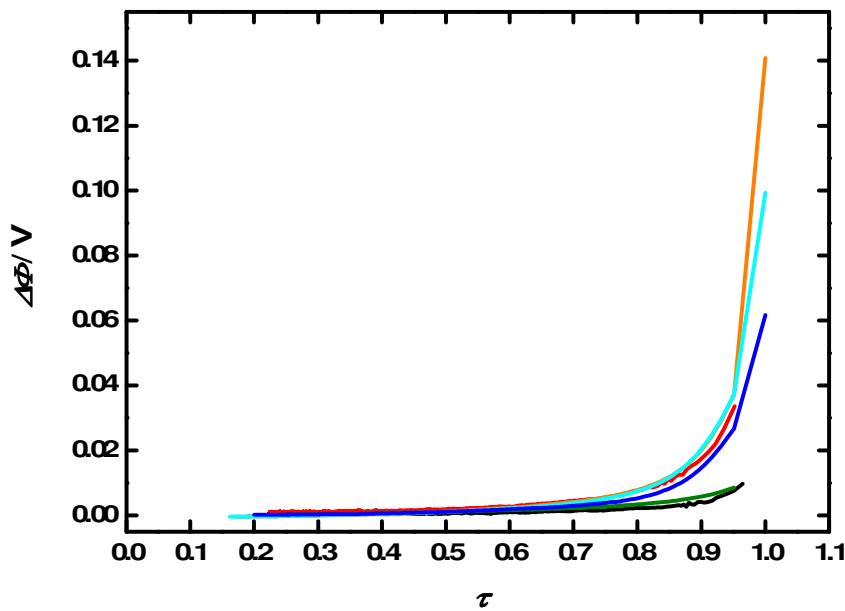


Abbildung 49: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante  $\tau$  aufgetragen für  $\text{LiPF}_6$  in EC/PC/DMC (2/4/7),  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; polarisiert mit (—)  $30 \mu\text{A}$ , (—)  $40 \mu\text{A}$ , (—)  $50 \mu\text{A}$ , (—)  $60 \mu\text{A}$ , (—)  $80 \mu\text{A}$ , (—)  $100 \mu\text{A}$ .

#### 7.1.1.2.1.2 Diffusionskoeffizientenbestimmung

Tabelle 32: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient für  $\text{LiPF}_6$  in EC/PC/DMC (2/1/4),  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$I / \text{mA}$	$t_i / \text{s}$	$L / \text{cm}$	Steigung / $\text{s}^{-1}$	Mittelwert Steigung / $\text{s}^{-1}$	$D / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
			$9,78 \cdot 10^{-6}$ $\pm 1,28 \cdot 10^{-8}$		
0,05	1800	1,93	$1,04 \cdot 10^{-5}$ $\pm 8,83 \cdot 10^{-7}$	$9,71 \cdot 10^{-6}$ $\pm 6,98 \cdot 10^{-7}$	$3,66 \cdot 10^{-10}$ $\pm 2,88 \cdot 10^{-11}$
			$8,98 \cdot 10^{-6}$ $\pm 9,28 \cdot 10^{-8}$		

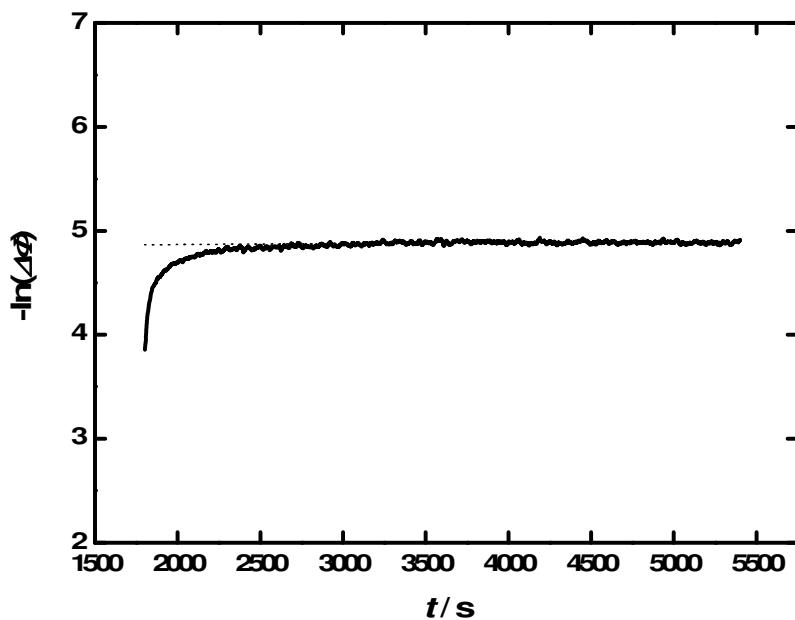


Abbildung 50: Auftragung  $-\ln(\Delta\Phi)$  gegen die Zeit für den Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  in EC/PC/DMC (2/1/4),  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

#### 7.1.1.2.1.3 Konzentrationsabhängigkeit des Potentials

Ermittelte Steigung:  $d\Phi/d\ln c = 0,0568 \pm 5,34 \cdot 10^{-4}$

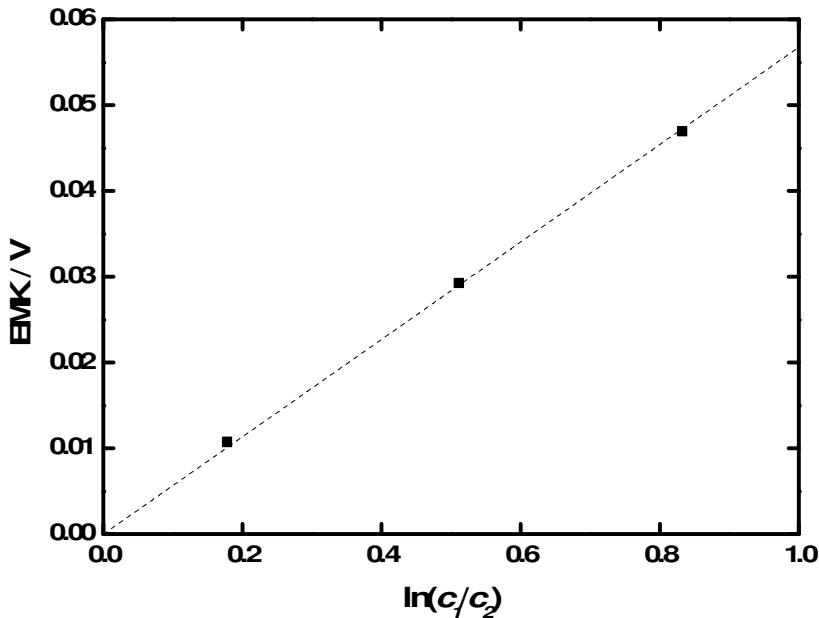


Abbildung 51: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  in EC/PC/DMC (2/1/4),  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### 7.1.1.3 LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7)

#### 7.1.1.3.1 1,0 mol·kg<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7)

##### 7.1.1.3.1.1 Zellpotentialbestimmung

Tabelle 33: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>.

$I / \mu\text{A}$	$t_i / \text{s}$	$it_i^{1/2} / \text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2}$
20	400	8,06
50	400	20,15
70	400	28,20
80	400	32,23
90	400	36,26

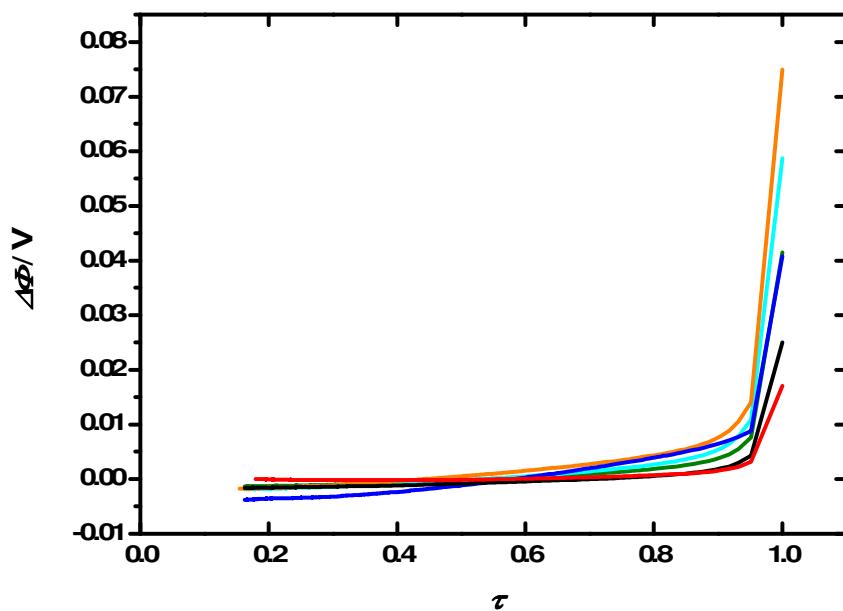


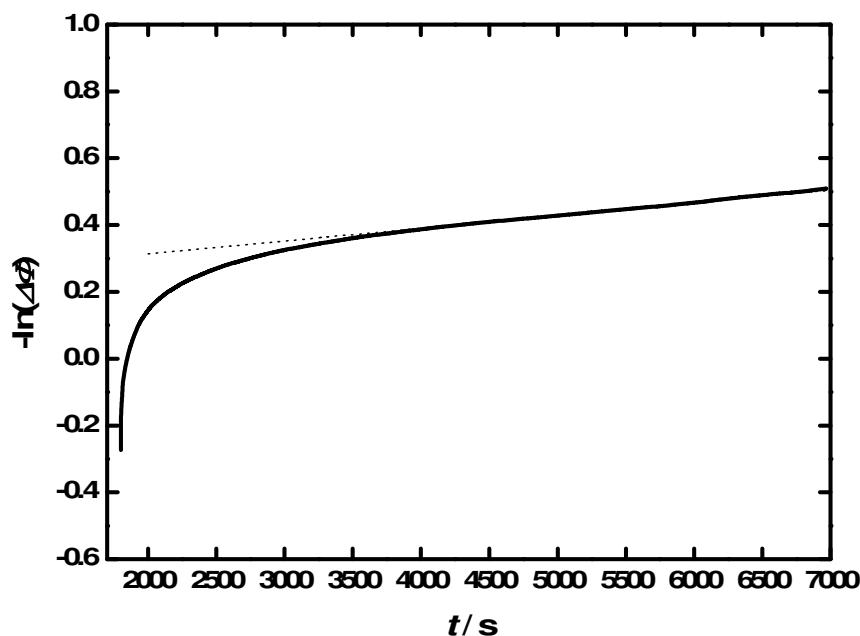
Abbildung 52: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante  $\tau$  aufgetragen für LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>; polarisiert mit (—) 20  $\mu\text{A}$ , (—) 20  $\mu\text{A}$ , (—) 50  $\mu\text{A}$ , (—) 70  $\mu\text{A}$ , (—) 80  $\mu\text{A}$ , (—) 80  $\mu\text{A}$ .

### 7.1.1.3.1.2 Diffusionskoeffizientenbestimmung

**Tabelle 34:** Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient für LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>.

$I / \text{mA}$	$t_i / \text{s}$	$L / \text{cm}$	Steigung / $\text{s}^{-1}$	Mittelwert Steigung / $\text{s}^{-1}$	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
		1,65	$8,64 \cdot 10^{-6}$ $\pm 5,69 \cdot 10^{-8}$	$5,38 \cdot 10^{-6}$ $\pm 3,03 \cdot 10^{-8}$	
0,05	1800		$2,13 \cdot 10^{-6}$ $\pm 9,73 \cdot 10^{-9}$		$3,47 \cdot 10^{-10}$ $\pm 5,71 \cdot 10^{-12}$
		1,13	$3,81 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2,44 \cdot 10^{-8}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2,40 \cdot 10^{-8}$	
			$4,03 \cdot 10^{-5}$ $\pm 3,40 \cdot 10^{-8}$		
			$3,26 \cdot 10^{-5}$ $\pm 1,36 \cdot 10^{-8}$		

Der Diffusionskoeffizient wurde aus Messungen mit unterschiedlichen Zellaufbauten gemittelt, d.h. der Elektrodenabstand war nicht exakt gleich.



**Abbildung 53:** Auftragung  $-\ln(\Delta\Phi)$  gegen die Zeit für den Elektrolyten LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>.

### 7.1.1.3.1.3 Konzentrationsabhängigkeit des Potentials

Ermittelte Steigung:  $d\Phi/d\ln c = 0,065 \pm 3,48 \cdot 10^{-3}$

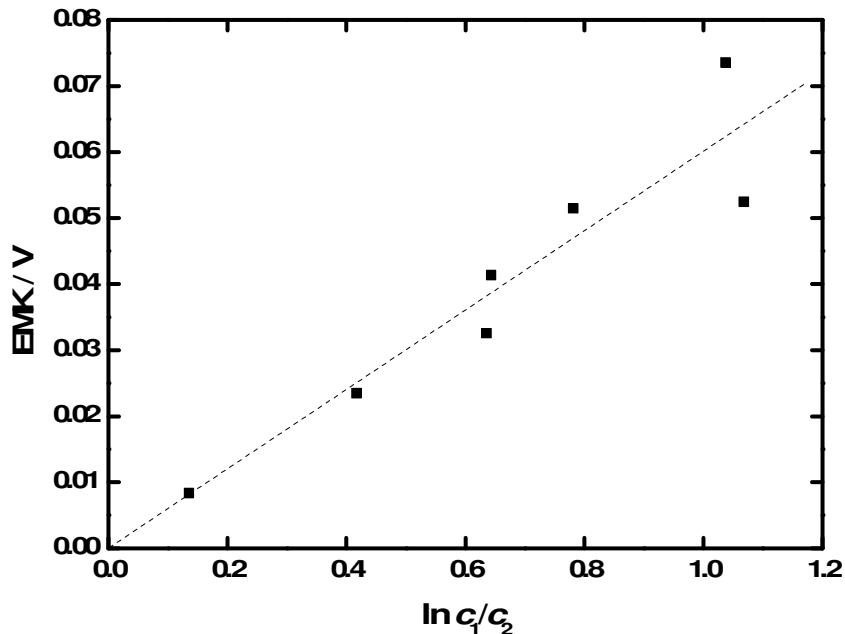


Abbildung 54: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC (3/7), 1,0  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

### 7.1.1.4 LiDFOB in EC/DEC (3/7)

#### 7.1.1.4.1 0,1 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ LiDFOB in EC/DEC (3/7)

##### 7.1.1.4.1.1 Zellpotentialbestimmung

Tabelle 35: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,1  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

$I / \mu\text{A}$	$t_i / \text{s}$	$it_i^{1/2} / \text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2}$
10	400	5,35
20	400	10,67
40	400	21,39
70	400	27,85
80	400	42,79

90	400	48,14
120	400	47,75

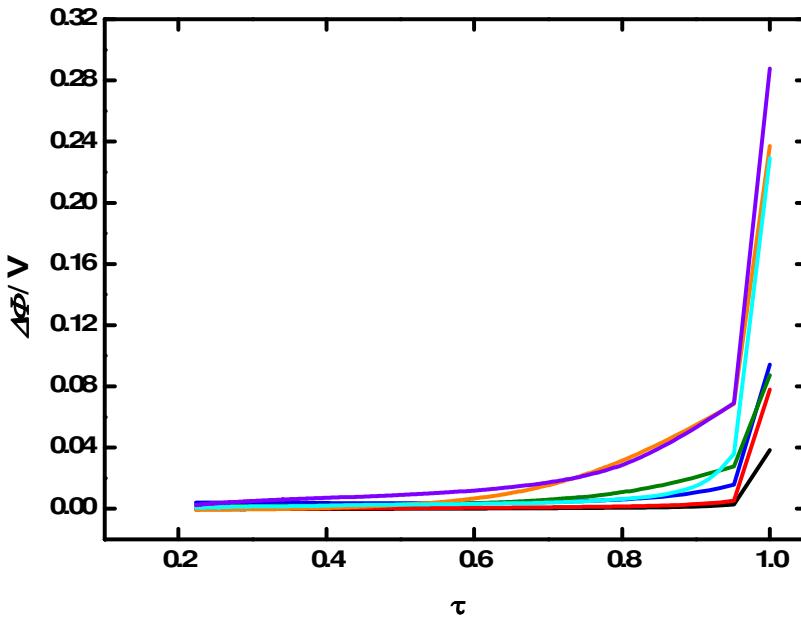


Abbildung 55: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante  $\tau$  aufgetragen für LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; polarisiert mit (—)  $10 \mu\text{A}$ , (—)  $20 \mu\text{A}$ , (—)  $40 \mu\text{A}$ , (—)  $70 \mu\text{A}$ , (—)  $80 \mu\text{A}$ , (—)  $90 \mu\text{A}$ , (—)  $120 \mu\text{A}$ .

Tabelle 36: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten  $\Delta\Phi$  und die Steigung aus der Auftragung  $\Delta\Phi$  vs.  $it_i^{1/2}$  für LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$it_i^{1/2} / \text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}$	$\Delta\Phi / \text{mV}$	$m_\Phi / \text{V}\cdot\text{m}^2\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$
5,35	0,53	
10,70	1,13	
21,39	2,22	
27,85	3,05	$1,01\cdot 10^{-4}$
42,79	4,35	$\pm 3,61\cdot 10^{-6}$
47,75	5,21	
48,14	4,23	

#### 7.1.1.4.1.2 Diffusionskoeffizientenbestimmung

Tabelle 37: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,1 mol·kg<sup>-1</sup>.

$I / \text{mA}$	$t_i / \text{s}$	$L / \text{cm}$	Steigung / $\text{s}^{-1}$	Mittelwert Steigung / $\text{s}^{-1}$	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
0,05	1800	1,54	$1,65 \cdot 10^{-5}$		
			$\pm 4,66 \cdot 10^{-7}$		
			$1,53 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-10}$
			$\pm 4,89 \cdot 10^{-7}$	$\pm 1,10 \cdot 10^{-6}$	$\pm 3,54 \cdot 10^{-12}$
			$1,75 \cdot 10^{-5}$		
			$\pm 8,00 \cdot 10^{-8}$		

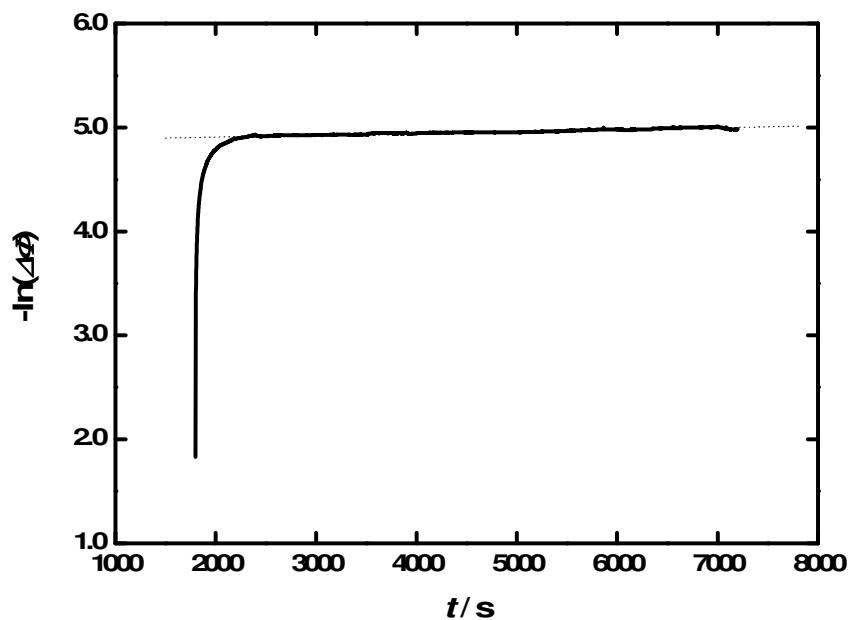


Abbildung 56: Auftragung  $-\ln(\Delta\Phi)$  gegen die Zeit für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,1 mol·kg<sup>-1</sup>.

#### 7.1.1.4.1.3 Konzentrationsabhängigkeit des Potentials

Ermittelte Steigung:  $d\Phi/d\ln c = 0,0147 \pm 5,49 \cdot 10^{-4}$

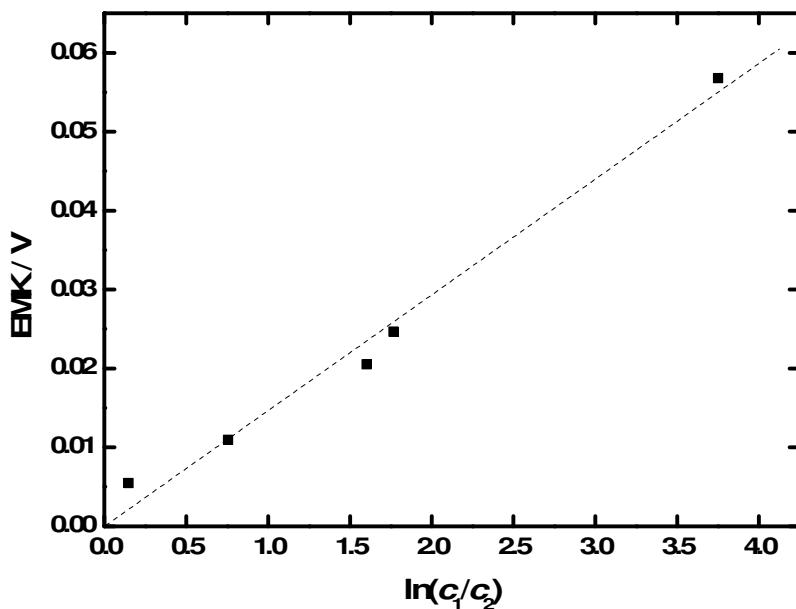


Abbildung 57: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 7.1.1.4.2 $0,68 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ LiDFOB in EC/DEC (3/7)

##### 7.1.1.4.2.1 Zellpotentialbestimmung

Tabelle 38: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $0,68 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

$I / \mu\text{A}$	$t_i / \text{s}$	$it_i^{1/2} / \text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2}$
30	400	12,09
40	400	16,12
50	400	20,15
60	400	24,17
70	400	28,20

90

400

36,26

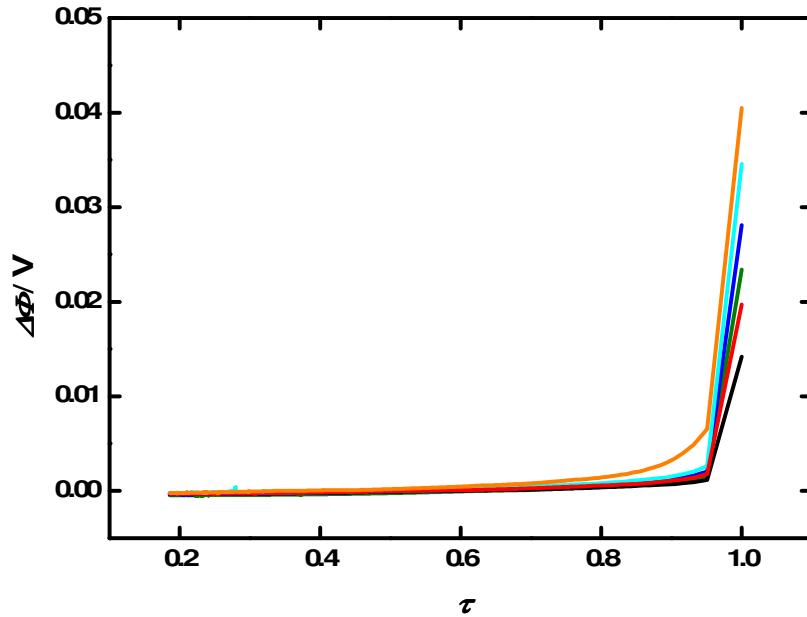


Abbildung 58: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante  $\tau$  aufgetragen für LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; polarisiert mit (—)  $30 \mu\text{A}$ , (—)  $40 \mu\text{A}$ , (—)  $50 \mu\text{A}$ , (—)  $60 \mu\text{A}$ , (—)  $70 \mu\text{A}$ , (—)  $70 \mu\text{A}$ .

Tabelle 39: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten  $\Delta\Phi$  und die Steigung aus der Auftragung  $\Delta\Phi$  vs.  $it_i^{1/2}$  für LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$it_i^{1/2} / \text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}$	$\Delta\Phi / \text{mV}$	$m_\Phi / \text{V}\cdot\text{m}^2\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$
12,09	0,48	
16,12	0,62	
20,15	0,76	$3,80\cdot10^{-5}$
24,17	0,92	$\pm 3,14\cdot10^{-7}$
28,20	1,05	
36,26	1,39	

### 7.1.1.4.2.2 Diffusionskoeffizientenbestimmung

Tabelle 40: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient für LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$I / \text{mA}$	$t_i / \text{s}$	$L / \text{cm}$	Steigung / $\text{s}^{-1}$	Mittelwert Steigung / $\text{s}^{-1}$	$D / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
0,05	1800	1,01	$2,19 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2,91 \cdot 10^{-6}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$ $\pm 8,42 \cdot 10^{-7}$	$2,27 \cdot 10^{-10}$ $\pm 5,25 \cdot 10^{-12}$
			$2,28 \cdot 10^{-5}$ $\pm 7,47 \cdot 10^{-7}$		
			$2,16 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2,67 \cdot 10^{-6}$		

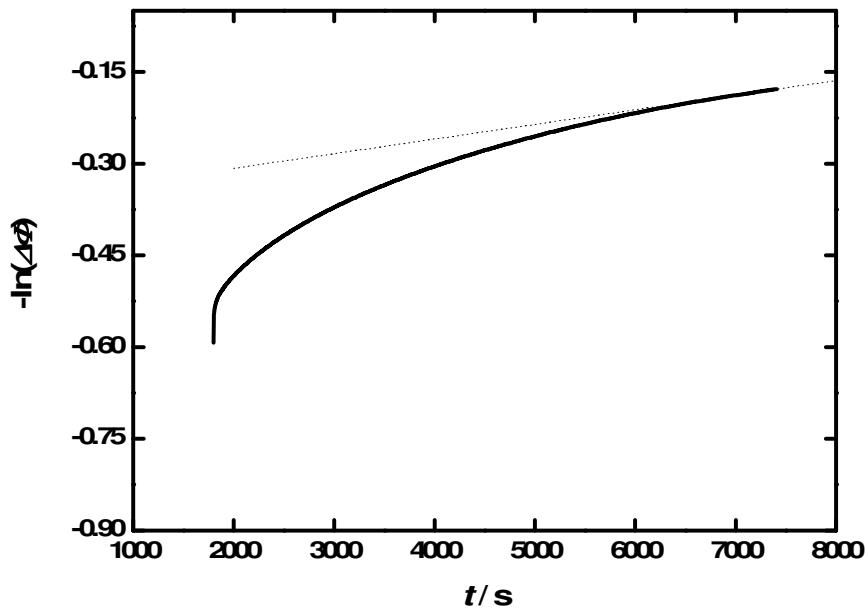


Abbildung 59: Auftragung  $-\ln(\Delta\Phi)$  gegen die Zeit für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $0,64 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

#### 7.1.1.4.2.3 Konzentrationsabhängigkeit des Potentials

Ermittelte Steigung:  $d\phi/d\ln c = 0,0251 \pm 2,25 \cdot 10^{-4}$

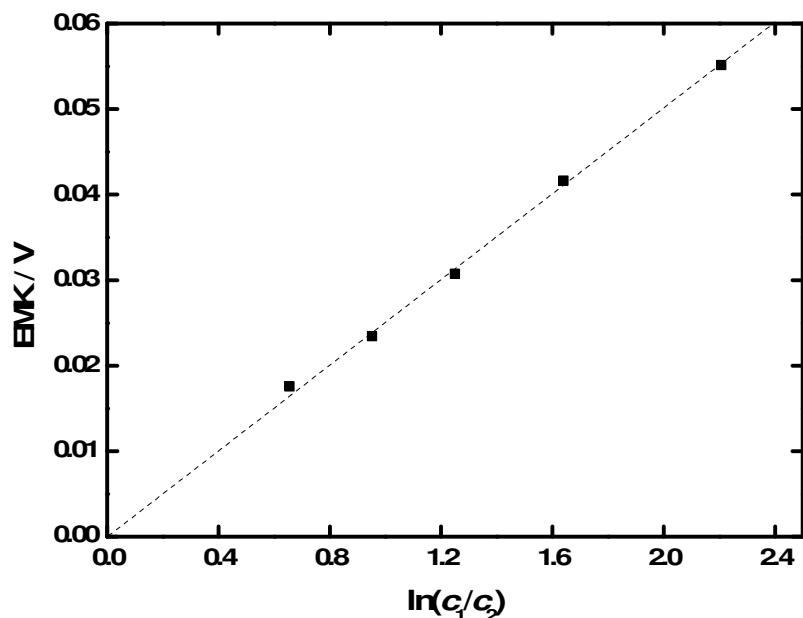


Abbildung 60: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $0,68 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 7.1.1.4.3 1,0 mol·kg<sup>-1</sup> LiDFOB in EC/DEC (3/7)

##### 7.1.1.4.3.1 Zellpotentialbestimmung

Tabelle 41: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>.

$I / \mu\text{A}$	$t_i / \text{s}$	$it_i^{1/2} / \text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2}$
20	400	7,96
40	400	15,92
50	400	19,89

60	400	23,87
70	400	27,85

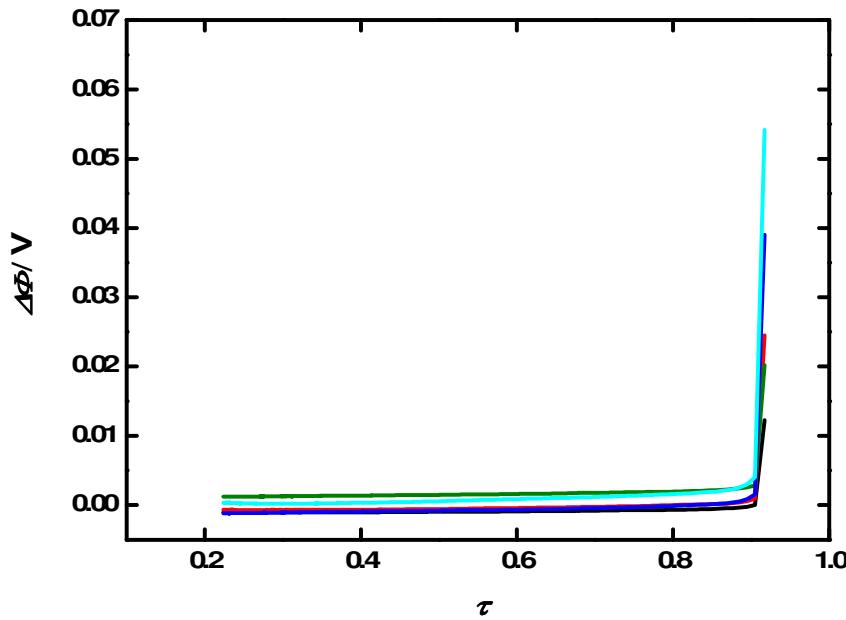


Abbildung 61: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante  $\tau$  aufgetragen für LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; polarisiert mit (—)  $20 \mu\text{A}$ , (—)  $40 \mu\text{A}$ , (—)  $50 \mu\text{A}$ , (—)  $60 \mu\text{A}$ , (—)  $70 \mu\text{A}$ .

Tabelle 42: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten  $\Delta\Phi$  und die Steigung aus der Auftragung  $\Delta\Phi it_i^{1/2}$  für LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$it_i^{1/2} / \text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}$	$\Delta\Phi / \text{mV}$	$m_\Phi / \text{V}\cdot\text{m}^2\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$
7,96	0,32	$4,36 \cdot 10^{-5}$
15,92	0,61	$\pm 1,69 \cdot 10^{-6}$
15,92	0,79	
19,89	0,78	
23,87	0,90	
23,87	1,10	
27,85	1,27	

27,85 1,41

#### 7.1.1.4.3.2 Diffusionskoeffizientenbestimmung

Tabelle 43: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>.

$I$ / mA	$t_i$ / s	$L$ / cm	Steigung / s <sup>-1</sup>	Mittelwert Steigung / s <sup>-1</sup>	$D$ / m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
0,05	400	0,60	$4,33 \cdot 10^{-5}$		
			$\pm 2,70 \cdot 10^{-8}$		
			$4,04 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-10}$
			$\pm 2,16 \cdot 10^{-8}$	$\pm 1,92 \cdot 10^{-6}$	$\pm 5,72 \cdot 10^{-13}$
			$4,40 \cdot 10^{-5}$		
			$\pm 2,58 \cdot 10^{-8}$		

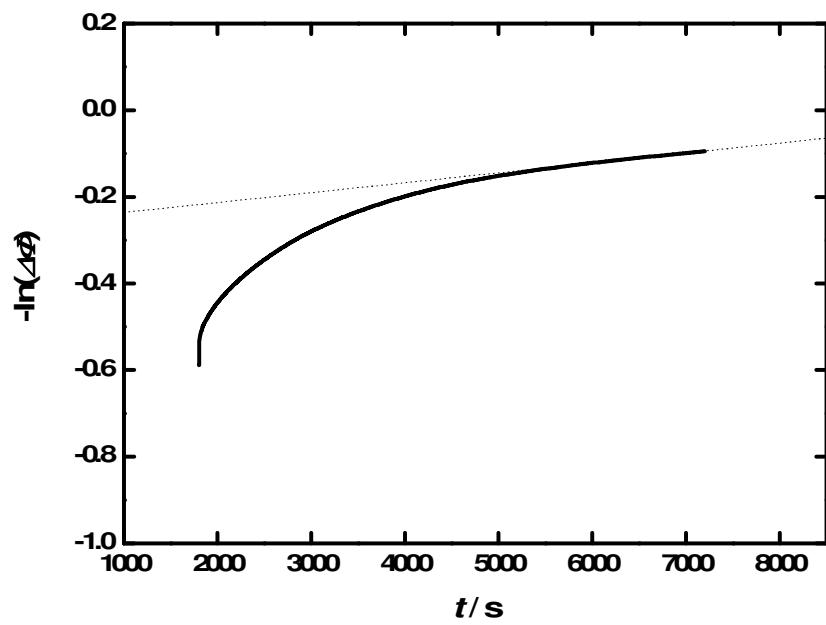


Abbildung 62: Auftragung  $-\ln(\Delta\Phi)$  gegen die Zeit für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg<sup>-1</sup>.

#### 7.1.1.4.3.3 Konzentrationsabhängigkeit des Potentials

Ermittelte Steigung:  $d\Phi/d\ln c = 0,036 \pm 1,21 \cdot 10^{-3}$

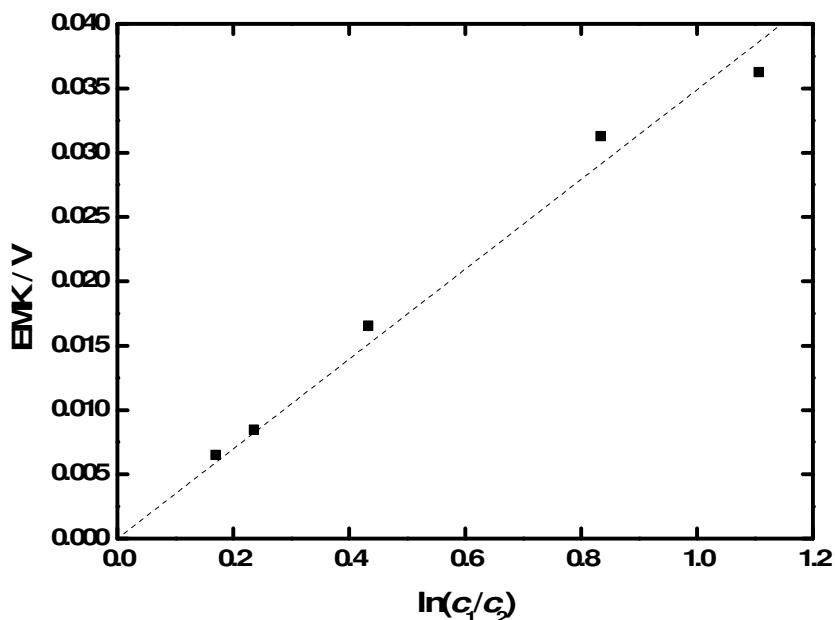
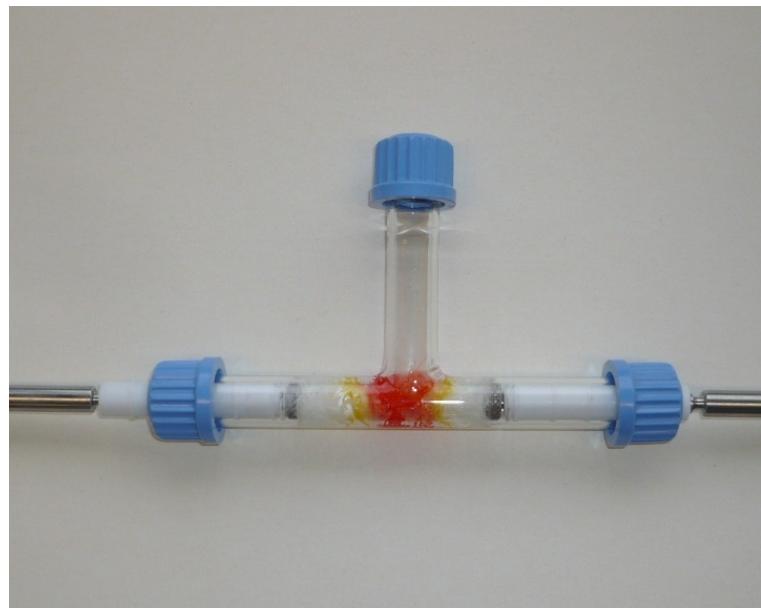


Abbildung 63: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7),  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

## 7.1.2 EMK-Methode

In Abbildung 64 ist ein Foto einer T-Zelle zu sehen, in der sich zwischen den Elektroden zwei Glaswollestücke befinden, die unterschiedliche Konzentrationen des Elektrolyten aufweisen. Die dazwischen eingebaute Salzbrücke, d.h. ein mit der Salzbrücke getränktes Glaswollestück ist mit einem roten Farbstoff markiert, um den Aufbau zu veranschaulichen.



**Abbildung 64: Foto einer Zelle mit zwei getränkten Glaswollestückchen, getrennt durch ein zur Veranschaulichung mit Farbstoff getränktem Glaswollestück als Salzbrücke.**

In Abbildung 65 sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Messverfahren der EMK-Methode zu sehen. Es wurden zwei Konzentrationen des Elektrolyt  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC (3/7) hergestellt ( $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  und  $9,44 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) und je ein Stück Glaswolle mit der Lösung getränkt. In der Zelle für Überführungszahlmessungen, siehe Kapitel 3.2.1.1, wurden die Stücke miteinander in Kontakt gebracht. Die gleichen Lösungen wurden in ein Glasrohr eingefüllt, das die Lösungen durch eine eingeschmolzene Glasfritte voneinander trennt. Je an den Enden der beiden Zellen werden Lithiumelektroden eingeführt und die elektromotorische Kraft gemessen. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Verfahren ergeben nur einen relativen Fehler von 0,4 %.

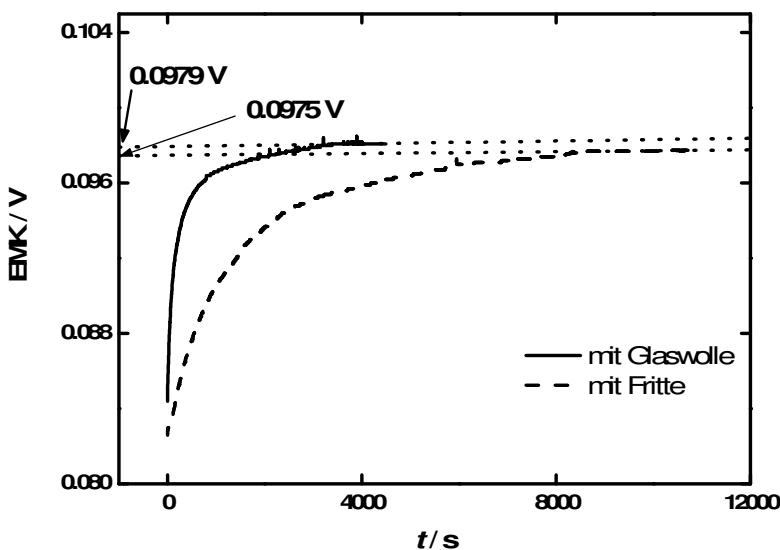


Abbildung 65: EMK-Messungen von  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC (3/7) bei einem Konzentrationsunterschied von  $\Delta m = 0,056 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit unterschiedlichem Versuchsaufbau.

### 7.1.3 Bestimmung per NMR

#### 7.1.3.1 LiDFOB in Carbonatgemischen

In Tabelle 44 sind die Werte der gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten des Lithiums und des fluoridhaltigen Anions DFOB<sup>-</sup> für verschiedene Konzentrationen des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7) angegeben<sup>9</sup>.

Tabelle 44: Selbstdiffusionskoeffizienten des Lithiums  $D_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  und des fluoridhaltigen Anions DFOB<sup>-</sup> für verschiedene Konzentrationen des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7).

Konzentration / $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$D_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} / 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{\text{F}^-}^{\text{NMR}} / 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
0,928	$1,707 \pm 0,0249$	$2,003 \pm 0,0310$
0,831	$1,872 \pm 0,0273$	$2,230 \pm 0,0341$
0,701	$2,188 \pm 0,0319$	$2,663 \pm 0,0407$
0,491	$2,479 \pm 0,0362$	$3,054 \pm 0,0467$
0,304	$2,932 \pm 0,0428$	$3,682 \pm 0,0570$
0,102	$3,652 \pm 0,0540$	$4,612 \pm 0,0706$

<sup>9</sup> Dank an Dipl.-Chem. M. Fleischmann des AK Gschwind für die Messungen und Auswertung.

0,051	$3,844 \pm 0,0561$	$4,863 \pm 0,0744$
-------	--------------------	--------------------

Die berechneten hydrodynamischen Radien des Kations und Anions sind in Tabelle 45 wiedergegeben.

**Tabelle 45: Hydrodynamischer Radius  $r_H$  des Lithium-Kations und des DFOB<sup>-</sup>-Anions von LiDFOB in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit der Konzentration.**

Konzentration / mol·kg <sup>-1</sup>	$r_H(\text{Li})$ / nm	$r_H(\text{DFOB})$ / nm
0,928	$0,600 \pm 0,040$	$0,511 \pm 0,035$
0,831	$0,587 \pm 0,040$	$0,493 \pm 0,034$
0,701	$0,584 \pm 0,039$	$0,479 \pm 0,033$
0,491	$0,561 \pm 0,038$	$0,455 \pm 0,031$
0,304	$0,550 \pm 0,037$	$0,438 \pm 0,030$
0,102	$0,496 \pm 0,034$	$0,393 \pm 0,027$
0,051	$0,489 \pm 0,033$	$0,387 \pm 0,026$

Das Verhältnis des diffundierenden Ions zum diffundierenden Lösungsmittelmolekül, ausgedrückt als  $R$ -Wert, ist für Lithium und DFOB in EC und DEC in Tabelle 46 gezeigt.

**Tabelle 46: R-Wert des Lithiums und DFOB-Anions im Lösungsmittel EC und DEC.**

Konzentration / mol·kg <sup>-1</sup>	$R_{\text{Li}}^{\text{EC}}$	$R_{\text{Li}}^{\text{DEC}}$	$R_{\text{DFOB}}^{\text{EC}}$	$R_{\text{DFOB}}^{\text{DEC}}$
0,928	$2,211 \pm 0,080$	$2,463 \pm 0,180$	$1,884 \pm 0,063$	$2,099 \pm 0,135$
0,831	$2,235 \pm 0,081$	$2,472 \pm 0,181$	$1,876 \pm 0,062$	$2,075 \pm 0,132$
0,701	$2,298 \pm 0,085$	$2,493 \pm 0,184$	$1,888 \pm 0,063$	$2,048 \pm 0,129$
0,491	$2,330 \pm 0,087$	$2,494 \pm 0,184$	$1,891 \pm 0,063$	$2,024 \pm 0,127$
0,304	$2,414 \pm 0,092$	$2,509 \pm 0,186$	$1,922 \pm 0,065$	$1,998 \pm 0,124$
0,102	$2,343 \pm 0,088$	$2,349 \pm 0,165$	$1,855 \pm 0,061$	$1,860 \pm 0,109$
0,051	$2,416 \pm 0,092$	$2,355 \pm 0,165$	$1,910 \pm 0,064$	$1,861 \pm 0,110$

## 7.1.4 Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessung

### 7.1.4.1 LiPF<sub>6</sub> in DMSO

Die Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde mit folgender Gleichung nach Kohlrausch bestimmt [189], da auch nur verdünnte Lösungen vermessen wurden:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - S_o \sqrt{c} \quad (7.1)$$

Für die Lösungen TPhPTPhB, TPhPPF<sub>6</sub> und LiPF<sub>6</sub> in DMSO bei 25 °C sind unten anstehend die Graphen und die zugehörigen Fitwerte in einer Tabelle zu sehen.

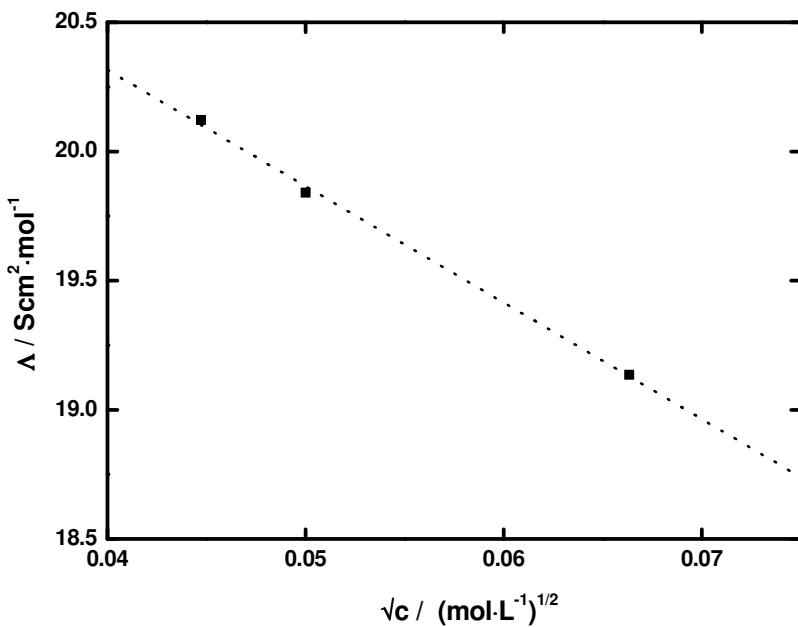


Abbildung 66: Auftragung der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda$  gegen  $\sqrt{c}$  für TPhPTPhB in DMSO.

Tabelle 47: Fitwerte zur Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von TPhPTPhB in DMSO bei 25 °C.

$\Lambda^\circ / \text{Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_o / \text{Scm}^{7/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$
$22,30 \pm 0,026$	$-45,87 \pm 0,47$

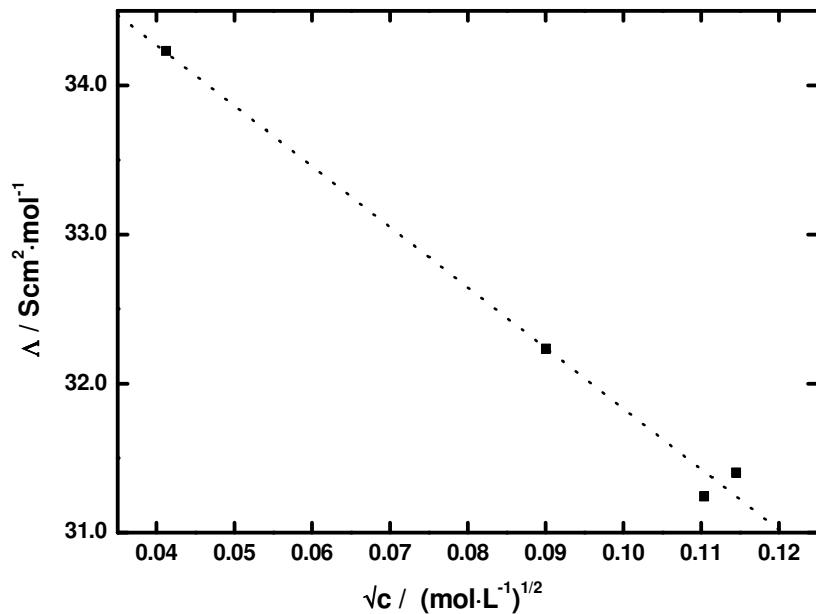
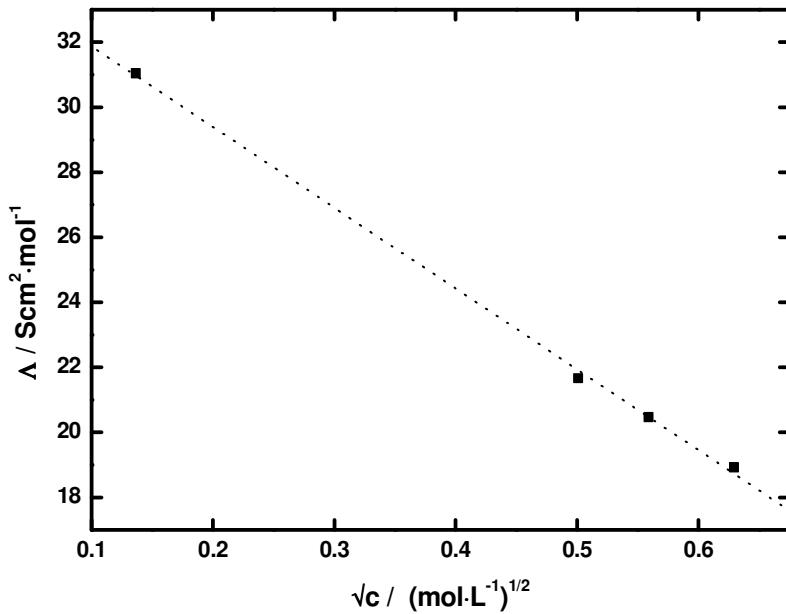


Abbildung 67: Auftragung der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda$  gegen  $\sqrt{c}$  für TPhPPF<sub>6</sub> in DMSO.

Tabelle 48: Fitwerte zur Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von TPhPPF<sub>6</sub> in DMSO bei 25 °C.

$\Lambda^\infty / \text{Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_0 / \text{Sm}^{7/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$
$35,90 \pm 0,26$	$-40,63 \pm 2,79$

Abbildung 68: Auftragung der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda$  gegen  $\sqrt{c}$  für  $\text{LiPF}_6$  in DMSO.Tabelle 49: Fitwerte zur Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von  $\text{LiPF}_6$  in DMSO bei 25 °C.

$\Lambda^\circ / \text{Scm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_0 / \text{Sm}^{7/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$
$34,36 \pm 0,30$	$-24,85 \pm 0,62$

## 7.2 Dichten, Konzentrationsbestimmung und Leitfähigkeiten

Die Dichten und Leitfähigkeiten der Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  und  $\text{LiDFOB}$  in EC/DEC (3/7) wurden von D. Moosbauer gemessen und die angegebenen Werte für die entsprechenden Molalitäten gefittet<sup>10</sup>. Die Dichten wurden mit einem Polynom 2. Grades gefittet, die Leitfähigkeiten nach Casteel-Amis, siehe Gleichung (3.92)

$$\kappa = \kappa_{max} \left( \frac{m}{\mu} \right)^a \cdot \exp \left[ b \cdot (m - \mu)^2 - \frac{a}{\mu} (m - \mu) \right] \quad (3.92)$$

### 7.2.1 $\text{LiBF}_4$ in Propylencarbonat

**Tabelle 50:** Dichte, berechnete Konzentration und spezifische Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen von  $\text{LiBF}_4$  in PC.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$B / \text{cm}^{-1}$	$\kappa / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
0,035	1,20	0,042	38,41	0,87
0,68	1,24	0,77	27,75	3,66

### 7.2.2 $\text{LiBF}_4$ in EC/DEC (3/7)

**Tabelle 51:** Dichte, berechnete Konzentration und spezifische Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen von  $\text{LiBF}_4$  in EC/DEC (3/7).

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$B / \text{cm}^{-1}$	$\kappa / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
0,10	1,07	0,11	27,75	0,86
0,68	1,10	0,70	38,41	1,99
0,99	1,12	1,02	47,96	2,09

<sup>10</sup> Dank an D. Moosbauer für die Messungen der Dichten und Leitfähigkeiten.

### 7.2.3 LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4)

**Tabelle 52: Dichte, berechnete Konzentration und spezifische Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen von LiPF<sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4).**

<i>m</i> / mol·kg <sup>-1</sup>	<i>ρ</i> / g·cm <sup>-3</sup>	<i>c</i> / mol·L <sup>-1</sup>	<i>B</i> / cm <sup>-1</sup>	<i>κ</i> / mS·cm <sup>-1</sup>
0,68	1,21	0,75	56,93	11,08

### 7.2.4 LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7)

Die folgenden Werte sind nach den Daten aus Ref. [190] für die entsprechenden Molalitäten gefittet.

**Tabelle 53: Dichte, berechnete Konzentration und spezifische Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen von LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7).**

<i>m</i> / mol·kg <sup>-1</sup>	<i>ρ</i> / g·cm <sup>-3</sup>	<i>c</i> / mol·L <sup>-1</sup>	<i>κ</i> / mS·cm <sup>-1</sup>
0,10	1,06	0,11	0,79
0,68	1,13	0,70	5,71
1,0	1,18	1,01	7,42

Fit für die Dichtebestimmung nach einem Polynom 2. Grades:

$$\rho = -0,0534 \cdot m^2 + 1,0608 \cdot m + 6,69 \cdot 10^{-4} \quad (7.2)$$

Parameter für den Casteel-Amis-Fit:

**Tabelle 54: Casteel-Amis Fit-Parameter für LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (3/7) bei 25 °C.**

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>κ<sub>max</sub></i> / mS·cm <sup>-1</sup>	<i>μ</i> / mol·kg <sup>-1</sup>
1,170 ± 0,033	-0,165 ± 0,017	8,281 ± 0,023	1,463 ± 0,048

## 7.2.5 LiDFOB in EC/DEC (3/7)

Die folgenden Werte sind nach den Daten aus Ref. [190] für die entsprechenden Molalitäten gefittet.

**Tabelle 55: Dichte, berechnete Konzentration und spezifische Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen von LiDFOB in EC/DEC (3/7).**

$m / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,93	1,13	1,05	4,00
0,83	1,12	0,93	3,73
0,70	1,11	0,78	3,30
0,50	1,09	0,55	2,43
0,30	1,07	0,32	1,50
0,10	1,06	0,11	0,42
0,051	1,05	0,054	0,18

Fit für die Dichtebestimmung nach einem Polynom 2. Grades:

$$\rho = -5,7661 \cdot 10^{-3} m^2 + 7,8684 \cdot 10^{-2} m + 1,0506 \quad (7.3)$$

Parameter für den Casteel-Amis-Fit:

**Tabelle 56: Casteel-Amis Fit-Parameter für LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei 25 °C.**

$a$	$b$	$\kappa_{\max} / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\mu / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
$1,304 \pm 0,016$	$-0,029 \pm 0,0081$	$4,778 \pm 0,0054$	$1,604 \pm 0,0042$

## 7.3 Fehlerrechnung

Die Fehlerrechnung wurde für alle Methoden nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung durchgeführt. Im Folgenden sind für die einzelnen Methoden noch mal die Auswerteformel angegeben, sowie die einzelnen fehlerbehafteten Terme in einer Tabelle.

### 7.3.1 Potentiostatische Polarisierung

Die Überführungszahl nach der Methode der potentiostatischen Polarisierung wird nach Gleichung (3.42) berechnet:

$$t_+ = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})} \quad (3.42)$$

Der Fehler  $\Delta t_+$  beträgt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta t_+ = \left| \frac{\partial t_+}{\partial I_{ss}} \right| \Delta I_{ss} + \left| \frac{\partial t_+}{\partial V} \right| \Delta V + \left| \frac{\partial t_+}{\partial I_0} \right| \Delta I_0 + \left| \frac{\partial t_+}{\partial R_0} \right| \Delta R_0 + \left| \frac{\partial t_+}{\partial R_{ss}} \right| \Delta R_{ss} \quad (7.4)$$

Mit den Ableitungen  $\frac{dt_+}{dI_{ss}} = \frac{(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 / (\Delta V - I_{ss} R_{ss})} + \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 / (\Delta V - I_{ss} R_{ss})^2 \cdot R_{ss}}$ ,

$$\frac{dt_+}{dI_0} = \frac{-I_{ss} R_0}{I_0 / (\Delta V - I_{ss} R_{ss})} - \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0^2 / (\Delta V - I_{ss} R_{ss})}, \quad \frac{dt_+}{d\Delta V} = \frac{I_{ss}}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})} - \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})^2},$$

$$\frac{dt_+}{dR_0} = \frac{-I_{ss}}{(\Delta V - I_{ss} R_{ss})} \quad \text{und} \quad \frac{dt_+}{dR_{ss}} = \frac{I_{ss}^2(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 / (\Delta V - I_{ss} R_{ss})^2}.$$

In Tabelle 57 sind die Beiträge der fehlerbehafteten Größen für die einzelnen Messungen der potentiostatischen Polarisierung zusammengefasst.

**Tabelle 57: Fehlerbeiträge der fehlerbehafteten Größen der potentiostatischen Polarisierungsmethode für die gemessenen Elektrolyten.**

Elektrolyt	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial I_{ss}} \right  \Delta I_{ss}$	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial I_0} \right  \Delta I_0$	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial V} \right  \Delta V$	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial R_0} \right  \Delta R_0$	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial R_{ss}} \right  \Delta R_{ss}$	Gesamt-fehler
LiBF <sub>4</sub> in PC, 0,05 mol·kg <sup>-1</sup>	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	0,0030
LiBF <sub>4</sub> in PC, 0,68 mol·kg <sup>-1</sup>	$4,86 \cdot 10^{-3}$	$6,57 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$4,89 \cdot 10^{-4}$	0,0062
LiBF <sub>4</sub> in EC/DEC, 0,1 mol·kg <sup>-1</sup>	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$5,79 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,0060
LiPF <sub>6</sub> in EC/PC/DMC, 0,68 mol·kg <sup>-1</sup>	$5,93 \cdot 10^{-7}$	$3,87 \cdot 10^{-4}$	$6,76 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,024
LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC, 0,68 mol·kg <sup>-1</sup>	$8,62 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^{-8}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	0,0053
LiDFOB in EC/DEC, 0,1 mol·kg <sup>-1</sup>	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$5,79 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,0060
LiDFOB in EC/DEC, 0,68mol·kg <sup>-1</sup>	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$3,54 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-3}$	0,0086
LiDFOB in EC/DEC, 1,0 mol·kg <sup>-1</sup>	$7,31 \cdot 10^{-8}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	0,0053

### 7.3.2 Galvanostatische Polarisierung

Die Auswerteformel der galvanostatischen Polarisierung ist

$$t_+ = I \cdot \frac{m_\phi F c_\infty \sqrt{\pi D}}{4 \left( \frac{d\phi}{d \ln c} \right)} \quad (3.50)$$

Womit der Fehler berechnet wird durch

$$\Delta t_+ = \left| \frac{\partial t_+}{\partial m_\phi} \right| \Delta m_\phi + \left| \frac{\partial t_+}{\partial c} \right| \Delta c + \left| \frac{\partial t_+}{\partial D} \right| \Delta D + \left| \frac{\partial t_+}{\partial \frac{d\Phi}{d \ln c}} \right| \Delta \frac{d\Phi}{d \ln c} \quad (7.5)$$

Mit den Ableitungen  $\frac{\partial t_+}{\partial m_\phi} = \left| -\frac{c \cdot F \sqrt{D\pi}}{4 \frac{d\Phi}{d \ln c}} \right|$ ,  $\frac{\partial t_+}{\partial c} = \left| -\frac{m_\phi \cdot F \sqrt{D\pi}}{4 \frac{d\Phi}{d \ln c}} \right|$ ,  $\frac{\partial t_+}{\partial D} = \left| -\frac{c \cdot m_\phi \cdot F \pi}{8 \sqrt{D\pi} \frac{d\Phi}{d \ln c}} \right|$  und

$$\frac{\partial t_+}{\partial \frac{d\Phi}{d \ln c}} = \left| \frac{c \cdot m_\phi \cdot F \sqrt{D\pi}}{4 \left( \frac{d\Phi}{d \ln c} \right)^2} \right|.$$

In Tabelle 58 sind die Beiträge der fehlerbehafteten Größen für die einzelnen Messungen der potentiostatischen Polarisierung zusammengefasst.

**Tabelle 58: Fehlerbeiträge der fehlerbehafteten Größen der galvanostatischen Polarisierungsmethode für die gemessenen Elektrolyten.**

Elektrolyt	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial m_\phi} \right  \Delta m_\phi$	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial c} \right  \Delta c$	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial D} \right  \Delta D$	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial \frac{d\Phi}{d \ln c}} \right  \Delta \frac{d\Phi}{d \ln c}$	Gesamtfehler
LiBF <sub>4</sub> in PC, 0,035 mol·kg <sup>-1</sup>	0,020	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	0,018	0,040
LiBF <sub>4</sub> in PC, 0,68 mol·kg <sup>-1</sup>	0,020	$9,00 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	0,016	0,038
LiPF <sub>6</sub> in EC/PC/DMC, 0,68 mol·kg <sup>-1</sup>	0,017	$8,28 \cdot 10^{-6}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-3}$	0,025
LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC, 1,0 mol·kg <sup>-1</sup>	0,044	$6,99 \cdot 10^{-6}$	$5,77 \cdot 10^{-3}$	0,037	0,087
LiDFOB in EC/DEC, 0,1 mol·kg <sup>-1</sup>	0,022	$5,84 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-3}$	0,023	0,048
LiDFOB in EC/DEC, 0,68 mol·kg <sup>-1</sup>	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$9,77 \cdot 10^{-6}$	$7,68 \cdot 10^{-3}$	$5,97 \cdot 10^{-3}$	0,019
LiDFOB in EC/DEC, 1,0 mol·kg <sup>-1</sup>	0,026	$6,65 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	0,023	0,050

### 7.3.3 NMR-Messungen

Die Überführungszahl wird aus den Diffusionskoeffizienten gemäß (3.77) berechnet:

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (3.77)$$

Der Fehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wird ermittelt aus

$$\Delta t_+ = \left| \frac{1}{D_+ + D_-} - \frac{D_+}{(D_+ + D_-)^2} \right| \Delta D_+ + \left| \frac{D_+}{(D_+ + D_-)^2} \right| \Delta D_- \quad (7.6)$$

In Tabelle 59 sind die Beiträge der fehlerbehafteten Terme für die NMR-Messungen an LiDFOB in EC/DEC (3/7) zusammengefasst.

**Tabelle 59: Fehlerbeiträge der fehlerbehafteten Terme zur Überführungszahlbestimmung per NMR-Messungen für LiDFOB in EC/DEC (3/7).**

Konzentration / mol·kg <sup>-1</sup>	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial D_+} \right  \Delta D_+$	$\left  \frac{\partial t_+}{\partial D_-} \right  \Delta D_-$	Gesamtfehler
0,928	$3,624 \cdot 10^{-3}$	$3,798 \cdot 10^{-3}$	$7,421 \cdot 10^{-3}$
0,831	$3,622 \cdot 10^{-3}$	$3,796 \cdot 10^{-3}$	$7,418 \cdot 10^{-3}$
0,701	$3,615 \cdot 10^{-3}$	$3,788 \cdot 10^{-3}$	$7,403 \cdot 10^{-3}$
0,491	$3,611 \cdot 10^{-3}$	$3,784 \cdot 10^{-3}$	$7,394 \cdot 10^{-3}$
0,304	$3,598 \cdot 10^{-3}$	$3,771 \cdot 10^{-3}$	$7,370 \cdot 10^{-3}$
0,102	$3,606 \cdot 10^{-3}$	$3,779 \cdot 10^{-3}$	$7,385 \cdot 10^{-3}$
0,051	$3,600 \cdot 10^{-3}$	$3,773 \cdot 10^{-3}$	$7,373 \cdot 10^{-3}$

### 7.3.4 Leitfähigkeitsmessungen

Die Berechnung der Überführungszahl aus den Leitfähigkeiten erfolgt aus  $t_+^\infty = \frac{\lambda_{Li^+}^\infty}{A_{LiPF_6}^\infty}$

(4.12):

$$t_+^\infty = \frac{\lambda_{Li^+}^\infty}{A_{LiPF_6}^\infty} \quad (4.12)$$

Der Fehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wird ermittelt aus

$$\Delta t_+ = \left| \frac{1}{A_{LiPF_6}^\infty} \right| \Delta \lambda_{Li^+}^\infty + \left| -\frac{\lambda_{Li^+}^\infty}{(A_{LiPF_6}^\infty)^2} \right| \Delta A_{LiPF_6}^\infty \quad (7.7)$$

In Tabelle 60 sind die Beiträge der fehlerbehafteten Größen für die Leitfähigkeitsmessungen an LiPF<sub>6</sub> in DMSO zusammengefasst.

**Tabelle 60: Fehlerbeiträge der fehlerbehafteten Größen der zur Überführungszahlbestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen für LiPF<sub>6</sub> in DMSO.**

$\frac{1}{A_{LiPF_6}^\infty} \Delta \lambda_{Li^+}^\infty$	$-\frac{\lambda_{Li^+}^\infty}{(A_{LiPF_6}^\infty)^2} \Delta A_{LiPF_6}^\infty$	Gesamtfehler
0,0016	0,0025	0,0041

## 7.4 Abkürzungen

BPP	Bipolar pulse pair
CA	Chronoamperometrie
CM	Chemisches Modell
CPE	Constant Phase Element
E	Elektrode
EMK	Elektromotorische Kraft
GP	Galvanostatische Polarisierung
IL	Ionische Flüssigkeit
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
LED	Longitudinal eddy current delay
LIB	Lithium-Ionen Batterie
LM	Lösungsmittel
mb	moving boundary
Ni-Cd-Batterie	Nickel-Cadmium-Batterie
NiMH	Nickel-Metallhydrid
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OCP	Open Circuit Potential
PFG STE	Pulsed field gradient stimulated echo
PP	Potentiostatische Polarisierung
RF	Radiofrequenz
SEI	Solid Electrolyte Interface
Ww	Wechselwirkungen
KCl	Kaliumchlorid
LiBF <sub>4</sub>	Lithium Tetrafluorborat
LiDFOB	Lithium Difluor(mono)oxalatborat
LiPF <sub>6</sub>	Lithium Hexafluorophosphat
LiTf	Lithium Trifluormethansulfonat
TEABF <sub>4</sub>	Tetraethylammonium Tetrafluorborat

TPhPPF <sub>6</sub>	Tetraphenylphosphonium Hexafluorophosphat
TPhPTPhB	Tetraphenylphosphonium Tetraphenylborat
TMS	Tetramethylsilan
EC	Ethylencarbonat
PC	Propylencarbonat
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DMSO	Dimethylsulfoxid

## 7.5 Konstanten und Symbole

### 7.5.1 Physikalische Konstanten

Konstante	Bedeutung	Größe
$e_0$	Elementarladung	1,6021765 A·s
$F$	Faradaykonstante	96485 A·s·mol <sup>-1</sup>
$k_B$	Boltzmannkonstante	1,38065·10 <sup>-23</sup> J·K <sup>-1</sup>
$N_A$	Avogadrokonstante	6,022141·10 <sup>85</sup> mol <sup>-1</sup>
$\pi$	Pi	3,14159
$R$	Allgemeine Gaskonstante	8,314 J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>

### 7.5.2 Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$a$	Aktivität	mol·L <sup>-1</sup>
$A$	Fläche	m <sup>2</sup>
$\alpha$	Dissoziationsgrad	-
$B$	Zellkonstante	cm <sup>-1</sup>
$c$	Molarität	mol·L <sup>-1</sup>
$C$	Kapazität	Ah·g <sup>-1</sup>
$D$	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
$\delta$	Pulsdauer	s
$\varDelta$	Diffusionszeit	s
$E$	Elektrisches Feld	V·m <sup>-1</sup>
$E$	Nernst-Potential ohne Überführung	V
$E_{trans}$	Nernst-potential mit Überführung	V
$\varepsilon$	Dielektrizitätszahl	A·s·V <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>
$f_{\pm}$	Mittlerer molarer Aktivitätskoeffizient	-
$\Phi$	Zellpotential	V

$g$	Amplitude des Gradientenpulses	$\text{T}\cdot\text{m}^{-2}$
$\gamma$	gyromagnetischen Verhältnis	-
$H_R$	Haven ratio	-
$\eta$	Viskosität	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
$i$	Ionische Spezies	-
$i$	Stromdichte	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
$I$	Kernspinquantenzahl	-
$I$	Strom	$\text{A}$
$I/I_0$	Signaldämpfung (NMR)	-
$I_0$	Initialstrom	$\text{A}$
$I_{ss}$	Steady-state Strom	$\text{A}$
$J$	Flussdichte	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
$k$	Gerätekonstante (Biegeschwinger)	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$
$\kappa$	Spezifische Leitfähigkeit	$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
$l$	Länge	$\text{m}$
$L$	Elektrodenabstand	$\text{m}$
$\lambda$	Einzelionenleitfähigkeit	$\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
$\lambda^e$	Elektrophoretischer Term	$\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Lambda$	Molare Leitfähigkeit	$\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Lambda_{NMR}$	Molare Leitfähigkeit berechnet mit Nernst-Einstein Gleichung	$\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
$m$	Molalität	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
$m_\Phi$	Steigung aus einer Auftragung $\Delta\Phi$ gegen $it_i^{1/2}$	$\text{V}\cdot\text{m}^2\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$
$M$	Molare Masse	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\mu$	Chemisches Potential	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\mu$	Maximale molale Konzentration bei der maximalen spezifischen Leitfähigkeit	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
$\mu^*$	Elektrochemisches Potential	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$n$	Stoffmenge	$\text{mol}$
$n$	Anzahl der unabhängigen Spezies	-
$N$	Anzahl der Messpunkte	-
$v$	Stöchiometrischer Koeffizient	-

$p$	Druck	Pa
$\pi$	180° Puls	-
$Q$	Ladung	$\text{A}\cdot\text{s}$
$\rho$	Dichte	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$r$	Elektrodendurchmesser	m
$r_H$	Hydrodynamischer Radius	nm
$R$	Ohmscher Widerstand	$\Omega$
$R_{ion}^{LM}$	$R$ -Wert	-
$R_0$	Elektrodenwiderstand vor der Polarisierung	V
$R_{ss}$	Elektrodenwiderstand nach der Polarisierung	V
$\rho$	Dichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\rho$	Spezifischer Widerstand	$\Omega$
$S_O$	Onsager Konstante	$\text{Scm}^{7/2}\cdot\text{mol}^{-3/2}$
$\sigma$	Standardabweichung	-
$t$	Zeit	s
$t_{\pm}$	Überführungszahl des Kations oder Anions	-
$t_e$	Abklingzeit	s
$t_i$	Polarisationsdauer	s
$t_r$	Transportzahl	-
$T$	Schwingungsperiode	s
$T$	Temperatur	K
$\tau$	Zeitvariable	-
$\tau_g$	Gradienten-Refokussierungszeit	s
$u$	Mobilität	$\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$V$	Angelegtes Potential	V
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$v$	Geschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$x$	Ort	m
$\Delta X/X$	Relaxationseffekt	-
$z$	Teilchenladung	-
$\infty$	Index für unendliche Verdünnung	-



## 7.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vor- und Nachteile verschiedener Methoden für nicht-wässrige Lithium-Elektrolyte für LIBs. Abkürzungen sind im Text erklärt. ....	54
Tabelle 2: Zellkonstanten der verwendeten Leitfähigkeitszellen. ....	59
Tabelle 3: Verwendete Chemikalien mit angegebener Reinheit und dem Hersteller. ....	66
Tabelle 4: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten $\text{LiBF}_4$ in PC, $m = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ....	71
Tabelle 5: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten $\text{LiBF}_4$ in PC, $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ....	72
Tabelle 6: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten $\text{LiBF}_4$ in EC/DEC (3/7), $m = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ....	74
Tabelle 7: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten $\text{LiPF}_6$ in EC/PC/DMC (2/1/4), $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ....	75
Tabelle 8: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten $\text{LiPF}_6$ in EC/DEC (3/7), $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ....	77
Tabelle 9: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten $\text{LiDFOB}$ in EC/DEC (3/7), $m = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ....	79
Tabelle 10: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten $\text{LiDFOB}$ in EC/DEC (3/7), $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ....	80
Tabelle 11: Ermittelte Elektrodenwiderstände und Ströme vor und nach der potentiostatischen Polarisierung und die daraus errechnete kationische Überführungszahl für den Elektrolyten $\text{LiDFOB}$ in EC/DEC (3/7), $m = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ....	81
Tabelle 12: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten $\Delta\Phi$ und die Steigung aus der Auftragung $\Delta\Phi$ vs. $it_i^{1/2}$ für $\text{LiBF}_4$ in PC, $0,035 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ....	84

Tabelle 13: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der dadurch bestimmte Diffusionskoeffizient für LiBF <sub>4</sub> in PC, 0,035 mol·kg <sup>-1</sup> .	86
.....	.....
Tabelle 14: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten $\Delta\Phi$ und die Steigung aus der Auftragung $\Delta\Phi$ vs. $it_i^{1/2}$ für LiBF <sub>4</sub> in PC, 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> .	89
Tabelle 15: Diffusionskoeffizient $D$ , Konzentrationsabhängigkeit des Potentials $d\Phi/dlnc$ , Steigung $m_\phi$ und ermittelte Überführungszahl $t_+$ nach der galvanostatischen Polarisierungsmethode für den Elektrolyten LiBF <sub>4</sub> in PC, $m = 0,68$ mol·kg <sup>-1</sup> .	89
Tabelle 16: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten $\Delta\Phi$ und die Steigung aus der Auftragung $\Delta\Phi$ vs. $it_i^{1/2}$ für LiPF <sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4), 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> .	90
Tabelle 17: Diffusionskoeffizient $D$ , Konzentrationsabhängigkeit des Potentials $d\Phi/dlnc$ , Steigung $m_\phi$ und ermittelte Überführungszahl $t_+$ nach der galvanostatischen Polarisierungsmethode für den Elektrolyten LiPF <sub>6</sub> in EC/PC/DMC, $m = 0,68$ mol·kg <sup>-1</sup> .	91
Tabelle 18: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten $\Delta\Phi$ und die Steigung aus der Auftragung $\Delta\Phi$ vs. $it_i^{1/2}$ für LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .	92
Tabelle 19: Diffusionskoeffizient $D$ , Konzentrationsabhängigkeit des Potentials $d\Phi/dlnc$ , Steigung $m_\phi$ und ermittelte Überführungszahl $t_+$ nach der galvanostatischen Polarisierungsmethode für den Elektrolyten LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC, $m = 1,0$ mol·kg <sup>-1</sup> .	93
Tabelle 20: Steigungen $m_\phi$ aus der jeweiligen Auftragung $\Delta\Phi$ vs. $it_i^{1/2}$ für LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei den Konzentrationen 0,1 mol·kg <sup>-1</sup> , 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> und 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .	95
Tabelle 21: Diffusionskoeffizient $D$ , Konzentrationsabhängigkeit des Potentials $d\Phi/dlnc$ und Steigung $m_\phi$ für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC bei verschiedenen Konzentrationen.	95
Tabelle 22: Überführungszahlen für LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei den Konzentrationen 0,1 mol·kg <sup>-1</sup> , 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> und 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .	95
Tabelle 23: Überführungszahlen verschiedener Elektrolyte mit der Methode der elektromotorischen Kraft gemessen.	103
Tabelle 24: Überführungszahlen für verschiedene Konzentrationen des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7).	109
Tabelle 25: Werte der Grenzleitfähigkeiten und Einzelionenleitfähigkeiten für TPhPTPhB, TPhPPF <sub>6</sub> und LiPF <sub>6</sub> in DMSO bei 25 °C, sowie die daraus berechnete Überführungszahl des Lithium-Ions.	113
.....	174

Tabelle 26: Überführungszahlen des Lithium-Ions aller vermessenen Elektrolyte mit verschiedenen Methoden bei 25 °C.....	114
Tabelle 27: Haven-Ratio in Abhängigkeit der Konzentration für LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei 25 °C.....	120
Tabelle 28: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiBF <sub>4</sub> in PC, 0,035 mol·kg <sup>-1</sup> .....	133
Tabelle 29: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiBF <sub>4</sub> in PC, 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> .....	134
Tabelle 30: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der dadurch bestimmte Diffusionskoeffizient für LiBF <sub>4</sub> in PC, 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> . .....	135
Tabelle 31: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiPF <sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4), 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> .....	136
Tabelle 32: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient für LiPF <sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4), 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> .....	137
Tabelle 33: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .....	139
Tabelle 34: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient für LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .....	140
Tabelle 35: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,1 mol·kg <sup>-1</sup> .....	142
Tabelle 36: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten $\Delta\Phi$ und die Steigung aus der Auftragung $\Delta\Phi$ vs. $it_i^{1/2}$ für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,1 mol·kg <sup>-1</sup> .....	143
Tabelle 37: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,1 mol·kg <sup>-1</sup> .....	143
Tabelle 38: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> .....	145
Tabelle 39: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten $\Delta\Phi$ und die Steigung aus der Auftragung $\Delta\Phi$ vs. $it_i^{1/2}$ für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> .....	146

Tabelle 40: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> .....	146
Tabelle 41: Parameter der galvanostatischen Polarisationsmessungen für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .....	148
Tabelle 42: Bestimmtes Potential direkt nach dem Stromabschalten $\Delta\Phi$ und die Steigung aus der Auftragung $\Delta\Phi it_i^{1/2}$ für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .....	149
Tabelle 43: Parameter für die Polarisationsmessungen nach der „restricted diffusion“ Methode und der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .....	149
Tabelle 44: Selbstdiffusionskoeffizienten des Lithiums $D_{Li^+}^{NMR}$ und des fluoridhaltigen Anions DFOB <sup>-</sup> $D_{F^-}^{NMR}$ für verschiedene Konzentrationen des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7).....	152
Tabelle 45: Hydrodynamischer Radius $r_H$ des Lithium-Kations und des DFOB <sup>-</sup> -Anions von LiDFOB in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit der Konzentration. ....	153
Tabelle 46: $R$ -Wert des Lithiums und DFOB-Anions im Lösungsmittel EC und DEC. ....	153
Tabelle 47: Fitwerte zur Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von TPhPTPhB in DMSO bei 25 °C. ....	154
Tabelle 48: Fitwerte zur Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von TPhPPF <sub>6</sub> in DMSO bei 25 °C. ....	155
Tabelle 49: Fitwerte zur Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von LiPF <sub>6</sub> in DMSO bei 25 °C. ....	156
Tabelle 50: Dichte, berechnete Konzentration und spezifische Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen von LiBF <sub>4</sub> in PC. ....	157
Tabelle 51: Dichte, berechnete Konzentration und spezifische Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen von LiBF <sub>4</sub> in EC/DEC (3/7). ....	157
Tabelle 52: Dichte, berechnete Konzentration und spezifische Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen von LiPF <sub>6</sub> in EC/PC/DMC (2/1/4). ....	158
Tabelle 53: Dichte, berechnete Konzentration und spezifische Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen von LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7).....	158
Tabelle 54: Casteel-Amis Fit-Parameter für LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7) bei 25 °C. ....	158
Tabelle 55: Dichte, berechnete Konzentration und spezifische Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen von LiDFOB in EC/DEC (3/7).....	159

Tabelle 56: Casteel-Amis Fit-Parameter für LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei 25 °C .....	159
Tabelle 57: Fehlerbeiträge der fehlerbehafteten Größen der potentiostatischen Polarisierungsmethode für die gemessenen Elektrolyten.....	161
Tabelle 58: Fehlerbeiträge der fehlerbehafteten Größen der galvanostatischen Polarisierungsmethode für die gemessenen Elektrolyten.....	162
Tabelle 59: Fehlerbeiträge der fehlerbehafteten Terme zur Überführungszahlbestimmung per NMR-Messungen für LiDFOB in EC/DEC (3/7). .....	163
Tabelle 60: Fehlerbeiträge der fehlerbehafteten Größen der zur Überführungszahlbestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen für LiPF <sub>6</sub> in DMSO. .....	164

## 7.7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ragone-Plot für den Anwendungsbereich von verschiedenen Batteriearten (partiell nachgezeichnet aus [5]). Abkürzungen sind im Text ausgeführt. ....	2
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen Zelle (Anionen und Lösungsmittel nicht eingezeichnet). ....	5
Abbildung 3: Strukturformeln einiger Carbonat-Lösungsmittel.....	8
Abbildung 4: Aufbau einer kommerziellen Lithium-Ionen Batterie, entnommen aus [8].....	12
Abbildung 5: Elektrolytische Doppelschicht mit starrer und diffuser Doppelschicht. ....	17
Abbildung 6: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes $x$ bei a) $t = 0$ , b) $t > 0$ und c) im steady-state. ....	23
Abbildung 7: Das Verhältnis von $c_0 \ln(c_a/c_c)$ zu $(c_a - c_c)$ aufgetragen gegen das Potential $\Delta\Phi$ , nachgezeichnet aus [83].....	29
Abbildung 8: Beispiel eines Nyquist-Plots für $\text{LiPF}_6$ in EC/DEC (3/7), $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ...	30
Abbildung 9: Ersatzschaltbild für einen Nyquist-Fit zur Bestimmung der Elektrodenwiderstände.....	30
Abbildung 10: Relaxationspotential eines $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in EC/DEC (3/7) Elektrolyten nach einer Polarisierung mit $20 \mu\text{A}$ . ....	34
Abbildung 11: Auftragung des Relaxationspotentials gegen die transformierte Zeitvariable $\tau$ für den Elektrolyten $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in EC/DEC (3/7) nach einer Polarisierung mit $20 \mu\text{A}$ .....	36
Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Hittorf-Zelle mit den Elektrodenräumen und Mittelräumen.....	47
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Zelle mit wandernder Grenzschicht, nachgezeichnet aus [73].....	52
Abbildung 14: Fotografie der verwendeten Messzelle für Überführungszahlen.....	56
Abbildung 15: Schematische Zeichnung der Messzelle mit eingeschobenen Elektroden.....	57
Abbildung 16: Photographie einer Leitfähigkeitsmesszelle in U-Form mit Platin- Ringelektroden. ....	58
Abbildung 17: Pulssequenz für die Messung von Diffusionskoeffizienten nach dem Prinzip einer BPP LED Sequenz. ....	64
Abbildung 18: Chronoamperogramm von $\text{LiBF}_4$ in PC, $m = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit $8 \text{ mV}$ , und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der	

Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz. ....	70
Abbildung 19: Chronoamperogramm von $\text{LiBF}_4$ in PC, $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz. ....	72
Abbildung 20: Chronoamperogramm von $\text{LiBF}_4$ in EC/DEC (3/7), $m = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz. ....	73
Abbildung 21: Chronoamperogramm von $\text{LiPF}_6$ in EC/PC/DMC (2/1/4), $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz. ....	75
Abbildung 22: Chronoamperogramm von $\text{LiPF}_6$ in EC/DEC (3/7), $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz. ....	76
Abbildung 23: Chronoamperogramm von LiDFOB in EC/DEC (3/7), $m = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz. ....	78
Abbildung 24: Chronoamperogramm von LiDFOB in EC/DEC (3/7), $m = 0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz. ....	80
Abbildung 25: Chronoamperogramm von LiDFOB in EC/DEC (3/7), $m = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bei einer Polarisierung mit 8 mV, und ein Nyquist-Plot zur Berechnung der Elektrodenwiderstände vor (■) und nach (□) der Polarisierung gemessen am OCP von 10 kHz bis 0,5 mHz. ....	81
Abbildung 26: Auftragung $\Delta\Phi$ gegen $\tau$ für $\text{LiBF}_4$ in PC, $0,035 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ....	83
Abbildung 27: Auftragung der Standardabweichung der Extrapolation $\tau \rightarrow 1$ gegen die Messpunktanzahl $N$ mit eingezeichneter maximaler Standardabweichung $\sigma$ . .	84

Abbildung 28: Auftragung des Zellpotentials zum Zeitpunkt des Stromabschaltens gegen $it_i^{1/2}$ für einen Elektrolyten $\text{LiBF}_4$ in PC, $0,035 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .....	85
Abbildung 29: Auftragung $-\ln(\Delta\Phi)$ gegen die Zeit für den Elektrolyten $\text{LiBF}_4$ in PC, $0,035 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .....	86
Abbildung 30: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten $\text{LiBF}_4$ in PC, $0,035$ .....	87
Abbildung 31: Auftragung des Zellpotentials zum Zeitpunkt des Stromabschaltens gegen $it_i^{1/2}$ für einen Elektrolyten $\text{LiBF}_4$ in PC, $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .....	88
Abbildung 32: Auftragung des Zellpotentials zum Zeitpunkt des Stromabschaltens gegen $it_i^{1/2}$ für einen Elektrolyten $\text{LiPF}_6$ in EC/PC/DMC (2/1/4), $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .....	90
Abbildung 33: Auftragung des Zellpotentials zum Zeitpunkt des Stromabschaltens gegen $it_i^{1/2}$ für den Elektrolyten $\text{LiPF}_6$ in EC/DEC (3/7), $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .....	92
Abbildung 34: Auftragung des Zellpotentials zum Zeitpunkt des Stromabschaltens gegen $it_i^{1/2}$ für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (■), $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (□) und $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (▲) .....	94
Abbildung 35: Auftragung der anionischen Überführungszahl multipliziert mit dem thermodynamischen Faktor gegen die Molalität des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7) .....	97
Abbildung 36: Natürlicher Logarithmus des thermodynamischen Faktors von LiDFOB in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit der Molalität .....	98
Abbildung 37: Auftragung der EMK mit Überführung ( $E_{\text{trans}}$ ) gegen die EMK ohne Überführung (E) für den Elektrolyten $\text{LiBF}_4$ in PC. Die Konzentration $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ wurde konstant gehalten .....	101
Abbildung 38: Auftragung der EMK mit Überführung ( $E_{\text{trans}}$ ) gegen die EMK ohne Überführung (E) für den Elektrolyten $\text{LiPF}_6$ in EC/DEC (3/7). Die Konzentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ wurde konstant gehalten .....	102
Abbildung 39: Auftragung der EMK mit Überführung ( $E_{\text{trans}}$ ) gegen die EMK ohne Überführung (E) für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7). Die Konzentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ wurde konstant gehalten .....	103
Abbildung 40: Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations $\text{Li}^+$ $D_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ und des Anions DFOB $^-$ $D_{\text{F}^-}^{\text{NMR}}$ in Abhängigkeit der Konzentration des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7) .....	107

Abbildung 41: Hydrodynamischer Radius $r_H$ der lithiumhaltigen und fluoridhaltigen Spezies und der Lösungsmittel in Abhängigkeit der Konzentration des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7).....	108
Abbildung 42: Konzentrationsabhängige $R$ -Werte von $\text{Li}^+$ und $\text{DFOB}^-$ in EC/DEC (3/7). Ungefüllte Dreiecke $\mathbf{R}_{\text{Li}}^{\text{DEC}}$ , ungefüllte Vierecke $\mathbf{R}_{\text{Li}}^{\text{EC}}$ , gefüllte Dreiecke $\mathbf{R}_{\text{DFOB}}^{\text{DEC}}$ und gefüllte Vierecke $\mathbf{R}_{\text{DFOB}}^{\text{EC}}$ .....	119
Abbildung 43: Unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit der Lithium-Überführungszahl des Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7), gemessen mit der galvanostatischen Polarisierungsmethode (GP) und durch NMR-Messungen. ....	122
Abbildung 44: Vergleich der Überführungszahlen für verschiedene Elektrolyte, gemessen mit unterschiedlichen Methoden (Potentiostatische Polarisierung: PP, NMR-Methode, Bestimmung durch elektromotorische Kraft: EMK und galvanostatische Polarisierung: GP).....	124
Abbildung 45: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante $\tau$ aufgetragen für $\text{LiBF}_4$ in PC, $0,035 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; polarisiert mit (–) $50 \mu\text{A}$ , (–) $100 \mu\text{A}$ , (–) $150 \mu\text{A}$ , (–) $200 \mu\text{A}$ .....	133
Abbildung 46: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante $\tau$ aufgetragen für $\text{LiBF}_4$ in PC, $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; polarisiert mit (–) $20 \mu\text{A}$ , (–) $40 \mu\text{A}$ , (–) $50 \mu\text{A}$ , (–) $70 \mu\text{A}$ , (–) $80 \mu\text{A}$ .....	134
Abbildung 47: Auftragung $-\ln(\Delta\Phi)$ gegen die Zeit für den Elektrolyten $\text{LiBF}_4$ in PC, $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .....	135
Abbildung 48: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten $\text{LiBF}_4$ in PC, $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .....	136
Abbildung 49: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante $\tau$ aufgetragen für $\text{LiPF}_6$ in EC/PC/DMC (2/4/7), $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; polarisiert mit (–) $30 \mu\text{A}$ , (–) $40 \mu\text{A}$ , (–) $50 \mu\text{A}$ , (–) $60 \mu\text{A}$ , (–) $80 \mu\text{A}$ , (–) $100 \mu\text{A}$ .....	137
Abbildung 50: Auftragung $-\ln(\Delta\Phi)$ gegen die Zeit für den Elektrolyten $\text{LiPF}_6$ in EC/PC/DMC (2/1/4), $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .....	138
Abbildung 51: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten $\text{LiPF}_6$ in EC/PC/DMC (2/1/4), $0,68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .....	139
Abbildung 52: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante $\tau$ aufgetragen für $\text{LiPF}_6$ in EC/DEC (3/7), $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; polarisiert mit (–) $20 \mu\text{A}$ , (–) $20 \mu\text{A}$ , (–) $50 \mu\text{A}$ , (–) $70 \mu\text{A}$ , (–) $80 \mu\text{A}$ , (–) $80 \mu\text{A}$ .....	140

Abbildung 53: Auftragung $-\ln(\Delta\Phi)$ gegen die Zeit für den Elektrolyten LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .....	141
Abbildung 54: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .....	141
Abbildung 55: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante $\tau$ aufgetragen für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,1 mol·kg <sup>-1</sup> ; polarisiert mit (–) 10 µA, (–) 20 µA, (–) 40 µA, (–) 70 µA, (–) 80 µA, (–) 90 µA, (–) 120 µA.....	142
Abbildung 56: Auftragung $-\ln(\Delta\Phi)$ gegen die Zeit für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,1 mol·kg <sup>-1</sup> .....	144
Abbildung 57: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,1 mol·kg <sup>-1</sup> .....	144
Abbildung 58: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante $\tau$ aufgetragen für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> ; polarisiert mit (–) 30 µA, (–) 40 µA, (–) 50 µA, (–) 60 µA, (–) 70 µA, (–) 70 µA. ....	145
Abbildung 59: Auftragung $-\ln(\Delta\Phi)$ gegen die Zeit für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,64 mol·kg <sup>-1</sup> .....	147
Abbildung 60: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7), 0,68 mol·kg <sup>-1</sup> .....	147
Abbildung 61: Potentialverlauf nach dem Stromabschalten gegen Zeitkonstante $\tau$ aufgetragen für LiDFOB in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> ; polarisiert mit (–) 20 µA, (–) 40 µA, (–) 50 µA, (–) 60 µA, (–) 70 µA.....	148
Abbildung 62: Auftragung $-\ln(\Delta\Phi)$ gegen die Zeit für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .....	150
Abbildung 63: Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für den Elektrolyten LiDFOB in EC/DEC (3/7), 1,0 mol·kg <sup>-1</sup> .....	150
Abbildung 64: Foto einer Zelle mit zwei getränkten Glaswollestückchen, getrennt durch ein zur Veranschaulichung mit Farbstoff getränktes Glaswollestück als Salzbrücke. ....	151
Abbildung 65: EMK-Messungen von LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (3/7) bei einem Konzentrationsunterschied von $\Delta m=0,056$ mol·kg <sup>-1</sup> mit unterschiedlichem Versuchsaufbau.....	152
Abbildung 66: Auftragung der molaren Leitfähigkeit $\Lambda$ gegen $\sqrt{c}$ für TPhPTPhB in DMSO.....	154
Abbildung 67: Auftragung der molaren Leitfähigkeit $\Lambda$ gegen $\sqrt{c}$ für TPhPPF <sub>6</sub> in DMSO. ....	155

Abbildung 68: Auftragung der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda$  gegen  $\sqrt{c}$  für LiPF<sub>6</sub> in DMSO..... 156

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Braess, H.; Seiffert, U., Eds.; *Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*; Vieweg Verlag: Wiesbaden, 5 ed.; 2007.
- [2] Wakihara, M. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2001**, 33, 109–134.
- [3] “<http://www.heise.de/autos/artikel/Elektrische-Mercedes-A-Klasse-Produktionsstart-in-Rastatt-1080154.html>”, 15.09.2010.
- [4] Christen, T.; Carlen, M. *J. Power Sources* **2000**, 91, 210–216.
- [5] Sinhuber, P.; Sauer, D. U.; Ohms, D. *Nickel Metal Hydride Batteries for Electromobility*; 01.-02.02.2010 Kraftwerk Batterie: Mainz, 2010.
- [6] Daimler, *Interaktiver Nachhaltigkeitsbericht 2008*, .
- [7] Zhang, S. S. *J. Power Sources* **2007**, 163, 713–718.
- [8] Linden, D. E.; Reddy, T. *Handbook of Batteries*; Handbook McGraw-Hill: New York, 3 ed.; 2002.
- [9] Barthel, J.; Gores, H. J. *Handbook of Battery Materials*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, NY: 1999.
- [10] Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 587–603.
- [11] Xu, K. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4303–4418.
- [12] Wakihara, M.; Yamamoto, O., Eds.; *Lithium Ion Batteries*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA GmbH: Weinheim, 1998.
- [13] Barthel, J.; Gores, H. J. *Chemistry of Nonaqueous Electrolyte Solutions. Current Progress*; VCH Publishers Inc.: New York, 1994.
- [14] Fong, R.; von Sacken, U.; Dahn, J. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 2009–2013.
- [15] Abe, K.; Ushigoe, Y.; Yoshitake, H.; Yoshio, M. *J. Power Sources* **2006**, 153, 328–335.
- [16] Menkin, S.; Golodnitsky, D.; Peled, E. *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 1789–1791.
- [17] Song, J.; Jacke, S.; Becker, D.; Hausbrand, R.; Jaegermann, W. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, 14, A11–A13.
- [18] Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Schechter, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2195–2206.
- [19] Tarascon, J.; Guyomard, D. *Solid State Ionics* **1994**, 69, 293–305.
- [20] Guyomard, D.; Tarascon, J. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 937–948.
- [21] Wasserscheid, P. *Chemie in unserer Zeit Chemie in unserer Zeit* **2003**, 37, 52–63.

- [22] Hagiwara, R.; Ito, Y. *J. Fluorine Chem.* **2000**, 105, 221–227.
- [23] Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 5567–5580.
- [24] Moosbauer, D.; Zugmann, S.; Amereller, M.; Gores, H. J. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1794–1798.
- [25] Zhang, S. S.; Jow, T. *J. Power Sources* **2002**, 109, 458–464.
- [26] Yu, B.; Qiu, W.; Li, F.; Cheng, L. *J. Power Sources* **2007**, 166, 499–502.
- [27] Gavritchev, K.; Sharpataya, G.; Smagin, A.; Malyi, E.; Matyukha, V. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 73, 71–83.
- [28] Zinigrad, E.; Larush-Asraf, L.; Gnanaraj, J.; Sprecher, M.; Aurbach, D. *Thermochim. Acta* **2005**, 438, 184–191.
- [29] Botte, G. G.; White, R. E.; Zhang, Z. *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 570–575.
- [30] Hollemann, A.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; deGruyter: 101 ed.; 1995.
- [31] Wohlfahrt-Mehrens, M.; Vogler, C.; Garche, J. *J. Power Sources* **2004**, 127, 58–64 Eighth Ulmer Electrochemische Tage.
- [32] Sloop, S. E.; Pugh, J. K.; Wang, S.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, A42–A44.
- [33] Ue, M.; Mori, S. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 2577–2581.
- [34] Barthel, J.; Wuehr, M.; Buestrich, R.; Gores, H. J. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 2527–2531.
- [35] Barthel, J.; Buestrich, R.; Carl, E.; Gores, H. J. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3565–3571.
- [36] Barthel, J.; Buestrich, R.; Carl, E.; Gores, H. J. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3572–3575.
- [37] Barthel, J.; Buestrich, R.; Gores, H. J.; Schmidt, M.; Wuehr, M. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 3866–3870.
- [38] Barthel, J.; Schmidt, M.; Gores, H. J. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, L17–L20.
- [39] Barthel, J.; Schmid, A.; Gores, H. J. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 21–24.
- [40] Xu, K.; Lee, U.; Zhang, S. S.; Allen, J. L.; Jow, T. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A273–A277.
- [41] Amine, K.; Liu, J.; Kang, S.; Belharouak, I.; Hyung, Y.; Vissers, D.; Henriksen, G. *J. Power Sources* **2004**, 129, 14–19.
- [42] Zhang, S. S. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 1423–1428.

- [43] Zugmann, S.; Moosbauer, D.; Amereller, M.; Schreiner, C.; Wudy, F.; Schmitz, R.; Schmitz, R. W.; Isken, P.; Dippel, C.; Müller, R. A.; Kunze, M.; Lex-Balducci, A.; Winter, M.; Gores, H. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1417–1424.
- [44] Zhang, S. *S. J. Power Sources* **2006**, *162*, 1379–1394.
- [45] Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Gofer, Y.; Schmidt, M.; Heider, U. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1423–1439.
- [46] Reimers, J. N.; Way, B. “Additives for overcharge protection in non-aqueous rechargeable lithium batteries”, Patent, 2000.
- [47] Nakajima, T.; Mori, M.; Gupta, V.; Ohzawa, Y.; Iwata, H. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1385–1394.
- [48] Wrodnigg, G. H.; Besenhard, J.; Winter, M. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 470–472.
- [49] van Schalkwijk, W. A.; Scrosati, B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2002.
- [50] Zhang, W. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 13–24.
- [51] Chumak, I.; Dmytriv, G.; Pavlyuk, V.; Oswald, S.; Eckert, J.; Trill, H.; Eckert, H.; Pauly, H.; Ehrenberg, H. *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 1492–1499.
- [52] Tsoncheva, T.; Roggenbuck, J.; Paneva, D.; Dimitrov, M.; Mitov, I.; Fröba, M. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 523–530.
- [53] “Kapazitätssprung bei Lithium-Ionen-Batterien”, Technical Report, <http://www.heise.de/tr/artikel/Kapazitaetssprung-bei-Lithium-Ionen-Batterien-1094675.html>, 24.09.2010.
- [54] Komaba, S.; Yabuuchi, N.; Ozeki, T.; Okushi, K.; Yui, H.; Konno, K.; Katayama, Y.; Miura, T. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6069–6074.
- [55] Nagaura, T.; Nagamine, M.; Tanabe, I.; Miyamoto, N. “Prog. Batt. Solar Cells 8”, 1989.
- [56] Nagaura, T.; Tozawa, K. “Prog. Batt. Solar Cells 9”, 1990.
- [57] Wang, H.; Jang, Y.; Huang, B.; Sadoway, D.; Chiang, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*(2), 473–480.
- [58] Tarascon, J.; Wang, E.; Shokoohi, F.; McKinnon, W.; Colson, S. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2859–2864.
- [59] Whittingham, M. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4271–4301.
- [60] Bhaskar, A.; Bramnik, N. N.; Senyshyn, A.; Fuess, H.; Ehrenberg, H. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A689–A695.

- [61] Lian, F.; Axmann, P.; Stinner, C.; Liu, Q.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *J. Appl. Electrochem.* **2008**, 38, 613–617.
- [62] Bloom, I.; Walker, L. K.; Basco, J. K.; Abraham, D. P.; Christophersen, J. P.; Ho, C. D. *J. Power Sources* **2010**, 195, 877–882.
- [63] Tang, M.; Carter, W.; Chiang, Y. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, 40, 501–529.
- [64] Chung, S.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. *Nat. Mater.* **2002**, 1, 123–128.
- [65] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188–1194.
- [66] Axmann, P.; Stinner, C.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1636–1644.
- [67] Singh, G. K.; Ceder, G.; Bazant, M. Z. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 7599–7613.
- [68] Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M. *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 503–507.
- [69] Zaghib, K.; Mauger, A.; Goodenough, J. B.; Gendron, F.; Julien, C. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3740–3747.
- [70] Ozawa, K. *Solid State Ionics* **1994**, 69, 212–221.
- [71] Vetter, J.; Novák, P.; Wagner, M.; Veit, C.; Möller, K.; Besenhard, J.; Winter, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Vogler, C.; Hammouche, A. *J. Power Sources* **2005**, 147, 269–281.
- [72] Newman, J.; Tomas-Alyea, K. E. *Electrochemical Systems*; John Wiley&Sons: 3rd ed.; 2004.
- [73] Spiro, M. Transference numbers. In *Physical methods of chemistry: Electrochemical Methods*, Vol. 1; Weissberger, A.; Rossiter, B., Eds.; Wiley-Interscience: 1971.
- [74] Spiro, M. Conductance and Transference numbers. In *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*; Convington, A.; Dickinson, T.; Fernandez-Prini, R., Eds.; Plenum Press: London, 1973.
- [75] Nernst, W. *Nachrichten von der Koeniglichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Goettingen* **1900**, 68–69.
- [76] Washburn, E. W. **1909**, 31 3, 322–355.
- [77] Ebert, L.; Tubandt, C. *Handbuch der Experimentalphysik. Elektrochemie. Leitfähigkeit und Überführungszahlen in flüssigen und festen Elektrolyten.*; Volume 12, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Leipzig, 1932.
- [78] Vielstich, W.; Hamann, C. *Elektrochemie*; Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA: 4. ed.; 2005.

- [79] Brett, C. M.; Brett, A. *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*; Oxford University Press: Oxford, 1993.
- [80] Stern, O. *Zeitschrift fuer Elektrochemie* **1924**, 30, 508.
- [81] Einstein, A. *Annalen der Physik* **1905**, 322, 549–560.
- [82] Fick, A. *Philosophical Magazine Series 4* **1855**, 10, 30–39.
- [83] Bruce, P.; Vincent, C. A. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, 225, 1–17.
- [84] Bruce, P., Ed.; *Solid State Electrochemistry*; Cambridge University Press: 1995.
- [85] Doyle, M.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 3465–3468.
- [86] Hafezi, H.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 3036–3042.
- [87] Ma, Y.; Doyle, M.; Fuller, T. F.; Doeff, M. M.; de Jonghe, L. C.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1859–1868.
- [88] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Clarendon Press: Oxford, 2 ed.; 1975.
- [89] Newman, J.; Chapman, T. W. *AICHE J.* **1973**, 19, 343–348.
- [90] Harned, H.; French, D. M. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1945**, 46, 267–284.
- [91] Thompson, S. D.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 3362–3369.
- [92] Geiculescu, O. E.; Rajagopal, R.; Creager, S. E.; DesMarteau, D. D.; Zhang, X.; Fedkiw, P. S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 23130–23135.
- [93] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Fundamentals and Applications*; John Wiley and Sons: 2. ed.; 2001.
- [94] Basili, A.; Mussini, P.; Mussini, T.; Rondinini, S.; Sala, B.; Vertova, A. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, 44, 1002–1008.
- [95] Phang, S.; Stokes, R. *J. Solution Chem.* **1980**, 9, 497–505.
- [96] Stewart, S. G.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, F13–F16.
- [97] Mussini, P.; Mussini, T.; Perelli, A.; Rondinini, S. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40, 862–868.
- [98] Stokes, R.; Levien, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1852–1854.
- [99] Mussini, P.; Mussini, T. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 1305–1311.
- [100] Kortuem, G.; Braun, W. *Lehrbuch der Elektrochemie*; Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 5. ed.; 1972.
- [101] MacInnes, D. A.; Beattie, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1117–1128.
- [102] Mussini, P.; D'Andrea, F.; Galli, A.; Longhi, P.; Rondinini, S. *J. Appl. Electrochem.* **1990**, 20, 651–655.

- [103] Izutsu, K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*; Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA: Weinheim, 2009.
- [104] Barthel, J.; Wachter, R.; Gores, H. J. Modern aspects of electrochemistry. Vol. 13; Conway, B.; Bockris, J., Eds.; Springer: Plenum, New York, 1979.
- [105] Barthel, J. *Ber. Bunsen Ges.-Phys. Chem. Chem. Phys.* **1979**, 83, 252–257.
- [106] Barthel, J.; Gores, H. J.; Schmeer, G.; Wachter, R. *Non-aqueous electrolyte solutions*; Volume 111 Springer: Berlin, 1983.
- [107] Barthel, J.; Ströder, U.; Iberl, L.; Hammer, H. *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 636–645.
- [108] Barthel, J. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 355–67.
- [109] Iberl, L.; Barthel, J. *J. Solution Chem.* **1987**, 16, 957–971.
- [110] Onsager, L.; Fuoss, R. *J. Phys. Chem.* **1932**, 36, 2689–2778.
- [111] Kay, R. L.; Dye, J. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1963**, 49, 5–11.
- [112] Iberl, L. *Temperature and concentration dependence of the conductivity of univalent ions in organic solvents*, Dissertation, Universität Regensburg, 1984.
- [113] Gill, D. S. *J. Solution Chem.* **1979**, 8, 691–699.
- [114] Jansen, M. L.; Yeager, H. L. *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 3089–3092.
- [115] Muhuri, P. K.; Hazra, D. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 3511–13.
- [116] Robinson, R. A.; Stokes, R. *Electrolyte Solutions*; Butterworths: London, 2. ed.; 1970.
- [117] Gwyther, J. R.; Spiro, M.; Kay, R. L.; Marx, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1976**, 72, 1419–1424.
- [118] Hammer, H. *Überführungsmessungen an  $Me_4NClO_4$  und Einzelionenbeweglichkeiten in Acetonitril im Temperaturbereich minus fünfunddreißig Grad Celsius bis fünfundzwanzig Grad Celsius*, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1975.
- [119] Mizuhata, M.; Ito, F.; Deki, S. *J. Power Sources* **2005**, 146, 365–370.
- [120] MacInnes, D. A.; Dole, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1119–1127.
- [121] MacInnes, D. A.; Dole, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1357–1364.
- [122] Gill, D. S.; Singh, R.; Ali, V.; Singh, J.; Rehani, S. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 583–586.
- [123] Paul, R. C.; Singla, J. P.; Narula, S. P. *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 741–743.
- [124] Gillespie, R.; Wasif, S. *J. Chem. Soc.* **1953**, 209–215.
- [125] Joshi, Y.; Kwak, J. C. *Biophys. Chem.* **1980**, 12, 323–328.
- [126] Steel, B.; Stokes, R. *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 450–452.
- [127] Strachan, E.; Chu, V. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, 36, 810–819.

- [128] Ronge, G.; Wagner, C. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 74–76.
- [129] Reger, A.; Peled, E.; Gileadi, E. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 869–873.
- [130] Nölte, J. *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2002.
- [131] Wudy, F. *Beiträge zur Entwicklung neuer physikalisch-chemischer Messinstrumente*, Dissertation, Universität Regensburg, 2009.
- [132] Hartl, R. Dissertation, Universität Regensburg, 2011.
- [133] MacInnes, D. A.; Longsworth, L. *Chem. Rev.* **1932**, 11, 171–230.
- [134] Dye, J.; Sankuer, R.; Smith, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4797–4803.
- [135] Shamim, M.; Spiro, M. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 2863–2871.
- [136] Smith, E. R.; MacInnes, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, 46, 1398–1403.
- [137] Kaimakov, E.; Sharkov, V. *Russ. J. Phys. Chem.* **1964**, 38, 893.
- [138] Marx, A.; Fischer, L.; Schulze, W. *Radiochim. Acta* **1963**, 2, 9–14.
- [139] Vidulich, G. A.; Cunningham, G. P.; Kay, R. L. *J. Solution Chem.* **1973**, 2, 23–35.
- [140] Xu, J.; Farrington, G. C. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L44–L47.
- [141] Cottrell, F. G. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1902**, 42, 385.
- [142] Christie, L.; Vincent, C. A. *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 2909–2913.
- [143] Carl, E. *Neue Elektrolyte in organischen Carbonatlösungen zur Anwendung in sekundären Lithium-Ionen-Batterien*, Dissertation, Universität Regensburg, 1998.
- [144] Barthel, J.; Feuerlein, F.; Neueder, R.; Wachter, R. *J. Solution Chem.* **1980**, 9, 209–219.
- [145] Barthel, J. *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 2093–2124.
- [146] Barthel, J.; Gores, H. J.; Schmeer, G. *Ber. Bunsen Ges.-Phys. Chem. Chem. Phys.* **1979**, 83, 911–920.
- [147] Casteel, J. F.; Amis, E. S. *J. Chem. Eng. Data* **1972**, 17, 55–59.
- [148] Claridge, T. D. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*; Elsevier: Oxford, 2. ed.; 2009.
- [149] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme Verlag: Stuttgart, 2005.
- [150] Jacobsen, N. E. *NMR spectroscopy explained*; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2007.
- [151] Zhao, J.; Wang, L.; He, X.; Wan, C.; Jiang, C. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, A292–A296.

- [152] “Bruker Avance Beginners Guide”, 2003.
- [153] Paar K.G., A. “Instruction Manual DMA”.
- [154] Riley, M.; Fedkiw, P. S.; Khan, S. A. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A667–A674.
- [155] Li, L.; Lee, H.; Li, H.; Yang, X.; Nam, K.; Yoon, W.; McBreen, J.; Huang, X. J. *Power Sources* **2008**, 184, 517–521.
- [156] Mauro, V.; D’Aprano, A.; Croce, F.; Salomon, M. *J. Power Sources* **2005**, 141, 167–170.
- [157] Lee, W. H.; Wheaton, R. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1978**, 74, 1456–1482.
- [158] Lee, W. H.; Wheaton, R. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1979**, 75, 1128–1145.
- [159] Fuoss, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2659–2662.
- [160] Pitts, E. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1953**, 217, 43–70.
- [161] Pitts, E.; Tabor, B.; Daly, J. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 849–862.
- [162] Valoen, L. O.; Reimers, J. N. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A882–A891.
- [163] Saito, Y.; Yamamoto, H.; Nakamura, O.; Kageyama, H.; Ishikawa, H.; Miyoshi, T.; Matsuoka, M. *J. Power Sources* **1999**, 81-82, 772–776.
- [164] Georen, P.; Lindbergh, G. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 3497–3505.
- [165] Nyman, A.; Behm, M.; Lindbergh, G. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 6356–6365.
- [166] Georen, P.; Lindbergh, G. *Electrochim. Acta* **2001**, 47, 577–587.
- [167] Newman, J.; Thomas, K. E.; Hafezi, H.; Wheeler, D. *J. Power Sources* **2003**, 119-121, 838–843.
- [168] Ciosek, M.; Marcinek, M.; Zukowska, G.; Wieczorek, W. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 4487–4493.
- [169] Doeuff, M. M.; Georen, P.; Qiao, J.; Kerr, J. B.; de Jonghe, L. C. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 2024–2028.
- [170] Basili, A.; Mussini, P.; Mussini, T.; Rondinini, S. *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, 28, 923–933.
- [171] Gill, D. S.; Bakshi, M. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, 85, 2285–2295.
- [172] Mussini, P. *Electrochim. Commun.* **2000**, 2, 108–111.
- [173] Cabrita, E. J.; Berger, S. *Magn. Reson. Chem.* **2001**, 39, S142–S148.
- [174] Hayamizu, K.; Matsuo, A.; Arai, J. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, A744–A750.
- [175] Aihara, Y.; Bando, T.; Nakagawa, H.; Yoshida, H.; Hayamizu, K.; Akiba, E.; Price, W. S. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A119–A122.
- [176] Kondo, K.; Sano, M.; Hiwara, A.; Omi, T.; Fujita, M.; Kuwae, A.; Iida, M.; Mogi, K.; Yokoyama, H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5040–5044.

- [177] Aihara, Y.; Arai, S.; Hayamizu, K. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1321–1326.
- [178] Saito, Y.; Yamamoto, H.; Kageyama, H.; Nakamura, O.; Miyoshi, T.; Matsuoka, M. *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 809–812.
- [179] McDonagh, P. M.; Reardon, J. F. *J. Solution Chem.* **1998**, 27, 675–683.
- [180] Sacco, A.; Monica, M. D.; De Giglio, A.; Lawrence, K. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, 79, 2631–2638.
- [181] Chauhan, M.; Kumar, G.; Chauhan, S.; Gupta, S. *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* **2004**, 43A, 734–738.
- [182] Lawrence, K. G.; Sacco, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, 79, 615–624.
- [183] Hayamizu, K.; Aihara, Y.; Arai, S.; Price, W. S. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1313–1319.
- [184] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: third corrected ed.; 2001.
- [185] Besenhard, J. *Handbook of Battery Materials*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, New York, 1999.
- [186] Takeuchi, M.; Kameda, Y.; Umebayashi, Y.; Ogawa, S.; Sonoda, T.; Ishiguro, S.; Fujita, M.; Sano, M. *J. Mol. Liq.* **2009**, 148, 99–108.
- [187] Frömling, T.; Kunze, M.; Schoenhoff, M.; Sundermeyer, J.; Roling, B. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 12985–12990.
- [188] Zugmann, S.; Fleischmann, M.; Amereller, M.; Gschwind, R. M.; Wiemhöfer, H.; Gores, H. *J. Electrochim. Acta* **2011**, In Press, Correc.,
- [189] Onsager, L. *Physikalische Zeitschrift* **1927**, 28, 277–298.
- [190] Moosbauer, D. *Entwicklung einer neuen Messmethode für elektrochemische Untersuchungen an Elektroden mit der EQCM*, Dissertation, Universität Regensburg, 2010.
- [191] Zistler, M. *Bestimmung kritischer elektrochemischer Parameter von Elektrolyten auf der Basis von Mischungen ionischer Flüssigkeiten für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen*, Dissertation, Universität Regensburg, 2008.